
УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

№ 1

2016

ISSN 1681-7494

Импакт-фактор
(пятилетний)
РИНЦ – 1,358

Журнал основан в 2001 г.

Электронная версия размещается на сайте www.rae.ru

Учредитель – МОО «Академия
Естествознания»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

*Ледванов Михаил Юрьевич,
д.м.н., профессор*

Почтовый адрес –
105037, г. Москва, а/я 47,
АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ,
редакция журнала
«УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ»

ЗАМ. ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

*Курзанов Анатолий Николаевич,
д.м.н., профессор*

Издательство и редакция:
Издательский Дом
«Академия Естествознания»

Ответственный секретарь редакции

Бизенкова Мария Николаевна, к.м.н.

Ответственный секретарь редакции –
Бизенкова Мария Николаевна –
+7 (499) 705-72-30

E-mail: edu@rae.ru

Подписано в печать – 04.02.2016

Формат 60x90 1/8
Типография
ИД «Академия Естествознания»,
г. Саратов, ул. Мамонтовой, 5

Техническая редакция и верстка
Кулакова Г.А.
Корректор
Галенкина Е.С.

Способ печати – оперативный.
Усл.п.л. 20
Тираж – 1000 экз. Заказ. УСЕ/1-2016

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Химические науки

д.х.н., проф. Алоев Владимир Закиевич
д.х.н., проф. Великородов Анатолий Валериевич
д.х.н., проф. Дресвянников Александр Федорович
д.х.н., проф. Душкин Александр Валерьевич
д.х.н., проф. Ивашкевич Александр Николаевич
д.х.н., проф. Микитаев Абдулах Касбулатович
д.х.н., проф. Нилов Александр Петрович
д.х.н., проф. Танганов Борис Бадмаевич

Науки о Земле

д.г.-м.н., проф. Абилхасимов Хаирлы Бабашевич
д.г.-м.н., проф. Алексеев Сергей Владимирович
д.г.-м.н., проф. Бондарев Владимир Иванович
д.г.-м.н., проф. Гавришин Анатолий Иванович
д.т.н., проф. Ерофеев Владимир Иванович

д.г.-м.н., проф. Костицын Владимир Ильич
д.г.-м.н., проф. Лебедев Владимир Ильич
д.г.-м.н., проф. Мельников Александр Иванович

Сельскохозяйственные науки

д.с.-х.н., проф. Байрамбеков Шамиль Байрамбекович
д.с.-х.н., проф. Берсон Гарри Залманович
д.с.-х.н., проф. Зволинский Вячеслав Петрович
д.с.-х.н., проф. Коцарева Надежда Викторовна
д.с.-х.н., проф. Ланцева Надежда Николаевна
д.с.-х.н., проф. Морозова Нина Ивановна
д.с.-х.н., проф. Тихановский Анатолий Николаевич
д.с.-х.н., проф. Улимбашев Мурат Борисович
д.с.-х.н., проф. Ухтверов Андрей Михайлович
д.с.-х.н., проф. Хазиахметов Фаил Сабирянович
д.с.-х.н., проф. Шамшиев Бакытбек Нуркамбарович

Журнал «УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство – ПИ № 77-11311.

Все публикации рецензируются. Доступ к журналу бесплатен.

Журнал включен в действующий Перечень рецензируемых научных изданий (ВАК РФ), в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Журнал представлен в Научной электронной библиотеке (НЭБ) – головном исполнителе проекта по созданию Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

Импакт-фактор РИНЦ (пятилетний) = 1,109 (по данным на 18.02.2015).

Импакт-фактор РИНЦ 2014 (двухлетний) = 1,275 (по данным на 18.02.2015).

Импакт-фактор РИНЦ 2013 (двухлетний) = 1,598.

Индекс Хирша (десятилетний) = 20 (по данным РИНЦ на 24.02.2015)
(79 место из 7647 представленных в РИНЦ журналов).

Число цитирований журнала за год (по данным РИНЦ на 24.02.2015) = 1685
(85 место из 7647 представленных в РИНЦ журналов).

Журнал зарегистрирован в Centre International de l'ISSN. ISSN 1681-7494.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ.

СОДЕРЖАНИЕ

Химические науки (02.00.00)

ОБЗОР ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ <i>Асталюхина А.С., Пикалов Е.С.</i>	7
СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА (II) <i>Бичан Н.Г., Овченко Е.Н., Гарасько Е.В., Ключева М.Е.</i>	12
ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ <i>Захвалинский В.С., Борисенко Л.В., Хмара А.Н., Пилюк Е.А., Колесников Д.А.</i>	18
ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ $\text{Ho-V}^{\text{V}}\text{-Se}$, $(\text{V}^{\text{V}}\text{-As, Sb})$ <i>Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Насибова Л.Э., Исмаилов З.И.</i>	23
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ШИХТЫ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА <i>Кудрякова А.В., Чернышкина Я.И., Пикалов Е.С., Ильина Е.С.</i>	26
САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА С ДОБАВЛЕНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ШЛАМА <i>Сухарникова М.А., Пикалов Е.С.</i>	31
СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (III), ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ <i>Шиноров А.А., Третьяченко Е.В., Костин К.Б., Викулова М.А., Гороховский А.В.</i>	35
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБАМАТОВ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОЛЕКАРСТВ <i>Шустова Е.А., Степкина Н.Н., Ковалев В.Б.</i>	40
ОЦЕНКА ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ НАНОЧАСТИЦ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Юров В.М., Лауринас В.Ч., Мукашева Л.С., Гученко С.А.</i>	48

Сельскохозяйственные науки (06.01.00, 06.03.00)

ВЕЛИЧИНЫ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЛИСТЬЕВ СЛАДКОГО МИНДАЛЯ В ЮЖНОМ КЫРГЫЗСТАНЕ <i>Болотова А.С., Шалтыков К.Т.</i>	51
АГРОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ВЫРАЩИВАНИЯ FAGOPYRUM ESCULENTUM MOENCH. НА АЛТАЕ <i>Важов В.М., Козил В.Н., Важов С.В.</i>	56
БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА БУРЯТСКИХ СОРТОВ ОБЛЕПИХИ <i>Васильева Н.А., Гусева Н.К., Батуева Ю.М.</i>	61
АНАЛИЗ ВИДОВОГО РАЗНООБРАЗИЯ И ИЗУЧЕННОСТИ ПОЛЕЗНЫХ РАСТЕНИЙ ПРИБАЛХАШЬЯ <i>Гемеджиева Н.Г., Грудзинская Л.М., Каржаубекова Ж.Ж., Лесова Ж.Т., Бекетаев Б.Б.</i>	66
ЭКОЛОГО-ТАКСОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАУНЫ НЕМАТОД ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР В КЫРГЫЗСТАНЕ <i>Джунусов К.К., Содомбеков И.С.</i>	71
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ ХМЕЛЯ <i>Захаров А.И.</i>	76
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМОМ АДАПТИВНОГО ВОЗДЕЛЫВАНИЯ РОДИОЛЫ РОЗОВОЙ В ПРЕДУРАЛЬЕ <i>Лопатина А.Б.</i>	81

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО КУЛИСНОГО ПАРА ИЛИ МИКРОКУЛИСНОГО СПОСОБА ВОЗДЕЛЫВАНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР <i>Орешкин М.В.</i>	85
ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТЫ СЕМЕЙСТВА <i>CHENOPODIACEAE</i> ОТ ВРЕДИТЕЛЕЙ И БОЛЕЗНЕЙ НА ОБЪЕКТАХ ОЗЕЛЕНЕНИЯ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ С ЗАСОЛЕННЫМИ ПОЧВАМИ ПОВОЛЖЬЯ <i>Сокольская О.Б., Ефремова К.Н., Аблязов Д.Г.</i>	91

Науки о Земле (25.00.00)

НЕЧЕТКИЕ ПОДСТАНОВКИ И ПРИНЦИП МАМДАНИ <i>Бурмистрова О.Н., Кобрунов А.И., Кожевникова П.В.</i>	96
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРУНТОВЫХ ВОД КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ДОНБАССА <i>Гавришин А.И.</i>	102
К ПРОБЛЕМЕ ВЫБОРА МЕТОДА ОБОГАЩЕНИЯ ДЛЯ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТАДИИ МЕТАМОРФИЗМА <i>Гришин И.А., Князбаев Ж.С.</i>	107
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РЕЖИМА МАЛЫХ АРКТИЧЕСКИХ ОЗЕР <i>Здоровеннова Г.Э., Шадрина А.А., Федорова И.В.</i>	111
НЕЧЕТКИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ИХ ДЕФАЗИФИКАЦИИ <i>Кобрунов А.И., Бурмистрова О.Н.</i>	116
РЕЙТИНГ ДРЕВОСТОЕВ И КУСТАРНИКОВ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ ПО ЛУЧШЕМУ КАДАСТРОВОМУ КВАРТАЛУ <i>Кудряшова А.И., Мазуркин П.М.</i>	120
РЕЙТИНГ ЗЕМЕЛЬНЫХ УЧАСТКОВ ГОРОДА С КУСТАРНИКОМ <i>Мазуркин П.М., Кудряшова А.И.</i>	126
СЕЗОННАЯ АККЛИМАТИЗАЦИЯ ВОДНОГО ГИАЦИНТА ДЛЯ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ МАЛОГО ВОДОТОКА ГОРОДА НИЖНЕГО НОВГОРОДА <i>Макеев И.С., Коротаева М.И., Голикова А.И.</i>	132
О ВЛИЯНИИ ТЕХНОГЕНЕЗА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ГОКОВ МЕДНОКОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ <i>Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Еришова О.В., Чупрова Л.В.</i>	137
СОДЕРЖАНИЕ БЕНЗ[А]ПИРЕНА В ПОЧВАХ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ (НА ПРИМЕРЕ ГОРОДА ВОРОНЕЖА) <i>Назаренко Н.Н., Свистова И.Д.</i>	142
ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПОЛЕ ГАЛЬВАНОПАРЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД <i>Орехова Н.Н., Чалкова Н.Л., Чалкова К.Д.</i>	147
СЕНОМАНСКИЙ МАГМАТИЗМ ЧВЕЖИПСИНСКОЙ ЗОНЫ БОЛЬШОГО КАВКАЗА <i>Попов Ю.В.</i>	152
ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ РУДНИЧНЫХ ВОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ <i>Шадрюнова И.В., Чалкова Н.Л., Орехова Н.Н., Чалкова К.Д.</i>	157

CONTENTS
Chemical sciences (02.00.00)

SUMMARY OF WAYS TO ENHANCE THE EFFECTIVENESS OF MODERN GALVANIC PRODUCTION <i>Astalyukhina A.S., Pikalov E.S.</i>	7
SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON PHTHALOCYANINE COBALT(II) <i>Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Garasko E.V., Klyueva M.E.</i>	12
INVESTIGATION OF FREQUENCY DEPENDENCE OF POROUS SILICON CONDUCTIVITY <i>Zakhvalinskiy V.S., Borisenko L.V., Khmara A.N., Pilyuk E.A., Kolesnikov D.A.</i>	18
INVESTIGATION OF THE Ho-B ^V -Se, (B ^V -As, Sb) TERNARY SYSTEMS <i>Ilyasly T.M., Sadygov F.M., Nasibova L.E., Ismailov Z.I.</i>	23
EVALUATION OF THE EFFECT OF CHARGE COMPOSITION ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF CERAMIC BRICKS <i>Kudryakova A.V., Chernyashkina Y.I., Pikalov E.S., Ilina E.S.</i>	26
SANITARY-HYGIENIC EVALUATION OF CERAMIC BRICKS WITH THE ADDITION OF GALVANIC SLUDGE <i>Sukharnikova M.A., Pikalov E.S.</i>	31
SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POTASSIUM POLYTITANATE MODIFIED IN AQUEOUS SOLUTIONS OF IRON(III) SULFATE AT DIFFERENT VALUE OF HYDROGEN INDEX <i>Shindrov A.A., Tretyachenko E.V., Kostin K.B., Vikulova M.A., Gorokhovskiy A.V.</i>	35
SYNTHESIS OF FUNCTIONAL SUBSTITUTED CARBAMATES AS POTENTIAL PRODRUGS <i>Shustova E.A., Stepkina N.N., Kovalev V.B.</i>	40
ASSESSMENT OF YIELD STRENGTH NANOPARTICLES OF SOME METALS <i>Yurov V.M., Laurinas V.C., Mukasheva L.S., Guchenko S.A.</i>	48

Agricultural sciences (06.01.00, 06.03.00)

VALUES OF SWEET ALMOND LEAVES WATER-RETENTION IN SOUTHERN KYRGYZSTAN <i>Bolotova A.S., Shalpykov K.T.</i>	51
AGROECOLOGICAL GROWING BUSINESS FAGOPYRUM ESCULENTUM MOENCH. IN ALTAI <i>Vazhov V.M., Kozil V.N., Vazhov S.V.</i>	56
BIOCHEMICAL COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL ASSESSMENT OF GRADES BURUAT VARIETYS SEA BUCKTHORN <i>Vasileva N.A., Guseva N.K., Batueva Y.M.</i>	61
ANALYSIS OF SPECIES DIVERSITY AND KNOWLEDGE DEGREE OF USEFUL PLANTS OF THE PERI-BALKHASH AREA <i>Gemedzhieva N.G., Grudzinskaya L.M., Karzhaubekova Z.Z., Lesova Z.T., Beketaev B.B.</i>	66
ECOLOGICAL AND TAXONOMIC ANALYSIS OF FAUNA NEMATODES OF VEGETABLE CROPS IN KYRGYZSTAN <i>Dzhunusov K.K., Sodombekov I.S.</i>	71
THE INTENSIFICATION OF TECHNOLOGIES OF CULTIVATION OF HOPS <i>Zakharov A.I.</i>	76
IMPROVEMENT OF GROWING ADAPTIVE TECHNOLOGICAL METHODS OF RHODIOLA ROSEA IN THE URALS REGION <i>Lopatina A.B.</i>	81

TECHNOLOGICAL FEATURES OF IMPLEMENTATION OF STEAM PROLONGED BY KULISNOGO OR THE MIKROKULISNY WAY OF CULTIVATION OF CROPS <i>Oreshkin M.V.</i>	85
FEATURES OF PROTECTION OF THE FAMILY CHENOPODIACEAE FROM PESTS AND DISEASES AT FACILITIES OF PLANTING SETTLEMENTS SALINE SOILS OF THE VOLGA REGION <i>Sokolskaya O.B., Efremova K.N., Ablyazov D.G.</i>	91
Earth sciences (25.00.00)	
FUZZY SUBSTITUTION AND THE PRINCIPLE OF MAMDANI <i>Burmistrova O.N., Kobrunov A.I., Kozhevnikova P.V.</i>	96
REGULARITIES OF FORMATION OF GROUNDWATER CHEMICAL COMPOSITION OF COAL DEPOSITS EASTERN DONBASS <i>Gavrishin A.I.</i>	102
TO THE ENRICHMENT METHOD CHOICE PROBLEM FOR COALS OF VARIOUS STAGE OF THE METAMORPHISM <i>Grishin I.A., Knyazbaev Z.S.</i>	107
THE MODELLING OF THE THERMAL REGIME OF SMALL ARCTIC LAKES <i>Zdorovenнова G.E., Shadrina A.A., Fedorova I.V.</i>	111
FUZZY GEOLOGICAL MODEL AND DEFUZIFICATION <i>Kobrunov A.I., Burmistrova O.N.</i>	116
THE RATING OF TREE STANDS AND SHRUBS IN THE URBAN ENVIRONMENT AT THE BEST OF THE CADASTRAL QUARTER <i>Kudryashova A.I., Mazurkin P.M.</i>	120
THE RATING OF CITY LAND PARCEL WITH SHRUB <i>Mazurkin P.M., Kudryashova A.I.</i>	126
SEASONAL ACCLIMATIZATION OF WATER HYACINTH IN A SMALL WATER-COURSE OF NIZHNY NOVGOROD FOR PHYTOREMEDIATION <i>Makeev I.S., Korotaeva M.I., Golikova A.I.</i>	132
ON THE INFLUENCE OF TECHNOGENESIS ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF WASTE WATERS AT FORMATIONS ON THE TERRITORY OF THE GOK COPPER-PYRITE DEPOSITS <i>Medyanik N.L., Mishurina O.A., Mullina E.R., Ershova O.V., Chuprova L.V.</i>	137
CONTENTS OF BENZO [A] PYRENE IN SOILS URBAN AREAS (ON THE EXAMPLE VORONEZH CITY) <i>Nazarenko N.N., Svistova I.D.</i>	142
STUDY OF THE REGULARITIES OF EXTRACTION OF ZINC FROM AQUEOUS SOLUTIONS IN THE FIELD OF GALVANIC COUPLES OF IRON-CARBON <i>Orekhova N.N., Chalkova N.L., Chalkova K.D.</i>	147
CENOMANIAN MAGMATISM OF CHVEZHIPSINSKAYA AREA OF THE GREATER CAUCASUS <i>Popov Y.V.</i>	152
JUSTIFICATION OF THE EFFECTIVE PARAMETERS OF ZINC IONS REMOVAL FROM MINE WATER BY ELECTROCHEMICAL METHOD <i>Shadrinova I.V., Chalkova N.L., Orekhova N.N., Chalkova K.D.</i>	157

УДК 621.793:669.058:661.847.9

ОБЗОР ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Асталоухина А.С., Пикалов Е.С.

*Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru*

В данной работе приводится обзор различных источников, рассматривающих мероприятия по повышению производительности и качества продукции современных гальванических производств. Рассмотрены новые многокомпонентные добавки и составы моющих средств, позволяющие хорошо подготовить поверхность для нанесения защитных цинковых покрытий. Также рассматривается усовершенствованная технология травления без сброса и нейтрализации отработанных кислотных растворов, позволяющая снизить расходы, а самое главное – повысить качество покрытий. Рассмотрены вопросы целесообразности применения щелочных электролитов цинкования для гальванического производства и энергоэффективное оборудование: вихревые индукционные нагреватели, позволяющие оптимизировать процесс нагрева и перераспределить тепловые нагрузки, а также импульсные выпрямители тока, позволяющие эффективно стабилизировать напряжение, подаваемое от источников тока на электроды гальванических ванн. Применение рассмотренных мероприятий как совместно, так и по отдельности не только повышает качество наносимых покрытий, но и способствует экономии сырьевых и энергетических ресурсов предприятия, а также малоотходности гальванического производства.

Ключевые слова: гальваническое производство, цинковое покрытие, индукционный нагреватель, импульсный выпрямитель

SUMMARY OF WAYS TO ENHANCE THE EFFECTIVENESS OF MODERN GALVANIC PRODUCTION

Astalyukhina A.S., Pikalov E.S.

*Vladimir State University of a name of Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs,
Vladimir, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru*

In this paper, an overview of different sources, are considering measures to improve productivity and product quality of modern electroplating. We consider the new multicomponent additives and detergents that enable you to prepare the surface for the application of protective zinc coatings. We also consider an improved etching technology without clearing and neutralization of spent acidic solutions that reduce costs, and most importantly, improve the quality of coatings. The questions the appropriateness of alkaline electrolyte zinc plating for electroplating and energy-efficient equipment: eddy induction heaters to optimize the process of heating and redistribute heat loads, as well as pulse rectifiers to effectively stabilize the voltage supplied from the power sources to the electrodes of galvanic baths. The application of measures considered as a shared or individually not only improves the quality of the coating, but also helps to save raw materials and energy resources of the enterprise, as well as low-waste galvanic production.

Keywords: galvanic production, the zinc coating, induction heater, pulse rectifier

Гальваническое производство реализует процесс электролитического осаждения тонкого слоя металла на поверхности какого-либо металлического предмета для защиты его от коррозии, повышения износоустойчивости, предохранения от цементации, в декоративных целях и т.д.

Гальваническое покрытие – это металлическая пленка толщиной от долей микрона до десятых долей миллиметра, наносимая на поверхность неметаллических и металлических изделий методом гальваники для придания им твердости, износоустойчивости, антикоррозийных, антифрикционных, декоративных свойств.

Изменение характеристик поверхностных слоев металлических изделий приобретает все большую актуальность. Современные требования к надежности

оборудования при увеличении нагрузок на него, необходимость в защите металлических деталей от агрессивных сред и очень высоких или, наоборот, низких температур приводят к возрастающему интересу всех областей промышленности к применению гальванических покрытий.

Нанесение цинковых покрытий успешно зарекомендовало себя во всех областях промышленности. С его помощью необходимый слой защиты получают болты, шайбы, гайки, крепежные элементы, комплектующие для автомобилей и компьютерной техники и даже мелкие канцелярские принадлежности. Радиодетали и отдельные элементы сантехники также поддаются этому способу обработки. Применение цинкования более чем актуально в современных условиях.

Основная часть

В последнее время резко возросли требования, предъявляемые к качеству цинковых покрытий. Особенно это относится к производствам, ориентированным на выпуск товаров народного потребления.

От качества очистки поверхности в значительной мере зависит и качество покрытий. В этом легко убедиться, взглянув на перечень неполадок любого гальванического процесса – следствием неадекватной подготовки являются: неудовлетворительная адгезия, небольшие углубления в покрытии (питтинг), образование пузырей, отсутствие осаждения, уменьшение коррозионной стойкости покрытия и др.

При гальваническом производстве важно соблюдать все параметры технологических операций, от соблюдения которых зависят качество и прочность покрытия. При обработке поверхности перед нанесением цинкового покрытия изделие подвергают химическому обезжириванию. Этот процесс заключается в том, что под воздействием моющего препарата жиры омыляются и переходят в раствор. На данный момент разрабатываются новые составы моющих средств с использованием современных научных представлений о роли каждого из компонентов смеси. Например, для щелочных растворов химического и электрохимического обезжиривания это:

NaOH или KOH – обеспечивают щелочность раствора, его электропроводность и превращение растительных и животных жиров в водорастворимые продукты за счет реакции омыления;

силикаты – обеспечивают щелочность раствора, ингибирование коррозии алюминия, цинка и латуни, диспергирование загрязнений, придают раствору буферные свойства при pH 10–11,5 и препятствуют повторному осаждению загрязнений на поверхность деталей [2];

фосфаты – улучшают моющую способность растворов, смягчают воду, способствуют диспергированию образующихся солей кальция и магния. Способны образовывать комплексные соединения с ионами щелочных и тяжелых металлов. Благодаря суспензирующему и пептизирующему действию загрязнения в растворе удерживаются в мелкодисперсной фазе, что также предотвращает их повторное осаждение на поверхность деталей.

мицеллообразующие анионактивные и неионогенные поверхностно-активные вещества обладают моющим и избиратель-

ным смачивающим действием, обеспечивают условия оттеснения пленки загрязнения от очищаемой поверхности, пептизацию частиц пыли, сажи и т.п. и диспергирование масляных пленок (эмульгирование).

Еще одной важной операцией в технологии нанесения гальванических покрытий является травление, производимое для удаления с поверхности деталей продуктов коррозии и окисных пленок, путем растворения их в кислотах или растворах щелочей. Обычно пленка оксидных соединений или других продуктов коррозии образуется на поверхности металла под действием окружающей среды [3].

При химическом травлении применяют, главным образом, соляную кислоту. Удаление оксидов с поверхности детали происходит за счет их растворения. В растворы для травления добавляют присадки (называемые регуляторами травления, или ингибиторами). Например, высокоэффективный ингибитор с обезжиривающим компонентом. Его преимущества: коэффициент ингибирования $\geq 95\%$; существенно уменьшается количество шлама, образующегося при травлении на поверхности высокоуглеродистых сталей; повышается эффективность снятия окалины; исключается образование пузырей в покрытиях на термообработанных сталях за счет улучшения при травлении свойств поверхности; снижается вероятность возникновения водородной хрупкости, обусловленной травлением; обеспечивается перевод в состояние эмульсии занесенных в травильный раствор жировых загрязнений; удаляются также жировые пленки, остающиеся на деталях после стадии обезжиривания; дополнительное обезжиривание делает детали более светлыми и чистыми, они значительно лучше поддаются цинкованию; уменьшается испарение и разбрызгивание травильного раствора за счет формирования на его поверхности слоя пены; существенно снижается накопление ионов железа в травильном растворе, тем самым увеличивается срок службы раствора и минимизируется загрязнение железом гальванических ванн; вредные для здоровья вещества не выделяются [6].

Добавка совместима с гальваническими процессами и процессами обезвреживания сточных вод, сильных комплексообразователей и биологически жестких компонентов не содержит.

Существующая технология кислотного травления, которая в огромных масштабах применяется в промышленности для

травления и активации металлических поверхностей, имеет один существенный недостаток – ограниченный срок службы ванн травления.

Для решения этой проблемы можно использовать новейшую технологию травления без сброса и нейтрализации отработанных кислотных растворов.

Композиция представляет собой слабый водный раствор ($H_2O > 95$ масс.%) смеси малоопасных неорганических веществ на основе жидкого натриевого стекла (главный компонент смеси – 3,1 масс.%), приводит к деполимеризации $Na_2O \cdot mSiO_2$. При этом отдельные атомы кислорода приобретают отрицательный заряд, что позволяет им присоединять положительно заряженные ионы металлов, а также активно разрушать органические соединения; в результате каталитических реакций металлические и органические примеси включаются в состав нерастворимых в широком диапазоне pH соединений, которые затем удаляются из раствора фильтрованием.

Композиция продлевает рабочий ресурс растворов практически любых кислот и их смесей: соляной, серной, азотной, лимонной, муравьиной, плавиковой, фосфорной (а также растворов кислых солей) на неограниченно долгий срок; дает значительную экономию средств, делая ненужным выполнение большого комплекса работ по нейтрализации отработанных кислотных растворов и приготовлению свежих растворов; приводит к значительному уменьшению объемов образующихся шламов и, соответственно, расходов на их захоронение.

Применение данной технологии дает многочисленные выгоды: отпадает необходимость частично или полностью заменять раствор травления, рабочий ресурс которого становится неограниченным; отпадает необходимость в проведении дорогостоящей нейтрализации отработанных кислотных растворов; средства, ранее расходовавшиеся на приобретение каустика или извести для нейтрализации отработанных кислот, экономятся; годовой расход кислоты на травление уменьшается на 30–90%; общая масса подвергаемого утилизации шлама уменьшается на 30–95%; соответственно снижаются и расходы на последующее захоронение шламов; исключается необходимость в остановке производства для проведения работ по замене раствора; улучшается и стабилизируется качество травления и последующих операций в линиях нанесения различных покры-

тий; уменьшается концентрация металлов в промывных водах [7].

Основной и самой важной операцией в гальванических покрытиях является цинкование.

Цинкование – нанесение слоя цинка или его сплава на поверхность металлических изделий или насыщение цинком поверхностных слоев для защиты от коррозии.

Метод защиты основан на том, что цинк в составе покрытия вступает в реакции коррозии первым, не подвергая воздействию сам металл.

Качество покрытия и его структура зависят от многих факторов. Одним из основных факторов, влияющих на структуру металлического покрытия, является состав электролита

Зачастую технические специалисты таких производств отдают предпочтение слабокислым электролитам цинкования, т.к. считается, что такие электролиты обеспечивают более высокий уровень блеска по сравнению с щелочными. Однако в последнее время на российском рынке появились блескообразующие добавки для щелочных электролитов, позволяющие получать покрытия, близкие по степени блеска к покрытиям из слабокислых электролитов [2].

Одним из немаловажных преимуществ щелочных электролитов цинкования является высокая рассеивающая способность и возможность получать более равномерные по толщине покрытия на сложнопрофильных деталях. При достижении одной и той же минимальной толщины покрытия расход металлического цинка в слабокислом электролите в 2,35 раза выше, чем в щелочном. Таким образом, можно признать, что щелочные электролиты цинкования являются более эффективными, особенно в условиях роста цен на металлический цинк [4].

Кроме того, известно, что щелочные электролиты цинкования обладают рядом преимуществ перед слабокислыми – они менее агрессивны по отношению к основному и вспомогательному оборудованию, покрытия, полученные из щелочных электролитов, легче хроматируются, щелочной электролит сложнее загрязнить ионами посторонних металлов.

Чтобы добиться отличного качества покрытия, необходимо применять максимально подходящие выпрямители большого тока. Выпрямитель – это агрегат, преобразующий переменный электрический ток в постоянный [5]. Служат для питания однонаправленным или реверсивным током

гальванических ванн, электролизных установок, установок для очистки сточных вод и другого оборудования. Выпрямители для гальваники – это необходимая часть любого гальванического производства. Технические показатели и качество данного оборудования напрямую влияют на качество покрытия.

Сегодня во многих гальванических цехах и фабриках используют старые тиристорные выпрямители. Они отличаются большими размерами и занимаемой площадью, огромной энергоемкостью, сложными условиями ремонта и плохим качеством выдаваемого тока. Это не позволяет достигать должного экономического эффекта для предприятия. Но есть технологии, позволяющие всего этого избежать.

Использование современных импульсных стабилизированных выпрямителей позволяет выдавать ровную без импульсов стабилизированную форму напряжения с уровнем пульсации до 2,5 % [5]. Стандартные, тиристорные, выпрямители имеют уровень пульсации до 30 %.

Импульсные выпрямители (источники питания) для гальванических процессов с широким диапазоном выходного тока: 10; 30; 60; 100 А. Минимальные весогабаритные характеристики, ровная без импульсов форма напряжения, а также дополнительный набор различных функций позволяет упростить проведение гальванического процесса и корректировки ванн.

Выбор мощности выпрямителя постоянного тока зависит от объема ванны и, как следствие, от площади загрузки, применяемого электролита и интенсивности проведения электролиза.

Диапазон мощности: от 120 до 1500 Вт. Можно модульно компоновать в блоки, от 2-х до 6 шт, получая выходную мощность от 3 до 9 кВт (мах. 15 В и 600 А). При подготовке и осаждении металлов напряжение на ваннах не превышает 10–15 В. Выпрямители имеют диапазон регулировки выходного напряжения от 1 до 24 В и выходного тока от 0,005 до 100 А. КПД импульсных стабилизированных выпрямителей составляет более 90 % [5].

У таких современных импульсных выпрямителей есть ряд дополнительно встроенных функций: цифровые вольтметры и амперметры; счетчик ампер-часов (накопительный и счетчик-дозатор), т.к. корректировка блескообразующих добавок, как правило, производится по количеству прошедших через электролит ампер-часов;

функция «таймер» также создает удобства при работе с ванной. Данные функции позволяют после времени работы таймера или счетчика ампер-часов подать звуковой сигнал:

- 1) отключить ток нагрузки;
- 2) снизить ток нагрузки до 10% от установленного значения тока;
- 3) продолжить протекание выходного тока.

Такие функции очень удобны и облегчают работу на гальванической ванне; есть система охлаждения – вентиляторы, скорость работы которых зависит от температуры внутри прибора; компьютерное управление выпрямителей.

Самым главным достоинством таких выпрямителей считается система защиты от:

– перепадов входного питающего напряжения. Если питающее напряжение выходит за пределы 120–280 В, источники питания автоматически выключаются. Могут выдержать броски входного напряжения до 380 В;

– перегрева источника. В случае перегрева источника происходит его аварийное отключение, что будет отображаться поочередно мигающими светодиодами, расположенными на передней панели источника;

– короткого замыкания. Защита от короткого замыкания предусматривает переход от режима стабилизации напряжения в режим стабилизации тока, что защищает источник от выхода из строя;

– перегрузки. Защита от перегрузки предусматривает переход от режима стабилизации напряжения в режим стабилизации тока, и наоборот;

– агрессивной окружающей среды. Все элементы на платах блоков покрыты специальным защитным лаком. Мощные модульные выпрямители могут дополнительно оборудоваться специальными коробами для вентиляции. Выпрямители можно устанавливать непосредственно возле гальванических ванн.

Внедрение в гальваническое производство вихревого индукционного нагревателя (ВИНа) является оптимальным вариантом для нагрева жидкостей в технологическом процессе. Отсутствие прямого нагрева в отличие от ТЭНовых и газовых нагревателей позволяет ВИН работать намного дольше (свыше 30 лет), не утрачивая своих энергосберегающих характеристик. ВИН позволяет оптимизировать и быстро перераспределять тепловые нагрузки на оптимальным вариантом и в качестве основного источника тепла.

ВИН – это электромагнитное устройство для нагрева теплообменного устройства в виде трубы. Конструктивно нагреватель состоит из магнитопровода, первичных катушек и теплообменного устройства в виде цилиндрической трубы. Параметры катушки, сердечника и теплообменного устройства рассчитаны таким образом, что обеспечивают работу аппарата в длительном режиме без перегрева. Срок службы нагревателя определяется сроком службы изоляции обмоточного провода катушки и качеством сварных швов теплообменного устройства [1].

Основные преимущества индукционного нагревателя ВИН:

- долговечность (срок службы свыше 30 лет);
- простота монтажа и эксплуатации;
- электробезопасность (2-й класс электробезопасности);
- пожаробезопасность (отсутствие высокотемпературных соединений и уплотнений);
- КПД – 99%;
- коэффициент мощности $\cos \varphi$ – 99%;
- частота тока 50 Гц;
- установки не образуют отложений и накипи;

– возможность использования любых жидких теплоносителей (вода, антифриз, масло и т.д.);

– экологически безопасен.

Заключение

Применение выше рассмотренных мероприятий повышает качество наносимых гальванических покрытий и способствует экономии сырьевых и энергетических ресурсов предприятия, а также малоотходности гальванических производств.

Список литературы

1. Вихревой индукционный нагреватель «ВИН» [Электронный ресурс] // ООО «Альтернативная энергия» сайт. – URL: <http://vinteplo.ru/node/725> (дата обращения: 27.12.2015).
2. Кудрявцев В.Н. Покрытия и обработка поверхности. 7-я международная выставка и конференция: тезисы докл. (Москва, 17–19 март. 2010 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – С. 108.
3. Лобанов С.А. Практические советы гальванику. – СПб.: Питер, Машиностроение, 2001. – 257 с.
4. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология / под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
5. ООО «Галерея Штейнберг» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gallery-st.com/covremennye-impulsnye-vyprjamateli-dlja-galvanicheskikh-processov.html> (дата обращения: 27.12.2015).
6. ООО «СОНИС» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sonis-co.ru/> (дата обращения: 27.12.2015).
7. Современные гальванические производства // Научно-практический семинар: сборник тезисов докладов (Санкт-Петербург, 6–8 июля 2007 г.). – СПб., 2007. – 20 с.

УДК 547.979.733 + 579.2

СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА (II)

¹Бичан Н.Г., ¹Овченкова Е.Н., ²Гарасько Е.В., ²Клюева М.Е.

¹ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова»

Российской академии наук, Иваново, e-mail: enk@isc-ras.ru;

²ГБОУ ВПО «Ивановская государственная медицинская академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Иваново, e-mail: garasko@mail.ru

Исследован процесс супрамолекулярного комплексобразования между высокозамещенным фталоцианином кобальта (II) и органическими основаниями – пиридином (Py) и пиразинном (Pyz). Экспериментально спектральными методами установлено, что продуктами реакции являются донорно-акцепторные комплексы стехиометрического состава 1:1. Проведена модификация полипропиленовой пленки синтезированными соединениями с целью выявления их антимикробной активности в отношении грамположительных (золотистый стафилококк *Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (кишечная палочка *Escherichia coli*) бактерий и дрожжеподобного гриба (*Candida albicans*). Показано, что донорно-акцепторные комплексы фталоцианина кобальта (II) обладают антибактериальной активностью против *Staphylococcus aureus* при предварительном УФ облучении (365 нм) образцов пленок, модифицированных этим соединением.

Ключевые слова: замещенный фталоцианин кобальта, пиридин, пиразин, полипропиленовые пленки, супрамолекулярные системы, антимикробная активность, грамположительные и грамотрицательные бактерии, дрожжеподобные грибы

SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON PHTHALOCYANINE COBALT (II)

¹Bichan N.G., ¹Ovchenkova E.N., ²Garasko E.V., ²Klyueva M.E.

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, e-mail: enk@isc-ras.ru;

²Ivanovo State Medical Academy, Ivanovo, e-mail: garasko@mail.ru

The formation of the supramolecular systems based on donor-acceptor complex between the highly substituted (phthalocyaninato)cobalt(II) and pyridine/pyrazine (Py)/(Pyz) was studied by spectrophotometric method. The reaction product compositions were 1:1. The modification of a polypropylene film by applying the synthesized compounds in order to identify their antimicrobial activity against Gram-positive (*Staphylococcus aureus*), Gram-negative (*Escherichia coli*) bacteria and yeastlike fungi (*Candida albicans*) was carried out. It was shown that the supramolecular systems under investigation exhibit antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* at the preliminary UV radiation (365 nm) of the modified films.

Keywords: cobalt phthalocyanine, pyridine, pyrazine, polypropylene films, supramolecular systems, antimicrobial activity, gram positive and gram negative bacteria, yeastlike fungus

В последние годы в связи с ростом резистентности многих бактерий и вирусов к известным антимикробным препаратам заметно вырос интерес к разработке новых супрамолекулярных систем, обладающих антимикробными свойствами [1–5]. Поиск новых стратегий борьбы с микроорганизмами, обладающими множественной лекарственной устойчивостью, является актуальной задачей. Многие авторы представляют фотодинамическую инaktivацию микроорганизмов одним из перспективных альтернативных подходов в этой области, число исследований и публикаций в которой растет с каждым годом. В качестве фотосенсибилизирующих агентов в этих случаях используют макроретероциклические соединения и их комплексы [13]. Авторы работы [11] показали антибактериальную активность фталоцианинов кобальта против патогенных бактерий

Xanthomonas citri и *Xanthomonas Compstris*. В работе [10] исследовано антимикробное действие протопорфирина кобальта против золотистого стафилококка.

Цель исследования. Синтез супрамолекулярных донорно-акцепторных аксиальных комплексов (окта(3,5-ди-*трет*-бутилфеноксифталоцианинато) кобальта (II) с биоактивными органическими основаниями (пиридин, пиразин), модификация поверхности полипропиленовой пленки (III) синтезированными соединениями и выявление их антибактериальной/противогрибковой активности.

Материалы и методы исследования

(Окта(3,5-ди-*трет*-бутилфеноксифталоцианинато)кобальта (II) $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$ (рис. 1) был синтезирован по реакции между ацетатом кобальта (II) и соответствующим органическим лигандом ($\text{H}_2\text{Pc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$) в кипящем

диметилформамиде и очищен колоночной хроматографией (силикагель/ CH_2Cl_2). ЭСП (толуол) λ_{max} nm (lg ϵ): 304 (4,76); 340 (4,72); 607 (4,45); 646 (4,53); 673 (5,17). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2964, 2905, 2868, 1608, 1588, 1524, 1457, 1415, 1363, 1348, 1297, 1274, 1246, 1198, 1145, 1095, 1052, 961, 903, 864, 836, 756, 726, 707. ^1H ЯМР (400 MHz; δ , ppm; CDCl_3): δ = 8,94 (s, 8 H), 8,03 (s, 8 p-H), 7,29 (s, 16 o-H), 1,35 (s, 144 tert-butyl-H) ppm. Найдено: C 76,79; H 7,47; N 5,23%; $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$ вычислено: C 78,4; H 8,04; N 5,08%. Масс спектр (MALDI-TOF): m/z = 2203 $[\text{M}]^+$.

Реакция аксиальной координации $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ органическими основаниями ($L = \text{Py}$, Pyz) была изучена при 298 K в толуоле спектрофотометрически, использовался метод молярных отношений. Готовили серию растворов в толуоле с постоянной концентрацией фталоцианинового комплекса ($5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и различными концентрациями органического основания (0–0,56 моль/л).

Концентрации растворов аксиальных комплексов фталоцианина кобальта с основанием для модификации полипропиленовой пленки соответствовали условиям окончания титрования исходного фталоцианина кобальта раствором органического основания (в точках эквивалентности).

Оценку биоцидного эффекта осуществляли по воздействию модифицированной синтезированными супрамолекулярными комплексами $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с биоактивными основаниями полипропиленовой пленки (ПП) на грамположительные (*Staphylococcus aureus*), грамотрицательные (*Escherichia coli*) бактериальные культуры, а также дрожжеподобные грибы рода кандиды (*Candida albicans*) на плотных и в жидких питательных средах.

Для проведения эксперимента был использован традиционный метод оценки антимикробной активности пленок. Пленки были помещены на поверхность плотных питательных сред в чашках Петри,

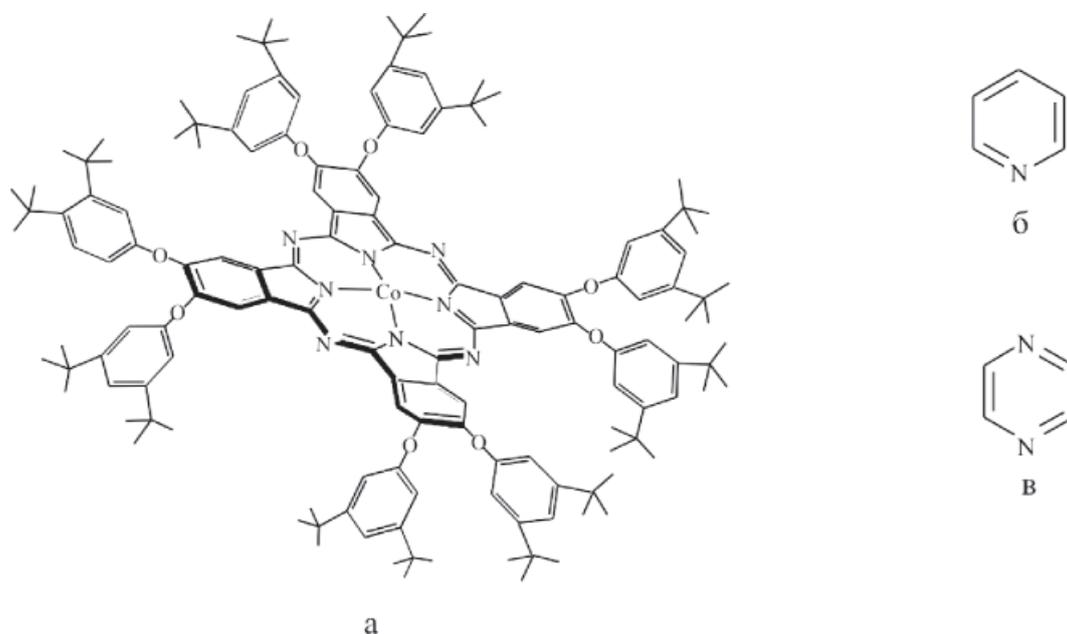


Рис. 1. Структурные формулы $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ (а), пиридина (б) и пиразина (в)

Константы устойчивости донорно-акцепторных комплексов (K_y) определяли по уравнению (1) для трехкомпонентной равновесной системы:

$$K_y = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{(C_L^0 - C_{\text{CoPc}}^0 \cdot (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0))} \quad (1)$$

где C_L^0 , C_{CoPc}^0 – начальные концентрации органического основания и $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ в толуоле соответственно; A_0 , A_i , A_∞ – оптические плотности при рабочей длине волны для фталоцианина кобальта, равновесной смеси при определенной концентрации молекулярного лиганда и аксиального донорно-акцепторного комплекса. Количество присоединяемых молекул органического основания определяли как тангенс угла наклона прямой $\lg I - \lg C_L$ где I – индикаторное отношение, определяемое по уравнению $I = (A_i - A_0)/(A_\infty - A_i)$.

засеянных «методом газона» испытуемым тест-микробом. После 24-часового термостатирования при температуре 37°C определяли величину зоны задержки роста вокруг образцов пленок. Испытания образцов пленок в жидкой питательной среде включали учет роста бактерий и грибов через 24 часа инкубации пробирок с мясопептонным бульоном (МПБ), тест-культурой и образцом пленки в термостате при 37°C. Определяли изменение мутности среды в сравнении с контролем, с последующим высевом микроорганизмов из жидкой питательной среды на чашки Петри с плотными питательными средами, их инкубацией в термостате при 37°C 24 часа и подсчетом колониеобразующих единиц – КОЕ. Кроме того, количество выросших микроорганизмов оценивали спектрофотометрически по изменению мутности раствора, которая увеличивалась/уменьшалась при росте/гибели микроорганизмов. Затем на основании сравнения оптической плотности растворов определяли процент роста культуры.

Испытанию подвергали исходную полипропиленовую пленку и пленку, обработанную испытуемыми супрамолекулярными системами. Проявление антимикробных свойств исследуемых образцов изучали как при обычном освещении, так и при действии УФ облучения (365 нм) в течение 2 минут (антимикробная фотодинамическая терапия).

Результаты исследования и их обсуждение

Электронная абсорбционная спектроскопия является наиболее удобным и распространенным методом для изучения процессов координации органических молекул на макрогетероциклических комплексах металлов. Образование аксиальных комплексов за счет донорно-акцепторного взаимодействия металл – донорный атом органического основания сопровождается смещением и изменением интенсивности основных полос в ЭСП комплекса.

Реакция $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с пиридином и пиразином изучена в широком диапазоне концентраций оснований. Молекулы P_y и P_{yz} обладают, наряду с σ -донорными, π -акцепторными свойствами и хорошо совмещаются с фталоцианиновым макроциклом в одной координационной сфере, что предопределило выбор органических биоактивных оснований. Кроме того, пиридин является структурным фрагментом ряда биологически активных соединений – витаминов, антибиотиков, алкалоидов, продуктов метаболизма. Пиразин и его производные обладают гербицидной и антибиотической активностью. Пиразиновый цикл входит в состав некоторых феромонов, антибиотиков (аспергилловая кислота), противовирусных, антибактериальных, противоопухолевых (эхиномицин) лекарственных препаратов.

При добавлении органического основания к толуольному раствору $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$

в ЭСП наблюдается постепенное уменьшение интенсивности и гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы. В случае координации P_y величина сдвига Q -полосы составляет 9 нм, а в случае P_{yz} – 1 нм (рис. 2). Как видно из рис. 2, ЭСП продуктов реакции не претерпевают принципиальных изменений и по-прежнему характеризуют координированный кобальтом (II) макроциклический хромофор. Установленная экспериментально обратимость спектральных изменений свидетельствует о протекании реакции $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с пиразином и пиридином до состояния равновесия. По тангенсу угла наклона линейной зависимости $\lg I$ от $\lg c_L$ (рис. 3) определено число присоединившихся лигандов. Образовавшиеся в ходе реакции соединения представляют собой супрамолекулярные донорно-акцепторные комплексы состава 1:1.

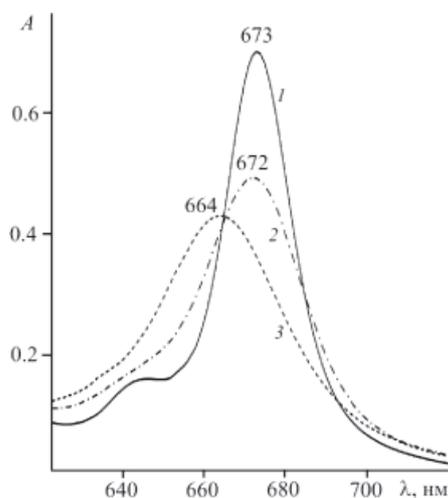


Рис. 2. Электронные спектры поглощения $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ в толуоле (1), в смеси толуол-пиразин ($C_{\text{P}_{yz}} = 0,56$ моль/л) (2) и толуол-пиридин ($C_{\text{P}_y} = 0,49$ моль/л) (3)

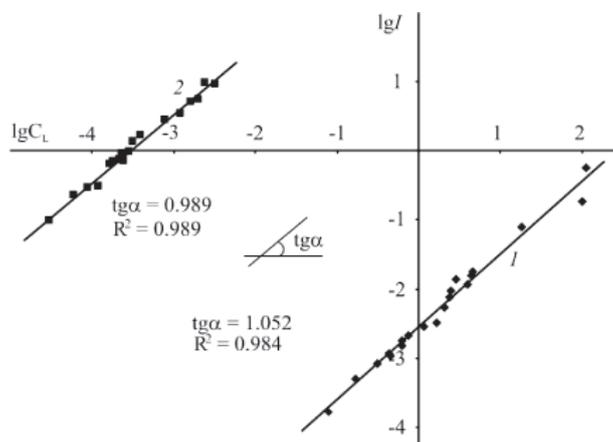


Рис. 3. Зависимости $\lg I$ от $\lg c_L$ для реакции $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с пиразином (1) и пиримидином (2)

Полученные данные позволяют описать изучаемую реакцию уравнением



Константы устойчивости $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с пиридином и пирaziном, рассчитанные по уравнению (1), составляют $(3,42 \pm 0,47) \cdot 10^3$ и $(4,63 \pm 0,9) \cdot 10^2$ л/моль соответственно.

Образование донорно-акцепторных комплексов $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с P_y и P_{yz} подтверждено данными ИК и ^1H ЯМР спектроскопии. В ИК спектре продукта реакции (2) наблюдается высокочастотный сдвиг интенсивных полос изоиндольных фрагментов фталоцианина кобальта в области $1440\text{--}1450\text{ см}^{-1}$. Эти спектральные изменения в результате координации органического основания с кобальтфталоцианином разумно связать с выходом Co из плоскости макроцикла. Такие внеплоскостные смещения должны будут внести изменения в перекрывание d_{π} -орбиталей металла и e_g^* -орбиталей фталоцианина, приводя к изменениям энергии колебаний изоиндольных фрагментов фталоцианина. В ИК спектрах $(P_y)\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ и $(P_{yz})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ наблюдаются также новые полосы, соответствующие колебаниям координированного пиридина (при $1742, 1492, 1408, 1216, 801, 779, 735, 518\text{ см}^{-1}$) и координированного пирaziна (при $1737, 881, 807$), частоты которых смещены примерно на $5\text{--}20\text{ см}^{-1}$ по сравнению с чистым Py и Puz [7] соответственно. Новые сигналы при 397 и 464 см^{-1} соответствуют связи Co-N_{Py} [12].

Диаманитный комплекс $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ имеет спектр ^1H ЯМР с четко разделенными сигналами протонов бензольных остатков и $3,5\text{-ди-}m\text{-пре}t\text{-бутиль}ных$ групп в области от $8,94$ до $7,29\text{ ppm}$ и $1,35\text{ ppm}$. Введение в раствор комплекса в CDCl_3 пиридина сопровождается появлением двух новых относительно узких сигналов пиридинового кольца при $7,7$ и $7,4\text{ ppm}$, которые претерпевают небольшой сильнополюный сдвиг по сравнению с сигналами некоординированного пиридина [8]. Наиболее заметно влияние на сигналы расположенных близко к макроциклу протонов изоиндольных групп. В спектре $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ протоны изоиндольных групп проявляются в виде синглета с химическим сдвигом $8,94\text{ ppm}$. Для ком-

плекса с пиридином данные протоны проявляются в виде уширенного синглета в области $8,86\text{ ppm}$. Сигналы *para*-протонов фенильных колец претерпевают лишь небольшой сильнополюный сдвиг, тогда как сигналы *ortho*-протонов фенильных групп не смещаются, возможно, по причине расположения фенильных колец вне плоскости макроцикла. Аналогичные изменения наблюдаются и при координации пирaziна.

(Окта(3,5-ди-*m*-преt-бутилфеноксид)фталоцианинато)кобальт(II) и донорно-акцепторные супрамолекулы на его основе были нанесены на полипропиленовые пленки с целью исследования их антибактериальных/противогрибковых свойств. В результате испытаний образцов пленок на плотной питательной среде установлено, что исследуемые образцы пленок не подавили рост тест-культур *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и грибов *Candida albicans*. Зон задержки роста вокруг образцов не выявлено, что связано в первую очередь с тем, что синтезированные соединения не растворимы в водных средах и не мигрируют в окружающую среду. Можно говорить лишь о факте задержки роста тест-культур под некоторыми образцами.

Результаты испытаний образцов в жидких питательных средах с последующим высевом демонстрируют данные, полученные при испытаниях на плотных питательных средах (сплошной рост тест-культур – 1000 КОЕ/мл – посевная доза) в отношении *Escherichia coli* и грибов *Candida albicans*. В отношении *Staphylococcus aureus* выявлено отсутствие роста у образца полипропиленовой пленки, модифицированной супрамолекулярным комплексом $(P_{yz})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ и минимальный рост (45 КОЕ) в случае образца $(P_y)\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ при их предварительном облучении (рис. 4).

Следующим этапом исследования антибактериальной/противогрибковой активности являлась оценка с помощью счетного спектрофотометрического метода. На основании сравнения оптической плотности растворов определяли процент задержки роста культуры (таблица).



Рис. 4. Результаты воздействия полипропиленовой пленки, модифицированной комплексами на основе $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$ в течение 24 часов на жизнедеятельность микроорганизмов *Staphylococcus aureus*: 1 – контрольный образец; 2 – $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8 + \text{УФ}$; 3 – $(\text{Pyz})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8 + \text{УФ}$

Влияние химической структуры комплексов на антибактериальную/противогрибковую активность

Образцы ПП пленки, модифицированные синтезированными соединениями	Подавление роста культуры, %		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>
Контроль	0	0	0
Контроль + УФ	5	3	0
$\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$	52	0	29
$\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8 + \text{УФ}$	68	20	37
$(\text{Py})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$	66	5	32
$(\text{Py})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8 + \text{УФ}$	82	17	35
$(\text{Pyz})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$	71	10	33
$(\text{Pyz})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8 + \text{УФ}$	93	10	38

Полученные данные свидетельствуют о том, что синтезированные супрамолекулярные комплексы не проявляют антибактериальную активность относительно кишечной палочки *Escherichia coli*. По балльной системе данные соединения можно оценить в 2 балла, что соответствует незначительному снижению количества микроорганизмов, указывая на недостаточное антимикробное действие [6]. Также наблюдается только незначительный противогрибковый эффект по отношению к *Candida albicans*. Максимальный процент подавления роста культуры проявляют $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$ и $(\text{Pyz})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$ при предварительном УФ облучении образцов ($\lambda = 356 \text{ нм}$) в течение 2 минут. Синтезированные соединения на основе (октаakis(3,5-ди-трет-бутилфенокси)фталоцианинато) кобальта (II) показывают наилучшее антибактериальное действие по отношению к *Staphylococcus aureus*. В 3 балла (90–94%), что соответствует значительному снижению количества микроорганизмов (хороший антимикробный эффект), можно оценить

действие донорно-акцепторного комплекса $(\text{Pyz})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{-BuPhO})_8$ при предварительном УФ облучении ($\lambda = 356 \text{ нм}$) в течение 2 минут. Без облучения наблюдается недостаточное антимикробное действие (таблица). Возможно, такое избирательное антибактериальное/противогрибковое действие на различные микроорганизмы связано со строением последних. Грамотрицательные бактерии обладают высокоорганизованной внешней мембраной по сравнению с грамположительными бактериями, что создает более высокий барьер для проникновения фотосенсибилизаторов в клетки [9].

Таким образом, установлено, что синтезированные супрамолекулярные аксиальные комплексы на основе окта(3,5-ди-трет-бутилфенокси)фталоцианинато) кобальта (II), иммобилизированные на поверхности полипропилена, обладают антибактериальным действием против золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) только при активации макрогетероциклического агента УФ светом ($\lambda = 356 \text{ нм}$). В случае грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* антибактериальный эффект

практически не наблюдается. Относительно *Candida albicans* исследуемые донорно-акцепторные системы обладают слабовыраженным противогрибковым действием.

Полученные супрамолекулярные системы на основе окта(3,5-дипрот-бутилфенокси)фталоцианинато) кобальта(II) могут быть перспективными для создания антибактериальных материалов нового поколения, которые могут использоваться не только в сфере медицины, но и в других областях, где необходимы средства профилактики и защиты от воздействия бактерий.

Заключение

1. Проведено исследование антимикробных свойств образцов пленок на фирмикутных бактериях *Staphylococcus aureus*, грациликотных бактериях *Escherichia coli* и грибах *Candida albicans* на плотных средах и в жидких питательных средах. По результатам испытаний установлено, что на плотных питательных средах исследуемые образцы не проявляют антимикробной активности. Зоны задержки роста тест-культур вокруг исследуемых образцов не выявлены, но под некоторыми образцами рост микроорганизмов отсутствовал.

2. Результаты испытаний образцов в жидких питательных средах с последующим высевом подтвердили данные, полученные при испытаниях на плотных питательных средах (сплошной рост тест-культур – 1000 КОЕ/мл – посевная доза) в отношении *Escherichia coli* и грибов *Candida albicans*. В отношении *Staphylococcus aureus* выявлено отсутствие роста у образца (Pyz)CoPc(3,5-di-'BuPhO)₈ и минимальный рост (45 КОЕ) – у образца (Py)CoPc(3,5-di-'BuPhO)₈ при предварительном УФ облучении.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования

«Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-43-03013-р-центр-а).

Список литературы

1. Гарасько Е.В., Шилиев Р.Р., Алексеева О.В. и др. Антибактериальные свойства полимерных композитов с наноразмерными частицами меди // Вестн. Ивановской медицинской академии. – 2009. – Т. 14. – № 2. С. 21–25.
2. Гарасько Е.В., Калачева А.Г., Громова О.А., Гришина Т.Р. Микробиологическая активность цинкосодеждающих препаратов // Вестник Ивановской медицинской академии. – 2009. – Т. 14. – С. 18.
3. Гарасько Е.В., Ефимова Е.Г., Пругер И.В. Современные подходы к преодолению лекарственной устойчивости микроорганизмов при проведении антимикробной химиотерапии // Высокие технологии – стратегия XXI века. – 2009. – С. 208–209.
4. Гарасько Е.В., Шилиев Р.Р., Чуловская С.А. и др. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков для придания устойчивых фунгицидных свойств полипропиленовым материалам // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – № 5. – С. 93.
5. Гарасько Е.В., Вашурин А.С., Пуховская С.Г. Исследование бактерицидных свойств комплекса водорастворимого порфирина с ацетатом серебра // Биология – наука XXI века: Материалы Междунар. конф. Москва, 24 мая 2012 г. – М.: МАКС Пресс, 2012. – С. 175–177.
6. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кузнецов О.Ю., Бузник В.М. // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – № 9. – С. 50–57.
7. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. NY: London-Sydney-Toronto. 1972.
8. Katch M., Urbanski T. NMR spectra of pyridine, picolines and hydrochlorides and of their hydrochlorides and methiodides // Bull Acad Polonaise Sci Serie: Sci Chim. – 1968. – Vol. 16. – P. 347–350.
9. Ke M.R., Eastel J.M., Ngai K.L.K., Cheung Y.Y., Chan P.K.S., Hui M., Dennis K.P. Ng, Lo P.C. // Eur. J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 84. – P. 278–283.
10. Ladan H., Nitzan Y., Malik Z. The antibacterial activity of haemin compared with cobalt, zinc and magnesium protoporphyrin and its effect on potassium loss and ultrastructure of *Staphylococcus aureus* // FEMS Microbiology Letters. 1993. – Vol. 112. – P. 173–177.
11. Moinuddin M.H., Khan K.R., Reddy V., Keshavayya J. A Search for Antibacterial Agents. – Chapter 15. 2012. – P. 305–318.
12. Sacconi L., Sabatini A., Gans P., Sacconi L., Sabatini A., Gans P. // Inorg. Chem. – 1964. – Vol. 3. – P. 1772–1774.
13. Xiang-Jiao X., Zhi X., Zu-De Q., An-Xin H., Chao-Hong L., Yi L. // Thermochimica Acta. – 2008. – Vol. 476. – P. 33–38.

УДК 53.043

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Захвальный В.С., Борисенко Л.В., Хмара А.Н., Пилук Е.А., Колесников Д.А.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,

Белгород, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Эффективность излучательной рекомбинации монокристаллического кремния можно увеличить, формируя нанокристаллы или наноструктурируя поверхность пластины кремния. Наиболее доступной и дешёвой технологией является создание наноструктуры посредством анодирования монокристаллического кремния. Пористый кремний может обладать светоизлучающими и другими уникальными свойствами [1]. Слой ПК был получен электрохимическим травлением пластин p-Si (100) (марки КДБ-2). Было проведено исследование морфологии полученных слоёв ПК и свойств гетероструктур Al/Ag/ПК/p-Si(100)/Ag/Al. Поперечное сечение структуры ПК/p-Si(100) и морфология поверхности слоя ПК были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 3D и Nova Nano 450. Полученные образцы имели слой ПК с порами, полностью заполненными вторичным кремнием. Была исследована морфология поверхности и поперечное сечение полученных слоёв, определена толщина первичного и вторичного пористого кремния и размеры пор. Нами проведены исследования частотной зависимости электропроводности на переменном токе и рассчитаны величины подвижности и концентрации носителей заряда в слое вторичного пористого кремния.

Ключевые слова: электрохимическое травление, анодирование, пористый кремний, электропроводность, электронная микроскопия

INVESTIGATION OF FREQUENCY DEPENDENCE OF POROUS SILICON CONDUCTIVITY

Zakhvalinskiy V.S., Borisenko L.V., Khmara A.N., Pilyuk E.A., Kolesnikov D.A.

Belgorod National Research University, Belgorod, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Radiative recombination efficiency can be increased by forming nanocrystals or nanostructuring the surface of the monocrystalline silicon. The most accessible and cheap technology is to provide crystals by etching a silicon monocrystalline portion, whereby the remaining areas of silicon can be with a dimensions of a few nanometers. Porous silicon (PS) may have a light emitting and other unique properties [1]. A PS layer was obtained by electrochemical etching of p-Si (100) (brand KDB-2). It has been studied the morphology of the obtained PS layers and the properties of heterostructures Al/Ag/PS/p-Si (100)/Ag/Al. The cross-sectional structure PS/p-Si(100) and the surface morphology of PS layers were examined by the scanning electron microscope Quanta 600 3D and Nova Nano 450. It were prepared PS layers with pores, overgrown with a layer of secondary Si. It were studied surface morphology and cross cleavage defined layer, thickness of the primary and secondary porous silicon and pore size. We have investigated the frequency dependence of conductivity at AC current (ω) and calculated the values of mobility and carrier concentration in the secondary layer of porous silicon.

Keywords: electrochemical etching, anodizing, porous silicon, electrical conductivity, electron microscopy

Кремний широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет 29,5%. Он инертен, выдерживает высокие температуры, технологичен в процессе изготовления приборов и интегральных схем. Диэлектрические слои обеспечивает собственный окисел SiO₂, формируемый на кремнии при высоких температурах в окислительной среде. SiO₂ прекрасно выполняет изолирующие и маскирующие функции в планарной технологии микроэлектроники. Легирование элементами III и V групп позволяет создавать материал *n* либо *p*-типа проводимости и варьировать концентрацию свободных носителей заряда в широком диапазоне. Промышленное производство кремниевых монокристаллических подложек отлично налажено.

Однако монокристаллический кремний имеет и недостатки. Относительно невысокая подвижность носителей заряда в кремнии ограничивает быстродействие приборов. Непрямоzonная природа оптических переходов является причиной очень низкой эффективности излучательной рекомбинации в чистом c-Si.

Эффективность излучательной рекомбинации можно увеличить, формируя нанокристаллы или наноструктурируя поверхность монокристаллического кремния. Наиболее доступной и дешёвой технологией является создание нанокристаллов посредством анодирования монокристаллического кремния. Пористый кремний может обладать светоизлучающими и другими уникальными свойствами [3].

Одним из направлений развития современной электроники является применение нанокomпозитов. Развитые поверхности слоёв пористого кремния (ПК) являются хорошими подложками для нанокomпозитных устройств. Например, композиты оксид цинка – пористый кремний (ZnO-ПК) демонстрируют возрастание эмиссии белого света в диапазоне электромагнитного спектра от 1,4 до 3,3 эВ [8]. Применяются различные методы получения наноразмерных образцов ZnO с целью использования электронных, оптических и пьезоэлектрических свойств оксида цинка [6], например, при разработке низкопотребных ультрафиолетовых лазеров, работающих при комнатной температуре [1, 2].

Следовательно, получение и исследование пористого кремния является актуальной задачей. Настоящая статья посвящена получению пористого кремния, исследованию структуры, морфологии поверхности и электропроводности.

Слой ПК был получен электрохимическим травлением пластин *p*-Si (100) (марки КДБ-2). Термическим вакуумным напылением на неполированную сторону пластины были нанесены последовательно слои Al и Ag. Для создания надежного омического контакта пленки отжигались в вакуумной печи при 450°C в течение 30 минут. Затем образцы крепились при помощи серебряного проводящего клея на держатель из нержавеющей стали, а торцы образцов защищались от подтравливания слоем парафина. Для травления использовался электролит состава: HF(48%):C₂H₅OH = 1:1. Травление проводилось в режиме постоянного тока при перемешивании электролита мешалкой, падение напряжения на электрохимической ячейке составляло порядка 1,2–1,8 В. После травления

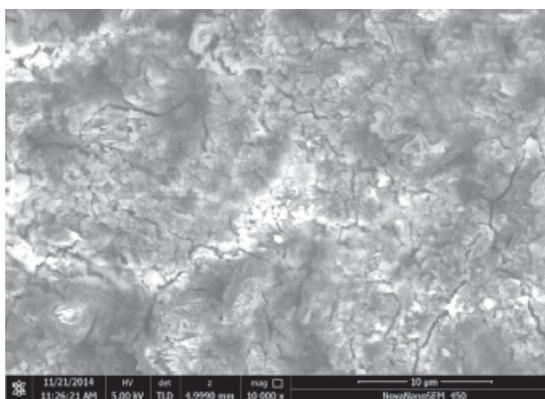
образцы промывались изопропиловым спиртом, ацетоном и петролевым эфиром для удаления продуктов реакции травления.

Было проведено исследование морфологии полученных слоёв ПК и свойств гетероструктур Ag/Al /ПК/*p*-Si (100) /Al/Ag. Поперечное сечение структуры ПК/*p*-Si(100) и морфология поверхности слоя ПК были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Nova Nano 450 (рис. 1). Полученные образцы имели слой ПК с порами, полностью заполненными вторичным кремнием.

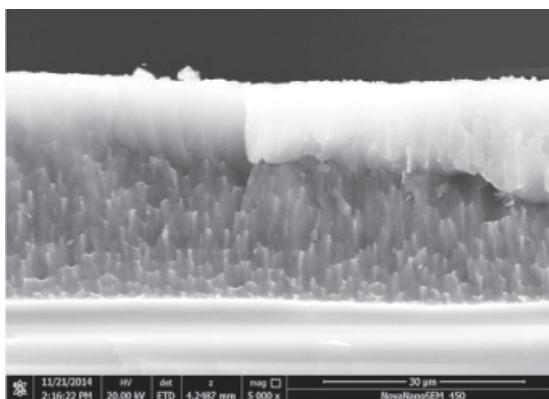
Образец № 1 был получен анодированием при плотности тока $J = 40 \text{ mA/cm}^2$ и времени травления $t = 40 \text{ мин}$. Толщина слоя пористого/вторичного кремния составила 28 мкм. На рис. 1 приведено изображение поверхности ПК (а) и скола структуры ПК/Si (100) (б) образца № 2, полученного при плотности тока $J = 40 \text{ mA/cm}^2$ и времени травления $t = 50 \text{ мин}$. Данные условия анодирования обеспечили образование на поверхности образца слоя пористого/вторичного кремния толщиной 45 мкм.

Исследование механизмов электропроводности высокоомных полупроводников и диэлектриков требует применения специальных методик, таких как исследование частотных зависимостей емкости и сопротивления, анализ которых позволяет вычислить следующие характеристики высокоомного материала (диэлектрика):

- механизм проводимости (по частотной зависимости эквивалентного параллельного сопротивления R_p);
- дрейфовую подвижность носителей заряда μ_D ;
- удельную электропроводность σ_0 и концентрацию свободных носителей заряда n_0 ;
- относительную диэлектрическую проницаемость ϵ (из емкости на высоких частотах).



а



б

Рис. 1. Изображения поверхности ПК (а) и скола структуры ПК/Si (100) (б) образца № 2, полученного анодированием в электролите HF(48%):C₂H₅OH = 1:1, при плотности тока $J = 40 \text{ mA/cm}^2$, время травления $t = 50 \text{ мин}$

Частотные зависимости C_p-R_p и эквивалентного последовательного сопротивления R_s измерялись с помощью RLC-метра Актаком АМ-3026 в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц и температурах от 20 до 320 К. Образцы охлаждались при помощи сухого гелиевого криостата JANIS.

Дрейфовая подвижность носителей заряда μ_D была определена по точке изменения наклона зависимости $R_s(f)$ в двойных логарифмических координатах, исходя из предположения, что смена угла наклона кривой $R_s(f)$ происходит из-за того, что инжектированные носители заряда не успевают пройти сквозь образец (слой ПК) за половину периода действующего переменного электрического поля. Таким образом, исходя из формул для времени пролета носителей заряда t_p :

$$t_p = \frac{T}{2} = \frac{1}{2f_p}; \quad t_p = \frac{L}{v} = \frac{L^2}{\mu_D \tilde{U}}; \quad (1)$$

получим формулу для дрейфовой подвижности:

$$\mu_D = \frac{2f_p L^2}{\tilde{U}}, \quad (2)$$

где f_p – точка изменения наклона; L – толщина образца; \tilde{U} – среднее действующее напряжение. При температуре $T = 300$ К для образца № 1 $m_D = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а для образца № 2 $m_D = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Концентрацию свободных носителей заряда можно получить из формулы $\sigma_0 = en_0\mu$, принимая $\mu \approx \mu_D$:

$$n_0 = \sigma_0 / e\mu_D. \quad (3)$$

При температуре $T = 300$ К для образца № 1 $n_0 = 6,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а для образца № 2 $n_0 = 3,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Для нахождения удельной электропроводности используется формула

$$\sigma = \frac{L}{R_p S}, \quad (4)$$

где L – толщина образца (слоя ПК); S – площадь образца; R_p – эквивалентное параллельное сопротивление. На рис. 2 приведены зависимости удельной электропроводности от частоты в диапазоне температур от 20 до 320 К для образцов № 1 и 2.

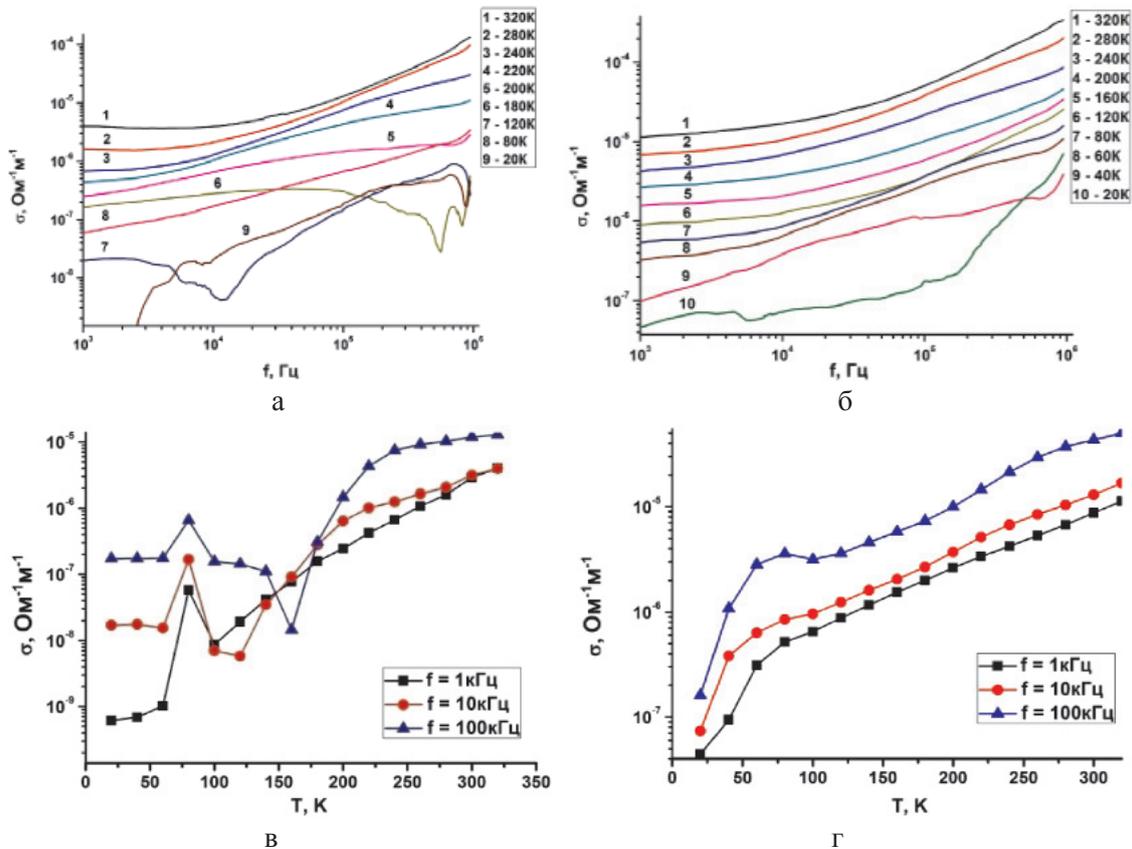


Рис. 2. Частотные зависимости удельной электропроводности при разных температурах в интервале 20–320 К и температурные зависимости удельной электропроводности на частотах 1, 10 и 100 кГц для образцов № 1 (а, в) и 2 (б, г)

Изучение частотной зависимости проводимости на переменном токе $\sigma(\omega)$ служит одним из важных методов исследования энергетической структуры неупорядоченных полупроводников, причём вещественная часть проводимости меняется с частотой по закону

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s, \quad (5)$$

где σ_0 – удельная электропроводность на постоянном токе; A – коэффициент, зависящий от температуры.

Удельная электропроводность на переменном токе в общем случае описывается формулой

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_1 \omega^s T^n. \quad (6)$$

Показатели степени s и n также являются функциями частоты и температуры. Для нахождения функций $s(\omega)$ и $n(T)$ по экспериментальным данным воспользуемся формулами

$$s(\omega) = \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \omega} \right|_{T=\text{const}}; \quad n(T) = \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \omega} \right|_{\omega=\text{const}}. \quad (7)$$

Для описания полученных нами зависимостей $s(\omega)$ и $n(T)$ для образцов № 1 и 2 из различных механизмов прыжковой проводимости [6, 7] наиболее подходит модель прыжковой проводимости с коррелированным барьером, которая была предложена Пайком в 1972 г. [8] для описания потерь на переменном токе в полупроводниках и диэлектриках.

В рамках этой модели при прыжках одного электрона между положительно заряженными дефектами потенциальный

барьер уменьшается на величину кулоновского взаимодействия. Таким образом, его величина равна

$$W = W_m - \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 R_{12}}, \quad (8)$$

где W_m – глубина залегания уровня положительно заряженных дефектов (доноров).

Для прыжковой проводимости с коррелированным барьером:

$$\sigma_1 = \frac{\pi^5}{12} g_0^2 k^2 \epsilon \epsilon_0 R_w^6, \quad (9)$$

где g_0 – плотность состояний внутри зоны; k – постоянная Больцмана; R_w – среднее расстояние прыжка.

$$s(\omega, T) = 1 - \frac{6kT}{W_m + kT \ln(\omega \tau_{oh})}, \quad (10)$$

где τ_{oh} – характерное время между перескоками носителей заряда между двумя локализованными состояниями. Степень n , зависящая от частоты, равна

$$n(\omega, T) = 2 - (1 - s) \ln(\omega \tau_{oh}). \quad (11)$$

Значения W_m и τ_{oh} были получены подгонкой по методу наименьших квадратов зависимостей $s(\omega)$ для разных температур. Зависимости W_m и τ_{oh} от температуры для образцов № 1 и 2 приведены на рис. 3. Как мы видим, глубина залегания уровня положительно заряженных дефектов W_m линейно зависит от температуры: $W_m = (8,8 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}) \cdot T$ для образца № 1 и $W_m = (5,2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}) \cdot T$ для образца № 2.

Измеренную емкость можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$C(f) = C_{LF}(f) + C_{HF}, \quad (12)$$

где $C_{LF}(f)$ – низкочастотная часть, связанная с захватом носителей заряда на ловушки,

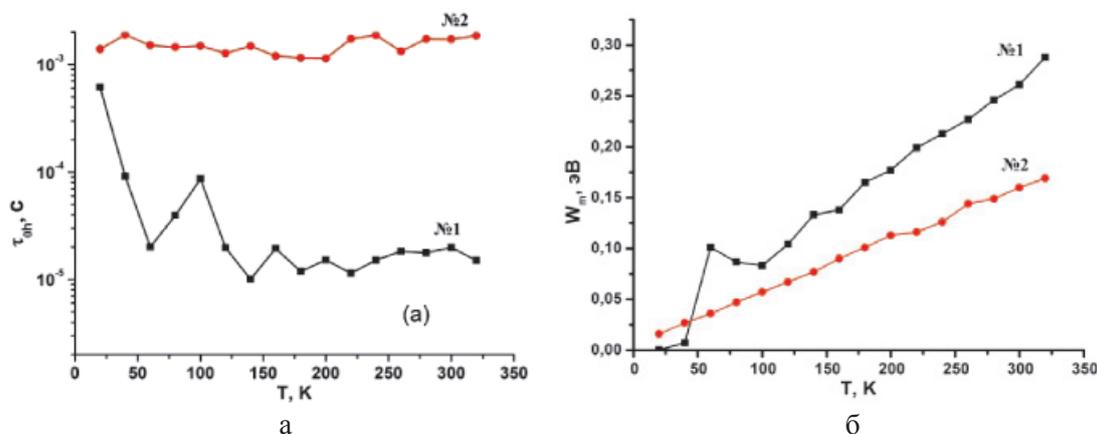


Рис. 3. Зависимость среднего времени между перескоками t_{oh} (а) и глубины потенциального барьера W_m (б) от температуры для образцов № 1 и 2

а $C_{HF}(f)$ – высокочастотная часть, из которой, зная геометрические размеры образца, можно определить относительную диэлектрическую проницаемость:

$$C_{HF} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{L} \Rightarrow \varepsilon = \frac{C_{HF} L}{\varepsilon_0 S}. \quad (13)$$

Характеристики пористого кремния

Номер образца	$\sigma_0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\mu_D, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$n_0, \text{см}^{-3}$	ε
1	$4.187 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{17}$	8,2
2	$7.533 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{17}$	11,7

Полученные по данной формуле значения ε равны 8,2 и 11,7 для образцов № 1 и 2 соответственно и близки к значению $\varepsilon = 11,6$ для кристаллического кремния.

Таким образом, при анодировании кремния р-типа в электролите (HF(48%):C₂H₅OH = 1:1) при плотности тока $J = 40 \text{ мА/см}^2$ при наличии перемешивания электролита были получены слои ПК с порами, заполненными вторичным кремнием. В зависимости от времени травления полученные образцы обладали различной толщиной слоя ПК. Согласно исследованиям частотных зависимостей электропроводности $\sigma(\omega)$ было установлено, что механизмом транспорта во вторичном кремнии на переменном токе является прыжковая проводимость с коррелированным барьером. Были получены температурные зависимости основных параметров, характеризующих этот процесс: глубина залегания уровня положительно заряженных дефектов (доноров) W_m и характерное время между перескоками носителей заряда между двумя локализованными состояниями τ_{oh} . Величина W_m демонстрирует линейную зависимость от температуры и при $T = 300 \text{ К}$ для образца № 1 $W_m = 0,265 \text{ эВ}$, а для образца № 2 $W_m = 0,154 \text{ эВ}$.

Также были рассчитаны значения дрейфовой подвижности и концентрации носителей заряда в слое вторичного/пористого кремния и его относительная диэлектриче-

ская проницаемость. Эти данные приведены в таблице.

Полученные значения концентрации носителей заряда и их низкой подвижности согласуются с литературными данными для пористого кремния [1].

Настоящая работа была финансово поддержана Министерством образования и науки РФ, грант № 2014/420-367 и Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 15-42-03192. Работы были осуществлены на оборудовании центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» в рамках проекта № 14.594.21.0010, код RFMEFI59414X0010.

Список литературы

1. Демьянец Л.Н. Генерация лазерного излучения в нанокристаллах ZnO, полученных методом гидротермального синтеза / Л.Н. Демьянец, Л.Е. Ли, Т.Г. Уварова, Ю.М. Мининзон // Неорган. материалы. – 2008. – Т.44. – С. 45.
2. Ли Л.Е. Стимулированное излучение разупорядоченных сред на основе кристаллических порошков ZnO / Л.Е. Ли, Л.Н. Демьянец, С.И. Никитин, А.С. Лавриков // Квантовая электрон. – 2006. – Т.36. – С. 233.
3. Трегулов В.В. Пористый кремний: технология, свойства, применение: моногр. / Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. – Рязань, 2011. – 124 с.
4. Elliott S.R. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors // Advances in Physics. – 1987. – Vol. 36. – № 2. – P. 135–218.
5. Long A.R. Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors // Advances in physics. – 1982. – Vol. 31. – № 5. – P. 553–637.
6. Nikoobakht B. Toward Industrial-Scale Fabrication of Nanowire-Based Devices // Chem. Mater. – 2007. – Vol. 19. – № 22. – P. 5279.
7. Pike G. E. AC Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity // Physical Review B. – 1972. – Vol. 6. – P. 1572–1580.
8. Singh R.G. White light emission from chemically synthesized ZnO-porous silicon nanocomposite / R.G. Singh, F. Singh, D. Kanjilal, V. Agarwal, R.M. Mehra // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. 062002.

УДК 546. 013

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Ho-B^V-Se, (B^V-As, Sb)

Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Насибова Л.Э., Исмаилов З.И.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: zakir-51@mail.ru

Комплексом методов физико-химического анализа изучено фазообразование в тройных системах Ho-B^V-Se по разрезам B₂Se₃-HoSe (HoB^V) (B^V-As,Sb) и построены их диаграммы состояния. Установлено, что разрезы относятся к эвтектическому типу и являются квазибинарными сечениями соответствующих тройных систем Ho-B^V-Se. Изотермические линии при 650 и 700 К отражают тройные эвтектические равновесия, имеющиеся в соответствующих подчиненных тройных системах, которые пересекает разрез Sb₂Se₃-HoSb. Определено, что твердые растворы на основе As₂Se₃ при 300 К достигают 3 мол.%, а на основе Sb₂Se₃ 5 мол.%. Обнаружена растворимость на основе As₂Se₃ до 1 мол.% при 300 К. С увеличением температуры она повышается. Область стекла на основе As₂Se₃ доходит до 20 мол.% при охлаждении со скоростью 7 град/с. Определены температура стеклования T_g, температура кристаллизации (T_{кр}), температура плавления сплавов на основе As₂Se₃. Сплавы на основе As₂Se₃, в отличие от Sb₂Se₃, частично кристаллизуются при дифференциально-термическом анализе.

Ключевые слова: эвтектика, твердый раствор, фазообразование, диаграммы состояния, квазибинарное сечение, стеклообразование, изотерма

INVESTIGATION OF THE Ho-B^V-Se, (B^V-As, Sb) TERNARY SYSTEMS

Pyasly T.M., Sadygov F.M., Nasibova L.E., Ismailov Z.I.

Baku State University, Baku, e-mail: zakir-51@mail.ru

By using the complex methods of physical-chemical analysis the phaseformation in ternary systems Ho-B^V-Se on the sections B₂Se₃-HoSe (HoB^V) (B^V-As, Sb) was investigated their state diagrams were built. It was established that the sections are quasi-binary section of the corresponding ternary system Ho-B^V-Se of the eutectic type. It was determined that solid solutions based on As₂Se₃ at 300 K are equal 3 mol.%, while based on Sb₂Se₃ – 5 mol.%. Detected on the basis of solubility As₂Se₃ to 1 mol.% at 300 K. The temperature is increased. Field based glass As₂Se₃ up to 20 mol% when cooled at 7°C/sec. Defined glass transition temperature T_g, the crystallization temperature (T_{cr}), the melting temperature alloys based As₂Se₃. Alloys based on As₂Se₃, unlike Sb₂Se₃, partly crystallize during differential thermal analysis.

Keywords: eutectic, solid solution, phase formation, state diagrams, quasibinary system, glass formation, isotherm

Одной из основных задач современного материаловедения является получение и исследование новых функциональных материалов на основе полупроводниковых соединений с учетом редкоземельных элементов. В настоящей работе приводятся результаты исследования системы Ho-B^V-Se, (B^V-As, Sb). Сплавы на основе As₂Se₃ могут применяться в передающих телевизионных трубках как высокочувствительные материалы в фотомишенях типа «видикон». С другой стороны, твердые растворы на основе Sb₂Se₃ уже применяются как термоэлектрические материалы в качестве термоэлементов. Бинарные системы, составляющие тройную систему Ho-As-Se и Ho-Sb-Se, подробно изучены в работах [1–3, 5, 6, 8].

Цель исследования – выяснение характера химического взаимодействия в тройных системах Ho-As(Sb)-Se и изучение физико-химических свойств полученных стекол и твердых растворов системы As₂Se₃-HoSe и Sb₂Se₃-HoSe.

Материалы и методы исследования

Для приготовления образцов использовали Se марки ОСЧ 16-3, ГоМ-1, As-B5, Sb-B4. Сплавы си-

стемы были синтезированы из элементов и лигатур, в вакуумированных кварцевых ампулах при 1200 К с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи. Для достижения равновесных состояний сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 500 ч при температурах на 50–100 К ниже температуры солидуса.

Исследования проводили комплексными методами физико-химического анализа. Методика исследования образцов аналогична описанной в [4, 7]. Диаграммы состояния разрезов построены по совокупности данных, полученных комплексом методов физико-химического анализа.

Результаты исследования и их обсуждение

Разрез As₂Se₃-HoSe (рис. 1) является квазибинарным сечением тройной системы Ho-As-Se. Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз, α-твердых растворов на основе As₂Se₃ и HoSe. Эвтектика имеет координаты 90 мол.% As₂Se₃ и 570К. Обнаружена растворимость на основе As₂Se₃ до 1 мол.% при 300 К. С увеличением температуры она повышается. Область стекла на основе As₂Se₃ доходит до 20 мол.% при охлаждении со скоростью 7 град/с.

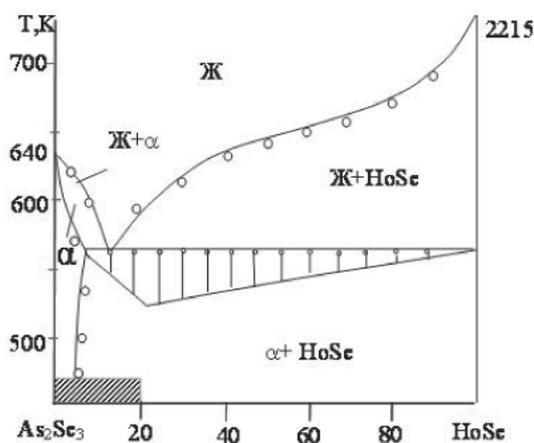


Рис. 1. Диаграмма состояния системы As_2Se_3 - $HoSe$. Заштрихованная область – область стеклования

В отличие от As_2Se_3 на кривых нагревания сплавов, содержащих от 1 до 20 мол. % $HoSe$ обнаружены два эндотермических и один экзотермический эффект (табл. 1). Первый из них относится к температуре стеклования T_g , второй – к температуре кристаллизации ($T_{кр}$), а третий относится к температуре плавления сплавов на основе As_2Se_3 . Сплавы на основе As_2Se_3 , в отличие от Sb_2Se_3 , частично кристаллизуются при дифференциально-термическом анализе.

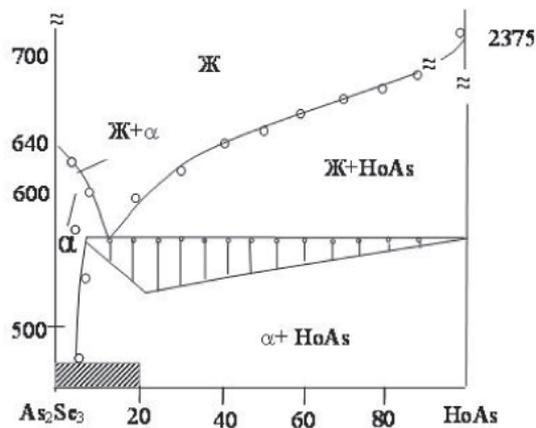


Рис. 2. Диаграмма состояния системы As_2Se_3 - $HoAs$. Заштрихованная область – область стеклования

Разрез Sb_2Se_3 - $HoSe$ квазибинарный и относится к простому эвтектическому типу (рис. 3). Координаты эвтектики 70 мол. % Sb_2Se_3 и 800 К. Для определения границы твердых растворов синтезировали несколько сплавов из области, богатой Sb_2Se_3 (через 1 мол. % $HoSe$), которые дополнительно отжигали при разных температурах в течение 350 часов, затем закачивали в ледяной воде и изучали их микроструктуры. В результате установлено, что растворимость на основе Sb_2Se_3 при 800 К достигает 15 мол. %, а с понижением температуры уменьшается и при 300 К доходит до 10 мол. %.

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства стекол системы As_2Se_3 - $HoSe$

№ п/п	Состав, мол. %		Термические эффекты, К			Микротвердость, H_{μ} , МПа	Плотность, г/см ³
	As_2Se_3	$HoSe$	T_g	$T_{кр}$	$T_{пл.}$		
1	100	0	450	–	650	130	4,52
2	99	1	455	490	648	134	4,54
3	97	3	450	495	645	135	4,58
4	95	5	445	485	645	135	4,60
5	90	10	440	475	640	138	4,62
6	80	20	438	475	635	140	4,65

Некоторые физико-химические свойства стекол системы приводятся в табл. 1.

Разрез As_2Se_3 - $HoAs$ (рис. 2) – также является квазибинарным и относится к простому эвтектическому типу. Координаты эвтектики 92 мол. % As_2Se_3 и 565 К. Растворимость на основе As_2Se_3 при 300 К составляет 2 мол. %, а при температуре эвтектики доходит до 7 мол. % $HoAs$. Область стекла на основе As_2Se_3 доходит до 15 мол. % при охлаждении $2 \cdot 10^{-2}$ град/с.

и при 300 К доходит до 10 мол. %. Некоторые физико-химические свойства стекол системы As_2Se_3 - $HoAs$ приведены в табл. 2.

Разрез Sb_2Se_3 - $HoSb$ является неквазибинарным сечением тройной системы Ho - Sb - Se (рис. 4). Он пересекает два подчиненных треугольника Sb_2Se_3 - Sb - $HoSe$. Кривые ликвидуса соответствуют началу совместной кристаллизации фаз α -твердых растворов, $HoSe$ и $HoSb$ соответственно.

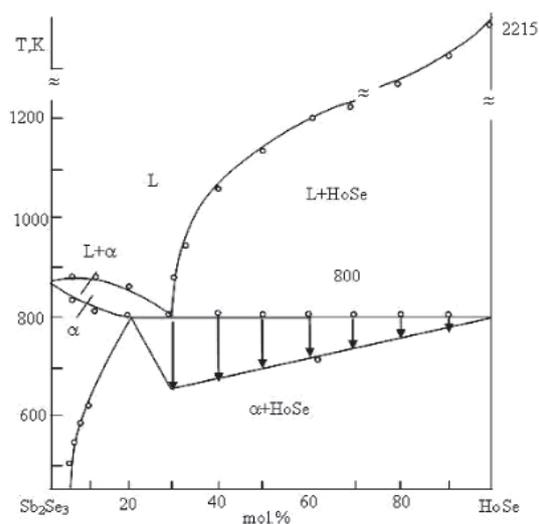
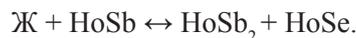


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Sb_2Se_3 - $HoSe$

Изотермическая линия при 950 К отражает тройное перитектическое образование $HoSb_2$ по реакции



Изотермические линии при 650 и 700 К отражают тройные эвтектические равновесия, имеющиеся в соответствующих подчиненных тройных системах, которые пересекает разрез Sb_2Se_3 - $HoSb$.

Растворимость на основе Sb_2Se_3 при 650 К составляет 8 мол. % и с понижением температуры уменьшается до 5 мол. % при 300 К.

Выводы

Комплексом методов физико-химического анализа исследован характер химического взаимодействия тройных систем по различным квази- и неквазибинарным разрезам, построены их диаграммы состояния, определены границы областей стекло-

Таблица 2

Некоторые физико-химические свойства стекол системы As_2Se_3 - $HoAs$

№ п/п	Состав, мол. %		Термические эффекты, К			Микротвердость, Нц, МПа	Плотность, г/см ³
	As_2Se_3	$HoSe$	T_g	$T_{кр}$	$T_{пл.}$		
1	100	0	450	—	650	130	4,52
2	99	1	460	490	648	134	4,55
3	97	3	460	485	645	138	4,60
4	95	5	465	485	645	140	4,63
5	90	10	470	475	640	143	4,65
6	80	20	438	475	635	145	4,70

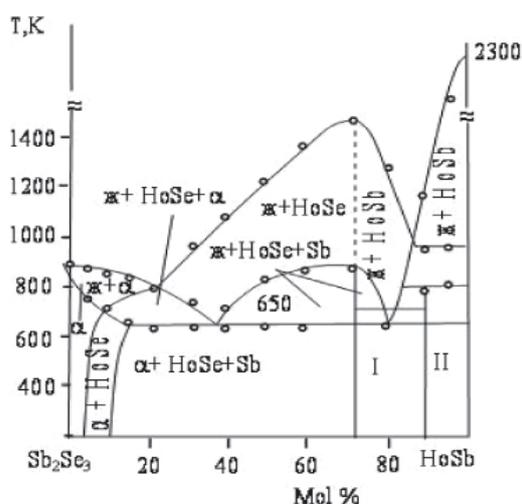


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Sb_2Se_3 - $HoSb$. Фазовые области: I – $HoSb_2$ - $HoSe$ - Sb ; II – $HoSb_2$ - $HoSe$ - $HoSb$

образования, изучены скорости растворения и обменной кристаллизации стекол, и эти стекла могут быть использованы при обработке оптической информации.

Список литературы

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 173 с.
2. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. – 386 с.
3. Воробьев В.К., Елисеев С.Ю., Врублевский А.В. Практические и самостоятельные работы по химии. – Минск: УП «Донарит», 2005. – С. 58–60.
4. Мамедова С.Г., Садыгов Ф.М., Ильясы Т.М., Исмаилов З.И. Т-х-у диаграмма системы $Ce-Bi-Te$ // Журн. Неорг. химии. – 2009. – т. 54, № 2. – С. 364–367.
5. Якишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3 т. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.; 1997. – Т. 2. – 1024 с.; 2000. – Т. 3. – 1248 с.
6. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. – М.: Химия, 1988. – 416 с.
7. Ильясов Т. М., Садыгов Ф. М. Закономерности фазообразования в системах $A2VX3-SmX$ // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2276–2279.
8. Ярембаш. Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1975. – 260 с.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ШИХТЫ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

Кудрякова А.В., Чернышкіна Я.И., Пикалов Е.С., Ильина Е.С.

ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств керамического кирпича на основе разработанного состава, включающего малопластичную глину Суворотского месторождения Владимирской области, а также олеат натрия и стекольный бой в качестве добавок. Для рассматриваемого в работе состава также приводятся установленные экспериментальным путем технологические параметры. Состав был разработан для получения высокой плотности и прочности при сжатии. Также учитывались такие свойства материала, как пористость и водопоглощение. Для объяснения полученных свойств приводятся данные по исследованию структуры керамического материала при помощи количественного и качественного рентгенофазового анализа, а также путем фотографирования макроструктуры материала на растровом электронном микроскопе. Полученные данные позволили установить характер процессов структурообразования исследуемого материала и на основе известных из литературных источников сведений обосновать полученные значения его физико-механических свойств.

Ключевые слова: керамический кирпич, прочность при сжатии, рентгено-фазовый анализ, минеральный состав, структура

EVALUATION OF THE EFFECT OF CHARGE COMPOSITION ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF CERAMIC BRICKS

Kudryakova A.V., Chernyashkina Y.I., Pikalov E.S., Pina E.S.

Vladimir State University of a name of Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs, Vladimir, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

The results of experimental research of physical-mechanical properties of ceramic bricks on the basis of the developed composition comprising Svartskog low plasticity clay deposits of the Vladimir region, as well as oleate of sodium and the glass bottle as additives. For considered in the composition are also set by the experimental process parameters. The composition was designed to produce high density and compression strength. Also take into account such material properties as porosity and water absorption. To explain derived properties of the data on investigation of structure ceramic material with quantitative and qualitative x-ray phase analysis and by photographing the macrostructure of the material on scanning electron microscope. The obtained data allowed to establish the nature of the processes of *strukturoobrazovatelja* of the material and on the basis of known from literary sources to justify the obtained values of physical and mechanical properties.

Keywords: ceramic brick, compressive strength, x-ray phase analysis, mineral composition, structure

В последнее время в России при строительстве зданий все большее внимание уделяют энергосбережению. Это связано с ростом цен на теплоносители и повышением теплотехнических норм. Поэтому строительство наружных стен при помощи сплошной кирпичной кладки становится неприемлемым, так как по новым нормам при коэффициенте теплопроводности 0,8 Вт/(м·°С) толщина кирпичной стены должна составлять от 1,1 до 4,5 м в зависимости от климатических условий [2].

Таким образом, чтобы соблюсти нормы по теплоэффективности и обеспечить рациональный расход материала, нужно строить дома с многослойными стенами. Наиболее распространен трехслойный вариант, в котором внутренний слой выполняют из полнотелого керамического кирпича, несущего нагрузку, средний слой выполняют из теплоизоляционного материала, обеспе-

чивающего теплотехнические нормы, и наружный слой выполняют из специального облицовочного кирпича [2].

В то же время актуальным направлением в производстве строительных материалов является разработка составов и технологии изготовления, направленных на расширение сырьевой базы регионов, в которых осуществляется производство этих материалов, и на получение продукции с высокими эксплуатационными характеристиками и невысокой себестоимостью [4].

Цель исследования. Данная работа посвящена производству высокопрочного керамического кирпича из глины Суворотского месторождения Владимирской области для выполнения несущих слоев в многослойных стенах. В связи с этим целью работы было получение материала с высокой прочностью при сжатии и высокой плотностью.

Авторами также была поставлена задача рассмотреть зависимость получаемых керамическим материалом свойств от состава шихты и минерального состава входящих в нее компонентов.

Материалы и методы исследования

Применяемая для проведения исследований глина имеет следующий состав (в масс.%) [6]: $\text{SiO}_2 = 67,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,75$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,85$; $\text{CaO} = 2,8$; $\text{MgO} = 1,7$; $\text{K}_2\text{O} = 2,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,7$. Как следует из состава, рассматриваемая глина отличается низким содержанием оксида алюминия (< 13%), а значит, обладает низкой пластичностью. Следовательно, получаемый на ее основе керамический кирпич будет низкого качества, и необходимо введение в состав шихты модифицирующих добавок.

В качестве добавок применялись олеат натрия и бой тарного зеленого стекла. В состав применяемого стеклобоа входили следующие оксиды (в масс.%) [6]: $\text{SiO}_2 = 67,7$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,4$; $\text{CaO} = 6$; $\text{MgO} = 4$; $\text{Na}_2\text{O} = 14,5$; $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 1,5$.

Для оценки физико-механических свойств материала на основе исследуемых составов по стандартным для керамики методикам определялись плотность (ρ , кг/м^3), прочность на сжатие ($\sigma_{\text{сж}}$, МПа), пористость (П, %) и водопоглощение (В, %).

Для исследования влияния минерального состава компонентов шихты применялся метод рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Фотографии макроструктуры исследуемой керамики были получены при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D.

Результаты исследования и их обсуждение

На основании проведенного эксперимента [6] было установлено, что получение керамического кирпича с высокой прочностью из применяемой глины возможно при влажности формовочной массы 8%, что соответствует технологии полусухого прессования. При меньшей влажности сырец не обладает достаточно высокими прочностными характеристиками из-за недостаточной связи между частицами материала, а повышение влажности приводит к растрескиванию образцов при обжиге.

Для уменьшения усадки и повышения однородности формовочной массы при смешивании в состав шихты вводился олеат натрия в количестве 0,5 масс.%. Для дополнительного повышения прочности в состав шихты вводился бой зеленого тарного стекла в количестве 10 масс.%. Образующаяся в процессе обжига модифицированного кирпича стеклофаза заполняла крупные поры и становилась связующим между частицами керамики.

Также были экспериментально определены технологические параметры получения высокопрочного полнотелого

керамического кирпича на основе исследуемого состава [6]. Технология заключалась в следующем. Глина и стеклобой предварительно измельчались, и в состав шихты отбиралась фракция с размером частиц от 0,3 до 0,63 мм. Олеат натрия предварительно смешивался с водой, а затем смешивался с глиной и стеклобоем до однородной массы. Затем происходило одноступенчатое прессование образцов в виде кубиков со стороной 50 мм при удельном давлении прессования 15 МПа. Полученные образцы высушивались при температуре 100°C, а затем обжигались при температуре 1050°C.

Результаты определения исследуемых свойств образцов приведены в табл. 1. За базовый принят состав, состоящий только из глины и воды, а за модифицированный – с добавлением олеата натрия и стеклобоа.

Как известно, свойства материала зависят от его структуры и минерального состава, которые в свою очередь зависят от состава сырьевых материалов и параметров технологического процесса получаемого материала.

Количественное и качественное соотношение минеральных фаз, составляющих исследуемый керамический материал, было определено при рентгенофазовом анализе и приведено на рис. 1 и в табл. 2.

На основании проведенных исследований и справочных данных о процессах, протекающих в керамических материалах [1, 5], можно оценить характер влияния модифицирующих добавок на минеральный состав и свойства получаемого материала.

Как следует из данных, представленных в табл. 2, введение модифицирующих добавок не приводит к образованию фаз, а оказывает влияние лишь на их количественное соотношение.

При этом олеат натрия в основном оказывает влияние на начальных стадиях технологического процесса. В первую очередь эта добавка снижает поверхностное натяжение воды, которая при этом лучше смачивает поверхность частиц и адсорбируется на их поверхности. Это облегчает перемещение частиц шихты друг относительно друга, что позволяет достичь высокой степени однородности при перемешивании и увлажнении. Кроме того, снижение поверхностного натяжения влаги способствует удалению влаги при сушке сырца, так как облегчается процесс диффузии влаги из внутренних слоев материала к поверхности.

Таблица 1

Физико-механические свойства керамического кирпича на основе исследуемых образцов

Состав	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Общая пористость, %
Базовый	1776,9	18,8	12,67	16,3
Модифицированный	1921,7	27,4	9,2	11,44

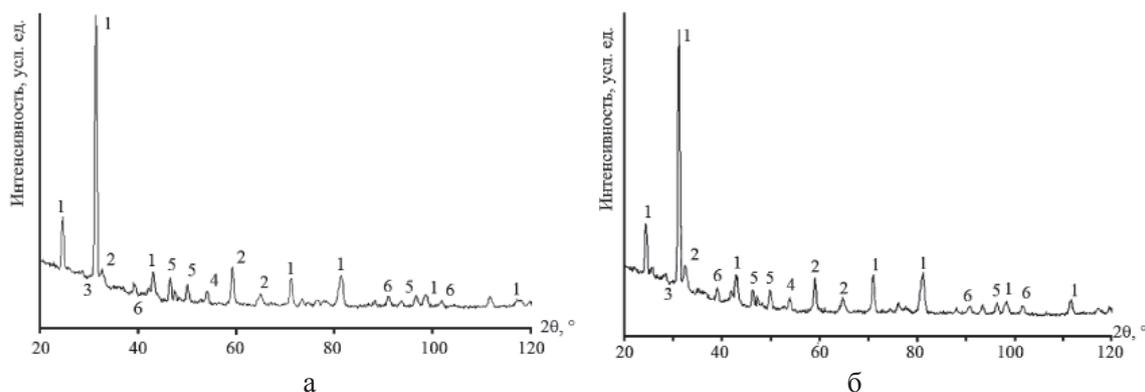


Рис. 1. Рентгенограммы минерального состава материала, полученного на основе базового (а) и модифицированного (б) составов шихты:

1 – SiO_2 – кварц; 2 – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – анортит; 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ – силлиманит;
4 – $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – шпинель; 5 – $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ – диопсид; 6 – Fe_2O_3 – гематит

Таблица 2

Минеральный состав керамического кирпича на основе исследуемых образцов, масс. %

Состав	Кварц	Анортит	Силлиманит	Шпинель	Диопсид	Гематит
Базовый	84,8 ± 0,5	2,7 ± 0,1	1,0 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,3	5,2 ± 0,3
Модифицированный	78,7 ± 0,5	5,1 ± 0,1	1,2 ± 0,2	4,3 ± 0,2	4,2 ± 0,3	6,5 ± 0,3

При проведении обжига органическая часть олеата натрия выгорает при температурах 200–400 °С с образованием катионов Na^+ . Начиная с 700 °С щелочные оксиды (Na_2O , K_2O), находящиеся в глине и в стекольном бое, вступают во взаимодействие с другими компонентами, образуя расплав, количество которого возрастает с повышением температуры. Образование расплава также является следствием присутствия в составе шихты плавней – ортоклаза и гематита.

Наличие стекольного боя увеличивает количество образующегося расплава, который заполняет пустоты в материале, повышая его плотность, и способствует припеканию частиц керамики друг к другу при температурах 700–900 °С. При этих температурах в составе обжигаемой массы начинают появляться свободные MgO и CaO в результате разложения карбонатных включений и выделения свободной CO_2 . Одновременно происходит припекание частиц керамики друг к другу через образовавшийся расплав.

В интервале температур 800–1050 °С наблюдается распад продуктов дегидратации на отдельные оксиды ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , Fe_2O_3 и др.) с образованием жидкой фазы, в состав которой также переходит стеклообразная фаза, содержащая оксиды Na_2O , K_2O , MgO и CaO . Получившиеся легкоплавкие соединения растворяют частицы минералов, выделяя из растворов новые, более устойчивые минералы: шпинель (950–1000 °С), силлиманит (1050 °С), диопсид и анортит (1050–1100 °С) и гематит – Fe_2O_3 (900 °С). При этом происходит распределение фаз в объеме, в значительной степени определяющее свойства керамики.

После выдержки при максимальной температуре обжига и охлаждения структура керамического материала будет в основном представлена кремнекислородными тетраэдрами, а также алюминокислородными тетраэдрами, непосредственно связанными между собой за счет ковалентных связей.

Итоговая структура керамического материала состоит из минеральных фаз, количественное соотношение которых, полученное

при рентгено-фазовом анализе, зависит от содержания модифицирующих добавок и основывается на распределении катионов Me^+ между кристаллической и аморфной частями структуры материала. Поскольку аморфные фазы не обнаруживаются при используемом методе анализа, изменение количества кристаллических фаз объясняется переходом части структуры в аморфную составляющую. Отсутствие минеральных фаз, содержащих катионы Na^+ и K^+ , подразумевает, что Na^+ и K^+ , образуясь на более ранних стадиях обжига, быстрее других катионов занимают вакансии в стекловидной фазе.

и $FeO \cdot Al_2O_3$). При этом стеклобой, содержащий Fe_2O_3 , увеличивает долю Fe^{3+} в материале.

На основании этих данных можно предположить, что в структуре упорядоченные области, представленные твердой фазой, будут чередоваться с неупорядоченными областями, представленными стекловидной фазой. Это подтверждается фотографиями, полученными при помощи растрового электронного микроскопа (рис. 2).

Свойства керамики также будут определяться прочностными свойствами минералов, входящих в ее состав. Как

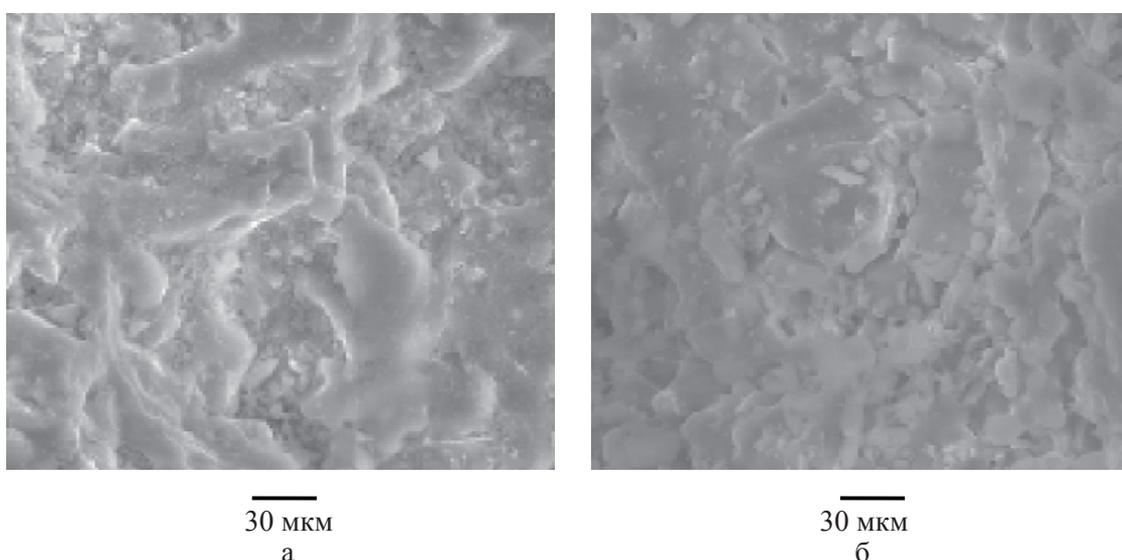


Рис. 2. Фотографии поверхности исследуемого материала, полученные при увеличении в 2000 раз: а – базовый состав; б – модифицированный состав

Таблица 3

Плотность минералов, входящих в состав исследуемого материала

Минерал	Кварц	Анортит	Силлиманит	Шпинель	Диопсид	Гематит
Плотность, кг/м ³	2600–2650	2740–2760	3240	3600–4100	3220–3380	5260
Твердость по шкале Мооса	7	6–6,5	6,5–7,5	7,5–8	5,5–6,5	5–6

Поэтому их содержание незначительно и их обнаружение при рентгено-структурном анализе затруднительно.

Изменение количества гематита (Fe_2O_3) предопределяется сходным механизмом. Большое количество катионов других металлов быстрее заполняет вакансии в структуре кремнекислородных тетраэдров, препятствуя образованию ферритов ($2FeO \cdot SiO_2$

следует из данных рентгено-фазового анализа (табл. 1), в материале, полученном на основе модифицированного состава, становится меньше содержание кварца и повышается содержание более плотных материалов (табл. 3) [3].

Как следует из данных табл. 3, при этом твердость материала остается практически неизменной, как и его хрупкость [3].

Выводы

Полученные экспериментальные данные позволяют рассмотреть процессы структурообразования керамического кирпича на всех стадиях технологического процесса и выявить влияние компонентов шихты на эти процессы. Это позволяет обосновать добавление олеата натрия и стекольного боя в состав шихты, а также объяснить физико-механические свойства полученного материала.

Эти знания необходимы при разработке составов шихт и позволяют определить оптимальное соотношение компонентов шихты для получения керамического кирпича высокого качества с заданными свойствами.

Список литературы

1. Августинник А.И. Керамика – М.: Промстройиздат, 1957. – 484 с.
2. Кияев А. Современные многослойные наружные стены [Электронный ресурс] // Строй Недвижка: сайт. – URL: <http://stroynedvizhka.ru/stroitelstvo-nedvighimosty/mnogosloynnye-narujnyie-stenyi/> (дата обращения 27.12.2015).
3. Все о геологии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://geo.web.ru/> (дата обращения: 27.12.2015).
4. Отраслевой обзор «Российский рынок стройматериалов». — М.: Департамент консалтинга группы ИНЭК, 2004. — URL: <http://inec.ru/documents/stroymaterial-rus.pdf> (дата обращения: 27.12.2015).
5. Стрелов К.К., Кашеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1996. – 608 с.
6. Христофоров А.И., Христофорова И.А., Пикалов Е.С., Кутровская С.В. Влияние структуры керамики на прочностные характеристики керамического кирпича // Строительство и реконструкция. – 2011. – № 4. – С. 62–67.

УДК 666.712

САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА С ДОБАВЛЕНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ШЛАМА

Сухарникова М.А., Пикалов Е.С.

ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

Приведены результаты оценки экологической безопасности керамического кирпича, на основе разработанного авторами статьи состава, включающего малопластичную глину Суворотского месторождения Владимирской области и гальванический шлам местного предприятия ОАО Завод «Автоприбор» (г. Владимир). Были проведены санитарно-химические исследования по определению миграции тяжелых металлов в водные и ацетатно-аммонийные вытяжки из образцов с незначительными сколами, имитирующими изнашивание материала. Дополнительно проведены радиологические исследования активности естественных радионуклидов, содержащихся в исследуемом материале. Так как исследуемый материал не содержит органических веществ и не имеет запаха, то бицидные и одорометрические исследования не проводились. За санитарно-токсикологическую оценку материала были взяты результаты определения смертности дафний *Daphnia magna Straus* под действием токсических веществ, присутствующих в водной вытяжке из исследуемых образцов. Результаты исследований подтверждают экологическую безопасность керамического кирпича на основе разработанного состава в обычных условиях эксплуатации, исключающих его длительный контакт с кислыми средами.

Ключевые слова: керамический кирпич, гальванический шлам, миграция тяжелых металлов, радиологические исследования

SANITARY-HYGIENIC EVALUATION OF CERAMIC BRICKS WITH THE ADDITION OF GALVANIC SLUDGE

Sukharnikova M.A., Pikalov E.S.

Vladimir State University of a name of Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs, Vladimir, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

The results of estimation of ecological safety of ceramic bricks on the basis of the developed composition comprising low plasticity clay deposits Svartskog Vladimir region and galvanic mud of local enterprise JSC «Plant enterprises were built» (Vladimir). Were carried out sanitary-chemical studies to determine the migration of heavy metals in water and ammonium acetate extracts of samples with minor chips, simulating the wear of the material. Additionally, we performed radiological studies of activity of natural radionuclides contained in the sample. Since the analyzed material contains no organic matter and no odor, biocidal and audiometrically studies have not been conducted. For sanitary and Toxicological assessment of the material were taken from the results of the determination of mortality *Daphnia magna Straus* under toxic substances present in the aqueous extract of the tested samples. The research results confirm the environmental safety of ceramic bricks on the basis of the developed composition in normal operating conditions, precluding its prolonged contact with acidic environments.

Keywords: ceramic brick, galvanic sludge, migration of heavy metals, radiological studies

Эффективность работы предприятий во всех отраслях промышленности связана с обеспечением больших объемов выпуска продукции высокого качества при минимальных расходах сырьевых и энергетических ресурсов, которые обеспечиваются, с одной стороны, применением малоотходных технологий, а с другой – расширением сырьевой базы. Расширение базы сырьевых ресурсов возможно за счет применения материалов низкого качества или за счет применения вторичных ресурсов, применение которых также способствует созданию малоотходных технологий. Еще одним путем снижения расходов на сырьевые ресурсы является максимально возможное применение сырьевой базы региона, в котором находится предприятие, так как это снижает расходы на транспортировку.

Таким образом, актуальным будет являться выпуск продукции за счет утилизации промышленных отходов местных предприятий. Однако при этом стоит учитывать, что отходы ряда отраслей промышленности содержат в своем составе токсичные компоненты, представляющие опасность для окружающей среды и человека. Поэтому при производстве материалов и изделий с применением промышленных отходов необходимо проводить дополнительные исследования, подтверждающие их экологическую безопасность в соответствии с предъявляемыми санитарно-гигиеническими требованиями [4].

Цель данной работы заключалась в санитарно-гигиенической оценке керамического кирпича на основе малопластичной глины месторождения Владимирской

области с добавлением гальванического шлама местного предприятия. Состав для производства исследуемого кирпича был ранее разработан авторами данной статьи [8] и обеспечивает высокое качество изделий. Предварительно экологическая оценка керамического кирпича была определена при помощи методики определения смертности дафний *Daphnia magna Straus* под действием токсических веществ, присутствующих в водной вытяжке из исследуемых образцов [3], подтвердившая экологическую безопасность материала [8]. Однако необходимо проведение дополнительных комплексных исследований.

Для достижения цели исследования были изучены санитарно-гигиенические показатели составов с различным содержанием компонентов, вводимых в шихту отдельно и совместно, что позволяет определить экологическую безопасность каждого из них и подтвердить экологическую безопасность разработанного состава в целом.

Материалы и методы исследования

Основным компонентом сырьевой смеси для производства керамического кирпича являлась глина Суворотского месторождения Владимирской области, которая имела следующий состав (масс. %): $\text{SiO}_2 = 67,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,75$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,85$; $\text{CaO} = 2,8$; $\text{MgO} = 1,7$; $\text{K}_2\text{O} = 2,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,7$. Как следует из состава, глина не содержит токсичных компонентов и может считаться экологически безопасной.

В состав шихты также вводили шлам, образующийся в результате реагентной очистки сточных вод гальванических производств предприятия ОАО Завод «Автоприбор» (г. Владимир). Шлам представлял собой пастообразный продукт влажностью от 60 до 70%. В состав шлама входили следующие соединения (масс. %): $\text{Zn}(\text{OH})_2 \approx 11,3\%$; $\text{SiO}_2 \approx 7,08\%$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 \approx 16,52\%$; $\text{Cr}(\text{OH})_3 \approx 9,31\%$; $(\text{Fe}^{2+})\text{Cr}_2\text{S}_4 \approx 4,17\%$; $\text{CaCO}_3 \approx 40,25\%$; $\text{CaO} \approx 3,45\%$; $\text{ZnO} \approx 2,41\%$; $\text{Cu}(\text{OH})_2 \approx 2,38\%$; $\text{Ni}(\text{OH})_2 \approx 2,62\%$; $\text{Mn}(\text{OH})_2 \approx 0,64\%$; $\text{Pb}(\text{OH})_2 \approx 0,14\%$ [6].

Как следует из состава шлама, в нем содержатся соединения тяжелых металлов, которые представляют опасность для окружающей среды и здоровья человека. В связи с этим гальванический шлам относится к 2–3 классу опасности [7].

Для обеспечения высоких прочностных характеристик керамического кирпича и снижения миграции из него тяжелых металлов в состав шихты вводилась борная кислота, соответствующая ГОСТ 18704-78. По степени воздействия на организм борная кислота относится к умеренно опасным веществам (3-й класс опасности).

Таким образом, компоненты, вводимые в состав шихты, являются токсичными, следовательно, необходимо проводить санитарно-гигиеническую оценку материала, получаемого с использованием этих компонентов. Эта оценка проводилась в соответствии с методиками и требованиями, установленными методическими указаниями МУ 2.1.674-97 «Санитарно-

гигиеническая оценка строительных материалов с добавлением промходов» [4].

В первую очередь были проведены санитарно-химические исследования, направленные на обнаружение и количественное определение химических веществ, выделяющихся из них в объекты окружающей среды.

Учитывая высокую плотность исследуемого материала (от 1996,9 до 2139 kg/m^3 [8]) и, следовательно, относительно незначительную миграцию химических веществ в воздушную среду, была изучена степень их миграции в суточные водные и аммонийно-ацетатные вытяжки из образцов с незначительными сколами для имитации некоторого изнашивания материала. Применение модельных сред позволяет создать условия, аналогичные миграции под воздействием неблагоприятных факторов среды: кислотных дождей, сезонных перепадов температур, при механическом нарушении плотности материала, что нередко имеет место в реальных условиях [4]. В качестве критериев миграции токсичных веществ из испытываемых образцов в водную среду использовались предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения [5]. Количественные определения тяжелых металлов в водных вытяжках из образцов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) «Квант-З.ЭТА-Т».

Дополнительно были проведены радиологические исследования при помощи дозиметра-радиометра МГК-01-10/10 по определению удельной активности естественных радионуклидов, содержащихся в керамическом кирпиче на основе разработанного состава. Это связано с тем, что отходы часто содержат естественные радиоактивные изотопы в существенно больших концентрациях, чем традиционно используемые материалы, поэтому при проведении полной эколого-гигиенической экспертизы исследование на радиоактивность является обязательным [4].

Результаты исследования и их обсуждение

В результате работы были проведены санитарно-гигиенические исследования образцов, полученных на основе составов, приведенных в табл. 1. Образцы изготавливались и испытывались сериями по три образца в каждой и предварительно у них по стандартным методикам были определены физико-механические характеристики [8].

Таблица 1
Составы образцов
для проведения исследований

Номер состава	Содержание компонентов, масс. %	
	Гальванический шлам	Борная кислота
1	–	1
2	–	2
3	2,5	1
4	2,5	2
5	2,5	–

Наибольшую опасность для окружающей среды и здоровья человека представляют содержащиеся в гальваническом шламе соединения тяжелых металлов, поэтому санитарно-химические исследования заключались в определении их миграции из образцов. При этом рассматривались тяжелые металлы с наиболее высоким содержанием в составе гальванического шлама: цинк, хром, медь и никель.

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Замеры, проведенные в ходе радиологических исследований образцов, показали, что средняя доза гамма-излучения вблизи поверхности образцов составляет 0,045 мкЗв/ч, что соответствует нормам радиационной безопасности [2].

В связи с тем, что компоненты шихты и получаемый из нее материал не содержат органических веществ и соединений, а также не имеют запаха, биоцидные и одорометрические исследования не проводились.

Для санитарно-токсикологической

Таблица 2

Результаты определения миграции тяжелых металлов в модельные среды

Металл	Концентрация металла		ПДК металлов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, мг/л [5]
	в вытяжке на дистиллированной воде (рН = 7,2), мг/л	в вытяжке аммонийно-ацетатной (рН = 4,8), мг/л	
Медь			
Образец 3	0,001	0,129	1
Образец 4	0,002	0,262	1
Образец 5	0,0008	0,249	1
Никель			
Образец 3	0,001	0,715	0,1
Образец 4	0,008	0,172	0,1
Образец 5	0,006	1,694	0,1
Хром			
Образец 3	0,046	0,092	0,05 для Cr ⁶⁺
Образец 4	0,010	0,051	0,05
Образец 5	0,921	2,680	0,05
Цинк			
Образец 3	0,124	0,674	1
Образец 4	0,056	0,328	1
Образец 5	0,782	1,872	1

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, в нейтральных средах миграция тяжелых металлов из всех исследуемых образцов значительно меньше установленных ПДК, и образцы могут считаться безопасными в обычных условиях эксплуатации. В кислой среде наименьшей миграцией тяжелых металлов обладал образец № 4, хотя и в нем миграция хрома близка к установленному ПДК, а миграция никеля существенно превышает допустимое значение. Следовательно, для керамики на основе исследуемых образцов необходимо исключить длительный контакт с кислыми средами.

оценки материала были взяты результаты определения смертности дафний *Daphnia magna Straus* под действием токсических веществ, присутствующих в водной вытяжке из исследуемых образцов, полученные ранее [8]. Таким образом, образцы № 1 и 2, содержащие борную кислоту, а также образец № 4, содержащий гальванический шлак, могут считаться малотоксичными.

Выводы

Из результатов проведенных исследований следует, что керамический кирпич на основе состава, содержащего не более 2,5 % гальванического шлама и 2 % борной

кислоты, может считаться наиболее безопасным для окружающей среды и здоровья человека в условиях эксплуатации, исключая его длительный контакт с кислыми средами.

Данный состав обладает высокой прочностью (21,8 МПа [8]) и может быть рекомендован для производства керамического кирпича для внутренних слоев, несущих нагрузку, при строительстве многослойных стен, чтобы исключить воздействие на него агрессивных факторов внешней окружающей среды.

Список литературы

1. ГОСТ 18704-78: Кислота борная. Технические условия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/24/24608.shtml> (дата обращения: 12.12.15).
2. Крисюк Э.М. Радиационный фон помещений. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.
3. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. Федеральный реестр ФР.1.39.2007.03222. – URL: <http://www.koshcheev.ru/wp-content/uploads/2012/07/Petrik-FR-1-39-2007-03222.pdf> (дата обращения 12.12.2015).
4. МУ 2.1.674-97 Санитарно-гигиеническая оценка строительных материалов с добавлением промотходов. – URL: http://www.znaytovar.ru/gost/2/MU_2167497_Sanitarnogigieniche.html (дата обращения 12.12.2015).
5. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН № 4630-88 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.vashdom.ru/sanpin/4630-88/> (дата обращения: 12.12.15).
6. Селиванов О.Г., Михайлов В.А. Комплексная экологическая оценка полимерного покрытия, содержащего отходы гальванического производства // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № .6; URL: <http://www.science-education.ru/120-16534> (дата обращения 12.12.2015).
7. Селиванов О.Г. Оценка экологической опасности полимерных строительных покрытий, наполненных гальваническим шламом / О.Г. Селиванов, В.Ю. Чухланов, Н.В. Селиванова, В.А. Михайлов, О.В. Савельев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т.15. – № 3(6). – С. 1956–1960.
8. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 10 . – С. 44–47. – URL: www.rae.ru/use/?section=content&op=show_article&article_id=10004487 (дата обращения: 12.12.2015).

УДК 546.03; 544.778.4; 54.03

**СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО В РАСТВОРАХ
СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (III), ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ
ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ**

Шиндров А.А., Третьяченко Е.В., Костин К.Б., Викулова М.А., Гороховский А.В.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,

Саратов, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

В статье исследованы процессы, протекающие при термической обработке полититаната калия, модифицированного в водных растворах сульфата железа (III) при различных значениях водородного показателя (рН). Проанализирован характер фазовых превращений модифицированного полититаната калия в ходе термической обработки при различных температурах. Исследованы электрофизические свойства (проводимость, диэлектрическая проницаемость) керамических материалов на основе модифицированных полититанатов калия, полученных в результате спекания, методом импедансной спектроскопии. Показано изменение проводимости и диэлектрической проницаемости при термической обработке и модифицировании при различных значениях рН. Проанализировано влияние химического состава модифицированного полититаната калия на структуру и свойства полученных материалов. Рассматривается возможность получения композитных материалов с регулируемой структурой, составом, а также с электрофизическими свойствами, путем модификации и термической обработки полититаната калия.

Ключевые слова: полититанат калия, модификация, рН

**SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POTASSIUM
POLYTITANATE MODIFIED IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF IRON (III) SULFATE AT DIFFERENT VALUE OF HYDROGEN INDEX**

Shindrov A.A., Tretyachenko E.V., Kostin K.B., Vikulova M.A., Gorokhovskiy A.V.

Yuri Gagarin State Technical University, Saratov, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

The processes occurring during heat treatment of the potassium polytitanate modified in aqueous solutions of iron (III) sulfate at different hydrogen index (pH) values were investigated. The nature of phase transformations taking place during the heat treatment at different temperatures was analyzed. The electrical properties (conductivity, permittivity) of ceramic materials obtained by sintering based on modified potassium polytitanate were investigated by method of impedance spectroscopy. Shows the change in conductivity and permittivity by heat treatment and modification at different pH values. The influence of the chemical composition of the modified potassium polytitanate on the structure and properties of obtained materials was recognized. The possibility of obtaining composite materials with controlled structure, composition, and physical properties, by modification and heat treatment of the potassium polytitanate.

Keywords: potassium polytitanate, modification, pH

В настоящее время широко применяются композитные и нанокompозитные материалы, которые позволяют развиваться современной технологии в направлении разработки новых функциональных изделий [5]. В связи с этим разработке новых видов нанокompозитных материалов, которые могли бы решить технологические и экономические проблемы, уделяется большое внимание [6]. В качестве исходного компонента для синтеза таких материалов может быть использован полититанат калия (ПТК) [9], представляющий собой слоистые наночастицы чешуйчатой формы, имеющие толщину 10–30 нм и эффективный диаметр 100–800 нм [7]. Большие расстояния между слоями титан-кислородных октаэдров в ПТК позволяют легко проводить интеркаляцию в его структуру молекул и ионов. Модифицирование ПТК элементами переходной группы [4] дает возможность изме-

нять свойства ПТК, придавая ему свойства твёрдого электролита, полупроводника или диэлектрика с высокими значениями диэлектрической проницаемости.

Ранее было показано [1], что модифицирование ПТК в водных растворах солей железа позволяет получить его производные, обладающие высокими электрофизическими свойствами, однако аморфный характер полученных продуктов делает их термически нестабильными. С другой стороны, было обнаружено [8], что термическая обработка полититаната калия модифицированного в водных растворах солей железа, позволяет получить нанокompозитные керамические порошки сложного состава, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью, величина которой зависит от температуры обработки и фазового состава полученного продукта.

Целью данной работы является исследование влияния химического состава и температуры обработки на фазовый состав и электрофизические свойства керамических материалов, синтезируемых на основе нанопорошков полититаната калия, модифицированного в водных растворах солей железа (III), при различных значениях водородного показателя.

Материалы и методы исследования

Для обработки использовали порошок базового полититаната калия марки ПТК-4 производства ООО «Нанокompозит», имеющий химический состав, характеризуемый мольным соотношением $[\text{TiO}_2]/[\text{K}_2\text{O}] = 3,94$. Водородный показатель дисперсии базового ПТК равен 10,8; в связи с чем для предотвращения быстрого высаживания гидроксида железа (III) при введении водного раствора сульфата железа в водную дисперсию ПТК перед модифицированием значение водородного показателя суспензии ПТК уменьшали до достижения стабильного значения $\text{pH} = 7$ путем постепенного добавления 30% раствора серной кислоты (H_2SO_4) при перемешивании на магнитной мешалке ES-6120.

При модифицировании частично протонированного ПТК в водную дисперсию полученного продукта вводили водный раствор сульфата железа (III) в количестве, обеспечивающем массовое соотношение компонентов в системе, соответствующее $[\text{ПТК}] : [\text{Fe}] = 10,0:5,6$ (0,02 моль Fe на 10 г ПТК). Изменения pH среды по мере добавления соли железа (III) к суспензии ПТК тщательно отслеживались при помощи pH -метра марки pH-150M . Корректирование водородного показателя pH до достижения определенного значения проводили при помощи 10% раствора гидроксида калия (KOH) и 30% раствора серной кислоты (H_2SO_4). Далее полученный раствор содержащий систему ПТК–Fe перемешивали в течение 3 часов. После чего раствор оставляли на 24 ч для осаждения твердой фазы. Значение pH фиксировалось, и твердая фаза подвергалась промывке при перемешивании с последующей фильтрацией. Процедура промывки выполнялась 2 раза. После окончания операции промывки полученные порошки высушивали при температуре 40–50°C в сушильном шкафу, после чего растирали в агатовой ступке до получения мелкодисперсного порошка.

Полученный порошок термически обрабатывали в муфельной печи при температуре 500, 700 и 900°C и анализировали его фазовый состав на дифрактометре ARL X'TRA ($\lambda \text{ CuK}\alpha = 0,15412 \text{ нм}$) в диапазоне углов 2θ от 5 до 60°. Идентификация полученных дифрактограм проводилась при помощи библиотек международных электронных баз дифракционных стандартов: ICDD – International Center for Diffraction Data и PDF-2 (Powder Diffraction File-2) в программном обеспечении Crystallographic Search-Match Version 3.1.0.2.B. Термогравиметрические исследования полученных порошков проводились на приборе синхронного термического анализа NETZSCH SDT 449 F3 Jupiter. Обработку полученных результатов проводили с использованием стандартных процедур, описанных в работе [3]. Для измерения электрофизических характеристик методом импедансной спектроскопии использовали импедансметр Novocontrol

Alpha – AN на переменном токе в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с амплитудой измерительного сигнала 50 мВ. Для этого полученный порошок компактировали в пресс-формах в таблетки диаметром 12 мм и толщиной $0,40 \pm 0,02$ мм при давлении 220 МПа на гидравлическом прессе. Далее полученные таблетки подвергали термической обработке при температурах 500, 700 и 900°C. Поверхность таблеток покрывали контактолом марки DOTITE D-550, используя его в качестве электродов. Процесс обжига таблеток проходил в несколько этапов. На первом этапе проводилась термообработка при 100°C в течение 1 часа. Далее температуру поднимали на 50 градусов каждые 30 минут. Достигнув определенного значения температуры образец обжигали в течение часа, а затем – остужали в закрытой печи в течение суток. Подобного рода стратегия необходима для предотвращения растрескивания таблеток при резком перепаде температур.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведены термогравиметрические исследования ПТК, модифицированного солью железа (III). На начальном этапе эксперимента были зафиксированы эндотермические пики для всех образцов при температурах 122°C ($\text{pH} = 2$); 64°C, 138°C ($\text{pH} = 7$) и 60°C, 125°C ($\text{pH} = 9$). Пики, наблюдаемые в области температур 60–65°C, показывают переход воды из структурированного в неструктурированное состояние. Экзотермические пики при температурах 547°C ($\text{pH} = 2$), 648°C ($\text{pH} = 7$) и 677°C ($\text{pH} = 9$) показывают области, где происходит перекристаллизация. Процесс потери массы разделяется на два этапа. Первый этап относится к потере адсорбционной воды при температурах 70–150°C и структурной воды в диапазоне температур 150–500°C. Для образцов с $\text{pH} = 2,0; 7,0; 9,0$ потеря составила 16,36; 10,99; 11,16%. Второй этап потери массы начинается при температуре 550°C и продолжается до 1000°C с потерей массы 1,04; 2,49; 1,84% соответственно. Шумы на термограмме в области высоких температур говорят о перекристаллизации образца. Процесс потери воды в исходном полититанате калия (ПТК) отличен от процесса потери в модифицированном ПТК, так как потеря воды происходит в два этапа – при 110 и 600°C соответственно [2].

Исходные образцы полититанатов калия, модифицированных солью железа (III), представляют собой рентгеноаморфные вещества с включением TiO_2 (рутил) для всех значений pH . После термической обработки при температуре 500°C образец, полученный при $\text{pH} = 2$, демонстрирует рефлексии диоксида титана различных модификаций TiO_2 (рутил) и TiO_2 (анатаз). Для образца

с pH = 7 наблюдаются пики титаната железа ($\text{Fe}_{0,927}\text{Ti}_{0,073}\text{O}_3$). С увеличением температуры обжига (700°C) появляются ярко выраженные пики диоксида титана TiO_2 (анатаз) для образцов с pH = 2 и 7, в отличие от образца с pH = 9, на котором присутствуют пики титаната железа ($\text{Fe}_{0,927}\text{Ti}_{0,073}\text{O}_3$), октитаната калия $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ и соединения типа голландит $\text{K}_{1,46}\text{Ti}_{7,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{16}$. Рентгенограммы порошков, термически обработанных при 900°C , показывают резкое возрастание степени кристалличности, что характеризуется появлением узких пиков высокой интенсивности. Образцы с pH = 2 и 7 демонстрируют пики TiO_2 (рутил), титанаты железа Fe_2TiO_5 (pH = 2) ($\text{Fe}_{0,927}\text{Ti}_{0,073}\text{O}_3$) (pH = 7), и $\text{K}_{1,46}\text{Ti}_{7,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{16}$ (pH = 7). Образцы с pH = 9 демонстрируют пики ($\text{Fe}_{0,927}\text{Ti}_{0,073}\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1,46}\text{Ti}_{7,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{16}$). Таким образом, изменяя условия термической обработки, можно получить нанокompозитные материалы различного состава.

Диэлектрическая проницаемость характеризует объемные свойства материала. Ее частотная зависимость представлена на рис. 4. Диэлектрическая проницаемость ϵ растет с понижением частоты и достигает высоких значений. Это может быть связано с накоплением электрических зарядов вблизи блокирующих электродов за счет объемно-зарядной поляризации. В области низких частот наблюдается значительное различие значений диэлектрической проницаемости (от 10^3 до 10^6) полученных материалов. Для некоторых образцов можно наблюдать «плато» в области высоких частот, которое показывает, что на этом участке диэлектрическая проницаемость мало зависит от частоты.

Значение водородного показателя pH влияет на состав и структуру продуктов, получаемых в результате модификации ПТК в растворах солей переходных металлов. При модификации полтитаната калия

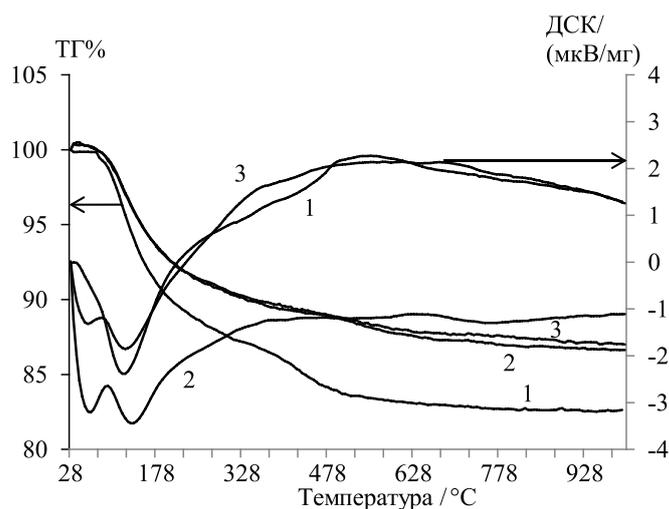


Рис. 1. Термограммы ПТК, модифицированного солью железа (III), при различных значениях pH: 1 – pH = 2; 2 – pH = 7; 3 – pH = 9

Зависимость проводимости от частоты ПТК, модифицированного сульфатом железа (III), при различных температурах обжига для pH = 2, 7 и 9 представлена на рис. 3. Значение σ_{ac} определялось экстраполяцией на инфранизкие частоты, а значение σ_{ac} фиксировалось на частоте 1 МГц. Значения проводимости полученных материалов сильно изменяются в зависимости от значения pH и термической обработки. В области низких частот значение проводимости меняется с 10^{-11} до 10^{-8} . Такое изменение может быть вызвано разной природой носителей заряда вследствие термической обработки и значения pH.

в растворе сульфата железа (III) значение водородного показателя определяет доминирование одного из нескольких возможных процессов: протонирование $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$, ионный обмен $n\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Me}^{n+}$, образование гидроксо-катионов железа (III) и формирование наночастиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на поверхности ПТК. С понижением pH содержание K_2O уменьшается, что свидетельствует о частичном протонировании полтитаната калия в сильно кислой среде и интеркаляции ионов железа Fe^{3+} в структуру ПТК за счет процесса ионного обмена $n\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Me}^{n+}$. В щелочной среде при $9 < \text{pH} < 10$ происходит

образование оксида/гидроксида в виде наночастиц, хаотично расположенных на поверхности ПТК, а также и в виде отдельной фазы. Промежуточные значения водородного показателя водной суспензии $\text{pH} = 6-7$ способствуют протеканию обоих процессов.

Таким образом, варьируя условия процесса обработки полтитаната ка-

лия (значение pH), можно синтезировать одно- и двухфазные материалы-прекурсоры с регулируемым химическим составом, позволяющие при дополнительной термической обработке получать функциональные керамические материалы различного фазового состава и назначения.

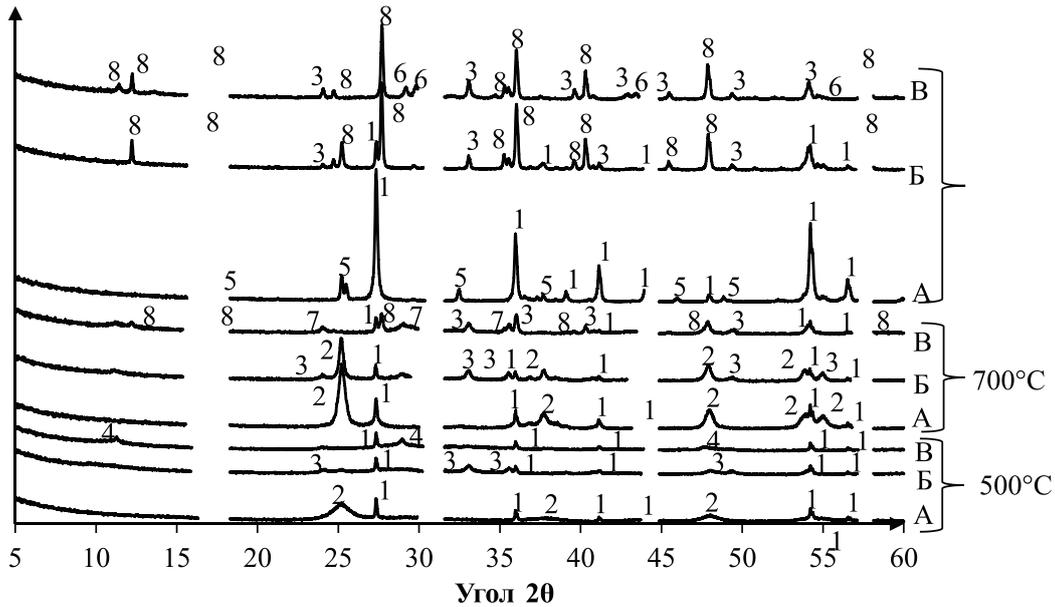


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы ПТК, модифицированного солью железа (III), при различных температурах обжига и значениях pH :

A – $\text{pH} = 2$; B – $\text{pH} = 7$; B – $\text{pH} = 9$;
 1 – TiO_2 (рутил); 2 – TiO_2 (анатаз); 3 – $(\text{Fe}_{0,927}\text{Ti}_{0,073})_2\text{O}_3$; 4 – $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OH}$; 5 – Fe_2TiO_5 ;
 6 – $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; 7 – $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$; 8 – $\text{K}_{1,46}\text{Ti}_{7,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{16}$

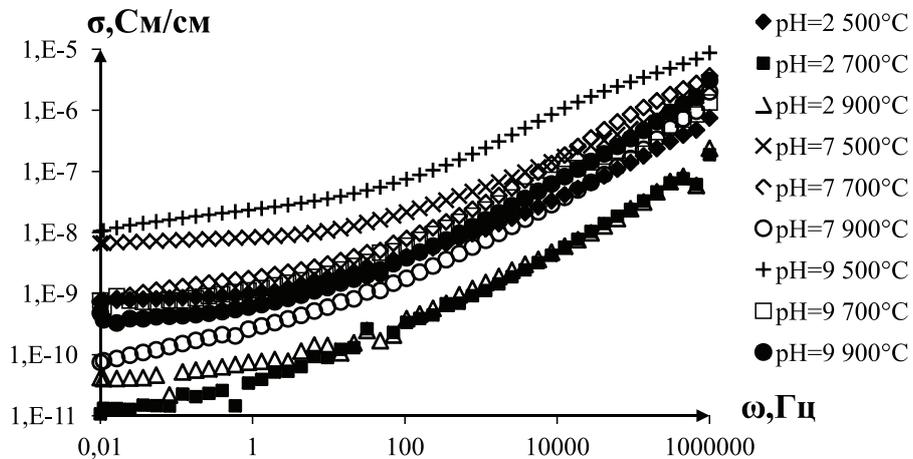


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости ПТК модифицированного солью железа (III), при различных значениях pH и температурах обжига

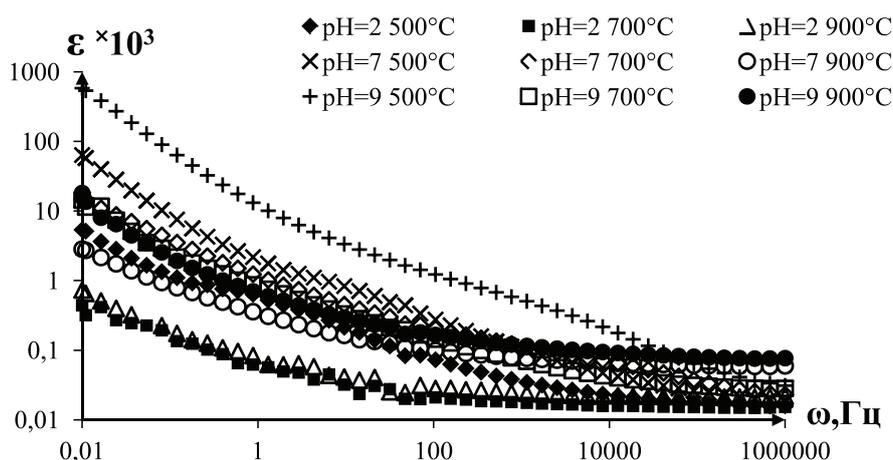


Рис. 4. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ПТК, модифицированного сульфатом железа (III), при различных значениях pH и температурах обжига

Заключение

В работе показано влияние значения водородного показателя pH на структуру и состав полученных материалов. Варьируя условия процесса термообработки ПТК, можно синтезировать одно- и двухфазные материалы-прекурсоры с регулируемым химическим составом. Исследование термического поведения полтитанатов калия, модифицированных сульфатом железа (III), позволило заключить, что удаление адсорбционной воды происходит при температурах 70–150 °С, структурной воды – в диапазоне температур 150–500 °С с потерей массы на 16,36% (pH = 2,0); 10,99% (pH = 7,0); 11,16% (pH = 9,0). При температуре выше 550 °С на термограммах наблюдались пики, характерные для перекристаллизации. Наблюдается ярко выраженное изменение электрофизических свойств материалов, имеющих различное значение pH и различную температуру термообработки.

Список литературы

1. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Горшков Н.В., Слепцов В.В., Шиндров А.А., Ковынева Н.Н., Ковнев А.В. // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 99–103.

2. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Третьяченко Е.В., Телегина О.С., Ковнев А.В. Синтез и электрохимические свойства полтитаната калия, допированного серебром // Вестн. СГТУ. – 2013. – № 1. – С. 107–111.

3. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твёрдого тел. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. – 616 с.

4. Ковнев А.В., Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Компан М.Е., Телегина О.С., Третьяченко Е.В., Слепцов В.В., Баранов А.М. // Электрохимическая энергетика. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 149–157.

5. Михайлов М.Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 208 с. – ISBN 978-5-7422-3024-3.

6. Мэттьюс Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с. ISBN 5-94836-032-6.

7. Goffman V.G., Gorokhovskiy A.V., Kompan M.M., Tret'yachenko E.V., Telegina O.S., Kovnev A.V., Fedorov F.S. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts // J. Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 615, № 12. – P. 526–529.

8. Gorokhovskii A.V., Goffman V.G., Gorshkov N.V., Tret'yachenko E.V., Telegina O.S. and Sevryugin A.V. // Glass and Ceramics, Vol. 72, Nos. 1–2, May, 2015 (Russian Original, Nos. 1–2, January – February, 2015).

9. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. Potassium polytitanates. Synthesis, characterization and thermal behavior by sintering of self-toughed ceramic materials / T. Sanchez-Monjaras, A.V. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-Garcia // Book of Abstracts of VI International Conf. "Solid State Chemistry". – Prague, September 2004. – P. 88.

УДК 547.495

**СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБАМАТОВ
В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОЛЕКАРСТВ****Шустова Е.А., Степкина Н.Н., Ковалев В.Б.***ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», Астрахань, e-mail: org@asu.edu.ru*

Проведен анализ литературных данных по изучению O- и N-замещенных арил- и гетарилкарбаматов в качестве пролекарств, из которых в процессе метаболизма образуются биологически активные фенолы и амины. Найдено, что карбаматы, полученные на основе 5-замещенных 8-хлор-7-гидрокси-3-метил-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-3-бензазепинов, имеют высокую способность к ингибированию холинэстеразы. Выявлены количественные соотношения между молекулярной структурой и лабильностью метаболического гидролиза карбаматов. Разработаны синтетические подходы к синтезу новых функционально замещенных ароматических и гетероциклических карбаматов, которые позволяют создавать банки замещенных в ароматическом ядре карбаматов, спиросоединений, 3,5-дизамещенных изоксазолов, изоксазолинов, изоксазолидинов, а также индолов, тиазолов, 1,2,3-тиа(селена)диазолов, 1,3,4-окса(тиа)диазолов, пиразолов, 1,2-оксазинов, 1,4-бензоксазинов, карбаматов с дигидрокумариновым, 2*H*-, 4*H*-хромен-2-оновым, хиноксалиновым, пиридиновым, бензимидазольным, бензоксазольным, азетидиновым и другими фрагментами на основе реакций замыкания цикла, циклоприсоединения, 1,4-присоединения по Михаэлю, что, в свою очередь, позволяет более эффективно осуществлять целенаправленный биоскрининг этих соединений.

Ключевые слова: арил- и гетарилкарбаматы, производные карбаматов, функционально замещенные карбаматы, пролекарства, реакции гетероциклизации, биологическая активность

**SYNTHESIS OF FUNCTIONAL SUBSTITUTED CARBAMATES
AS POTENTIAL PRODRUGS****Shustova E.A., Stepkina N.N., Kovalev V.B.***Astrakhan State University, Astrakhan, e-mail: org@asu.edu.ru*

It is carried out the analysis of the literary data on studying O- and N-substituted aryl- and hetarylcarbamates as prodrugs of which during a metabolism biologically active phenols and amines are formed. It is found, that carbamates, prepared on the basis of 5-substituted 8-chlor-7-hydroxy-3-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepines have high ability to inhibition of cholinesterases. Quantitative ratio between molecular structure and lability of metabolic hydrolysis of carbamates are revealed. Synthetic approaches to synthesis of new functionally substituted aromatic and heterocyclic carbamates which allow to create banks of substituted in aromatic nucleus carbamates, spirocompounds, 3,5-disubstituted isoxazoles, isoxazolines, isoxazolidines, and also indoles, thiazoles, 1,2,3-thia(selena)diazoles, 1,3,4-oxa(thia)diazoles, pyrazoles, 1,2-oxazines, 1,4-benzoxazines, carbamates with dihydrocoumarine, 2*H*-, 4*H*-chromene-2-one, quinoxaline, pyridine, benzimidazole, benzoxazole, azetidine and other fragments are developed on the basis of ring closure reactions, cycloaddition reactions, Michael 1,4-addition reactions, that, in turn, allows to carry out purposeful bioscreening of these compounds more effectively.

Keywords: aryl- and hetarylcarbamates, carbamate derivatives, functional substituted carbamates, prodrugs, heterocyclization reactions, biological activity

O- и N-замещенные карбаматы интенсивно исследуются в качестве пролекарств [42–50], генерирующих в процессе метаболизма биологически активные фенолы и амины. С целью защиты исходных фенолов синтезированы эфиры карбаминовой кислоты на основе 5-замещенных 8-хлор-7-гидрокси-3-метил-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-3-бензазепинов, относящиеся к классу допаминергических препаратов, и изучены в качестве пролекарств, образующие фенолы в результате первичного метаболизма при пероральном введении [44]. Найдено, что монозамещенные карбаматы являются нестабильными соединениями при pH 7,4 и 37°C, их период полураспада составил 4–40 мин. В то же время N,N-дизамещенные карбаматы оказались устойчивыми к гидролизу как в буферных растворах, так и в плазме. Они проявили высокую способность к ингибированию бутирилхолинэстеразы,

но оказались менее мощными ингибиторами ацетилхолинэстеразы эритроцитов. *In vitro* N,N-дизамещенные карбаматы в присутствии микросом печени мыши и крысы превращались в заметных количествах в исходные фенолы. Метаболизм карбаматов, вероятно, происходит через стадию гидроксигидрирования при участии цитохрома P-450 с образованием N-гидроксиметильного производного, которое самопроизвольно распадается до N-монометилкарбамата. На основании проведенного исследования авторы данной работы сделали вывод, что изученные N,N-дизамещенные карбаматы являются потенциальными пролекарствами 7-гидрокси-3-бензазепинов.

Торберг с сотр. [49] синтезировали ряд защищенных фенолов и протестировали их в качестве допаминергических пролекарств, при этом карбаматные эфиры оказались наиболее подходящими для этих целей.

Карбаматная связь по сравнению со сложноэфирной связью является более устойчивой в плазме, что обуславливает высокую вероятность конъюгата достигать мишени [43, 44]. Камптотецин и комбретастин были присоединены к аналогу пептидов, соматостатину, с использованием карбаматной связи между лекарством и линкером. Линкер, в свою очередь, содержал метил-аминометильный фрагмент, который присоединялся к карбаматному атому азота. В результате атаки вторичного амина по карбонильному атому углерода карбаматной группировки происходит образование пятичленной циклической мочевины и освобождение лекарства. Величина RK_a гидроксильной группы при этом оказывает существенное влияние на скорость освобождения лекарства из конъюгата. Конъюгат камптотецина проявил высокую цитотоксичность по отношению к раковым клеткам нейробластомы линии IMR32.

Авторы статьи [43] приводят результаты изучения ингибирования роста клеток опухоли при использовании доксазолидиновых карбаматов в качестве пролекарств. Карбаматы синтезировались и применялись с целью селективного гидролиза их карбоксистеразы человека и высвобождения доксазолидина (Doxaz), формальдегида-оксазолидин доксорубицина, что приводит к кросс-связыванию ДНК и гибели опухолевых клеток.

Проведен анализ литературных данных по гидролизу карбаматов, применяемых в качестве лекарств, с целью выявления количественных соотношений между молекулярной структурой и лабильностью метаболического гидролиза [50]. Установлено, что метаболическая активность карбаматов уменьшается в следующем ряду: арил-ОСО-алкил $NHAlkyl \gg -OСО-NHAlkyl \sim$ алкил-ОСО- $N(алкил)_2 \geq$ алкил-ОСО- N (эндоциклическая) \geq арил-ОСО- $N(алкил)_2 \sim$ арил-ОСО- N (эндоциклическая) \geq алкил-ОСО- $NHAr_1 \sim$ алкил-ОСО-алкил $NHAcyl \gg -OСО-NH_2 >$ циклические карбаматы. Найденная зависимость может быть полезной при разработке новых карбаматов в качестве лекарств и пролекарств.

Таким образом, синтез новых представителей замещенных ароматических и гетероциклических карбаматов и их производных и последующее изучение их биологической активности и метаболизма является важной и актуальной задачей современной органической и медицинской химии.

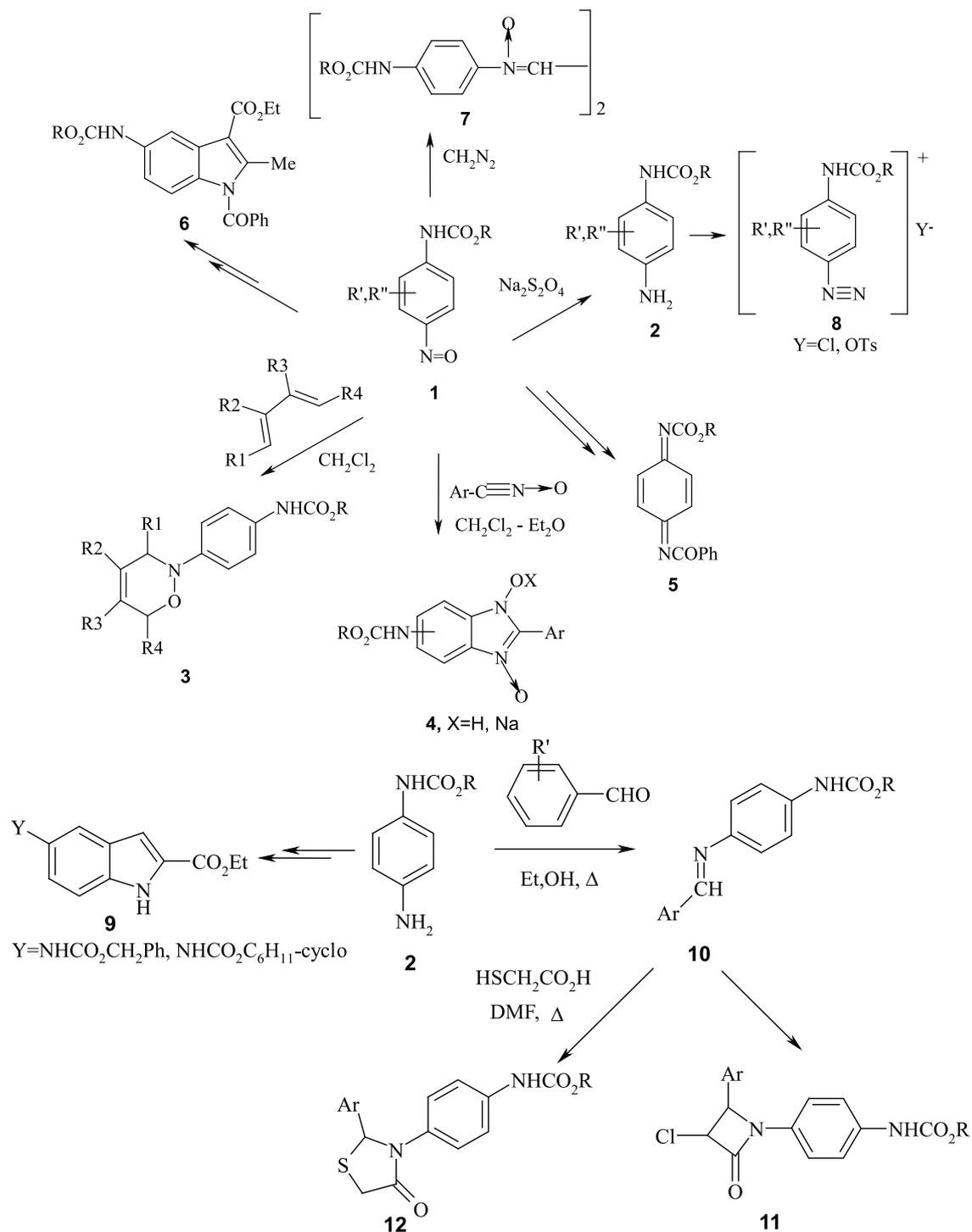
В настоящем миниобзоре обобщаются литературные данные по синтезу и дальнейшим химическим превращениям функционально замещенных *N*-арилкарбаматов, а также изучению их биологической активности.

Реакции электрофильного ароматического замещения в *N*-замещенных карбаматах и дальнейшая функционализация полученных соединений

Разработаны способы получения нитро-, нитрозо-, хлорметильных производных *N*-арилкарбаматов. Эти реакции, а также реакции конденсации алкил-*N*-арилкарбаматов с ароматическими альдегидами иллюстрируют аналогию в химическом поведении с фенолами и простыми эфирами фенолов [2]. В то же время в отличие от фенолов ароматические *N*-замещенные карбаматы реагируют с дихлоркарбеном в условиях реакции Раймера – Тимана в присутствии межфазного катализатора (триэтилбензиламмонийхлорида) не по бензольному кольцу, а по атому азота карбаматной группы с образованием соответствующих *N*-формильных производных [3], что объяснено таутомерным превращением карбаматной группы в данных условиях в имидолятную форму.

Найдено, что *S*-нитро-алкил-*N*-арилкарбаматы проявляют противомикробные свойства [4]. Нитрозопроизводные *N*-арилкарбаматов (1) были использованы для получения аминопроизводных *N*-арилкарбаматов (2), 1,2-оксазинов (3), производных бензимидазола (4, $X=H, Na$), *N*-алкоксикарбонилпроизводных *n*-бензохинондиимина (5) и индола (6), бис(*N*-*n*-метоксикарбоксамидофенилнитрона) (7) и других соединений с карбаматным фрагментом [2].

Показано, что 1,2-оксазины (3) и натриевые соли и гидрохлориды таутомерных 5(6)-алкоксикарбоксамидопроизводных 2-арил-1-гидроксибензимидазол-3-оксида (4), полученные на основе нитрозопроизводных *N*-арилкарбаматов, проявляют высокую противогрибковую активность в отношении ряда микроорганизмов [4, 5, 39], обладают противоопухолевым действием [6, 7], а 1,2-оксазины с карбаматной функцией, а также триазены, полученные конденсацией изониазида с нитрозопроизводными карбаматов, проявляют значительную антимикобактериальную активность в отношении *M. lufu* и *M. tuberculosis* [8, 9].



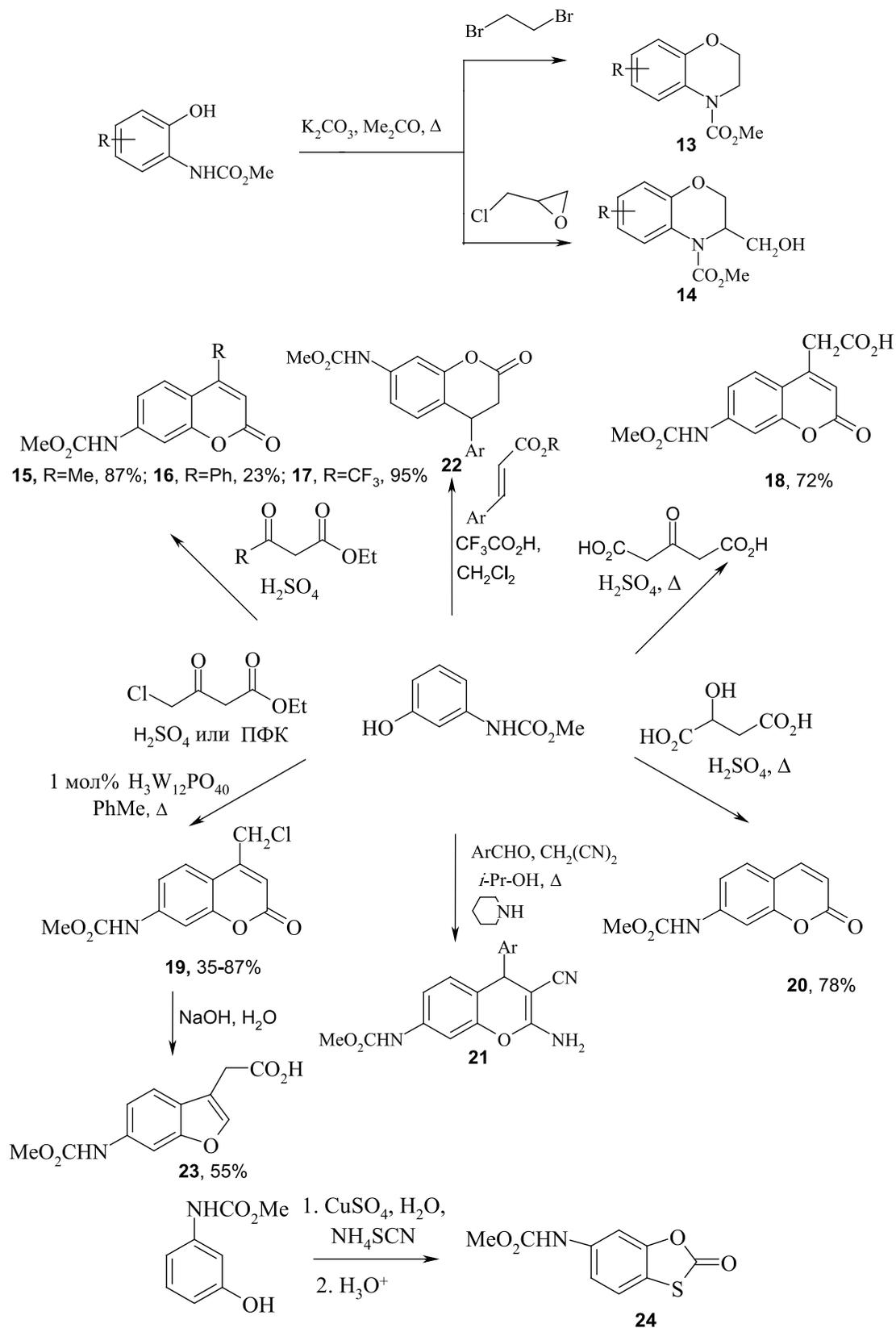
Аминопроизводные карбаматов (2) были превращены в тозилатные и хлоридные соли арилдиазония (8), 1,3-незамещенные производные индола (9) с карбаматной функцией при C^5 , основания Шиффа (10), а также производные 4-оксазетидина (11) и 1,3-тиазолидинона-4 (12) с фенолкарбаматным фрагментом [10].

Синтез гетероциклических соединений на основе гидроксизамещенных N-арилкарбаматов

На основе гидроксизамещенных карбаматов были получены производные 1,4-бензоксазина (13, 14) [11], метил-N-[3-(3-R-амино-2-гидроксипропокси)фенил]

карбаматы [12], производные 2*H*-хромена (15-20), 4*H*-хромена (21) [13, 14], дигидрокумарина (22) [38], бензофурана (23), а также производные бензо[*d*][1,3]оксатиол-2-

она (24) и алкоксифенилкарбаматов. Среди *O*-алкиламинопроизводных карбаматов найдены вещества с гипо- и гипертензивной активностью [15].



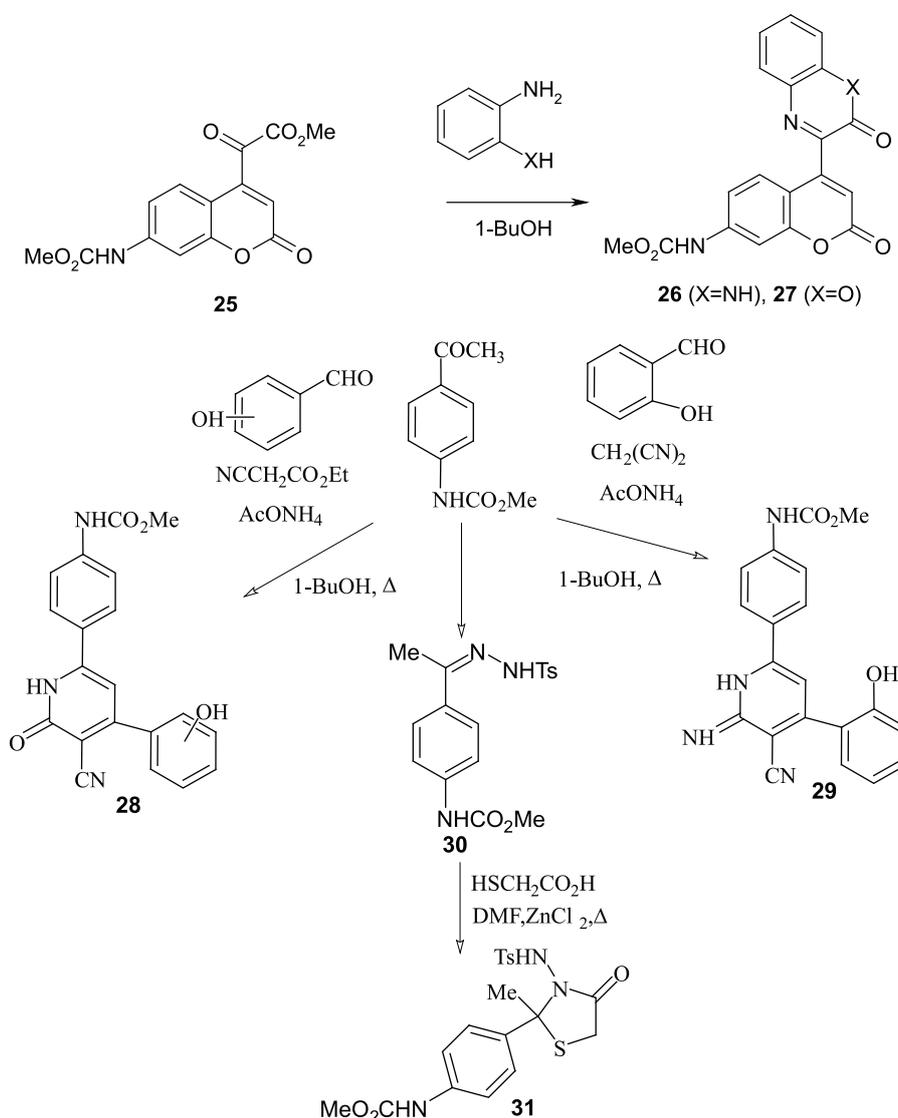
Атом хлора в производном **19** легко замещается на морфолиновый остаток в безводном диоксане при 20°C в течение 24 ч с образованием метил *N*-[4-(морфолинометил)-2-оксо-2*H*-хромен-7-ил]карбамата. Окислением метильной группы соединения **15** диоксидом селена получен соответствующий альдегид. Нагреванием хромена **18** с метанолом в присутствии каталитического количества *p*-толуолсульфокислоты получен соответствующий сложный эфир, метиленовая группа которого была превращена в оксогруппу при окислении диоксидом селена с получением α -кетозэфира **25**.

и 2-оксо-2*H*-1,4-бензоксазиновым (**27**) фрагментами [16].

Ацильные производные *N*-арилкарбаматов в синтезе новых полифункциональных ароматических и гетероциклических соединений

Осуществлен синтез 1,2,3-тиа(селена)диазолов, тиазола, 1,3,4-тиа(окса)диазола с фенолкарбаматным фрагментом на основе метил-*N*-(4-ацетилфенил)карбамата [17].

Конденсацией метил-*N*-(4-ацетилфенил)карбамата с салициловым альдегидом и малонитрилом (или этилцианоацетатом) в присутствии ацетата аммония получены



Конденсацией соединения **25** с *o*-фенилендиаминном и *o*-аминофенолом получены производные хромена с 3-оксо-3,4-дигидро-2-хиноксалиновым (**26**)

производные пиридина (**28, 29**), а реакцией тозилгидразона (**30**) с тиоуксусной кислотой получено производное 1,3-тиазолидона (**31**) [18].

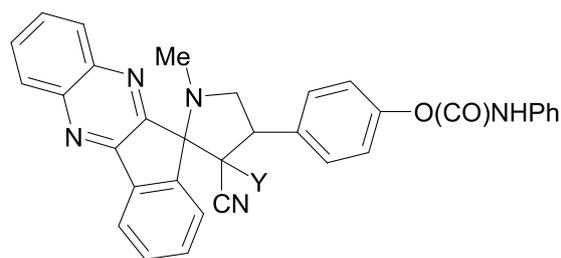
Халконы в синтезе новых спиро- и полигетероциклических соединений

Халконы находят широкое применение в синтезе разнообразных гетероциклических соединений. Закономерности синтеза халконов с карбаматной функцией, а также примеры синтеза на их основе новых гетероциклических соединений показаны в работе [19].

Индолиноновые халконы, полученные конденсацией метил (4(3)-ацетилфенил)карбаматов с изатином в этаноле в присутствии диэтиламина, использовались для получения спиросоединений с разнообразными гетероциклическими фрагментами, в частности пирролидиновым [20], *N*-метилпирролидиновым, изохинолиновым, изоксазольным, циклопропановым и пиррольным [21]. Найдено, что спиросоединения с карбаматной функцией проявляют антимикробную и противогрибковую активность в отношении ряда микроорганизмов [22].

Конденсация метил (2-ацетилфенил)карбамата с изатином в аналогичных условиях сопровождается гетероциклизацией с образованием метилового эфира 2,4'-диоксо-1,2,3',4'-тетрагидро-1'*H*-спиро[индол-3,2'-хинолин]-1'-карбоновой кислоты (48) [23]. Кипячением в смеси толуол – абсолютный этанол метил{4(3)-[2-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден)ацетил]фенил}карбаматов с этил 3-аминокротонатом получены соответствующие 3-пиррол-3'-илоксиндолы с карбаматной функцией. Показано, что более эффективным способом синтеза этих соединений является использование вместо енамина смеси этилацетоацетата и безводного ацетата аммония и проведение процесса в этаноле в присутствии 20 мол. % ионных жидкостей – хлорида 1-метил-3-бутилмимидазолия и тетрафторбората 1-метил-3-октилмимидазолия [24].

С целью получения производного индено[1,2-*b*]хиноксалина, спиросочленного с пиррольным кольцом, изучена пятикомпонентная реакция 1,2,3-индантриона, *o*-фенилендиамина, *N*-метилглицина, малонитрила (или этилцианоацетата) и 4-формилпроизводного фенил *N*-фенилкарбамата в присутствии ионной жидкости в этаноле при кипячении. Установлено [25], что реакция протекает региоспецифично с образованием спиросоединений (32, 33).



32 (X=CN), 33 (X=CO₂Et)

Синтез новых гетарилкарбаматов за счет олефинового и ацетиленового фрагмента карбаматной группировки

Важным реакционным центром *N*-замещенных ароматических карбаматов является алкоксильная часть карбаматной группировки с алкенильным и алкинильным фрагментами, обеспечивающими возможность протекания реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения. *One-pot* реакцией *N*-оксидов бензонитрила, генерированных из оксимов соответствующих альдегидов, с карбаматами с олефиновым и алкинильным фрагментами, получены 3,5-дизамещенные изоксазолины и изоксазолы [2], а циклоприсоединением к аллил-*N*-фенилкарбамату нитрилимидов, генерированных из фенилгидразонов аренакарбальдегидов, получены соответствующие 3,5-дизамещенные производные пиразолина [26]. Среди синтезированных соединений найдены вещества с высокой антимикробной и противогрибковой активностью [27, 28].

Циклоприсоединение арилдиазометанов, полученных из натриевых солей тозилгадразонов бензальдегида, 4-метокси-, 2,4-диметокси- и 4-нитро- бензальдегидов по терминальной тройной связи пропаргил-*N*-фенилкарбамата протекает региоселективно с образованием 3,5-дизамещенных пиразолов [29].

Изучены закономерности реакций [3 + 2]-циклорисоединения к аллил-*N*-фенилкарбамату нитронов, включая нитроны бенздиазепинового ряда [30], а также к пропаргил-*N*-фенилкарбамату азометинида, генерированных из саркозина и аценафтехинона. Изучено катализируемое L-пролином 1,3-диполярное циклоприсоединение к метил *N*-4-[2-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден)ацетил]фенил}карбамату некоторых азометинов [31].

***N,N'*-диалкоксикарбонилпроизводные бензохинондииминов в синтезе новых функционально замещенных арил- и гетарилкарбаматов**

Химия *N,N'*-диалкоксикарбонилпроизводных бензохинондииминов в отличие от соответствующих ароил- и сульфонильных производных изучена в недостаточной степени. Учитывая перспективность использования *N*-алкоксикарбонилпроизводных бензохинондииминов в качестве полупродуктов в реакциях синтеза азагетероциклов, авторами работы [32] был разработан метод синтеза метоксикарбонилпроизводных *para*- и *ortho*-бензохинондииминов посредством окисления соответствующих аренкарбаматов тетраацетатом свинца в инертных органических растворителях.

Взаимодействие *N,N'*-диметоксикарбонил-*n*-бензохинондииминов с β-дикетонами, β-кетозфирами, диэтилмалонатом, β-тозилзамещенными кетонами в диоксане в присутствии метоксида натрия приводит к получению аддуктов 1,4-присоединения по Михаэлю ароматической структуры [32]. Реакция *N,N'*-диметоксикарбонил-*n*-бензохинондииминов с алкилиденмалонатами в аналогичных условиях вместо ожидаемых аддуктов 1,4-присоединения по Михаэлю приводит к получению соответствующих замещенных в ядре *N,N'*-диметоксикарбонил-*n*-бензохинондииминов [33]. Закономерности индольных циклизаций аддуктов 1,4-присоединения по Михаэлю выявлены в работах [34, 35]. Поведение *N,N'*-диметоксикарбонил-*n*-бензохинондииминов в реакции Неницеску описано в работах [1, 35]. Разработаны способы модификации карбаматных производных индола, приводящие к получению в положении 3 1,3,4-тиадиазольного, гидразоно-1,3-тиадиазольного и 1,2,3-селена(тиа)диазольного фрагментов [35].

Изучено поведение *N,N'*-диметоксикарбонил-*n(o)*-бензохинондииминов в реакции Дильса – Альдера. Установлено [36], что взаимодействие *N,N'*-диметоксикарбонил-*o*-бензохинондииминов в хлороформе *in situ* с циклопентадиеном-1,3, циклогексеном и стирилом при 20°C протекает как реакция Дильса-Альдера с обращенным электронным механизмом и приводит к получению соответствующих тетрагидрохинонксалиновых производных.

Описаны реакции *N,N'*-диметоксикарбонилбензохинондииминов с различными 1,3-диполярными соединениями, приводящие к получению производных индазола, 2*H*-бензимидазола и бицикло[4.1.0]гепт-3-ена [2].

Установлено, что взаимодействие *N,N'*-диметоксикарбонил-*n*-бензохинондииминов и 2-хлор-*N,N'*-диметоксикарбонил-*n*-бензохинондииминов с тиоуксусной кислотой в метилхлориде при комнатной температуре протекает как реакция 1,4-присоединения по системе сопряженных связей N=C–C=C хинондииминов с образованием продуктов ароматической структуры, кипячение которых в этаноле в присутствии концентрированной соляной кислоты в течение 5 ч сопровождается гетероциклизацией и образованием метил-*N*-(4-*R*-2-оксо-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-6-ил)карбаматов [37, 40]. 1,3-Бензотиазол-2(3*H*)-он получен кипячением диметил 2,2'-дисульфандиилбис(2,1-фенилен)дикарбамата с цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте [41], на основе которого были получены новые его функциональные производные.

Заключение

Приведенные в обзоре данные показывают современные достижения и основные направления изучения функционально замещенных ароматических и гетероциклических карбаматов в качестве потенциальных пролекарств с широким спектром фармакологической активности.

Список литературы

1. Борисов А.М., Каманина Н.Н., Великородов А.В. *N,N'*-диметоксикарбонил-*n*-бензохинондиимин в синтезе карбаматных производных индола по методу Неницеску // ЖОрХ. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 415–417.
2. Великородов А.В. *N*-Замещенные арил- и гетарилкарбаматы: методы синтеза, строение, реакционная способность и применение. – Астрахань: Изд-во Астраханского гос. ун-та, 2003. – 189 с.
3. Великородов А.В., Максимова Т.Н., Мочалин В.Б. Изучение реакции дихлоркарбена с ароматическими карбаматами // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35. – № 11–12. – С. 133–135.
4. Великородов А.В., Сухенко Л.Т. Синтез и противомикробная активность *C*-нитро-алкил-*N*-арилкарбаматов // Хим.-фарм. журнал. – 2001. – Т. 35. – № 4. – С. 24–25.
5. Великородов А.В., Ковалев В.Б., Дегтярев О.В., Титова О.Л. Синтез и противогрибковая активность некоторых азагетероциклов с карбаматной функцией // Хим.-фарм. журнал. – 2010. – Т. 44, № 10. – С. 15–18.
6. Великородов А.В., Ковалев В.Б., Тюренков И.Н., Тимченко М.В. Синтез и изучение противоишемической активности натриевых солей таутомерных 5(6)-алкоксикарбониламинопроизводных 2-арил-1-гидроксибензимидазол-3-оксидов // Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов: сб. науч. тр. / под ред. А.П. Кривенько. – Саратов: Научная книга, 2004. – С. 73–75.
7. Великородов А.В., Тюренков И.Н., Тимченко М.В., Перфилова В.Н. Синтез и сердечно-сосудистая активность некоторых азагетероциклов с карбаматной функцией // Хим.-фарм. журнал. – 2006. – Т. 40. – № 4. – С. 8–11.
8. Великородов А.В., Урляпова Н.Г., Даудова А.Д. Синтез и антимикробная активность карбаматных производных 1,2-оксазина // Хим.-фарм. журнал. – 2006. – Т. 40. – № 7. – С. 32–34.
9. Великородов А.В., Урляпова Н.Г., Даудова А.Д. Синтез и антимикробная активность триазеновых производных *N*-арилкарбаматов // Хим.-фарм. журнал. – 2005. – Т. 39. – № 3. – С. 16–17.

10. Великородов А.В., Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Суворова М.А. Некоторые химические превращения алкил (4-аминофенил)карбаматов // *ЖОрХ*. – 2013. – Т.49. – № 7. – С. 1020–1025.
11. Великородов А.В., Имашева Н.М. Синтез карбаматных производных 2,3-дигидро-4Н-1,4-бензоксазина // *ЖОрХ*. – 2008. – Т. 44. – № 3. – С. 375–378.
12. Великородов А.В. Синтез метил-N-[4-(3-R-амино-2-гидроксипропокси)фенил]карбаматов // *ЖОрХ*. – 2004. – Т.40. – № 2. – С. 215–217.
13. Великородов А.В., Имашева Н.М. Синтез карбаматных производных кумарина и хромена // *ЖОрХ*. – 2008. – Т.44. – № 9. – С. 1389–1392.
14. Великородов А.В., Ионова В.А., Темирбулатова С.И. Синтез некоторых кислородсодержащих гетероциклов на основе метил 3-гидроксибензилкарбамата // *ЖОрХ*. – 2012. – Т. 48. – № 9. – С. 1254–1256.
15. Великородов А.В., Тюренков И.Н., Тимченко М.В., Перфилова В.Н. Гипер- и гипотензивная активность O-алкиламинопроизводных N-арилкарбаматов // *Хим.-фарм. журнал*. – 2005. – Т.39. – № 7. – С. 17–19.
16. Великородов А.В., Ионова В.А., Мелентьева Е.А., Степкина Н.Н., Старикова А.А. Синтез производных ароматических карбаматов с хромен-2-оновым фрагментом // *ЖОрХ*. – 2014. – Т. 50. – № 8. – С. 1131–1135.
17. Великородов А.В., Ионова В.А., Мелентьева Е.А., Темирбулатова С.И., Титова О.Л. Тиосекарбазон и семикарбазон метил N-(4-ацетилфенил)карбамата в синтезе азотистых гетероциклов с фенилкарбаматным фрагментом // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2013. – Т.56. – № 8. – С. 18–21.
18. Великородов А.В., Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Титова О.Л., Тихонов Д.А. Синтез на основе метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата новых азатетрагетероциклических соединений с фенилкарбаматным фрагментом // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2013. – Т. 56. – № 2. – С. 26–29.
19. Великородов А.В., Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Титова О.Л., Степкина Н.Н. Синтез и использование халконов для получения гетероциклических структур // *ЖОрХ*. – 2013. – Т. 49. – № 11. – Р. 1631–1637.
20. Великородов А.В., Поддубный О.Ю., Кривошеев О.О., Титова О.Л. Трехкомпонентный синтез спиropроизводных с карбаматной функцией // *ЖОрХ*. – 2011. – Т.47. – № 3. – С. 409–411.
21. Великородов А.В., Поддубный О.Ю., Куанчалиева А.К., Кривошеев О.О. Синтез спиросоединений с карбаматной функцией // *ЖОрХ*. – 2010. – Т.46. – № 12. – С. 1816–1819.
22. Великородов А.В., Ионова В.А., Дегтярев О.В., Сухенко Л.Т. Синтез, антимикробная и противогрибковая активность спиросоединений с карбаматной функцией // *Хим.-фарм. журнал*. – 2012. – Т. 46. – № 12. – С. 19–23.
23. Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Ионова В.А. Удобный метод синтеза метилового эфира 2,4'-диоксо-1,2,3',4'-тетрагидро-1'Н-спиро[индол-3,2'-хинолин]-1'-карбоновой кислоты // *ХГС*. – 2011. – № 5. – С. 780–781.
24. Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Ионова В.А. Синтез 3-пиррол-3'-илоксииндолов с карбаматной функцией // *ЖОрХ*. – 2011. – Т.47. – № 11. – С. 1679–1681.
25. Великородов А.В., Степкина Н.Н., Ионова В.А. Синтез новых спиросоединений на основе 11Н-индено[1,2-б]хиноксалин-2-она // *ЖОрХ*. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 693–697.
26. Великородов А.В. Взаимодействие аллил-N-фенилкарбамата с фенилгидразонами аренкарбальдегидов в присутствии N-натрийбензолсульфонилхлорамида // *ЖОрХ*. – 2004. – Т.40. – № 10. – С. 1539–1541.
27. Великородов А.В., Сухенко Л.Т. Синтез и антимикробные свойства 3,5-дизамещенных изоксазолинов и изоксазолов, содержащих карбаматные группы // *Хим.-фарм. журнал*. – 2003. – Т. 37. – № 1. – С. 24–26.
28. Великородов А.В., Ковалев В.Б., Дегтярев О.В., Титова О.Л. Синтез и противогрибковая активность некоторых азатетрагетероциклов с карбаматной функцией // *Хим.-фарм. журнал*. – 2010. – Т.44. – № 10. – С. 15–18.
29. Великородов А.В., Ковалев В.Б., Кривошеев О.О. Синтез 3,5-дизамещенных производных пиразола с карбаматной функцией // *ЖОрХ*. – 2009. – Т. 45. – № 8. – С. 1217–1218.
30. Великородов А.В., Зубков Ф.И., Ковалев В.Б. Взаимодействие аллил-N-фенилкарбамата с N-оксидом 5-метил-4,5-дигидро-3Н-бензазепин-3-спироциклогексана // *ЖОрХ*. – 2005. – Т. 41. – № 7. – С. 1115–1116.
31. Великородов А.В., Поддубный О.Ю., Ионова В.А., Титова О.Л. Катализируемое L-пролином 1,3-дипольное циклоприсоединение к метил N-4-[2-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)ацетил]фенил]карбамату некоторых азометинов // *ЖОрХ*. – 2011. – Т. 47. – № 10. – С. 1566–1567.
32. Великородов А.В. Ароматические N-замещенные карбаматы и их производные как полупродукты в синтезе азатетрагетероциклов. – автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М., 2004. – 50 с.
33. Великородов А.В. Взаимодействие N,N'-диметоксикарбонил-p-бензохинондиимина с кислотой Мельдрума и ее аналогами // *ЖОрХ*. – 2004. – Т.40. – № 5. – С. 723–726.
34. Великородов А.В. Хиноны и хиноидные соединения в синтезе и модификации индолов // *Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Химия синтетических индольных систем*, под ред. В.Г. Карцева. – М.: IBS PRESS, 2004. – Т. 3. – С. 60–85.
35. Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Титова О.Л. Синтез новых карбаматных производных индола и их модификация // *ЖОрХ*. – 2010. – Т.46. – № 7. – С. 1061–1066.
36. Великородов А.В., Бабайцев Д.Д., Мочалин В.Б. Некоторые реакции гетероциклизации N,N'-диметоксикарбонил-o-бензохинондиимина // *ЖОрХ*. – 2003. – Т. 39. – № 8. – С. 1271–1272.
37. Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Ионова В.А. Синтез 1,3-бензотиазол-2(3Н)-онов с карбаматной функцией при атоме С-6 // *ХГС*. – 2012. – № 11. – С. 1808–1812.
38. Имашева Н.М., Великородов А.В., Кривошеев О.О. Синтез карбаматных производных дигидрокумарина // *ЖОрХ*. – 2008. – Т.44. – № 11. – С. 1672–1674.
39. Пат. РФ № 2427574. Моногидрохлориды и натриевые соли таутомерных 5(6)-алкоксикарбониламинопроизводных 2-арил-1-гидроксибензимидазол-3-оксида с высокой противогрибковой активностью и способ их получения / А.В. Великородов, В.Б. Ковалев, О.В. Дегтярев. – Оpubл. 27.01.2011. Бюл. № 24.
40. Пат. РФ № 2461552. Способ получения 2(3Н)-бензотиазолонов с карбаматной функцией при С6 / А.В. Великородов, А.К. Куанчалиева, В.А. Ионова. – Оpubл. 20.09.2012. Бюл. № 26.
41. Пат. РФ № 2435765. Способ получения 2(3Н)-бензотиазолона и некоторых производных на его основе / А.В. Великородов, А.К. Куанчалиева, В.А. Ионова. – Оpubл. 10.12.2011. Бюл. № 34.
42. Burkhardt D.J., Barthel B.L., Post G.C., Kalet B.T., Nafie J.W., Shoemaker R.K., Koch T.H. Design, Synthesis, and preliminary evaluation of doxazolidine carbamates as prodrugs activated by carboxylesterases // *J. Med. Chem.* – 2006. – Vol. 49. – № 24. – P. 7002–7012.
43. Fuselier J.A., Sun L., Woltering S.N., Murphy W.A., Vasilevich N., Coy D.H. An adjustable release rate linking strategy for cytotoxin-peptide conjugates // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2003. – № 13. – P. 799–803.
44. Hansen K.T., Faarup P., Bundgaard H. Carbamate ester prodrugs of dopaminergic compounds: Synthesis, stability, and bioconversion // *J. Pharm. Sci.* – 1991. – Vol. 80. – № 8. – P. 793–798.
45. Kumpulainen N. Novel prodrug structures for improved drug delivery. Doctoral Dissertation. Pharmaceutical Sciences – Kuopio: University Publications, 2007. – 129 p.
46. Ribeiro L., Silva N., Iley J., Rautio J., Järvinen T., Mota-Filipe H., Moreira R., Mendes E. Aminocarbonyloxymethyl ester prodrugs of flufenamic acid and diclofenac: suppressing the rearrangement pathway in aqueous media // *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* – 2007. – Vol. 340. – P. 32–40.
47. Shahrokh Z., Lee E., Olivero A.G., Matamoros R.A., Robarge K.D., Lee A., Weise K.G., Blackburn B.K., Powell M.F. Stability of Alkoxy carbonylamidine Prodrugs // *Pharm. Res.* – 1998. – Vol. 15. – № 3. – P. 434–441.
48. Simplicio A.N., Clancy J.M., Gilmer J.F. Prodrugs for amines // *Molecules.* – 2008. – № 13. – P. 519–547.
49. Thorberg S.O., Berg S., Lundstrom J., Pettersson B., Wijkstrom A., Sanchez D., Lindberg P., Nilsson J.L. Carbamate ester derivatives as potential prodrugs of the presynaptic dopamine autoreceptor agonist (-)-3-(3-hydroxyphenyl)-N-propylpiperidine // *J. Med. Chem.* – 1987. – Vol. 30. – P. 2008–2012.
50. Vacondio F., Silva C., Mor M., Testa B. Qualitative structure-metabolism relationships in the hydrolysis of carbamates // *Drug Metabolism Rev.* – 2010. – Vol. 42. – № 4. – P. 551–589.

УДК 532.6:546.22

ОЦЕНКА ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ НАНОЧАСТИЦ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Юров В.М., Лауринас В.Ч., Мукашева Л.С., Гученко С.А.
*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
Караганда, e-mail: exciton@list.ru*

В работе показано, что поведение предела текучести малых частиц определяется величиной их поверхностного натяжения. Показано также, что обратный эффект Холла – Петча обусловлен размерной зависимостью поверхностного натяжения наночастиц, начиная с некоторого критического радиуса. Определяя величину поверхностного натяжения, можно рассчитать предел текучести для металлов. Для ряда металлов результаты таких расчетов приведены в настоящей работе. Из расчетов следует, что предел текучести для частиц размером 0,3–0,5 микрон практически совпадает с соответствующей величиной для массивного образца.

Ключевые слова: прочность, наноструктура, предел текучести, предел упругости, размерный эффект

ASSESSMENT OF YIELD STRENGTH NANOPARTICLES OF SOME METALS

Yurov V.M., Laurinas V.C., Mukasheva L.S., Guchenko S.A.
Karaganda State University named after E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru

It is shown that the behavior of the yield strength of small particles is determined by their surface tension. It is also shown that the opposite effect due to the Hall-Petch size dependence of the surface tension of the nanoparticles from a certain critical radius. Determining the value of the surface tension, it is possible to calculate the yield stress for metals. For a number of metals results of such calculations are given in this paper. From calculations that yield stress for particle sizes (0.3-0.5) microns is practically identical with the corresponding value for the bulk sample.

Keywords: strength, nanostructure, yield strength, elastic limit, the size effect

В поликристаллических металлах влияние среднего размера зерна d на величину предела текучести σ_T принято описывать с помощью соотношения Холла – Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_0 – напряжение, характеризующее сопротивление пластической деформации со стороны кристаллической решетки и дефектов решетки, препятствующих движению решеточных дислокаций; K – коэффициент, характеризующий вклад в упрочнение со стороны границ зерен.

В работе [1] показано, что существует около десятка различных моделей, которые не до конца могут объяснить нарушение закона Холла – Петча (ХП) при размерах зерен меньше критического. Считается, что традиционная деформация по дислокационному механизму в материалах с размером зерна меньше 30 нм невозможна ввиду малой вероятности появления подвижных дислокаций.

Некоторые модели соотношения Холла – Петча

В работах [2, 3] рассмотрено несколько моделей ХП:

– модель «скоплений», объясняющая влияние размера зерна на σ_T концентрацией напряжений в скоплениях дислокаций, моделирующих индивидуальные полосы скольжения;

– модель деформационного упрочнения, объясняющая соотношение (1) зависимостью плотности дислокаций или длины их пробега от размера зерна;

– модель, использующая представление об особенностях механизмов работы поверхностных или зернограничных дислокационных источников в процессе передачи скольжения от зерна к зерну;

– модель, базирующаяся на представлениях о двух типах дислокаций – статически запасенных и геометрически необходимых.

Указанные модели позволяют качественно объяснить степенной характер зависимости предела текучести от размера зерна в предположении о постоянстве параметра K . Вместе с тем к настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных, которые не удается интерпретировать в рамках традиционных представлений о постоянстве параметра K . В частности, в ряде экспериментальных работ обнаружена существенная зависимость коэффициента K от степени и скорости предварительной деформации, температуры и времени предварительного дорекристаллизационного отжига и т.д.

В работах [4, 5] показано, что в наномикроструктурированных металлах (НМК) металлах с размером зерна $d \sim (0,1-0,2)$ мкм при напряжениях порядка предела текучести дислокационные скопления могут и не

возникать, хотя работа дислокационных источников Франка – Рида возможна.

Вопрос о вкладе зернограничного проскальзывания в общую долю деформации НМК металлов (при комнатной температуре) также весьма неоднозначен и спорен и до настоящего времени остается открытым.

Нарушение закона Холла – Петча экспериментально исследовано в работе [6] и теоретически в работе [7], а также во многих других работах [1–3].

Примером компьютерного моделирования является работа [8], где в рамках инженерии границ зерен выявлены два типа ротационно-волновых потоков, которые определяются углом разориентации смежных зерен. Первый тип зернограничных потоков развивается в малоугловых границах и генерирует в объеме зерен дислокации, определяющие прямой эффект Холла – Петча. Второй тип зернограничных потоков развивается в большеугловых границах и приводит к обратному эффекту Холла – Петча.

В работе [9] для предела текучести нами получено

$$\sigma_T = \sigma_M + C\sigma d^{-1/2}. \quad (2)$$

Уравнение (2) по форме совпадает с уравнением Холла – Петча (1). Однако коэффициенты пропорциональности в обеих формулах различаются. В рассматриваемом случае поведение предела текучести малых частиц определяется также величиной их поверхностного натяжения σ .

Для малых d А.И. Русанов получил асимптотическую линейную зависимость [10]:

$$\sigma = Kd. \quad (3)$$

Здесь K – коэффициент пропорциональности. Формула (3) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы.

В этом случае уравнение (2) принимает вид

$$\sigma_T = \sigma_M + CKd^{1/2}. \quad (4)$$

Уравнение (4) представляет собой обратный эффект Холла – Петча. Таким образом, обратный эффект Холла – Петча обусловлен размерной зависимостью поверхностного натяжения наночастиц, начиная с некоторого критического радиуса, значения которого для 55 чистых металлов определены в [9].

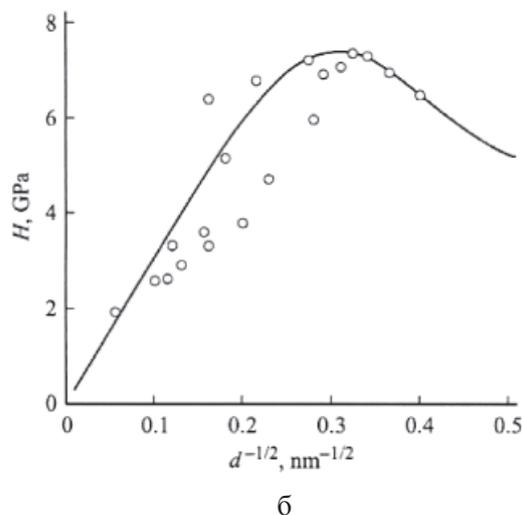
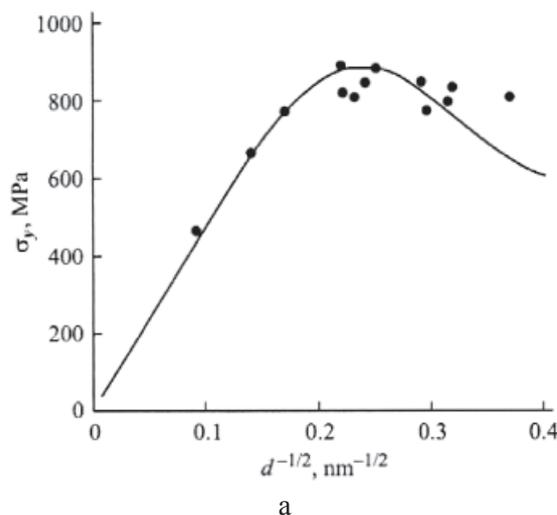
На рисунке показаны зависимости ХП для меди и никеля.

Обработка кривых рисунка с помощью соотношения (2) дала значение постоянной C :

$$C \approx 10^2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}. \quad (5)$$

Необходимо отметить следующее: постоянная C имеет одно и то же значение для большинства металлов периодической системы элементов. Это позволяет объяснить наблюдаемую зависимость коэффициента K в уравнении ХП от типа металла через различие в величине поверхностного натяжения для различных металлов.

Используя табличные данные по величине σ_M [12] и определяя величину поверхностного натяжения по методике [13], мы можем рассчитать предел текучести для тех металлов, для которых известна величина σ_M . Для ряда металлов результаты таких расчетов приведены в таблице.



Соотношение ХП для предела текучести нанокристаллической меди (а) и микротвердости никеля (б) [11]

Предельная текучесть микро- и наночастиц некоторых металлов

Металл	σ_0 , МПа [290]	σ , Дж/м ²	σ_T , МПа $d = 16$ нм	σ_T , МПа $d = 64$ нм	σ_T , МПа $d = 100$ нм	σ_T , МПа $d = 225$ нм
Алюминий	22	0,653	38	30	28	26
Бериллий	230	1,091	257	244	241	237
Ванадий	106	1,512	144	125	121	112
Вольфрам	760	2,587	825	792	786	777
Гафний	500	1,754	544	529	518	507
Железо	170	1,268	202	186	189	178
Золото	40	0,936	64	56	49	44
Иридий	90–100	1,917	138–148	122–132	109–119	98–108
Ниобий	210	1,919	258	242	229	218
Палладий	60	1,279	92	81	73	65
Платина	70	1,429	106	94	84	76
Родий	70–100	1,567	109–139	96–126	86–116	76–106
Рутений	300–400	1,825	346–446	331–431	318–418	307–407
Серебро	20–30	0,865	42–52	35–45	29–39	23–33

Из таблицы следует, что предел текучести для частиц размером 0,3–0,5 микрон практически совпадает с соответствующей величиной для массивного образца.

Заключение

Изложенный в настоящей работе подход не касается микромеханизмов процессов упрочнения и разупрочнения наноструктур. Однако он может быть полезен для инженерии наноматериалов, поскольку определена явно связь механических свойств наноструктур с их поверхностным натяжением (поверхностной энергией).

Список литературы

1. Малыгин Г.А.. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов (Обзор) // ФТТ. – 2007. – Том. 49. – Вып. 6. – С. 961–982.
2. Андриевский Р.Л., Глезер А.М. Прочность наноструктур // УФН. – 2009. – Т. 179. – № 4. – С. 337–358.
3. Малыгин Г.А. Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов // УФН. – 2011. – Т. 181. – № 11. – С. 1129–1156.
4. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Пирожникова О.Э. и др. Стабильность структуры нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. – 189 с.
5. Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С. и др. Механические свойства нано- и микрокристаллических металлов. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ. – 2007. – 46 с.
6. Юркова А.И., Белоцкий А.В., Бякова А. В., Мильман Ю.В. Механические свойства наноструктурного железа, полученного интенсивной пластической деформацией трением // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – Т. 7. – № 2. – С. 619–632.
7. Закарян Д.А. Наночастицы с алмазоподобной структурой и обратный закон Холла–Петча // Доповіді Національної академії наук України. – 2014. – № 10. – С. 82–86.
8. Панин В.Е., Моисеенко Д.Д., Елсукова Т.Ф. Многоуровневая модель деформируемого поликристалла. Проблема Холла–Петча // Физ. мезомех. – 2013. – Т. 16. – № 4. – С. 15–28.
9. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур // Межвуз. сб. науч. трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 408–412.
10. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.
11. Вахрушев А.В., Вахрушева Л.Л., Шушков А.А. Численный анализ изменения модуля упругости кристаллических наночастиц металлов под действием разных типов нагрузок // Известия Тульского гос. ун-та. Естественные науки. – 2011. – Вып. 3. – С. 137–150.
12. Таблицы физических величин: справочник / под ред. академика И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
13. Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 1/3. – С. 335–340.

УДК 581.1 (575.2) (04)

ВЕЛИЧИНЫ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЛИСТЬЕВ СЛАДКОГО МИНДАЛЯ В ЮЖНОМ КЫРГЫЗСТАНЕ

¹Болотова А.С., ²Шалпыков К.Т.

¹*Институт ореховодства и плодовых культур Южного отделения НАН КР,
Джалал-Абад, e-mail: bolotova_77@mail.ru;*

²*Инновационный центр фитотехнологий НАН КР, Бишкек, e-mail: alhor6464@mail.ru*

Проведен анализ водоудерживающей способности листьев сладкого миндаля, интродуцированного в Южный Кыргызстан. Результаты исследований показали, что, скорость отдачи воды листьями различных сортов миндаля в течение вегетационного периода варьирует довольно широких пределах, с резкими колебаниями как в течение дня, так и всего сезона вегетации. Причина в том, что такие явления происходят из-за активных физиологических процессов и биохимических превращений в листьях исследуемых сортов. Отмечено, что процесс потери влаги пяти сортов сладкого миндаля в годы исследований был постепенным, иногда наблюдались некоторые скачкообразные изменения. Потеря влаги в начале 20–40 минут была наибольшая, почти одинаковая у всех сортов, но затем с увеличением времени обезвоживания все сортовые деревья сравнительно равномерно теряли воду в течение первых 80 минут. Разница в потере воды у разных сортов не превышает 2%. В летние жаркие месяцы (июль – август), при минимальной относительности влажности воздуха, при максимальной солнечной активности, с максимальной температурой почвы в корнеобитаемом слое потери эти достигают максимальных значений (6–7%). Исследованиями установлено, что водоудерживающая способность листьев изученных пяти сортов сладкого миндаля в богарных условиях Южного Кыргызстана как в течение дня, так и всей вегетации имеют широкие пределы колебания. Растения обладают очень высоким потенциалом прочности против почвенной и атмосферной засухи. В целом почвенно-климатические условия исследуемого района благоприятны для возделывания изученных сортов сладкого миндаля.

Ключевые слова: водоудерживающая способность, сладкий миндаль, потеря влаги, аридные условия

VALUES OF SWEET ALMOND LEAVES WATER-RETENTION IN SOUTHERN KYRGYZSTAN

¹Bolotova A.S., ²Shalpykov K.T.

¹*Institute of Walnut and fruit crops of the South Division
of the NAS KR Dzhahal Abad, e-mail: bolotova_77@mail.ru;*

²*National Academy of Science of Innovation Center of Phytotechnology,
Bishkek, e-mail: alhor6464@mail.ru*

The analysis of water-retention capacity of leaves of sweet almond introduced in Southern Kyrgyzstan has been conducted. The results of the analysis showed that the rate of return of water by leaves of different varieties of almond during the vegetation period can vary quite widely with sharp fluctuations both during the day and during the growing season. The reason for this phenomenon is that these processes are due to the active physiological processes and biochemical reactions in the leaves of the studied varieties. It was noted that the process of moisture loss for 5 varieties of sweet almond in the years of studies had been gradual, sometimes with abrupt changes. Loss of moisture at the beginning of 20–40 minutes was highest, almost the same for all varieties, but then with the increase of the evaporation time, all varietal trees lose water relatively uniformly during the first 80 minutes. The difference in water loss in different varieties does not exceed 2%. In the hot summer months (July–August), with a minimum relative humidity of the air, at the maximum solar activity, with a maximum temperature of the soil in the root zone, these losses reach their maximum values (6–7%). Research has established that the water-retention capacity of the leaves of the studied 5 varieties of sweet almond under the rainfed conditions of Southern Kyrgyzstan, both during the day and during the vegetation period has a wide margin of fluctuations. The plants have a very high potential strength against atmospheric and soil drought. In general, the soil and climatic conditions of the study area are favorable for cultivation of the studied varieties of sweet almond.

Keywords: water-retaining ability, sweet almonds, moisture loss, arid conditions

Вода является внутренней средой, где активно протекают все процессы жизнедеятельности, является транспортным звеном между различными структурами живого организма.

Водоудерживающая способность (ВС) не является прямым показателем, характеризующим состояние воды в растении. Она зависит от химического состава (гидрофильности) протопласта, клеточной оболочки

и от их строения, поскольку под влиянием указанных выше факторов (полярных, неполярных групп, вследствие иммобилизации воды и др.) подвижность воды изменяется. Известно, что скорость расхода воды зависит от водоудерживающих способностей клеток, величины общей оводненности и напряженности метеорологических факторов.

Водоудерживающая способность является комплексным показателем водного

режима растений. Как отмечают А.А. Горшкова, Л.Д. Копытева [2], Э.Т. Турдукулов [8], скорость отдачи воды часто используется как показатель засухоустойчивости растений, поэтому растения с высокой водоудерживающей способностью отличаются высокой устойчивостью к неблагоприятным условиям среды. В.М. Свешникова, О.В. Зеленский [6], А.А. Горшкова [3], К.А. Ахматов [1] при установлении устойчивости растений к засухе использовали этот показатель как диагностический признак.

Листья более устойчивых к засухе растений теряют в процессе завядания меньше воды, чем листья менее устойчивых. К.П. Рахманина [7] указывает, что процесс увеличения ВС у растений, растущих в жарких аридных условиях, является процессом физиологической адаптации к экстремальным условиям внешней среды.

В трудах многих исследователей особое внимание уделяется изучению ВС, так как при анализе водного режима растений устанавливается их устойчивость и приспособленность к условиям произрастания (листья растений различных экологических типов отдают воду с разной скоростью), для видов с мезоморфным строением листьев характерна высокая скорость потери воды, в отличие от ксероморфных [4, 9].

Цель исследования – изучение водоудерживающей способности сладких сортов миндаля в богарных и аридных условиях Южного Кыргызстана.

Материалы и методы исследования

Водоудерживающая способность листьев интродуцированных сортов сладкого миндаля нами определялась по методике А.А. Ничипоровича [5] в 2010–2012 гг. на территории г. Кок-Жангак, в опорном пункте «Колмо». Были определены ВС пяти сортов сладкого миндаля: Предгорный, Бумажный, Десертный, Нонпарель и Космический.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования, проведенные нами, показали, что величины скорости отдачи влаги листьев у изученных сортов оказались различными. Потеря влаги за 180 минут экспозиции по отношению к исходному весу листьев составляет от 6,98 до 33,84%.

В исследованиях в апреле в период полного облиствления ВС интродуцированных сортов сладкого миндаля варьировала в следующих показателях: у сорта Предгорный от 12,87 до 14,69%; Бумажный 7,19–12,36%; Десертный 15,65–19,80%; Нонпарель 6,98–12,73%; и у сорта Космический 18,77–20,44% (рис. 1).

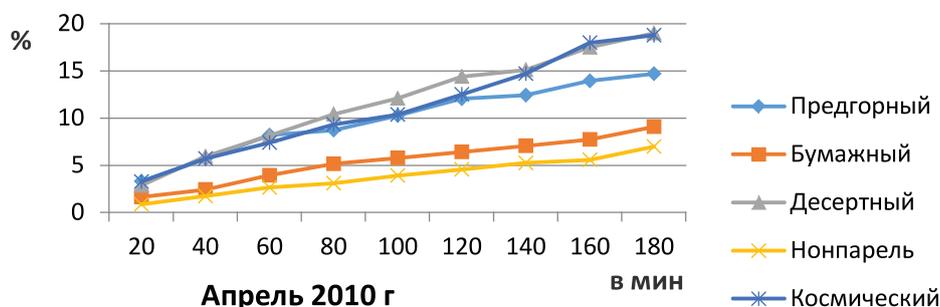


Рис. 1. Скорость потери воды листьями сортов сладкого миндаля за апрель 2010 г., по оси ординат – ВС листьев в %, оси абсцисс – время экспозиции в мин

В процессе транспирации растений поддерживается приток воды и минеральных веществ и некоторых органических соединений в надземные части, которые синтезируются и поглощаются корнями. В период засухи для обеспечения высокой продуктивности фотосинтеза необходимо чтобы ассимилирующие органы пополнялись водой. Как и все растения, орехоплодовые культуры, в том числе и миндаль, по-разному приспособляются к определенным условиям водного режима.

Самое минимальное колебание в этом месяце по годам наблюдался у сортов Нонпарель и Бумажный (всего 2–3%). Самые высокие значения имели по этому показателю Космический и Десертный (всего 9–14%), сорт Предгорный занимает промежуточное положение. Следует отметить, что плантации сладкого миндаля растут на богарах, без полива.

В мае за время трехчасового экспонирования листьев потеря воды указанных сортов в связи с повышением температуры воздуха

и уменьшением относительной влажности на фоне снижения влажности почвы повышается и достигает максимального предела. У различных сортов этот показатель варьирует значительно. Так, у сорта Предгорный максимумы в годы исследований были: 18,90–15,59%; Бумажного 14,00–21,13%; Десертный 16,65–25,63%; Нонпарель 18,65–29,02% и Космический от 19,39 до 21,60% (рис. 2).

В июне показатель ВС более ужесточается, результаты таковы: у сорта Предгорный 21,57–22,39%; Бумажный 21,09–23,50%; Десертный 30,65–23,45%; Нонпарель 27,61–20,93% и Космический 33,10–22,77% (рис. 3). В эти месяцы у сортов Десертный, Нонпарель, Космический она снизилась, у сортов Предгорный и Бумажный, наоборот, наблюдалось некоторое повышение. Это, по-видимому, связано с тем, что эти сорта предпочитают более влажные и относительно умеренные условия произрастания, например северные склоны предгорий Южного Кыргызстана.

К июлю потери влаги после 180 мин обезвоживания в годы исследований немного увеличились, и максимально воз-

можные величины ВС составили: у сорта Предгорный 28,11–30,84%; Бумажный 27,64–31,14%; Десертный 30,38–31,27%; Нонпарель 30,53–33,84% и Космический 23,60–30,11% (рис. 4). Несмотря на повышенный уровень температуры воздуха в это время, растения мобилизовались на обеспечение образования семян. Наибольшая ВС была у сорта Нонпарель, промежуточное положение было у сортов Бумажный и Десертный, наименьшая – у сортов Предгорный и Космический. Это, вероятно, связано с прохождением данных сортов фазы формирования плода и семени, и в связи с этим понижается сопротивляемость листьев обезвоживанию.

В августе деревья переходят в фазу созревания плодов. На этом фоне ВС листьев исследуемых сортов варьировала в следующих пределах: Предгорный 23,97–25,65%; Бумажный 30,33–25,21%; Десертный 30,25–30,53%; Нонпарель 20,89–30,21%, Космический 24,87–22,04%. Незначительное понижение ВС можно считать закономерным, так как в этом сезоне идёт массовое созревание плодов.

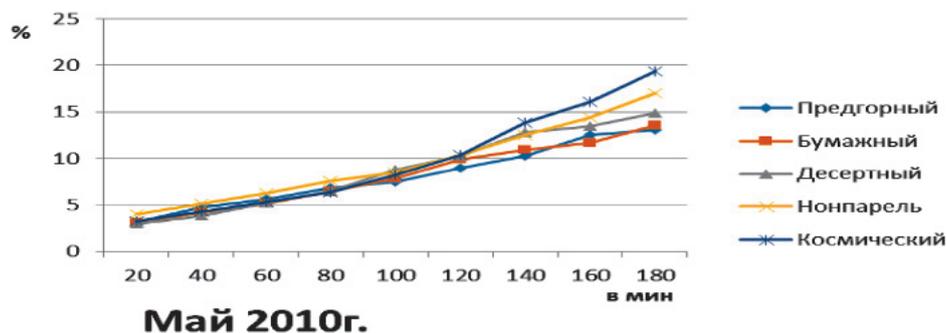


Рис. 2. Скорость потери воды листьями сортов сладкого миндаля за май 2010 г., по оси ординат – ВС листьев в %, оси абсцисс – время экспозиции в мин

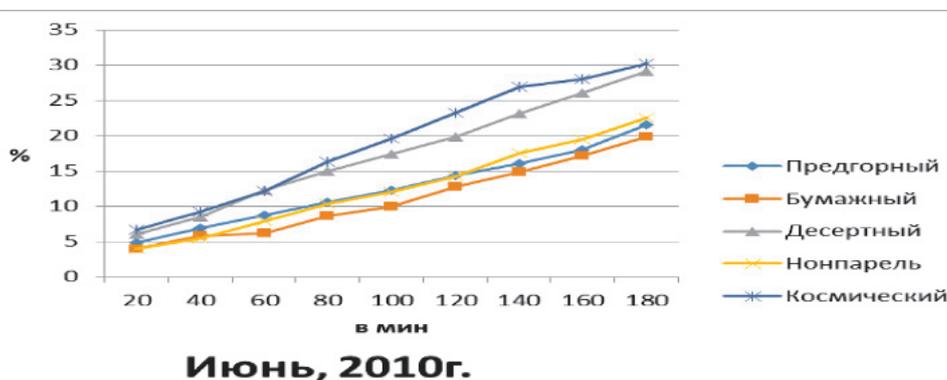


Рис. 3. Скорость потери воды листьями сортов сладкого миндаля за июнь 2010 г., по оси ординат – ВС листьев в %, оси абсцисс – время экспозиции в мин

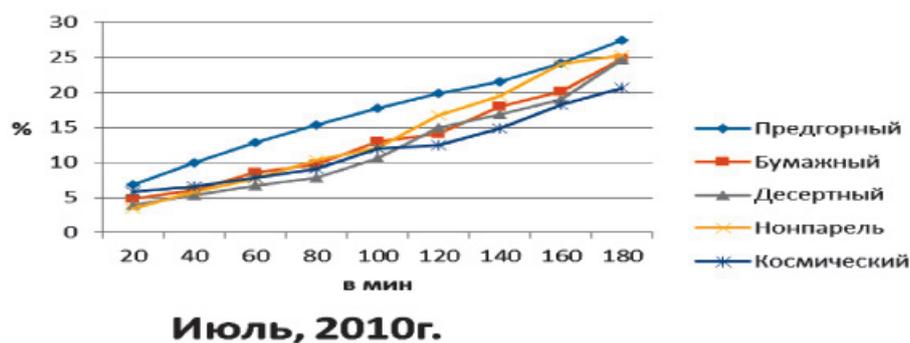


Рис. 4. Скорость потери воды листьями сортов сладкого миндаля за июль 2010 г., по оси ординат – ВС листьев в %, оси абсцисс – время экспозиции в мин

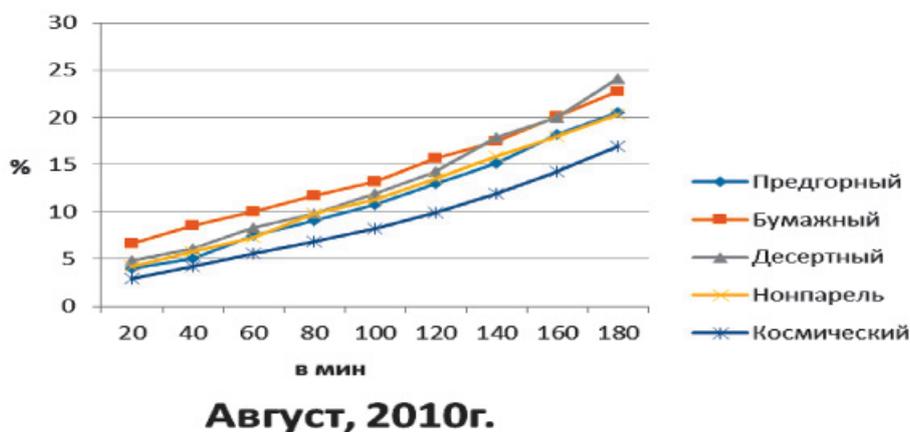


Рис. 5. Скорость потери воды листьями сортов сладкого миндаля за август 2010 г., по оси ординат – ВС листьев в %, оси абсцисс – время экспозиции в мин

В сентябре ВС листьев у сортов была такова: Предгорный 26,09–17,55%; Бумажный 24,32–17,74%; Десертный 23,15–18,63%; Нонпарель 16,04–18,63%; Космический 18,04–17,26% (рис. 6). Понижение ВС можно считать закономерным, так как к концу сезона вегетации листья стареют

и в результате этого теряют способность к сопротивлению.

При анализе ВС в пределах сортов выявлены различия. Например, у Предгорного минимальный показатель в апреле 12–14%, максимальный в июле 25–30,8%; Бумажного минимальный 7–12% в апреле,

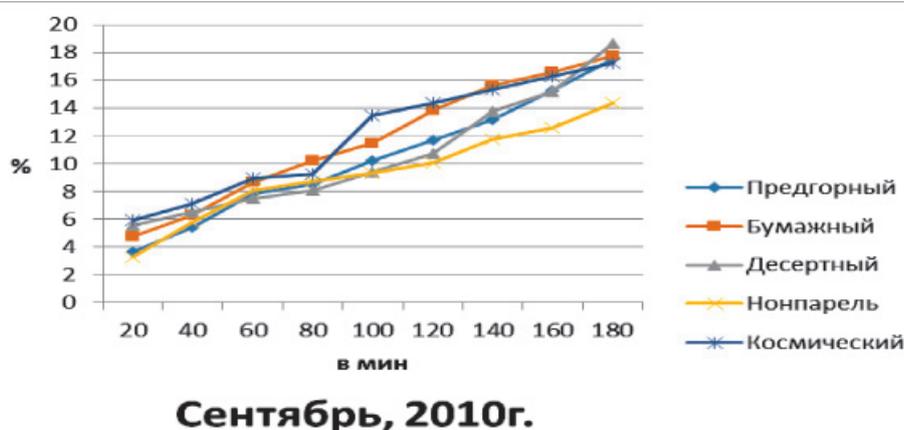


Рис. 6. Скорость потери воды листьями сортов сладкого миндаля за сентябрь месяц 2010 г., по оси ординат – ВС листьев в %, оси абсцисс – время экспозиции в мин

максимальный в июле 30–31%; Десертного в мае составил 14–16%, в июле 26–31%; у сорта Нонпарель в апреле 6–12%, а в июле 28–33%; Космического в сентябре 14,1–18%, в июне 30,1–33,1%. Уровни отдачи влаги листьями в зависимости от времени экспозиции также различны. Так, в начале вегетации после 20-минутного экспонирования листья теряли от 1,04 до 7,90% влаги от первоначального веса. В июне показатели немного увеличивается, достигая от 3,35 до 6,89%. В июле показатель резко увеличивается, пределы колебания достигают от 3,33 до 7,90%.

Заключение

Таким образом, как показывают результаты наших исследований, ВС листьев интродуцированных сортов сладкого миндаля в течение вегетационного периода изменяется довольно в широких пределах с резкими колебаниями как в течение дня, так и всего сезона вегетации. Причина в том, что такие явления происходят из-за активных физиологических процессов и биохимических превращений в листьях исследуемых сортов.

По нашим наблюдениям процесс потери влаги пяти сортов сладкого миндаля в годы исследований были постепенными, иногда наблюдались некоторые скачкообразные изменения. Потеря влаги в начале 20–40 минут была наибольшая, почти одинаковая у всех сортов, но затем с увеличением времени обезвоживания отметили, что все сортовые деревья сравнительно равномерно теряют воду в течение первых 80 минут. Разница в потере воды у разных сортов редко превышает 2%. В некоторых случаях

при минимальной относительности влажности, при максимальном действии солнечных лучей, с максимальной температурой почвы в корнеобитаемом слое потери эти максимальные (6–7%).

Исследованиями установлено, что ВС листьев интродуцированных сортов сладкого миндаля в богарных условиях Южного Кыргызстана как в течение дня, так и всего сезона вегетации имеют широкие пределы колебания. В целом почвенно-климатические условия исследуемого района благоприятны для возделывания изученных сортов сладкого миндаля.

Список литературы

1. Ахматов К.А. Адаптация древесных растений к засухе (на примере предгорий Кыргызского Ала-Тоо). – Фрунзе, Илим, 1976. – 199 с.
2. Горшкова А.А., Копытева Л.Д. Запас воды в сообществах и расход на транспирацию растений // Экология и пастбищная дигрессия степных сообществ Забайкалья. – Новосибирск, 1977. – С. 53–94.
3. Горшкова А.А. Биология степных пастбищных растений Забайкалья. – М.-Л., 1966. – 272 с.
4. Измайлова Э.О. Водный режим и расход воды растительностью степей Терской Ала-Тоо: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Бишкек, 2003. – 21 с.
5. Ничипорович А.А. О потере воды срезанными растениями // Опытная агрономия Юго-Востока. – М., 1926.
6. Свешникова В.М., Заленский О.В. Водный режим растений аридной зоны территории Средней Азии и Казахстана // Вопросы географии. – М.-Л., 1956. – С. 227–237.
7. Рахманина К.П. Водный режим растений основных типов растительности Западного Памир-Алая: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – Свердловск, 1981. – 41 с.
8. Турдукулов Э.Т. Эколого-физиологические основы адаптации растений эродированных склонов. – Фрунзе: Илим, 1984. – 117 с.
9. Шалпыков К.Т. Биоэкологические особенности растений различных жизненных форм Прииссыккуля (фитоценология, морфология, физиология, биохимия и растительные ресурсы): автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – Бишкек, 2014. – 46 с.

УДК 633.12

АГРОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ВЫРАЩИВАНИЯ FAGOPYRUM ESCULENTUM MOENCH. НА АЛТАЕ

Важов В.М., Козил В.Н., Важов С.В.

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет имени В.М. Шукшина», Бийск, e-mail: vazhov49@mail.ru

По производству зерна гречихи Алтайский край является ведущим в России, вклад региона достигает 40%. Гречиха выращивается повсеместно и имеет широкие географические ареалы возделывания. Применяемые типовые технологии выращивания гречихи в разных природных зонах края не позволяют достичь высокого уровня производства зерна и товарности посевов. Многие причины низкой урожайности культуры связаны с несовершенством агротехники, особенно с технологией уборочных работ. При неустойчивой дождливой погоде или при вероятности наступления ранних осенних заморозков, когда ко времени наступления уборки листовая масса и зерно гречихи имеют повышенную влажность, типовые способы уборки малоэффективны. Предлагаемая технология уборочных работ основана на подсушке СВЧ излучением листоватой массы и зерна гречихи на корню. После десикации стеблевой подсушает 6–10 суток, после чего посевы готовы к прямой уборке урожая. Исследования показали, что в некоторых случаях, когда во время уборочных работ наблюдаются большие потери зерна, падалицу гречихи целесообразно использовать в качестве семян. Незапаханная падалица, оставленная весной на отдельных полях в качестве семенного материала, при необходимом уходе за стеблем обеспечивает сбор зерна на уровне традиционной технологии и выше. В этом случае себестоимость зерна снижается на 48% за счет снижения издержек в структуре затрат.

Ключевые слова: Алтайский край, гречиха, уборка, десикация, семенной материал, падалица, урожайность, себестоимость зерна

AGROECOLOGICAL GROWING BUSINESS FAGOPYRUM ESCULENTUM MOENCH. IN ALTAI

Vazhov V.M., Kozil V.N., Vazhov S.V.

*FGBOU VO «Altai State University of Humanities and Education named V.M. Shukshin»,
Biysk, e-mail: vazhov49@mail.ru*

In the production of buckwheat Altai region is leading in Russia, where the contribution of the region reaches 40%. Buckwheat is grown everywhere and has broad geographic areas of cultivation. Applicable standard technology of cultivation of buckwheat in different natural areas do not achieve a high level of grain production and marketability of crops. Many of the causes of low crop yields associated with the imperfection of farming, particularly in harvesting technology. When an unstable rainy weather or the probability of early autumn frosts, when the time of onset of harvesting leafy mass and buckwheat have high humidity, typical cleaning methods are ineffective. The proposed technology is based on harvesting drying by microwave radiation cormophyte mass and buckwheat in the bud. After desiccation steblestoy dries 6–10 days, after which the crops are ready for direct harvesting. Studies have shown that in some cases, when during harvesting there are large losses of grain, buckwheat windfalls should be used as seeds. Nezapahannaya padalitsa left by the spring on separate fields as a seed, with the necessary care of the stalks, provides grain harvest at the level of conventional technology and higher. In this case, the cost of grain is reduced by 48% due to cost savings in the cost structure.

Keywords: the Altai territory, buckwheat, cleaning, desiccation, seed, padalitsa, yield, cost of grain

Агропромышленному комплексу Алтайского края принадлежит важная роль в свете решения задач по импорто замещению продовольствия в стране. Зерновое хозяйство в крае носит приоритетный характер, поэтому посевные площади под зерновыми культурами являются стабильными и находятся на уровне 3,5 млн га. По производству зерна гречихи Алтайский край является ведущим в России, вклад региона достигает 40%. Гречиха посевная (*Fagopyrum esculentum* Moench.) – известная крупяная культура на Алтае, она выращивается повсеместно и имеет широкие географические ареалы возделывания. Значительное распространение посевов гречихи, большое разнообразие

природных условий края и концентрация посевов требуют совершенствования зональной агротехники [9].

Цель исследования. Применяемые типовые технологии выращивания гречихи в разных природных зонах края не позволяют достичь высокого уровня производства зерна и товарности посевов. Многие причины низкой урожайности культуры связаны как с природными особенностями территории края, так и с несовершенством агротехнических приемов [10], в том числе с уборкой. В связи с этим целью нашей работы стало развитие практических основ выращивания гречихи в Алтайском крае на примере лесостепной зоны.

Материалы и методы исследования

Полевые опыты проводились в 2009–2015 гг. в хозяйствах Целинного и Смоленского районов, расположенных в лесостепи Алтайского края. Почва опытных участков представлена чернозёмом выщелоченным. Слой почвы 0–45 см содержит 5,9–6,3% гумуса; рНв – 6,3–6,8; обеспеченность валовым азотом, фосфором и калием, а также подвижными NO_3^- , NH_4^+ , P_2O_5 и K_2O – типичная для данных почв. Объект исследований – гречиха посевная трех сортов: Дикуль, Диалог и Дизайн. Наблюдения, оценку, учёт, а также статистическую обработку данных выполняли в соответствии с общепринятыми в земледелии и растениеводстве методическими указаниями. При систематизации материалов наблюдений и экспериментов, обобщении отдельных вопросов возделывания гречихи, посевных площадей и урожайности использованы литературные источники, информация Алтайкрайстата, а также опыт передовых хозяйств.

Результаты исследования и их обсуждение

Территория Алтайского края очень сильно различается по степени естественного увлажнения: западная его часть, граничащая с Казахстаном, сухостепная, с дефицитом осадков, а восточные и юго-восточные районы (лесостепь и предгорья) с достаточным, нередко с повышенным количеством осадков [8]. При этом наряду с наличием плодородных почв и благоприятных температурных факторов здесь присутствуют и неблагоприятные. Главными из них являются недостаточность и неустойчивость увлажнения, обуславливающие часто повторяющиеся засухи. Это проявляется, прежде всего, в режиме влажности почвы. В степных условиях следствием этого является дефляция, а в лесостепи имеется большая опасность водной эрозии почв.

Недоучёт технологических особенностей системы земледелия при возделывании гречихи сдерживает наращивание производства зерна, негативно сказывается на почвенном плодородии. Известно, что предупредить эрозионные процессы на полях, восстановить плодородие почвы и повысить урожайность можно путем агрометеорологических приемов [5].

Гречиха лучше других зерновых культур подавляет сорную растительность. При этом активизируются в почве физические и биохимические процессы, что способствует лучшему питанию культур, следующих за гречихой, и росту их урожайности. Гречиха способна усваивать из труднодоступных соединений не только фосфор, но и калий, выносить их в пахотный горизонт. Благодаря этому улучшается питательный режим культур в севообороте. Большое значение гречихи как предшественника обусловлено тем, что она рано убирается, накапливает в своей биомассе значительное количество фосфора и калия, очищает от сорняков пахотный слой и выполняет фитосанитарную роль.

Гречиха в регионе высевается на всех типах почв – от границ с Восточным Казахстаном и Новосибирской областью до сопредельных территорий Республики Алтай и Кемеровской области [1]. Посевы гречихи в Алтайском крае за последние 5 лет, при меняющейся динамике, в целом существенно возросли: от 341,2 тыс. га (2010 г.) до 494,3 тыс. га (2012 г.) при средних посевных площадях – 441,8 тыс. га (2010–2014 гг.) [4]. При этом урожайность культуры в пятилетний период изменялась от 5,9 (2012 г.) до 8,3 ц/га (2013 г.) и в среднем составила 7,2 ц/га (табл. 1), что ниже общероссийских и мировых показателей. Подобная динамика посевов гречихи и урожайность зерна в регионе в целом характерна для последнего десятилетия.

На территории края выделено пять основных природных районов выращивания гречихи. Около 40% посевных площадей размещено в лесостепи предгорий Салаира, примерно по 20% – в предгорьях Алтая и в Приобской лесостепи [4]. Природные условия данных районов лучше соответствуют биологическим требованиям культуры. На степные территории края с малоплодородными почвами и засушливым климатом приходится менее 20% посевов.

Таблица 1

Посевные площади и урожайность гречихи в Алтайском крае (по данным Алтайкрайстата)

Год	Площадь, тыс. га	Отклонение (+, –), %	Урожайность, ц/га	Отклонение (+, –), %
2010	341,2	–22,7	6,6	–8,3
2011	422,2	–4,4	7,3	+1,4
2012	494,3	+11,9	5,9	–1,8
2013	487,5	+10,3	8,3	+15,2
2014	463,8	+4,9	8,0	+11,1
В среднем	441,8	0	7,2	+17,6

Доля посевов гречихи в структуре зернового клина региона за период с 2010 по 2014 г. по природным районам также различается. При среднем показателе около 10% гречихе отводится от 1 до 30% пахотных земель, причем минимальные значения характерны для степи, максимальные – для предгорий. В отдельных хозяйствах лесостепи данный показатель более высокий, что противоречит системе земледелия. Отмечается закономерность: чем выше урожайность гречихи, тем большую долю в пашне региона она имеет.

О резервах роста производства гречихи на Алтае свидетельствует имеющийся научно-производственный опыт. Так, в условиях избыточно влажного 2013 года при одинаковых сроках сева (первая декада июня) урожайность зерна в хозяйствах резко варьировала: в ООО «Октябрьский» Змеиногорского района на площади 500 га она составила 16,1 ц/га; в КХФ «А.Н. Талюка» Ключевского района на площади 300 га по сорту Наташа получено 9,2 ц/га; в СПК «Родина» Советского района на площади 1601 га сорт Диалог сформировал 4,7 ц/га, а в КХФ «Б.И. Кубряк» Угловского района на площади 100 га сорт Девятка дал всего 2,3 ц/га.

В Алтайском крае районировано 6 сортов гречихи: Аромат, Диалог, Дикуль, Инзерская, Ирменка и Наташа [1]. Все они широко распространены в основных земледельческих зонах края. Однако фермерские хозяйства отдают предпочтение Дикулю и Девятке (табл. 2).

практически не известен товаропроизводителем. Однако данный сорт, по нашему мнению, является одним из наиболее перспективных для Алтая.

Ключевым моментом в производстве зерна гречихи в регионе из-за короткого безморозного периода являются сроки уборочных работ, а с ними связаны способы уборки [3]. Например, в 2014 г. гречиху в срок в Целинном и Смоленском районах убрали только единичные хозяйства с отлаженной технологической дисциплиной. Сначала уборке мешали дожди, фермеры ждали, когда просохнет стеблестой гречихи, однако выпал ранний снег, исключивший продолжение уборки, и посева ушли под снег. Убранная весной гречиха потеряла свою товарность и использовалась в основном на кормовые цели.

Известно, что уборка урожая гречихи напрямую целесообразна при неустойчивой дождливой погоде или при вероятности наступления ранних осенних заморозков, когда ко времени наступления уборочных работ листостебельная масса и зерно имеют повышенную влажность. В данном случае возникает необходимость подсушивания (десикации) листостебельной массы и зерна гречихи на корню. Предлагаемый способ десикации основан на применении СВЧ излучения [2]. После обработки СВЧ излучением на стеблях гречихи образуются перетяжки, препятствующие поступлению питательных веществ в верхнюю часть растений, а также к плодам гречихи. Подсушка

Таблица 2

Размещение и урожайность сортов гречихи в Целинном районе (по данным хозяйств)

Количество хозяйств	Сорт	Срок сева	Площадь, га	Урожайность, ц/га
2014 г.				
Девять	Дикуль	4–13.06	4535	9,1
Два	Девятка	5–10.06	949	10,4
Итого	2 сорта	4–13.06	5484	9,8
2015 г.				
Четыре	Дикуль	4–13.06	2140	6,5
Три	Девятка	4–8.06	1039	8,3
Одно	Ирменка	5–11.06	730	7,8
Два	Аромат	5–11.06	777	9,1
Одно	Дизайн	10–13.06	362	5,7
Итого	5 сортов	4–13.06	5048	7,5

Востребованность в производстве названных сортов объясняется тем, что они выращиваются в лесостепи региона многие годы, их урожайность с убранной площади достаточно высокая – 9–10 ц/га, а Дизайн

стеблестоя занимает по времени 6–10 суток, после чего посева готовы к прямой уборке. В 2010–2011 гг. на землях крестьянско-фермерского хозяйства «Шанс» Смоленского района Алтайского края на площади 150 га

провели испытания предлагаемого способа. Использование десикации гречихи позволило сэкономить денежные средства во время уборки на 80–90%, рабочую силу и оборудование, соблюсти оперативность выполнения полевых работ в условиях ограниченного времени, исключить риск опасного загрязнения окружающей среды химическими веществами, применяемыми при традиционной десикации. Потери зерна при уборке урожая сократились на 3–4 ц/га.

Немаловажно, что оптимизация сроков уборочных работ снижает вероятность появления в намолах нестандартного зерна гречихи. При наличии избыточного количества влаги во время дождливой погоды зерно быстро увеличивается в объеме, выходит из состояния покоя и прорастает в валках. Дефектность таких партий зерна зависит от количества проросших зерновок и продолжительности прорастания [7]. Данные зерна обладают повышенной энергией дыхания и активными физиологическими процессами, это способствует изменению пищевых и ухудшению технологических свойств зерна.

По данным В.А. Марьина, А.Л. Верещагина, Н.В. Бычина [6] неблагоприятные погодные условия 2012 г. в Алтайском крае во многих случаях способствовали прорастанию зерна, что снизило качественные показатели крупы и усложнило технологию переработки. В процессе прорастания зерновка набухает, увеличивается ее объем, это приводит к деформации зерна и разрыву околоплодной оболочки по граням, формируется рыхлая структура ядра. В крупе ядрице из проросшего зерна, вследствие деформационных нагрузок (при шелушении), происходит разрушение семенной оболочки и алейронового слоя. Поэтому при переработке такого зерна и выработке гречневой крупы ядрицы, пропорционально содержанию проросших зерен, образуется повышенная доля колотого ядра, продела и кормовой муки. Поверхность ядра, выработанного из обычного зерна гречихи, имеет ячеистую структуру неправильной формы без повреждений.

Выбор способа уборки, с учетом больших посевных площадей гречихи на Алтае, заслуживает особого внимания, а применение десикации на практике позволит существенно увеличить производство зерна.

В лесостепи и в предгорьях Алтайского края в избыточно влажные годы возникает ситуация, когда посев гречихи в оптимальные сроки затруднен или невозможен. На-

пример, в условиях 2012 г. во 2-й декаде июня (лучший период посевных работ гречихи) в Целинном районе выпала 5-кратная норма осадков, хозяйства высеяли гречиху позднее, чем это было необходимо. Осенью также возникли трудности с уборкой из-за морозящих дождей, возросли потери зерна, снизился урожай. Незапаханная падалица, оставленная весной 2013 г. на отдельных полях после лучших предшественников в качестве семенного материала при необходимом уходе за стеблестоем обеспечила достаточно хороший сбор зерна, не уступающий типовой технологии.

Эффективность возделывания гречихи повышается в том случае, если в результате применяемых агротехнических приёмов отмечается экономически оправданная прибавка урожая. Выход зерна является интегральным показателем, суммирующим вклад технологических и природных факторов. Однако величина урожая не позволяет объективно судить об экономике производства зерна. Поэтому для обоснования целесообразности агротехники необходима организационно-экономическая оценка всего комплекса, применяемого при возделывании культуры. Экономическими критериями в этом случае, наряду с урожайностью принято считать себестоимость получаемой продукции.

Интересные в практическом отношении данные получены при изучении возможности использования падалицы гречихи в качестве семенного материала в отдельные неблагоприятные годы, когда ее выращивание по типовой технологии не гарантирует успеха. При экономической оценке возделывания гречихи в лесостепной зоне региона нами учитывались все затраты согласно технологической карте с учётом сложившихся расценок и цены реализации зерна в годы исследований. Расчеты говорят о прибыльности применяемых агротехнических приёмов, так как отмечается экономически оправданная прибавка урожая. В среднем за два года себестоимость зерна снизилась на 412 руб/ц (48%) за счет роста урожайности на 2 ц/га и снижения издержек в структуре затрат на 36% (табл. 3).

Высокая продовольственная ценность гречихи, низкая затратность технологии, растущий спрос на внутреннем и внешнем зерновом рынке, высокие закупочные цены делают культуру привлекательной даже в неблагоприятные годы, в том числе и для хозяйств с невысокой энергетической и ресурсной обеспеченностью.

Таблица 3

Структура затрат и себестоимость зерна гречихи при разных технологиях возделывания

Технология	Сбор зерна, ц/га	Семена, руб./га	ГСМ, руб./га	Зарплата, руб./га	Прочие затраты, руб./га	Затраты, руб./га	Себестоимость, руб./ц
2012 г.							
Типовая	6,8	1025	956	272	4765	5790	851
Внедренная	8,2	1025	624	183	2478	3285	401
2013 г.							
Типовая	7,6	680	1250	304	5424	6104	803
Внедренная	10,2	0	914	211	3238	4363	428
Отклонения от типовой технологии (+; -)							
2012 г.							
Внедренная	+1,4	0	-332	-89	-2287	-2505	-450
2013 г.							
Внедренная	+2,6	-680	-336	-93	-2186	-1741	-375
Средние отклонения за 2012–2013 гг.							
Внедренная	+2,0	-340	-334	-91	-2236	-2123	-412

Выводы

При больших посевных площадях на Алтае урожайность гречихи не имеет четкой тенденции к росту. Только в отдельные годы урожайность зерна в регионе сравнима с общероссийскими или мировыми показателями. Совершенствование технологии уборочных работ позволит увеличить эффективность производства гречихи за счет роста урожайности и снижения материальных издержек.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания (НИР № 353), а также темы НИР «Совершенствование землепользования в лесостепи Алтайского края на основе биологических факторов», номер госрегистрации 01201154485.

Список литературы

1. Вазов В.М. Гречиха на полях Алтая: монография. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2013. – 188 с.
2. Вазов В.М., Тырышкин М.М., Козил В.Н., Одинцев А.В., Вазов С.В. Способ десикации гречихи // Патент РФ на изобретение № 2547131. 2015. Бюл. № 10.
3. Вазов В.М. Роль отдельных агроприемов в формировании урожая *Fagopyrum esculentum* Moench. в лесостепи Алтайского края / В.М. Вазов, В.Н. Козил, С.В. Вазов // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 10. – С. 60–64.
4. Информация Алтайкрайстата. – № ВТ–22–22/708 – ДР от 02.10.2015. – 2 с.
5. Кружилин И.П. Сочетание орошения дождеванием с агроулучшающими приемами обеспечивает сохранение и повышение плодородия почвы / И.П. Кружилин, Н.В. Кузнецова, О.В. Козинская // Пути повышения эффективности орошаемого земледелия. – 2015. – № 57–1. – С. 84–89.
6. Марьин В.А. Оценка качества гречневой крупы ядрица из проросшего зерна / В.А. Марьин, А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин // Хлебопродукты. – 2013. – № 8. – С. 49–51.
7. Марьин В.А. Влияние гидротермической обработки на проросшие зерна гречихи / В.А. Марьин, А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин, К.С. Барабошкин // Хлебопродукты. – 2014. – № 5. – С. 44–46.
8. Олешко В.П. Полевое кормопроизводство в Алтайском крае: состояние, проблемы и пути их решения: монография / В.П. Олешко, В.В. Яковлев, Е.Р. Шукис. – Барнаул: Изд-во «Азбука», 2005. – 319 с.
9. Фесенко А.Н. Селекция детерминантных скороспелых сортов как фактор повышения производства гречихи в России // Зернобобовые и крупяные культуры. – 2015. – № 2(14). – С. 46–52.
10. Vazhov V.M. Distribution of sowing and buckwheat crop capacity in Altai with regard to environmental conditions / V.M. Vazhov, A.V. Odintsev, V.N. Kozil // Life Science Journal. – 2014. – № 11(10). – С. 552–556.

УДК 631.527:634.74

БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА БУРЯТСКИХ СОРТОВ ОБЛЕПИХИ

Васильева Н.А., Гусева Н.К., Батуева Ю.М.

ФГБНУ «Бурятский научно-исследовательский институт сельского хозяйства»,
Улан-Удэ, e-mail: burnish@inbox.ru

Селекционная работа по созданию сортов проводилась с обязательным изучением их биохимического состава. Без знания биохимического состава плодов невозможно создание новых сортов направленного использования – технического, консервного, десертного. Учитывая то, что содержание химических и биологически активных веществ зависит от условий и места произрастания, авторы провели сравнительный анализ содержания биохимического состава плодов облепихи разных экотипов. В результате проведенного анализа установлено, что сорта селенгинского экотипа отличаются от сортов саянского экотипа высоким содержанием витаминов, особенно аскорбиновой кислоты. Сорта и формы саянского экотипа обладают повышенным содержанием сахаров, средней кислотностью плодов (сахаро-кислотный коэффициент составляет от 4,5–7,0% – сорта этого экотипа наиболее сладкоплодны). Сорта саянского экотипа обладают повышенным содержанием каротиноидов от 30,0 до 46,6 мг/100 г и красноплодностью. У сортов бурятской селекции содержание масла составляет от 6,3 до 9,0%.

Ключевые слова: облепиха, биохимия, витамин С, сухие вещества, масло облепиховое, сахар, витамин Р, технология, Бурятия

BIOCHEMICAL COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL ASSESSMENT OF GRADES BURUAT VARIETYS SEA BUCKTHORN

Vasileva N.A., Guseva N.K., Batueva Y.M.

Buryat research Institute of agriculture, Ulan-Ude, e-mail: burnish@inbox.ru

Selection work on the creation of varieties carried out with the mandatory study of their biochemical composition. Without knowledge of the biochemical composition of the fruit is not possible to create new varieties of directional use – technical, tinned food, dessert. Given that the content of chemical and biologically active substances depends on the conditions and place of growth, we have carried out a comparative analysis of the contents of the biochemical composition of fruits of sea buckthorn different ecotypes. The analysis found that the grade of the Selenga ecotype different from Sayan ecotype varieties high in vitamins, especially ascorbic. Varieties and forms Sayan ecotype have a high content of sugar the average acidity of the fruit (the sugar- acid ratio is between 4,5–7,0% – varieties of this ecotype most sladkoplodny). Sayan ecotype varieties have a high content of carotenoids from 30,0 to 46,6 mg/100 g and krasnoplodnostyu. In grades Buryat selection oil content ranges from 6,3 to 9,0%.

Keywords: sea buckthorn, biochemistry, vitamin C, dry substance, sea buckthorn oil, sugar, vitamin P, the technology, Buryatia

Возрастает интерес к облепихе как источнику для производства высоковитаминных продуктов питания, что вызывает необходимость поиска сортов технологичных, отличающихся высокими органолептическими показателями. Одним из приоритетных направлений селекции, напрямую связанным с биохимическим составом плодов, является создание сортов десертного типа, пригодных для употребления в свежем виде, а также для производства натуральных продуктов питания, в том числе и без добавления сахара [2].

Цель исследований – выведение сортов с содержанием масла не менее 7%, кислот – не более 2%, сахара – не менее 5% [2]. Объектами исследований являлись плоды облепихи. Исследования проводились в Аккредитованной испытательной лаборатории ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии

и испытаний в Республике Бурятия». Учет, наблюдения и исследования выполнялись в соответствии с общепринятыми в садоводстве методиками [3, 4].

Результаты исследований и их обсуждение

Содержание Р-активных веществ в плодах облепихи отличается по количественному показателю лейкоантоцианов.

Данные биохимического анализа плодов за годы исследований позволили выявить их зависимость от погодных условий года.

Максимальное поднятие уровня сахара при обычных показателях кислотности приводит к повышению сахаро-кислотного коэффициента до 5,4%. Наиболее сладкоплодные сорта Саяна (8,3%), Туранская (9,0%), Наран (8,0%), Захаровская (7,0%), отборные формы 2-Т – 7,5–9,4%, 17–21 – 7,6–8,8%.

Все сорта селенгинского экотипа отличаются высоким содержанием витаминов, особенно аскорбиновой кислоты. Форма 15–72 имеет темно-красную окраску плодов, содержание каротиноидов до 40,8 мг/100 г и масла до 6,3%. Сорт Ацула отличается более высоким содержанием аскорбиновой кислоты (126,6–309,4 мг/100 г) и масла (4,3–7,5%). Наиболее высокое содержание масла в плодах было отмечено в 2013 году, когда вторая половина лета и осень отличались жаркой и сухой погодой. За все годы исследования у сорта Аяганга высокое содержание аскорбиновой кислоты в плодах сопровождалось высоким содержанием полифенолов и, наоборот, понижение содержания витамина С – понижением содержания полифенолов.

Таким образом, выведенные в институте сорта селенгинского экотипа и форма 15–72 отличаются своеобразием и перспективны как технические и консервные сорта [5].

Сорта и формы саянского экотипа привлекают внимание низкорослостью, сладкоплодностью, хорошими органолептическими показателями в переработанном виде. Для анализа биохимического состава были взяты перспективные сорта и формы, прошедшие испытания более трех лет. Почти все они раннего и среднего срока созревания, долго на кусте не держатся, требуют быстрого сбора. Все сорта и формы имеют плоды довольно крупных размеров в условиях г. Улан-Удэ (0,6–0,7 г), а сорт Наран и форма 8-М-76 с наиболее крупными плодами (0,70–0,75 г). Для них характерно содержание сухих веществ – 7,3–16,3%, повышенное содержание сахаров и среднекислотность плодов, что создает сладкий приятный вкус (сахаро-кислотный коэффициент в отдельные годы поднимается до 4,5–7,0%). Наиболее сладкоплодные – сорт Саяна, формы 23-21-76, 34-21-76.

Почти все изученные сорта и формы имеют высокое содержание аскорбиновой кислоты. Из них выделяются сорта Туранская – 274,0 мг/100 г, Ацула – 230,0 мг/100 г, Саяна – 194,0 мг/100 г, гибриды 38-81-85 – 154,7 мг/100 г, 17-21-76 – 153,4 мг/100 г, форма 23-21-76 – 193,8 мг/100 г.

Наиболее богаты полифенольными соединениями сорта Тасхановская – 330,2 мг/100 г, Нарантуя – 252,7 мг/100 г, Байкальский рубин – 251,8 мг/100 г, гибрид 38-81-85 – 326,4 мг/100 г.

Повышенным содержанием каротиноидов отличаются сорта Сократовская – 34,9 мг/100 г, Памяти Захаро-

вой – 30,0 мг/100 г, Байкальский рубин до 46,6 мг/100 г – все сорта красноплодные. Более повышенные показатели масла у сортов Туранская до 9,0%, Ацула – 7,9%, Заря Дабат – 7,0%, Сарантуя – 6,3% [1].

Пониженное содержание витамина С для большинства бурятских сортов характерно в годы с повышенной температурой воздуха, а высокое содержание – в прохладное с осадками лето.

В годы с теплым сухим летом отмечено более повышенное содержание масла в плодах облепихи бурятской селекции.

В Бурятии издавна использовали облепиху как лечебный, витаминный продукт питания.

В целях технологической характеристики сортов и получения новых продуктов переработки готовили компоты, соки с мякотью, сахарным сиропом, натуральные соки с мякотью, джемы, сырые джемы, желе, пюре с яблоками.

Возможность приготовления из облепихи различных видов консервной продукции позволяет полно использовать их в течение года как источник различных витаминов и других биологически активных веществ.

Наши исследования предусматривали использование такой поливитаминной продукции в основном при домашнем консервировании [6].

Компот. Для компота используют плоды крупные, цельные с плотной мякотью и кожицей. Наиболее предпочтительны по этим признакам следующие сорта: Аяганга, Баян-Гол, Байкальский рубин, Сократовская, Заря Дабат, Туранская, Захаровская.

Очищенные и промытые ягоды слегка обсушивают, помещают в чистые банки до плечиков, слегка встряхивая, заливают горячим сахарным сиропом, прикрывают лакированными кислотоустойчивыми крышками и пастеризуют. Поскольку кислотность ягод облепихи довольно высокая, для создания гармоничного вкуса компотов используют сироп 60%-ной концентрации (на 1 л воды – 1,5 кг сахара). Для сладких сортов с малой кислотностью можно применять сироп с содержанием сахара не менее 50% (на 1 л воды – 1 кг сахара).

Температурный режим пастеризации 85°C в течение 15 минут.

Ягоды облепихи можно использовать при приготовлении купажированных компотов. Особенно привлекательный вид, хороший вкус и витаминную ценность создает купаж с мелкоплодными яблоками. Для этого бланшированные плоды полукультурок помещают в подготовленные банки,

переслаивая ягодами облепихи в соотношении 5:1 (5 частей яблок, 1 часть облепихи), заливают горячим сиропом 40%-ной концентрации. Пастеризуют в течение 15 минут при температуре 85–90°C.

Сок с мякотью, сахарным сиропом (сок подслащенный). Собранные плоды промывают, удаляют примеси, протирают на металлическом решете. Полученный сок с мякотью используют для изготовления подслащенных натуральных соков, сырых джемов.

Для приготовления подслащенного сока плоды облепихи смешивают с горячим сахарным сиропом 40%-ной концентрации (на 1 л воды – 660 г сахара) в соотношении 1:1, нагревают до 70°C и разливают в чистые банки. Пастеризацию проводят при температуре 85°C в течение 15 минут и герметически укупоривают.

Подслащенные соки можно употреблять в чистом виде (для лечебных целей), готовить из них напитки, настойки, использовать в кисели.

Консервы сохраняются при температуре до +15°C в темном месте.

Соки натуральные с мякотью. Полученную плодовую протертую массу можно законсервировать без добавления сахара. Для этого сок с мякотью, полученный после двойной протирки (без примесей), нагревают в кастрюле до 70°C и сразу разливают в подготовленные горячие банки. Прикрывают жестяными кислотоустойчивыми крышками и ставят на пастеризацию, которую проводят при температуре 85°C в течение 15 минут. При этом способе консервирования большая часть витаминов остается в жоме, витамина С сохраняется 17,9–29,1%, Р-активных веществ – 25,7–84,0%. Выход сока из сортов и отборных форм тункинского происхождения довольно высок (69–89%).

Нами выделены сорта, дающие соки однородной консистенции, не расслаивающиеся на окрашенный и слабоокрашенный слои. Это в основном сорта отборной формы тункинского происхождения (Саяна, Баян-Гол, Байкальский рубин, гибридный сорт Заря Дабат, отборные формы: 1-17-74, 6-М-75, 15-М-76, гибриды 23-81-84, 52-82-86, 59-82-87, 6-82-87). Соки из сортов Селенгинского происхождения расслаиваются, хлопьевидные.

Для приготовления красивого, однородной консистенции и без коллоидной мути сока мы рекомендуем ягоду брать свежую, пастеризовать при температуре 85°C 12–15 минут, а не в кипящей воде.

Для разбавления сока, приготавливая напитки, нужно использовать только прохладную кипяченую воду. Чтобы напиток был однородной консистенции и хорошего вкуса рекомендуем использовать сорта Саяна, Баян-Гол, Байкальский рубин, Заря Дабат, отборные формы: 1-17-74, 6-М-75, гибриды: 23-81-84, 53-82-86, 60-82-86, 66-82-87. Примерное соотношение компонентов при этом следующее: на 0,5 л воды 80–100 г сока, 30–50 г сахара.

Протертая масса с сахаром (сырой джем). Готовят из полученного вышеописанным способом сока с мякотью, смешивая его с сахаром в соотношении 1:1. Смесь прогревают до 85°C, укладывают в подготовленные горячие банки и укупоривают. Для хранения при более высоких температурах (до +18°C) можно пастеризовать банки в течение 15 минут при температуре 85–90°C.

Содержание витамина С в сырых джемах составляет 18,5–81,5 мг%, Р-активных веществ 18,2–127,9 мг%. Сухих веществ при соотношении сахара и сока 1:1 содержится 30,4–42,0%.

Желе. Нами была разработана технология и рецептура желе без добавления желирующих веществ для домашнего консервирования.

Свежие плоды облепихи очищают от крупных веточек, листьев, промывают проточной водой, помещают в таз, слегка раздавливают до появления сока и прогревают до температуры 85°C. Горячую массу протирают на протирочной машине. Полученное пюре смешивают с сахаром в соотношении 1:1, т.е. на 1 кг протертой массы добавляют 1,1 кг сахара. Смесь прогревают в тазу до горячего состояния (70°C), сразу разливают в подготовленные горячие банки и укупоривают.

Хранить желе нужно при температуре +5–8°C в темном месте. При таких условиях оно хранится 9–10 месяцев без изменения цвета, т.е. хорошо сохраняются фенольные соединения. При дальнейшем хранении наблюдается явление синерезиса и легкое потемнение продукта. Поскольку облепиха не относится к культурам с высоким содержанием пектина (0,1–0,7%), то и прочного желе не образует. Продукт теряет желеобразную структуру при хранении в комнатных условиях, при стерилизации или пастеризации консервов.

Для получения более плотного желе рекомендуем Байкальский рубин, Баян-Гол, Аяганга, отборные формы: 6-М-75, 2-М-76,

гибриды 66-82-87, 59-82-87, 9-81-83, 43-82-85, 40-81-85. Более слабой консистенции желе получается из сортов Саяна, Заря Дабат, Наран-Туя, гибрида 52-82-86 и т.д. Не желируют отборные формы 15-М-76, 13-М-76, 2-Т-75, 12-М-76 (Наран), 8-М-76. У сорта Ацула из-за высокой кислотности быстро наступает синерезис, поэтому нежелательно использовать его для приготовления желе.

Яблоки и облепиха, протертые с сахаром. Для приготовления этого продукта в домашних условиях можно использовать как мелкоплодные, так и крупноплодные яблоки. Плоды отбирают без гнили и повреждений, бланшируют в паросоковарке или с малым количеством воды и протирают. Ягоду облепихи после мойки прогревают в течение 5–7 минут, затем протирают. Протертые массы смешивают и добавляют сахар. Для получения 1 кг готового пюре смешивают 600 г яблочного пюре, 150 г протертой облепихи и 250 г сахара. Массу прогревают до 70–75 °С и выдерживают при этой температуре 10 минут, периодически помешивая. Затем фасуют в стеклянные банки, прикрывают крышками и ставят на пастеризацию. Пастеризуют в кипящей воде в течение 15 минут – 0,5-литровые банки, 20 минут – 0,65-литровые банки.

Приготовление масла в домашних условиях. Вначале необходимо приготовить полуфабрикаты. Полуфабрикат – жом, оставшийся после получения сока, который при температуре не выше 80 °С высушивается.

Сушеный жом или сушеные ягоды измельчают в мясорубке, в кофемолке или в ступке и помещают в стеклянный или эмалированный сосуд, заливают равным объемом рафинированного подсолнечного масла и плотно закрывают крышкой. Смесь выдерживается в темном и теплом месте при температуре 50–60 °С в течение 2–3 дней при помешивании в сутки не реже двух раз. По истечении времени масло необходимо отделить через мелкое сито. Дальнейший процесс: свежую порцию жома залить полученным отделенным маслом. Следующий прием повторяется. Двойной или тройной экстракции бывает достаточно для получения хорошего облепихового масла. Такое масло будет содержать от 50 до 70 мг % каротиноидов. Чтобы увеличить концентрацию облепихового масла в несколько раз, предлагаем следующее: полученное масло разогреть до 40–50 °С и залить им свежую порцию измельченных плодов. Если проделать эту перечисленную операцию не-

сколько раз, можно получить масло с содержанием каротиноидов от 70 до 120 мг %, пригодное для использования в лечебных целях. Масло, полученное в домашних условиях, рекомендуем хранить в прохладном месте в сосуде с плотно закрытой крышкой.

Компот облепихово-яблочный (грушевый). 500 г облепихи, 1 кг яблок или груш. Заливка: на 1 л воды – 400–800 г сахара.

Для приготовления компота берут сладкие яблоки. Мелкие и средние плоды консервируют целиком, крупные режут на половинки или дольки.

Ягоды облепихи и яблоки (груши) уложить в банки по плечики, залить горячим сахарным сиропом и пастеризовать, как компот из яблок.

Компот облепихово-сливовый. 500 г облепихи, 1 кг слив. Заливка: на 1 л воды – 400–800 г сахара.

Сливу вымыть, разрезать на половинки, удалить косточки, разложить в банки, пересыпая облепихой, по плечики. Залить горячим сахарным сиропом и пастеризовать при температуре 85 °С поллитровые банки – 15 минут, двухлитровые банки – 25 минут. Можно стерилизовать в кипящей воде соответственно 10–12 или 15–18 минут. Закатать.

Компот-ассорти с облепихой. 1 кг облепихи, 1 кг яблок, 600 г шиповника.

Заливка: на 1 л воды – 450 г сахара.

Яблоки очистить, нарезать дольками, бланшировать 3–5 минут в кипящей воде и сразу же охладить холодной. Отобрать крупные зрелые твердые плоды шиповника, удалить плодоножки и остатки цветка, разрезать плоды пополам и тщательно очистить от семян и волосков. Если плоды шиповника мелкие или волоски трудно отделяются, не разрезать их – использовать целиком и в меньшем количестве (на литровую банку – 10–20 штук).

Облепиху, яблоки и шиповник послойно уложить в банки по плечики, уплотнить и залить горячим сахарным сиропом. Стерилизовать в кипящей воде: пол-литровые банки – 15 минут, литровые – 25, трехлитровые – 35–40 минут.

Пюре из облепихи. 1 кг пюре облепихи, 0,8–1,0 кг сахара.

Ягоды перебрать, вымыть, обсушить и протереть через сито. Если ягоды твердые и плохо протираются, предварительно бланшировать их в горячей воде 2–3 минуты. Полученное пюре тщательно смешать с сахаром, подогреть на слабом огне примерно до температуры 70 °С до полного растворения сахара. Переложить в горячие банки

и пастеризовать при температуре 85 °С: пол-литровые банки – 15 минут, литровые – 20.

Массу можно консервировать и другим способом: облепиху с сахаром подогреть в течение 5 минут при температуре 85 °С, разложить в банки по края горлышка и сразу же закупорить.

Пюре облепихово-яблочное. 250 г пюре облепихи, 500 г яблочного пюре, 250 г сахара.

Протертую облепиху смешать с яблочным пюре, добавить сахар, подогреть на слабом огне до полного растворения сахара. Переложить пюре в банки и стерилизовать в кипящей воде: пол-литровые банки – 20 минут, литровые – 25–30.

Варенье из облепихи. 1 кг облепихи, 1,5 кг сахара, 0,8 л воды.

Перебранные и промытые ягоды залить горячим сахарным сиропом и поставить в холодное место на 3–4 часа. Затем отделить сироп от ягод, довести до кипения, снять с огня. Дать сиропу несколько остыть, вновь положить в него ягоды и на слабом огне варить до готовности.

Желе облепихово-яблочное. 0,6 л облепихового сока с мякотью, 0,4 л яблочного сока с мякотью, 800 г сахара.

Из свежих или мороженых ягод облепихи приготовить сок с мякотью без сахара, смешать его со свежеприготовленным яблочным соком с мякотью, подогреть, растворить сахар, довести до кипения и варить до температуры массы 104–105 °С. Разлить желе в горячем виде, закупорить.

Смоква облепиховая. 1 кг выжимок облепихи, 600 г сахара

Выжимки облепихи пропустить через мясорубку, смешать с сахаром, на деревянном лотке раскатать смесь толщиной 1 см, подсушить в духовке или комнате, нарезать ромбиками, пересыпать сахарной пудрой или сахаром, сложить в стеклянные банки.

Выводы

Таким образом, экстремальный климат Бурятии создает условия для повышенного содержания витаминов, особенно полифенольных соединений, сухих веществ, сахаров, кислот в плодах облепихи.

Список литературы

1. Васильева Н.А. Итоги селекционной работы по облепихе в Республике Бурятия / Н.А. Васильева, Н.К. Гусева, Ю.М. Батуева // Сельскохозяйственные науки: вопросы и тенденции развития: сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. – Красноярск, 2015. – С. 21–23.
2. Мяханова Н.Т. Облепиха // Программа работ селекцентра Научно-исследовательского института садоводства Сибири имени М.А. Лисавенко до 2030 г. / под ред. доктора с.-х.н. В.И. Усенко, к.с.-х.н. И.А. Пучкина. – Новосибирск, 2011. – С. 152–157.
3. Седов Е.Н и др. Программа и методика селекции плодовых, ягодных и орехоплодных культур – Орел, 1995. – 502 с.
4. Седов Е.Н и др. Программа и методика сортоизучения плодовых, ягодных и орехоплодных культур – Орел, 1999. – 602 с.
5. Ширипнимбуева Б.Ц. Интенсивные сорта облепихи бурятской селекции / Б.Ц. Ширипнимбуева, Н.М. Мяханова, Н.А. Будаева // Современное садоводство. – Орел, 2014. – № 3. – С. 60–64.
6. Ширипнимбуева Б.Ц. Облепиха / Б.Ц. Ширипнимбуева, К.А. Арбаков, Н.К. Гусева и др. // Садоводство в Бурятии: монография. – Улан-Удэ, 2010. – С. 221–271.

УДК 581.6

АНАЛИЗ ВИДОВОГО РАЗНООБРАЗИЯ И ИЗУЧЕННОСТИ ПОЛЕЗНЫХ РАСТЕНИЙ ПРИБАЛХАШЬЯ

Гемеджиева Н.Г., Грудзинская Л.М., Каржаубекова Ж.Ж., Лесова Ж.Т., Бекетаев Б.Б.

РГП на ПХВ «Институт ботаники и фитоинтродукции» КН МОН РК,

Алматы, e-mail: ngemed58@mail.ru

Проведен анализ видового разнообразия и степени изученности интродукционного, фитохимического и ресурсного потенциала полезных растений пустынных территорий Прибалхашья в пределах долин рек Иле и Каратал по данным гербарных, литературных источников и ранее проведенных ресурсных работ. Составлен предварительный список видов пустынных территорий Прибалхашья в пределах Иле-Каратальского междуречья, насчитывающий 692 вида из 69 семейств из 309 родов. В условиях предгорной зоны Зайлиевского Алатау показана возможность культивирования 154 видов растений Прибалхашья из 102 родов, относящихся к 44 семействам. Установлена низкая степень фитохимической (не более 207 видов) и ресурсной (не более 10 видов) изученности полезных растений региона. Констатируется отсутствие современных данных по ресурсной характеристике природных популяций хозяйственно-ценных видов Прибалхашья.

Ключевые слова: полезные растения, видовой состав, степень изученности, Прибалхашье, Казахстан

ANALYSIS OF SPECIES DIVERSITY AND KNOWLEDGE DEGREE OF USEFUL PLANTS OF THE PERI-BALKHASH AREA

Gemedzhieva N.G., Grudzinskaya L.M., Karzhaubekova Z.Z., Lesova Z.T., Beketaev B.B.

RoK MES CS RSE «Institute of Botany and Phytointroduction», Almaty, e-mail: ngemed58@mail.ru

The species diversity and knowledge degree of introduced, phytochemical and resource potential of useful plants at the Peri-Balkhash desert areas within the Ili and Karatal Rivers valleys was analyzed based on herbarium, literature references and previously conducted survey works. The preliminary list of species growing at the Peri-Balkhash desert areas within the Ili-Karatat interfluvium totaling 692 species of 69 families of 309 orders was prepared. In the conditions of piedmont zone of Zailiyskiy Alatau, the possibility of cultivation of 154 species of the Peri-Balkhash plants of 102 orders pertaining to 44 families was shown. It has been established that the degree of phytochemical (not more than 207 species) and resource (not more than ten species) knowledge of regional useful plants is low. It is stated that the present knowledge on resource characteristics of natural populations of commercially-valuable species of the Peri-Balkhash area is absent.

Keywords: useful plants, species composition, knowledge degree, the Peri-Balkhash area, Kazakhstan

Сохранение и рациональное использование растительных ресурсов нашей планеты является проблемой межгосударственного уровня. Начавшийся процесс глобальных изменений климата ставит под угрозу сохранность естественной растительности и самой среды обитания человека. Сочетание общего потепления с другими экологическими стрессами и деятельностью человека может привести к быстрой гибели существующих экосистем, особенно в засушливых регионах, к которым относится большая часть территории Казахстана [1], в том числе Прибалхашье, расположенное в пределах Восточно-Северотуранской подпровинции Северотуранской провинции Ирано-Туранской подобласти Сахаро-Гобийской пустынной области в соответствии с современной схемой ботанико-географического районирования, предложенной Е.И. Рачковской, И.Н. Сафроновой, Е.А. Волковой [23].

Для разработки научной основы сбалансированного и бережного использования полезных растений пустынных территорий

Прибалхашья необходимым и ключевым элементом исследований является анализ видового состава и степени изученности полезных растений региона в пределах долин рек Иле и Каратал, поскольку именно эта часть региона наиболее освоена в хозяйственном отношении и трансформация растительных сообществ как в количественном, так и в качественном отношении здесь наиболее ощутима [12]. В связи с этим такую актуальность, высокую научную и практическую значимость приобретают современные ботанические исследования хозяйственно-ценных растений пустынных территорий Прибалхашья, которые восполняют существующий пробел и положат начало систематическим ресурсным исследованиям полезных растений на всей территории Республики Казахстан.

Цель исследования – анализ видового разнообразия и степени изученности (интродукционного, фитохимического и интродукционного потенциала) полезных растений Прибалхашья в пределах долин рек Иле и Каратал.

Объекты изучения – дикорастущие полезные растения Прибалхашья в пределах Иле-Каратальского междуречья. Используемая методология: традиционные методики ресурсоведческих, интродукционных и фитохимических исследований.

Настоящая работа выполнялась по проекту: 0939/ГФ4 «Ресурсная характеристика некоторых хозяйственно-ценных растений (солодка, гармала, ремень) Прибалхашья» (2015–2017 гг.).

Результаты исследования и их обсуждение

В результате скрининга литературных, гербарных и материалов полевых исследований был установлен и проанализирован видовой состав флоры изучаемого региона. Анализ видовой разнообразия Прибалхашья в пределах Иле-Каратальского междуречья показал, что в разных литературных источниках во флоре пустынных территорий Прибалхашья описано от 393 видов из 45 семейств до 458 видов из 66 семейств [2, 17, 22]. Более полный список флоры Иле-Балхашского региона, частью которого является изучаемая нами территория, представлен в монографии С.Г. Нестеровой, З.А. Инеловой «Флора пустынь Иле-Балхашского региона» [21] и включает 933 вида, относящихся к 368 родам и 82 семействам.

По нашим данным, предварительный список видовой состава растений пустынных территорий Прибалхашья в пределах Иле-Каратальского междуречья насчитывает не менее 692 видов из 69 семейств из 309 родов. Установлено, что на долю 17 (25%) ведущих семейств, содержащих свыше 10 видов растений (от 10 до 101), приходится 545 (77%) видов из 235 (76%) родов.

В спектре ведущих семейств по числу видов и родов первое место занимает с лидирующим р. *Artemisia* L. (22 вида) сем. *Asteraceae* (101), флористическая роль которого возрастает в аридных районах Средней Азии, на втором месте с крупными родами *Atriplex* L. (9) и *Salsola* L. (9 видов) – сем. *Chenopodiaceae* (66), распространенное в основном в пустынных областях Турана, на третьем месте с крупными родами *Lepidium* L. (7) и *Stipa* L. (7) семейства *Brassicaceae* (58) и *Poaceae* (58 видов), которым незначительно уступает сем. *Fabaceae* (54 вида), богатое видами р. *Astragalus* L. (24), относящееся к крупнейшим родам флоры Средней Азии.

Анализ полезных свойств растений пустынных территорий Прибалхашья, объединенных по характеру хозяйственного использования в 4 группы [8], показал, что наиболее представительны группы лекарственных (свыше 257 видов) растений, применяемых как в официальной, так и народной медицине, и кормовых (не менее 200 видов) растений. Группа технических растений насчитывает около 96 видов, группа пищевых – не менее 87 видов растений. По количеству лекарственных растений лидируют семейства *Asteraceae* (41 вид), *Fabaceae* (24 вида), *Brassicaceae* (17), *Chenopodiaceae* (14), *Lamiaceae* (12), *Poaceae* (11), *Rosaceae* (10), в остальных семействах менее 10 видов. Кормовыми видами богаты семейства *Fabaceae* (35 видов), *Asteraceae* (33 вида), *Chenopodiaceae* (32), *Poaceae* (31), *Polygonaceae* (11), *Brassicaceae* (10 видов), техническими – виды семейств *Chenopodiaceae* (15) и *Polygonaceae* (13), пищевыми – представители семейств *Asteraceae* (10 видов) и *Polygonaceae* (9). Таким образом, ценными лекарственными, кормовыми и техническими свойствами характеризуются в основном представители пяти ведущих семейств изучаемого региона: *Asteraceae*, *Fabaceae*, *Chenopodiaceae*, *Brassicaceae*, *Poaceae*.

Детальный анализ особенностей интродукции пустынных растений Прибалхашья, приведенный в статье Л.М. Грудзинской [6], показал, что в условиях ботанического сада, расположенного в предгорной зоне Заилийского Алатау, испытано 108 (или 16%) видов растений Прибалхашья и определена возможность выращивания 154 видов или 23% от общего числа видов, произрастание которых известно в пределах пустынной зоны Прибалхашья по литературным данным. Это представители 102 родов, относящихся к 44 семействам. По жизненным формам преобладают травянистые многолетники (92 вида, 60%), травянистых одно-двулетников 19 (12%), кустарников 33 (22%), деревьев – всего 9 видов (6%).

По количеству испытанных в культуре пустынных растений Прибалхашья лидируют семейства *Rosaceae* – 10, *Fabaceae* – 11, *Poaceae* – 13, *Asteraceae* – 16 (видов), для 19 семейств испытано в культуре по одному виду, в остальных семействах количество интродуцированных видов варьирует от 2 до 9. Испытано в культуре по 2 вида из 6 семейств: *Asphodelaceae*, *Caprifoliaceae*, *Elaeagnaceae*, *Malvaceae*, *Onagraceae*, *Zygophyllaceae*, по 3 вида – из семейств:

Apiaceae, *Caryophyllaceae*, *Limoniaceae*, *Scrophulariaceae*, по 4 вида – из семейств: *Alliaceae*, *Iridaceae*, *Lamiaceae*, *Liliaceae*, по 6 видов – из семейств: *Chenopodiaceae*, *Ranunculaceae*, *Salicaceae*, *Tamaricaceae*, 7 видов в сем. *Brassicaceae*, 9 видов в сем. *Polygonaceae*.

Среди испытанных видов полезных растений следует назвать **пищевые** (*Brassica juncea*, *Daucus carota*, *Allium turkestanicum*, *Capparis spinosa*); **кормовые** (*Artemisia sublessingiana*, *Melilotus officinalis*, *Lotus corniculatus*, *Medicago falcata*, *M. sativa*, *Bromopsis inermis*, *Elytrigia repens*, *Poa bulbosa*, *Kochia prostrata*); **лекарственные** (*Alhagi pseudalhagi*, *Limonium gmelinii*, *Peganum harmala*, *Rheum tataricum*, *Tribulus terrestris*, *Zygophyllum fabago*), **технические** (*Apocynum lancifolium*, *Haloxyton aphyllum*, *H. persicum*, *Populus diversifolia*, *P. pruinosa*, *Tamarix elongata*, *T. gracilis*, *T. hispida*, *T. laxa*), **редкие** (*Ikonnikovia kaufmanniana*, *Ferula iliensis*, *Berberis iliensis*, *Goniolimon speciosum*, *Lonicera iliensis*), луковичные и клубнелуковичные растения Прибалхашья (*Allium suworowii*, *Rhinopetalum karelinii*, *Tulipa alberti*, *T. behmiana*, *T. buhseana*). Большинство испытанных видов (53%) успешно растут в условиях предгорной зоны Заилийского Алатау, проходят полный цикл онтогенетического развития и регулярно продуцируют полноценные семена. Интродукционные популяции этих видов в основном самовозобновляются семенным или вегетативным путем. Интродукция ряда видов с узкой экологической амплитудой (психрофиты, галофиты, гигрофиты) в условиях предгорной зоны Заилийского Алатау возможна только при создании соответствующих эдафических условий [6].

Проведенный литературный скрининг фитохимической изученности 692 видов пустынных территорий Прибалхашья в пределах долин рек Или и Каратал показал, что фитохимическими исследованиями в разные годы было охвачено около 207 (или 30%) видов. У представителей ведущих семейств, насчитывающих от 22 до 101 видов, удалось выявить сведения по содержанию основных групп БАВ (флавоноидов и их производных, алкалоидов, терпеноидов). У видов семейств: *Asteraceae*, *Polygonaceae*, *Rosaceae*, *Fabaceae*, *Euphorbiaceae*, *Tamaricaceae*. наиболее изучены флавоноиды и их производные, чаще всего встречаются производные кверцетина, изорамнетина, кемпферола. У видов семейств *Asteraceae*, *Lamiaceae*, *Rosaceae* из-

учались терпены и их производные (моно-, ди-, сесквитерпены). Среди алкалоидоносных растений изучались представители семейств *Ranunculaceae* и *Chenopodiaceae*. Для ряда видов семейства *Chenopodiaceae* приводятся сведения о наличии пентациклических сапонинов (олеанового и урсанового типа) [7]. В последние десятилетия вновь активизировались работы по фитохимическому изучению отдельных видов сырьевых растений (гребенщик, цельнолистник, мордовник, цистанхе), произрастающих в пустынных регионах Прибалхашья [11, 13, 15, 27, 30, 31].

Анализ современных сведений по фитохимическому изучению объектов дотального ресурсного исследования *Rheum tataricum*, *Peganum harmala*, *Glycyrrhiza glabra*, *G. uralensis* показал, что из корней ревеня татарского при использовании современных биотехнологических методов учеными выделен фермент – стильбен синтаза (STS, EC 2.3.1.95), участвующий в реакции образования резвератрола (3,5,4'-тригидроксистильбен), обладающего превентивными свойствами против некоторых видов рака и положительно влияющего на сердечно-сосудистую недостаточность [29, 33, 34, 35]. Китайскими исследователями показано ингибирующее действие выделенных из корней ревеня татарского антрахинонов на рост HeLa клеток [32].

Фитохимические исследования алкалоидсодержащих растений, проведенные АО МНПХ «Фитохимия», позволили выделить и идентифицировать из *Peganum harmala* более десятка алкалоидов и получить их производные [26]. Синтезированные производные на основе доступного растительного алкалоида гармина могут быть применены при лечении заболеваний центральной нервной системы. Другие производные проявляют антимикробную и противоопухолевую активность, результаты которых подтверждены рядом патентов РК [10, 20, 24]. На основе гармина, выделенного из семян *Peganum harmala*, получены новые производные изоксазолового ряда, проведена оценка влияния синтезированных соединений на некоторые клеточные линии рака [36]. При детальном исследовании химического состава семян гармалы китайскими исследователями были выделены минорные вещества, производные гармина, индола, хиназолина и методом биотестирования определена их высокая ингибирующая активность на ацетилхолинэстеразы (AChE) и бутирилхолинэстеразы (BChE) [37].

Результаты фитохимических исследований видов солодки *Glycyrrhiza* L. обстоятельно отражены в монографии Г.А. Толстикова и др. [25], в которой приведен аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы по проблеме современного состояния исследований солодки голой и солодки уральской, по изучению химического состава растений, фармакологической активности и применению в медицинской практике.

Анализ степени изученности ресурсного потенциала полезных растений пустынных территорий Прибалхашья в пределах долин рек Иле и Каратал (Иле-Каратальского междуречья) показал, что в 60–70-е годы прошлого столетия на территории Прибалхашья проводились фронтальные ботанические исследования, в том числе и ресурсоисследовательские. Активно изучались запасы сырья отдельных видов лекарственных, дубильных и технических растений: солодки, ревеня татарского, чия, тростника и др. [14, 16, 18, 19, 28].

Выполнены локальные исследования по сырьевой базе полыни белоземельной [9], некоторых видов рода *Tamarix* L. [3], *Echinops albicaulis* [5], *Cistanche salsa* в Южном Прибалхашье [4]. В то же время результатов современных систематических ресурсных исследований в пределах вышеупомянутого региона в доступной нам литературе не обнаружено. К настоящему времени данные о запасах сырья разного срока давности известны пока только для 10 (или 1,4%) видов Прибалхашья.

Заключение

Таким образом, современная оценка видового разнообразия и степени изученности полезных, в том числе наиболее востребованных промысловых растений, пустынных территорий Прибалхашья восполнит существующий пробел и положит начало систематическим ресурсным исследованиям лекарственной флоры на всей территории Республики Казахстан.

Список литературы

1. Второе Национальное Сообщение Республики Казахстан Конференции Сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата. Министерство охраны окружающей среды Республики Казахстан. – Астана, 2009. – 192 с.
2. Гвоздева Л.П. Растительность и кормовые ресурсы пустыни Сары-Ишик-Отрау. – Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1960. – 203 с.
3. Гемеджиева Н.Г., Султанова Н.А., Абилов Ж.А. Оценка сырьевой базы видов р. *Tamarix* L. из Южного Прибалхашья // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии: сб. научных статей по материалам XII международной научно-практической конференции (Барнаул,

28–30 окт. 2013 г.). – Барнаул: ИП Колмогоров И.А., 2013. – С. 12–15.

4. Гемеджиева Н.Г., Ерможанова М.К., Нурханов А. Ресурсный потенциал природных популяций цистанхе в Южном Прибалхашье // Современные тенденции в изучении флоры Казахстана и ее охрана (Байтеновские чтения – 3): мат. Международн. научн. конф. – Алматы, 2014. – С. 239–244.

5. Гемеджиева, Н.Г., Кириенко В.А. Запасы сырья *Echinops albicaulis* Kar. et Kir. в окрестностях перевала Малайсары // Современный этап в изучении ботанического разнообразия Казахстана: мат. Международн. научн. конф., посвященной юбилейным датам выдающихся ученых-ботаников Казахстана. – Алматы: ТОО «Издательство Lem», 2013. – С. 181–183.

6. Грудзинская Л.М. Растения пустынных территорий Прибалхашья в коллекциях главного ботанического сада // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 5. – С. 160–166.

7. Грудзинская Л.М., Гемеджиева Н.Г., Нелина Н.В., Каржаубекова Ж.Ж. Аннотированный список лекарственных растений Казахстана: справочное издание. – Алматы, 2014. – 200 с.

8. Дикорастущие полезные растения Казахстана (каталог) / составители Грудзинская Л.М., Есимбекова М.А., Гемеджиева Н.Г., Мукин Б. – Алматы: Асыл китап, 2008. – 100 с.

9. Егеубаева Р.А., Бижанова Г.К. Распространение и сырьевые ресурсы полыни белоземельной и ее разновидности в песчаных массивах Мойынкумы и Сары-Ишик Отрау // Труды ГНПП «Алтын-Эмель». Вып. 1. – Илийская долина: биоразнообразие, историко-культурные объекты, рациональное использование природных ресурсов. – 2006. – С. 56–59.

10. Жарылгасина Г.Т., Нурмаганбетов Ж.С., Турмухамбетов А.Ж., Сейдахметова Р.Б., Адекенев С.М. 1-Метил-7-метокси-2-(2-оксо-2-фенилэтил)-9Н-пиридо[3,4-б]индол-2-иний бромид, обладающий выраженной антимикробной активностью // Патент РК № 29197. 17.11.2014.

11. Жумаганбетова Ж.М., Абилов Ж.А., Гемеджиева Н.Г., Султанова Н.А., Умбетова А.К. Стандартизация субстанции гребенщика шетиновостолового // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат. VI Всерос. конф. (Барнаул, 22–24 апреля 2014 г.). – Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2014. – С. 280–281.

12. Ивашенко А.А., Султанова Б.М. Анализ флоры проектируемого Иле-Балхашского природного резервата // Актуальные проблемы геоботаники: мат. Международн. научн. конф., посвященной памяти выдающегося ученого, основоположника казахстанской геоботанической школы, академика НАН РК, д.б.н. Б.А. Быкова в связи с 100-летием со дня рождения (Алматы, 11–13 мая 2011 г.). – Алматы, 2011. – С. 183–187.

13. Исабаев С.О., Сарсенбаев К.Н., Барамысова Г.Т., Джембаев Б.Ж., Кожамжарова Л.С., Колосова Н.Г., Иманбаева А.А. Исследование химического состава stolona у различных популяций цистанхе. Сообщение 2 // Химический журнал Казахстана. – 2010. – № 1. – С. 202–215.

14. Исамбаев А.И. Ресурсная характеристика некоторых сырьевых растений Казахстана (чий, тростник, солодка) и их рациональное использование: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – Алматы, 1994. – 46 с.

15. Каржаубекова Ж.Ж., Гемеджиева Н.Г. Фитохимическое исследование растений рода цистанхе (*Cistanche Hoffm. et Link*) // Вестник КазНУ. Сер. биол. – Алматы: «Казак университеті», 2013. – № 3/2 (59). – С. 288–290.

16. Кашкарова Н.Ф. Сырьевые запасы ревеня татарского в Прибалхашье // Труды Института ботаники АН КазССР. – Алма-Ата, 1965. – Т. 21. – С. 40–73.

17. Курочкина Л.Я. Псаммофильная растительность пустынь Казахстана. – Алма-Ата, 1978. – 187 с.

18. Лушпа О.У., Михайлова В.П. Распространение и природные запасы некоторых важнейших лекарственных растений Алма-Атинской области // Лекарственные растения Казахстана. – Алма-Ата, 1972. – С. 111–118.
19. Михайлова В.П. Дубильные растения Казахстана и их освоение. – Алма-Ата: Изд-во Наука Казахской ССР, 1968. – 326 с.
20. Мукушева Г.К., Адекенов С.М., Турмухамбетов А.Ж., Нурмаганбетов Ж.С., Исагулова Н.М. Гидрохлорид 7-метокси-1-метил-9Н-пиридо[3,4-б]индола, обладающий высокой цитотоксичностью и эффективным влиянием на апоптоз опухолевых клеток // Инновационный патент РК № 23473. 15.12.2010.
21. Нестерова С.Г., Инелова З.А. Флора пустынь Иле-Балхашского региона. – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 190 с.
22. Огарь Н.П. Растительность долин рек // Ботаническая география Казахстана и Средней Азии (в пределах пустынной области) / под ред. Е.И. Рачковской, Е.А. Волковой, В.Н. Храмова. – СПб., 2003. – С. 124–125.
23. Рачковская Е.И., Сафронова И.Н., Волкова Е.А. Принципы и основные единицы районирования // Ботаническая география Казахстана и Средней Азии (в пределах пустынной области) / под ред. Е.И. Рачковской, Е.А. Волковой, В.Н. Храмова. – СПб., 2003. – С. 192–195.
24. Сариев А.К., Адекенов С.М., Турмухамбетов А.Ж., Анаев А.А., Арыстан Л.И., Нурмаганбетов Ж.С. Применение 7-Метокси-1метил-9Н-пиридо [3,4-б]индол-2N-гидрохлорида в качестве антидепрессивного, противогипоксического и антипаркинсонического средства // Инновационный патент РК № 29584. 16.03.2015.
25. Толстиков Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., Кондратенко Р.М., Толстикова Т.Г. Солодка (биоразнообразие, химия, применение в медицине). – Новосибирск: Изд-во Гео, 2007. – 312 с.
26. Турмухамбетов А.Ж. Алкалоиды растений Казахстана. Выделение, химическая классификация и биологическая активность. – Караганда: «Глассир», 2009. – 180 с.
27. Умбетова А.К., Султанова Н.А., Омуркамзинова Б.В., Абилов Ж.А. Фитохимическое исследование растений рода *Tamarix* // Вестник КазГУ. Сер. химич. – 2002. – Т. 26. – № 2. – С. 116–121.
28. Худайбергенов Э.Б. Сырьевые ресурсы солодки в низовье реки Карагал // Лекарственные растения Казахстана. Труды Института ботаники АН КазССР. – Алма-Ата, 1966. – Т. 22. – С. 73–95.
29. Austin M.B., Noel A.P. The chalcone synthase superfamily of type III polyketide synthases // *Nat Prod Rep.* – 2003. – № 20. – P. 79–110.
30. Cantrell C.L., Schrader K.K., Mamonov L.K., Sitpaeva G.T., Kustova T.S., Dunbar C., Wedge D.E. Isolation and Identification of Antifungal and Antialgal Alkaloids from *Haplophyllum sieversii* // *J. Agric. Food Chem.* – 2005. – № 53 (20). – P. 7741–7748.
31. Charles L. Cantrel, Weste L.A. Osbrink, L. Mamonov, N.G. Gemejiyeva, A.B. Mims, A.L. Skaltsounis, and Nikolaos Fokialakis, Antifeedant and toxicity effects of thiophenes from four *Echinops* species against the Formosan subterranean termite, *Coptotermes formosanus* // *Pest Management Science.* – 2006. – P. 832–838.
32. Dai W., Robles A.J., Rohena C., Peng J., Moobery S.L., Yan X., Gao Z. Cytotoxic effects of anthraquinones from the rhizome of *Rheum tataricum* on HeLa and MDA-MB-435 cells // *Planta Med.* 2015; 81. – P. 19. (<https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/> DOI: 10.1055/s-0035-1556250).
33. Johnson W.D., Morrissey R.L., Osborne A.L., Kapetanovic I., Crowell J.A., Muzzio M., McCormick D.L. Subchronic oral toxicity and cardiovascular safety pharmacology studies of resveratrol, a naturally occurring polyphenol with cancer preventive activity // *Food and Chemical Toxicology.* – 2011. – Vol. 49. Issue 12. – P. 3319–3327.
34. Raj R., Louis H-L., Thandapilly S.J., Movahed A., Zieroth S., Netticadan T. Potential of resveratrol in the treatment of heart failure // *Life Sciences.* – 2014. – Vol. 95. Issue 2. – P. 63–71.
35. Samappito S., Page J.E., Schmidt J., De-Eknamkul W., Kutchan T.M. Aromatic and pyrone polyketides synthesized by a stilbene synthase from *Rheum tataricum* // *Phytochemistry.* – 2003. Vol. 62(3). – P. 313–323.
36. Wang C.H., Zeng H., Wang Y.H., Li C., Cheng J., Ye Z.J., He X.J. Antitumor quinazoline alkaloids from the seeds of *Peganum harmala* // *J. Asian Nat. Prod. Res.* – 2015. – № 17(5). – P. 595–600. doi:10.1080/10286020.2015.1042373.
37. Yadi Y., Xuemei Cheng, Wei Liu, Guixin Chou, Zhengtao Wang, Changhong Wang. Potent AChE and BChE inhibitors isolated from seeds of *Peganum harmala* Linn by a bioassay-guided fractionation // *Journal of Ethnopharmacology.* – 2015. – Vol. 168. – P. 279–286.

УДК 632.651 (575.2)

ЭКОЛОГО-ТАКСОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАУНЫ НЕМАТОД ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР В КЫРГЫЗСТАНЕ

Джунусов К.К., Содомбеков И.С.

Кыргызский национальный аграрный университет им. К.И. Скрябина,
Бишкек, e-mail: dzh-kubat@yandex.ru

Проанализирован видовой состав нематод, обнаруженных на овощных культурах в условиях Кыргызстана. Наибольшее количество видов нематод отмечено в растениях томата, лука и чеснока; наименьшее – перца и капусты. Доминирующими во всех органах и ризосфере были виды семейств *Cephalobidae*, *Panagrolaimidae*, *Aphelenchidae*. По числу особей преобладали виды *Panagrolaimus rigidus*, *Acrobeloides nanus*, *Cephalobus persegnia*, *Ditylenchus intermedia* и др. Из фитопаразитов обнаружены *Pratylenchus pratensis*, которыми были поражены корни растений капусты, лука и чеснока, а также виды родов *Ditylenchus*, *Helicotylenchus*, найденные в корнях и прикорневой почве растений капусты, перца и томатов. Эколого-таксономический анализ обнаруженных видов показал наличие всех экологических групп нематод. В частности, зарегистрировано 8 видов пара-ризобионтов, относящихся к семейству *Alaimidae*, *Dorylaimidae*; эусапробиионтов (типично гнилостных форм) – 7 видов из семейства *Rhabditiidae*. К девисапробиионтам принадлежат 14 видов, относящихся к семействам *Panagrolaimidae*, *Cephalobidae*. Фитогельминты представлены 16 видами, принадлежащими к семействам: *Aphelenchidae*, *Aphelenchoides*, *Tylenchidae*, *Hoplolaimidae*, *Pratylenchidae*.

Ключевые слова: фитонематоды, овощные культуры, меры борьбы

ECOLOGICAL AND TAXONOMIC ANALYSIS OF FAUNA NEMATODES OF VEGETABLE CROPS IN KYRGYZSTAN

Dzhunusov K.K., Sodombekov I.S.

Kyrgyz National Agrarian University named after K.I. Skryabin, Bishkek, e-mail: dzh-kubat@yandex.ru

In this article presented analysis of species composition of nematodes found in vegetable crops in Kyrgyzstan. The greatest number of species nematode mentioned in tomato plants, onion and garlic; the smallest – Pepper and Cabbage. Dominating species founded in all part of plant and rhizosphere were types of family *Cephalobidae*, *Panagrolaimidae*, *Aphelenchidae*. By the number of species dominated species *Panagrolaimus rigidus*, *Acrobeloides nanus*, *Cephalobus persegnia*, *Ditylenchus intermedia* and others. From plant helminthes found other species nematodes *Pratylenchus pratensis*, which were damaged roots of cabbage, onions and garlic, as well as species found of the genera *Ditylenchus*, *Helicotylenchus* in the roots and rhizosphere in soil in cabbage, peppers and tomatoes. Ecological and taxonomic analysis of these species showed the presence of environmental groups nematodes. Specifically, eight kinds of registered para – rizobiont related family of *Alaimidae*, *Dorylaimidae*; eusaprobionts (typically rot forms) – 7 species of the family *Rhabditiidae*. devisaprobionts consist of 14 species belonging to the families *Panagrolaimidae*, *Cephalobidae*. Plant helminthes presented 16 species belonging to the families: *Aphelenchidae*, *Aphelenchoides*, *Tylenchidae*, *Hoplolaimidae*, *Pratylenchidae*.

Keywords: plant nematodes, vegetable crops, control measures

Кыргызстан обладает огромным потенциалом выращивания фруктовых, овощных и ягодных культур. Природные условия, теплый климат, интенсивное развитие аграрного хозяйства позволяют выращивать и получать экологически чистые фрукты, овощи и ягоды. В республике возделывается более 20 видов овощных культур на площади более 50 тыс. га, что позволяет обеспечить потребность населения в овощах в свежем виде и перерабатывать овощную продукцию для поставки её на экспорт. Увеличение валового сбора овощей в основном происходит за счёт расширения посевных площадей. Объём производства овощей за последние 10 лет возрос более чем в 2 раза, и в настоящее время производится около 900 тыс. т овощей в год. Однако урожайность их остаётся ещё невысокой. Одной из причин снижения урожайности овощных

культур как в открытом, так и в закрытом грунте являются паразитические нематоды.

Паразитические нематоды растений, или фитонематоды относятся к одним из наиболее опасных патогенов сельскохозяйственных культур, в т.ч. и овощных. Вредоносность их отличается не только снижением урожайности овощных культур, но и существенным ухудшением качества овощной продукции. Обеспечение комплексной и эффективной защиты овощных культур от паразитических нематод является одной из важных задач в основных зонах возделывания овощных культур в республике.

Материалы и методы исследования

Материал по фауне нематод овощных культур был собран в Сокулукском и Московском районах Чуйской области. Часть материала получена в исследованиях полей Исык-Кульской опытно-селекционной станции Кыргызского НИИ земледелия.

Обследованию подверглись следующие культуры: капуста, томаты, перец, лук репчатый и чеснок. Всего за время исследований было отобрано 340 проб прикорневой почвы, корней и корнеплодов, 169 из которых оказались с нематодами (50%). Обнаружено 115 форм, из которых 67 определено до вида.

Обследование полей под культурами, отбор проб почвы и образцов растений проведены выборочными и маршрутными методами, рекомендованными в «Методических указаниях по обследованию сельскохозяйственных культур на нематодные болезни» [5]. При изучении особенностей биологии и экологии фитонематод руководствовались работами Е.С. Кирьяновой и Э.Л. Кралля [3], Х. Деккера [1]. Изготовление временных и постоянных микропрепаратов проведено по методикам Е.С. Кирьяновой и Э.Л. Кралля [2].

Экологическое группирование нематод проводили по А.А. Парамонову [4].

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ распределения нематод по отдельным культурам показал неравномерное качественное их распределение. Наибольшее количество видов нематод отмечено в растениях томата (41), лука и чеснока (соответственно 38 и 31); наименьшее – для перца (24) и капусты (13). В количественном отношении это соответствие выглядело следующим образом: наибольшее число особей отмечено в корнях и корнеплодах лука и чеснока – 29,8% и томатов – 19,3%, а наименьшее у капусты – 3,4% и перца – 2,2%.

Доминирующими во всех органах и ризосфере были виды семейств *Cephalobidae*, *Panagrolaimidae*, *Aphelenchidae*. По числу особей преобладали виды *Panagrolaimus rigidus*, *Acrobeloides nanus*, *Cephalobus persegnia*, *Ditylenchus intermedia* и др. Отмечено поражение томатов и перца галловой нематодой *Meloidogyne sp.* Из фитопаразитов обнаружены *Pratylenchus pratensis*, которыми были поражены корни растений капусты, лука и чеснока, а также виды родов *Ditylenchus*, *Helicotylenchus*, найденные в корнях и прикорневой почве растений капусты, перца и томатов.

Эколого-таксономический анализ обнаруженных видов показал наличие всех экологических групп нематод. Зарегистрировано 8 видов пара-ризиобионтов, относящихся к семейству *Alaimidae*, *Dorylaimidae*; эузапробионтов (типично гнилостных форм) – 7 видов из семейства *Rhabditidae*. К девишапробионтам принадлежат 14 видов, относящихся к семействам *Panagrolaimidae*, *Cephalobidae*. Фитогельминты представлены 16 видами, принадлежащими к семействам: *Aphelenchidae*, *Aphelenchoides*, *Tylenchidae*, *Hoplolaimidae*, *Pratylenchidae*.

Таким образом, эколого-таксономический анализ фауны нематод обследованных овощных культур позволил установить, что каждая из них характеризуется определенным видовым составом. Наиболее разнообразно представлена нематодофауна томатов, перца, лука и чеснока. Различия в фауне указанных культур, возможно, определяется особенностями их анатомо-морфологического строения, агротехники, применяемой на посевах (посадках), и свойствами почвы под обследованными культурами. Однако, наличие таких паразитов, как *Ditylenchus dipsaci*, *Pratylenchus pratensis*, *Meloidogyne sp.*, является, как правило, причиной болезней овощных культур. Поэтому следует обратить внимание на угрозу распространения указанных видов.

Как показали исследования, одним из многочисленных паразитов овощных культур в Кыргызстане и, в частности, лука и чеснока является стеблевая нематода *Ditylenchus dipsaci*. Это широко распространенный в мире многоядный фитогельминт, у которого в настоящее время насчитывается более 20 биологических рас, различающихся главным образом по отношению к растениям-хозяевам [1]. В Кыргызстане, как показали наши обследования, она постоянно встречается практически во всех районах интенсивного выращивания лука, в частности в Чуйской области. На участках с бессменным культивированием лука в Сокулукском и Московском районах наблюдали 60–90%-ное его поражение дитиленхозом. Выпады зачастую составляли 15–25%. Недобор урожая составлял от 58 до 77 ц/га.

В полевых условиях болезнь проявлялась в основном в виде очагов, которые становятся заметны сразу же после появления всходов. Сильно пораженные растения отставали в росте и развитии в сравнении со здоровыми, их листья значительно раньше начинали желтеть, а затем и подсыхать. В связи с этим очаги дитиленхоза обычно выглядят желтыми пятнами (очагами) на зеленых полях чеснока (в начале июня) и лука (в конце июля, в зависимости от погодных условий года). Чаще всего они возникают в более пониженных и, как правило, увлажненных местах. Однако как показали наши исследования, болезнь появляется в основном из-за посадок зараженным посадочным материалом.

Обычно при закладке на хранение слабopораженных луковиц их внутренние чешуи бывают разрушены нематодами полностью, в то время как наружные сохраняются. Такие пустые луковицы часто

наблюдались у лука-севка, хранящегося при более низких температурах. Среди луковиц, хранящихся в таких условиях и пораженных стеблевой нематодой, луковицы выделялись рыхлостью тканей, припухлостью на ощупь, выглядели подмокшими из-за неравномерной окраски чешуй или типичного продольного растрескивания. Во влажных условиях пораженные луковицы издают также характерный запах. Однако необходимо отметить, что сходное проявление могут иметь и поражения грибами, ожоги пестицидами и др. Не исключено и скрытое

развитие болезни. Поэтому образцы растений на наличие стеблевых нематод необходимо проверять в лабораторных условиях.

Исследования показали, что решающее значение в распространении луково-чесночной расы стеблевой нематоды в республике имеет посадочный материал. Установлено, что кроме всех сортов лука и чеснока, а также других представителей рода *Allium* эта раса поражает также свеклу и петрушку, морковь, горох и фасоль и некоторые культуры, в которых нематода может размножаться (табл. 1).

Таблица 1

Восприимчивость различных сельскохозяйственных культур к стеблевой нематоде лука (2009–2012)

Культура	Сорт, гибрид	Кол-во растений, шт.		Нематод в пробе, шт.
		проанализированные	из них заражено	
1	2	3	4	5
Баклажан	Донецкий урожайный	30	0	0
Брюква	Эско	45	1	2
Вика яровая	(не определен)	50	0	0
Горох посевной	Неосыпающийся 1	35	9	1–35
	Харьковский усатый	35	6	2–16
Гречиха	Минчанка	35	0	0
Кабачки	(не определен)	20	1	2
Капуста белокочанная	Киргизская	5	1	0
	Чуйская	30	0	0
Картофель	Невский	25	0	0
	Пикассо	25	0	0
	Молли	25	0	0
Кормовые бобы	Каракольские	30	4	1–8
Кукуруза	Чуйский 62 ТВ	20	1	1
Лен масличный	(не определен)	30	0	0
Люпин	(не определен)	10	0	0
Лук репчатый	Испанский	100	32	масса
	Каратальский	100	43	масса
Люцерна	Токмакская местная	10	0	0
Морковь	Мирзои красная 228	50	6	2–7
Овес	Астор	40	0	0
Огурец	Маргеланский местный	30	2	3
Перец	Ласточка	20	0	0
Перко	(не определен)	25	1	2
Петрушка	Урожайная	20	3	3–9
Подсолнечник	Ортега	25	0	0
Пшеница мягкая	Безостая 1	30	0	0
	Интенсивная	30	0	0
Райграс многоукосный	Маркинский 23	25	0	0
Рапс озимый	(не определен)	25	1	1–2
Редис	Красный великан	30	5	1
	Дунганский местный	30	3	2
Редька	Маргеланская местная	25	0	0
Свекла сахарная	Киргизская односемянная 25	15	2	3–5

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
Свекла кормовая	Эккендорфская желтая	15	5	2–4
Соя	Доринца	25	0	0
Томаты	Подарок	15	0	0
Укроп	Узбекский 243	20	0	0
Фасоль	(не определен)	15	5	1–4
Чеснок	Салтанат	50	27	масса
Эспарцет	Иссык-Кульский	30	0	0
Ячмень	Нарын 27	40	0	0

Как видно из табл. 1, из ряда видов овощных и кормовых культур не поражаются стеблевой нематодой редька, капуста белокочанная, баклажаны, гречиха и вика яровая. Озимый рапс, перко, огурцы, кабачки и кукуруза хотя и поражаются этой нематодой, но в них патоген не размножился.

Исходя из анализа поражаемости и динамики популяции нематоды на различных культурах, возделываемых в условиях орошения Чуйской долины, можно рекомендовать хозяйствам с оборотом овощных культур следующий севооборот:

- 1 – чеснок, лук;
- 2 – озимый рапс, перко, поукосно – перец, баклажаны;
- 3 – огурцы, кабачки;
- 4 – вика + овес, под покров – люцерна;
- 5 – люцерна;
- 6 – люцерна (1–2 укоса) – чеснок.

Анализ и расчеты показали, что с помощью такого севооборота может быть достигнуто 60–90 %-ное освобождение почвы от луково-чесночной расы стеблевой нематоды.

Исследованиями также установлено, что содержание почвы в состоянии черного пара в течение даже одного года оздоравли-

вает ее от стеблевой нематоды, а возделывание таких предшественников, как пшеница и кукуруза, очищает почву от нематоды в течение 2–3 лет.

Исходя из численности и встречаемости паразитов в полевых условиях, как было нами установлено, почва является очень малозначительным источником распространения дитиленхоза лука и чеснока. Основным же источником заражения нового урожая является посадочный материал. Поэтому при соблюдении севооборота в данных условиях роль почвы в сохранении стеблевой нематоды лука и чеснока можно считать несущественной.

Нами также были разработаны меры борьбы со стеблевой нематодой в отношении обеззараживания посадочного материала и почвы.

В течение двух лет проводили опыты по термическому обеззараживанию посадочного лука в воде при температуре 45–50 °С и вымачиванию его в воде, с последующей обработкой его формалином, как это разработано для других культур [1, 2].

Для опытов брали лук сорта Каратальский, сильно зараженный стеблевой нематодой, и погружали его в воду, подогретую до необходимой температуры (табл. 2).

Таблица 2

Обеззараживание лука от стеблевой нематоды прогреванием и вымачиванием в воде

Варианты опыта	t, °С	Экспозиция, мин	Число нематод на 1 луковицу	
			2011	2012
Прогревание лука в воде	45	10	31	36
То же	50	10	22	10
То же	50	5	24	41
Вымачивание лука в воде	20	3 суток	12	6
Контроль (без обработки)	–	–	112	108

Как показали результаты проведенных исследований, луковицы, в сильной степени зараженные стеблевой нематодой, при вымачивании практически полностью освобождались от нее. Прогревание лука в воде также дало положительные результаты, но на практике этот метод оказался малоприменимым из-за громоздкости, а также трудностей, связанных с регулированием температуры воды.

В целом нужно отметить, что оба приведенных способа обеззараживания лука от стеблевой нематоды не только не оказали вредного воздействия на растения, но и в течение вегетационного периода растения в этих вариантах обгоняли в росте и развитии лук, росший на контрольных делянках.

Выводы и рекомендации

1. Наибольшее количество видов нематод выявлено в корнях и корнеплодах томата (19,3%), лука и чеснока (29,8%); наименьшее – перца (2,2%) и капусты (3,4%). Доминировали во всех органах и ризосфере виды семейства *Cephalobidae*, *Panagrolaimidae*, *Arhelenchidae*. По числу особей преобладали виды *Panagrolaimus rigidus*, *Acrobeloides nanus*, *Cephalobus persegnia*, *Ditylenchus intermedius* и др. Из фитопаразитов обнаружены *Pratylenchus pratensis*, которыми были поражены корни растений капусты, лука и чеснока, а также виды родов *Ditylenchus*, *Helicotylenchus*, найденные в корнях и прикорневой почве растений капусты, перца и томата.

2. Самым многочисленным из нематодных паразитов овощных культур является стеблевая нематода – *Ditylenchus dipsaci*. На участках с бессменным культивированием лука наблюдается 60–100%-ное их поражение, где выпады составили до 15–25%.

3. Исходя из анализа поражаемости и динамики популяций *Ditylenchus dipsaci* на различных культурах с оборотом овощных культур, хозяйствам рекомендуется следующий севооборот: 1 – чеснок, лук; 2 – озимый рапс, перко, поукосно – перец, баклажаны; 3 – огурцы, кабачки; 4 – вика + овес, под покров – люцерна; 5 – люцерна; 6 – люцерна (1–2 укоса) – чеснок.

4. В борьбе с *Ditylenchus dipsaci* рекомендуется также термическое обеззараживание посадочного материала лука в воде при температуре 45–50°C и вымачивание его в воде с последующей обработкой формалином.

Список литературы

1. Деккер Х. Нематоды растений и борьба с ними (фитонематология). – М.: Колос, 1972. – 444 с.
2. Кирьянова Е.С., Кралль Э.Л. Паразитические нематоды растений и меры борьбы с ними. Т.1. – Л., Наука, 1969. – 447 с.
3. Кирьянова Е.С., Кралль Э.Л. Паразитические нематоды растений и меры борьбы с ними. Т.2. – Л.: Наука, 1971. – 521 с.
4. Парамонов А.А. Основы фитогельминтологии: Таксономия нематод надсемейства Tylenchoidea. – М.: Наука, 1970. – 254 с.
5. Свешникова Н.М., Терентьева Т.Г. Зоны вредности основных видов фитонематод в СССР // Матер.научно-методич. совещания: методы прогноза появления основных вредителей и болезней с.-х. растений и сигнализация проведения обработок. – Л.: Колос, 1967. – С. 184–190.

УДК 633.791

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ ХМЕЛЯ**Захаров А.И.***ФГБОУ ВПО «Чувашская государственная сельскохозяйственная академия»,
Чебоксары, e-mail: anatoliizaharoff@mail.ru*

Проведен комплексный анализ развития хмелеводства за 1971–2014 гг. Мировые площади насаждений хмеля за последние годы составляют более 50 тыс. га, средняя урожайность находится в пределах 18 ц/га, валовое производство сухого товарного хмеля составляет около 110 тыс. тонн. В России хмель возделывается с незапамятных времен, и в недавнем прошлом площади его составляли более 4 тыс. га. Среднегодовая площадь хмельников в 1976–1980 гг. достигла 6751 га, в том числе плодоносящих – 4896 га; среднегодовой сбор хмеля составил 3033 т. Начиная с 1996 г. в России наблюдается резкое сокращение производства хмеля. Исследования показали, что в Чувашской Республике за годы реформ производство хмеля снизилось многократно. Если в 1990 году хмель возделывался на площади 2,6 тыс. га, урожайность с 1 га в среднем по республике составляла 10,8 ц/га, а валовой сбор – 2,8 тыс. т, то в 2014 году с плодоносящей площади 242 га собрали по 12 ц/га, а валовой сбор составил 290,2 т. В условиях полевого опыта, проведенного в ООО «Агроресурсы» Урмарского района Чувашской Республики, отработаны элементы интенсификации хмелеводства – технология его возделывания, механизация. На основании исследований установлено, что основным внутренним резервом повышения эффективности хмелеводства в настоящее время является переход на ресурсосберегающую низкзатратную технологию возделывания хмеля. Ресурсосберегающая технология возделывания хмеля с применением комплекса машин позволяет сократить трудозатраты с 500–600 до 180 чел.-дней на 1 га, способствует повышению урожайности шишек на 30–40% и качества на 15–20%. Установлено, что при условии применения современной механизации затраты труда на возделывание хмеля в различные периоды технологического цикла (весенний, летний, уборка и осенний) снижаются на 63% по сравнению с ручной технологией. Затраты труда при механизированной уборке и сушке сырья сокращаются на 83%.

Ключевые слова: хмель, эффективность производства, альфа-кислота, урожайность, оценка, ресурсосберегающая технология

THE INTENSIFICATION OF TECHNOLOGIES OF CULTIVATION OF HOPS**Zakharov A.I.***Federal state educational institution of higher professional education
«Chuvash State Agricultural Academy», Cheboksary, e-mail: anatoliizaharoff@mail.ru*

A comprehensive analysis of the development of the hop for 1971–2014, the Global area of plantations of hops in recent years constitute more than 50 thousand hectares, the average yield is around 18 t/ha, gross production of commodity dry hops is about 110 thousand tons. In Russia hops are cultivated from time, and in the recent past the area it was more than 4 thousand ha. Average annual area of hop fields in 1976–1980 reached 6751 hectares, including fruit – 4896 ha; the average harvest of hops amounted to 3033 tonnes. Since 1996 in Russia there has been a sharp reduction in the production of hops. Studies have shown that in the Chuvash Republic during the years of reforms the production of hops declined repeatedly. If in 1990 the hops was cultivated on an area of 2,6 thousand hectares, the yield per 1 ha in average in the Republic was 10,8 t/ha, gross yield – 2,8 thousand tons in 2014 with podonosma area 242 ha collected 12 kg/ha and the gross harvest amounted to 290,2 tons. In a field experiment conducted in LLC «agro-resources» Urmarsky district, Chuvash Republic, worked out the elements of intensification hop – the technology of its cultivation, mechanization. Based on the studies established that the main internal reserves to improve the effectiveness of hop-growing at the present time is the transition to resource-efficient low-cost technology of cultivation of hops. Resource-saving technology of cultivation of hops with the use of complex machines can reduce labor costs from 500–600 up to 180 man-days per 1 hectare, improves the yield of cones 30–40% and 15–20%. It is established that subject to the application of modern mechanization of labor in the cultivation of hops at different periods of the process cycle (spring, summer, and fall cleaning) be reduced by 63% compared to manual technology. The cost of labor for mechanized cleaning and drying of raw materials is reduced by 83%.

Keywords: hoops, producing efficiency, alpha acid, productivity, assessment, resource-saving technology

Хмелеводство – одна из самых трудоемких отраслей сельского хозяйства, долгие годы базировавшаяся на применении ручного труда. Современное состояние производства хмеля в России далеко не полностью удовлетворяет потребности народного хозяйства в этом ценном сырье, которые ежегодно возрастают.

Основным хмелепроизводящим регионом России является Чувашская Республика. Более 90% валового сбора хмеля приходит-

ся на Чувашию. Однако в связи с большими трудностями со сбытом из-за массового завоза импортного хмеля акционерными пивоваренными заводами во многих хозяйствах хмель оставался нереализованным до нового урожая. И с 1995 года наметилась устойчивая тенденция сокращения площадей под хмельниками и валовых сборов хмеля, которая сохраняется до настоящего времени.

Причины негативных явлений в хмелеводстве связаны с тем, что в стране

произошли значительные социально-экономические преобразования. Это привело к тому, что многие сельскохозяйственные предприятия тяжело адаптируются к новым условиям хозяйствования. Соблюдение всего комплекса технологических операций при возделывании хмеля требует больших затрат, в том числе и капитального характера, что стало не под силу многим хозяйствам. Это привело к переходу на примитивные технологии возделывания хмеля, разрушению системы питомниководства, снижению уровня квалификации кадров.

Интенсификация является важнейшим условием расширенного воспроизводства в любой отрасли народного хозяйства, в том числе и в хмелеводстве. Вместе с тем процесс интенсификации сельскохозяйственного производства имеет свои особенности, обусловленные прежде всего применением в сельском хозяйстве земли в качестве главного средства производства. В связи с этим интенсификация осуществляется не только на основе применения более совершенных машин, орудий и технологии производства, но и использования передовой агротехники [4].

Основные элементы интенсификации хмелеводства – сорт, технология его возделывания, механизация, орошение, рациональная организация и размещение отрасли, а также рациональные интегрированные системы борьбы с болезнями и вредителями – позволят удвоить урожайность шишек хмеля, улучшить их качество [1].

На основе внедрения интенсивных технологий можно добиться значительного повышения эффективности производства хмеля. Экономическая эффективность интенсивных технологий характеризуется показателями, отражающими степень использования земельных, трудовых и материальных ресурсов, а также финансовыми результатами. При этом используются как общие показатели, пригодные для различных вариантов технологии, так и специфические – для оценки отдельных методов производства.

Одним из основных направлений обеспечения высоких темпов сельскохозяйственного производства на основе высокоэффективного использования земли является последовательная его интенсификация.

Интенсификация хмелеводства как отрасли сельского хозяйства обусловлена рядом специфических особенностей. Площади хмельников ограничиваются производственными возможностями хозяйств и в первую очередь лимитируются трудо-

выми ресурсами. Развитие производства вширь за счет увеличения количества хмелеводческих хозяйств вызывает распыление средств, что ведет к снижению эффективности производства [3].

Поэтому хмелеводство должно развиваться только интенсивным путем с возрастающей эффективностью производства.

Интенсификация производства хмеля выдвигает на первый план проблему технического прогресса, направленную на внедрение комплексной механизации, новейшей техники, на основании которых можно обеспечить быстрый и эффективный рост производительности труда в хмелеводстве.

Целью исследований является разработка и обоснование перспективных направлений развития хмелеводства применительно к региональным особенностям Чувашской Республики. Эта проблема рассматривается с позиции экономии трудовых затрат и повышения продуктивности насаждений хмеля с одновременным снижением издержек производства на единицу продукции. Исследования проводились на хмельниках ООО «АгроРесурсы» Урмарского района в течение 2014–2015 годов.

Материалы и методы исследований

Научная методология основывается на системном подходе к изучаемой проблеме и комплексном рассмотрении процессов возделывания хмеля. Методологической базой послужили труды отечественных и зарубежных ученых по теоретическим вопросам в области хмелеводства (Н.А. Александров, М.И. Крылова, В.И. Иванов, И.А. Алтухов, И.П. Куровский, А.С. Якимов и др.). Для проведения исследований были заложены лабораторные и полевые опыты. Учет и наблюдения осуществляли согласно методическим указаниям. Оценена экономическая эффективность возделывания хмеля в ценах 2014 г.

Источником информации послужили официальные материалы органов статистики: Госкомстата РФ и Чувашской Республики; нормативно-правовые акты законодательных и исполнительных органов РФ и Чувашской Республики; документы первичного учета и отчетности сельскохозяйственных предприятий республики; материалы собственных исследований.

Результаты исследований и их обсуждение

Хмель относится к сельскохозяйственным культурам с небольшим объемом производства – мировые площади его насаждений за последние годы составляют более 50 тыс. га. Крупнейшими государствами мира по посадкам хмеля являются Германия (31,9% мировых насаждений), США (23,3%), Чехия (10,3%), Китай (9,8%). Средняя урожайность хмеля в мире находится в пределах 18 ц/га, в США и Китае

она превышает 25 ц/га (табл. 1). Валовое производство сухого товарного хмеля составляет около 110 тыс. тонн. Хмель возделывается в 23 странах.

Таблица 1

Площади, урожайность и производство хмеля в мире (среднее за 2010–2014 гг.)

Страны	Площадь хмеля, га	Урожайность, ц/га	Валовой сбор, тыс. т
США	16100	25,0	42,9
Германия	18500	17,5	31,3
Чехия	5300	10,0	5,8
Китай	4900	25,5	12,5

Начиная с 1991 года в мире наблюдается устойчивая тенденция к сокращению площадей хмельников. К началу XXI века они уменьшились на 36,9%.

В России хмель возделывается с незапамятных времен, и в недавнем прошлом площади его составляли более 4 тыс. га. Производство хмеля в современной России сокращается за счет уменьшения площади посадки и снижения урожайности (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что среднегодовая площадь хмельников в 1976–1980 гг. достигла 6751 га, в том числе плодоносящих – 4896 га. Среднегодовой сбор хмеля в 1976–1980 гг. составил 3033 т. Начиная с 1996 г. в России наблюдается резкое сокращение производства хмеля.

Основное производство хмеля в России было сосредоточено в Чувашской Республике, где плодоносящие насаждения располагались более чем на 2,5 тыс. га. Почвенно-климатические условия Чувашии благоприятствуют возделыванию хмеля. Хмелеводство здесь было одним из наиболее высокопродуктивных отраслей сельского хозяйства, способствовавших значительному укреплению экономики колхозов и совхозов.

Однако за годы экономических неурядиц хмелеводческая отрасль пришла в полный упадок. В настоящее время хмель практически не возделывается, лишь в отдельных хозяйствах Чувашии благодаря энтузиастам имеются небольшие площади хмельников. В республике за годы реформ производство хмеля снизилось многократно (табл. 3).

Таблица 2

Анализ производства хмеля в Российской Федерации (в среднем за год)

Годы	Общая площадь, га	В т.ч. плодоносящая		Валовой сбор сырья, т	Урожайность, ц/га
		га	%		
1976–1980	6751	4896	73	3033	6,2
1981–1985	6507	5274	81	3468	6,6
1986–1990	5425	4531	83	3444	7,6
1991–1995	4340	3776	87	2420	6,4
1996–2000	2920	2540	87	840	3,3
2001–2005	1880	1598	85	449	2,8
2006–2010	1040	925	89	180	2,4
2011–2014	475	432	91	150	3,5

Таблица 3

Динамика площади, урожайности и валового сбора хмеля в Чувашской Республике (среднегодовая по пятилеткам)

Показатели	1971–1975 гг.	1976–1980 гг.	1981–1985 гг.	1986–1990 гг.	1991–1995 гг.	1996–2000 гг.	2001–2005 гг.	2006–2009 гг.	2011–2015 гг.
Плодоносящая площадь, га	1960	2537	2923	2761	2568	1658	836	477	184
Урожайность, ц/га	10,1	8,1	8,7	9,5	8,4	5,0	5,5	6,2	14,7
Валовой сбор, т	1980	2055	2545	2619	2162	824	444,3	293,5	263,9

Анализ табл. 3 показывает, что за рассматриваемый период максимальная площадь насаждений хмеля – 2923 га – была достигнута в 1981–1985 гг. Максимальная урожайность была достигнута в 1971–1975 гг. (10 ц с 1 га), по предварительным данным урожайность хмеля в 2015 году составила 20,1 ц с 1 га.

В условиях полевого опыта, проведенного в ООО «АгроРесурсы» Урмарского района Чувашской Республики, отработаны элементы интенсификации хмелеводства – технология его возделывания, механизация. Интенсификация производства хмеля выдвигает на первый план проблему технического прогресса, направленную на внедрение комплексной механизации, новейшей техники, на основании которых можно обеспечить быстрый и эффективный рост производительности труда в хмелеводстве.

На основании исследований в ООО «АгроРесурсы» установлено, что основным внутренним резервом повышения эффективности хмелеводства в настоящее время является переход на ресурсосберегающую низкокзатратную технологию возделывания хмеля. Она предполагает применение комплекса технологических и экономических мер. Среди технологических мер наиболее важной на современном этапе является механизация трудоемких процессов, таких как обрезка главных корневищ хмеля агрегатами, навешивание поддержек вышками, подготовка ям для посадки и подсадки саженцев, совмещение технологических операций за один проход агрегата.

Исследования показали, что ресурсосберегающая технология возделывания хмеля с применением комплекса машин позволяет сократить трудозатраты с 500–600 до 180 чел.-дней на 1 га, способствует повышению урожайности шишек на 30–40 % и качества на 15–20 % за счет своевременного проведения агротехнических мероприятий.

Проведенными исследованиями в ООО «АгроРесурсы» установлено, что при условии применения современной механизации затраты труда на возделывание хмеля в различные периоды технологического цикла (весенний, летний, уборка и осенний) снижаются на 63 % по сравнению с ручной технологией. Затраты труда при механизированной уборке и сушке сырья сокращаются на 83 % (табл. 4).

Современные условия производства хмеля предусматривают сбережение ре-

сурсов на всех этапах выращивания, уборки, переработки и использования сырья. Конечной целью ресурсосбережения является физическая (абсолютная) и стоимостная (относительная) экономия всех видов ресурсов.

Таблица 4
Снижение трудовых затрат при внедрении механизированной технологии производства хмеля (чел.-ч/га)

Периоды производства хмелевого сырья	Технология		Экономия трудовых затрат
	с применением ручного труда	механизированная	
Весенний	374	134	240
Летний	1212	1042	170
Уборка и сушка	3558	652	2906
Осенний	178	130	48
Итого	5322	1958	3364

Технические факторы ресурсосбережения касаются различных средств производства: системы машин, оборудования и механизмов для комплексной механизации на всех этапах производства и переработки сырья.

Одним из важнейших этапов экономии ресурсов является использование в производстве эффективных машин и механизмов, позволяющих повышать производительность труда, а в конечном счете снижать издержки производства на единицу продукции.

Выполнение поставленной перед хмелеводческими хозяйствами задачи по значительному увеличению производства хмеля при неуклонном повышении эффективности отрасли неразрывно связано с ростом уровня его интенсивности. Для повышения экономической эффективности интенсификации хмелеводства необходимо широкое применение прогрессивной технологии производства хмеля, разработанной на научной основе, внедрение механизации трудоемких процессов.

Выводы

Таким образом, экономия трудозатрат в хмелеводстве при условии применения новых средств механизации очень значительна (63–83%). Экономия трудовых

затрат при механизации хмелеводства в конечном итоге отражается на снижении издержек производства на единицу получаемого сырья. Внедрение механизации, своевременное и высококачественное выполнение всех технологических процессов позволят в ближайшие годы значительно увеличить валовой сбор и заготовки хмеля. Интенсификация связана с рациональным использованием всех затрачиваемых на производство средств и живого труда, скорейшим переводом производства на промышленную основу. Исследования показывают разрешимость этих вопросов, обуславливающих дальнейшее развитие хмелеводства на перспективу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РГНФ и Чувашской Респу-

блики в рамках научного проекта № 15-12-21023/15.

Список литературы

1. Алтухов И.А., Агафонов В.П., Гаврилов Ю.А. и др. Экономика и организация сырьевой базы пивоваренной промышленности. – Н. Новгород: Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия, 2009. – 150 с.
2. Захаров А.И. Низкозатратная технология возделывания хмеля. Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Аграрная наука – основа успешного развития». – Чебоксары: ЧГСХА, 2012. – С. 123–126.
3. Захаров А.И. Повышение эффективности производства хмеля // Вестник кадровой политики, аграрного образования и инноваций. Материалы второй электронной международной научно-практической конференции. – М., 2014.
4. Куровский И.П. Экономика производства хмеля. – Киев: Урожай, 1985. – 89 с.
5. Перспективная ресурсосберегающая технология производства хмеля: метод. рекомендации / сост. А.С. Якимов, А.Н. Смирнов, С.С. Данилов и др. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 52 с.

УДК 635.03+635.04+633.88

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ АДАПТИВНОГО ВОЗДЕЛЫВАНИЯ РОДИОЛЫ РОЗОВОЙ В ПРЕДУРАЛЬЕ

Лопатина А.Б.

ГОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
Пермь, e-mail: panachev@pstu.ru

В данной работе описывается совершенствование технологии возделывания родиолы розовой в условиях Предуралья. Родиола розовая является лекарственным растением, обладающим мощными адаптогенными и стимулирующими нервную систему свойствами. Это стало поводом для ее выкапывания в местах ее естественного произрастания, что ведет к резкому снижению численности этого растения в природе. Выращивание родиолы розовой в искусственно созданных условиях – единственный выход для сохранения вида. Растение введено в культуру, но не создано плантаций для выращивания его с целью заготовки лекарственного сырья. В статье описывается технология адаптивного возделывания родиолы розовой в условиях, имитирующих природные, с целью получения лекарственного сырья и сохранения вида родиолы розовой. В данной статье полностью описана технология возделывания родиолы розовой: размножение, пересадка, созревание, заготовление лекарственного сырья, а также описаны лекарственные свойства родиолы розовой и все морфологические признаки этого растения.

Ключевые слова: адаптивное возделывание, родиола розовая, лекарственные растения, Предуралье

IMPROVEMENT OF GROWING ADAPTIVE TECHNOLOGICAL METHODS OF RHODIOLA ROSEA IN THE URALS REGION

Lopatina A.B.

Perm National Research Polytechnic University, Perm, e-mail: panachev@pstu.ru

This paper describes improvement of the technology of cultivation of Rhodiola rosea in Urals region. Rhodiola rosea is a herb with strong adaptogenic and stimulating the nervous system properties. This was the reason for her digging in places of its natural habitat, leading to a sharp decrease in the number of plants in nature. Cultivation of Rhodiola rosea in artificial conditions – the only way to save the herbs. The plant was introduced to the culture, but not established plantations to grow it for the purpose of harvested medicinal plant. The paper describes the adaptive technology of cultivation of Rhodiola rosea in conditions that mimic nature, in order to obtain medicinal raw materials and preservation of the species Rhodiola rosea. This article describes the fully technology cultivation Rhodiola rosea: reproduction, change, maturing harvested medicinal plant, and also describes the medicinal properties Rhodiola Rosea and all the morphological characteristics of this plant.

Keywords: adaptive cultivation, Rhodiola rosea, medicinal plants, Ural region

Родиола розовая является лекарственным растением, произрастающим на Урале, в том числе и в Пермском крае [2]. Его многочисленные лечебные свойства, прежде всего как адаптогена, стимулятора центральной нервной системы, широко известны населению нашей страны и жителям Прикамья, что является поводом для его выращивания на садовом или приусадебном участке. Целебные свойства родиолы розовой, в частности свойства адаптогена, в несколько раз превосходят таковые других лекарственных растений, таких как жень-шень, левзея, лимонник, элеутерококк [3]. Применение родиолы розовой в качестве адаптогена не вызывает привыкания и зависимости, что является поводом для широкого распространения и внедрения применения лекарственных препаратов на ее основе в повседневную жизнь. Изучение всех лекарственных свойств родиолы розовой и эффектов ее

действия послужило поводом для поисков мест ее произрастания и выкапывания корневищ растения обывателями, что привело к снижению численности и резкому снижению количества дикорастущих растений во всех ареалах его произрастания [7]. Эти же факторы и стали поводом для занесения родиолы розовой в Красную книгу регионов ее произрастания, что повысило актуальность необходимости адаптивного возделывания родиолы розовой в искусственных условиях [9, 10]. Однако, несмотря на то, что растение введено в культуру, в настоящее время так и не созданы условия для выращивания родиолы розовой в промышленных и заготовительных целях для обеспечения лекарственным сырьем [1].

Цель данной работы – максимально четко осветить все технологические приемы адаптивного возделывания родиолы розовой в Предуралье и представить способы их совершенствования.

Родио́ла ро́зовая (известна также под названиями **золотой корень, розовый корень**) (лат. *Rhodiola rósea*) – многолетнее травянистое растение с толстым мясистым клубнеобразным корневищем и стержневым стеблем; вид рода родиола семейства толстянковые (*Crassulaceae*), группа суккулентов. Род (*Rhodiola*) насчитывает около 60 видов [11]. Является полиморфным и распространённым видом, что обуславливает разнообразие морфологических признаков данного растения в зависимости от региона обитания, в частности разнообразия формы и размеров листьев и соцветий, количества ветвей. Свежий излом корневищ обладает белой окраской, но через некоторое время слом или срез становится розовым или розоватым. Это явление и послужило поводом назвать это растение родиолой розовой или розовым корнем. Аромат свежесрезанных корней напоминает аромат розы, что также внесло в свой вклад в этимологию названия данного растения. Клубневидное корневище родиолы розовой толстое и короткое, с большим количеством почек. Корневище находится почти на самой поверхности почвы, с углублением в почву хвостовидных корней. Бурое корневище покрыто чешуйками листьев с металлическим отблеском. На одном корневище вырастает от 10 до 20 стеблей разной высоты, в зависимости от региона естественного произрастания, минимум 5, максимум до 60 см высотой [6]. Эти признаки позволяют отличать родиолу розовую от других растений этого семейства. Чаще всего приходится дифференцировать родиолу розовую от растений рода семейства толстянковых, в частности седума (*Sedum*) или очитка, широко распространённого в северном полушарии. Одним из главных дифференцирующих признаков родиолы розовой и седума являются количество лепестков на цветках, у родиолы розовой их четыре, а у седума – пять. Корневище седума мощное, часто имеет две части раздвоенную и ветвистую, светлой окраски с матовой без блеска пробкой. Корневище родиолы розовой в основной своей массе расположено горизонтально, что является приспособительным механизмом для его произрастания в горной местности. У годовалого сеянца имеется шаровидный клубень, диаметром 5 мм, у более возрастных корневищ появляется характерный для родиолы розовой металлический отлив, особенно видимый при увлажнении поверхности корневища. Листья родиолы розовой продолговатой формы, зубчатые,

с заостренными концами, сидячие, сочные. Соцветие щитковидное. Сезон цветения ограничивается маем-июнем. Мужские, более яркие цветки и женские цветки, менее заметные, иногда зеленые даже во время цветения, произрастают на разных кустах. Продолговатые листовки от зеленоватого до красноватого цветов, длиной 5–7 см являются плодами, которые дают мелкие до 2 мм семена. Семена вызревают к августу-сентябрю.

В современных условиях легкости передвижения людей по различным регионам и стремлении к выкапыванию и укоренению растений, в том числе и родиолы розовой, в регионах не свойственных для их естественного произрастания [18], актуальным становится освещение вопросов адаптивной технологии возделывания этого растения в любом месте его укоренения [5]. Данный вид растений вполне спокойно переживает подобные географические перемещения и приживается в регионах, не свойственных для его природного произрастания [4]. Именно поэтому и существует необходимость совершенствования технологических способов возделывания родиолы розовой и выработка универсальных принципов ее выращивания, что является вкладом в сбережение численности дикорастущей родиолы розовой и сохранения экосистемы в целом.

Родиола розовая является неприхотливым горным видом, хорошо произрастающим во влажной, неплотной, дренируемой почвенной среде. Для выращивания в условиях перемещения растения из его естественных природных условий в искусственные, оптимально выбрать солнечную сторону. Грунт целесообразно перекопать глубоко, возведя специально имитирующие исходные природные условия рокарии, что в условиях Предуралья достаточно легко воспроизвести, используя природные курумы небольшой величины [17]. Многолетние побеги родиолы розовой необходимо размещать на курумах. Тепло курумов и умеренное увлажнение грунта создают необходимые условия для укоренения родиолы розовой, однако при возделывании этого растения необходимо следить за тем, чтобы почва не пересыхала, в сухую погоду обеспечивая умеренное орошение. Также необходимо слегка разрыхлять грунт и уничтожать сорнякостущие побеги. Такие меры являются необходимыми для возделывания здоровых растений родиолы розовой, болезнетворными факторами для которой яв-

ляются бадановый долгоносик и седумный долгоносик. При недостаточном увлажнении после плодоношения часть растения, находящаяся на поверхности, может отмереть. При достаточном увлажнении грунта надземная часть растения может оставаться зеленой до глубокой осени, выполняя декоративную функцию. Таким образом для выращивания родиолы розовой необходимо проточное увлажнение грунта и достаточно высокое количество органических веществ. С этой целью перед высадкой растения в грунт вносят компост из расчета 20–30 кг на 1 кв.м. При условии пересаживания родиолы розовой глинистый почвогрунт для разрыхления его целесообразно внести песок из расчета до 10 кг на 1 кв.м. Почва должна иметь слабокислую или нейтральную среду [12, 16].

Для размножения возможны способы как вегетации, так и посева семян. При размножении семенами необходима стратификация, без которой всхожесть будет слишком низкой. Для стратификации семян Родиолы розовой в конце сезона их засеивают в емкости с грунтом глубиной до 10 см, для обеспечения достаточного количества питательных веществ. Мелкие семена родиолы розовой возможно смешать с песком для поверхностного посева без заделки, используя примерный расчет 0,1–0,2 г семян на 1 кв.м. Емкости с засеянными семенами оптимально поместить в грунт на участке, на котором планируется дальнейшее возделывание, вровень с уровнем поверхности почвы. Для защиты от размывания почвы, птиц и вредителей емкости с семенами прикрыть защитной пленкой. При появлении всходов весной проросшие семена обозначат сами себя, что облегчит уход за ними, обеспечивая достаточный полив и удаление сорняков растущих растений. При отсутствии увлажнения грунта или недостаточном поливе сеянцы легко гибнут. Необходимо затенять участки грунта с вкопанными в него емкостями с сеянцами родиолы розовой. При разогреве воздуха и почвы до 30°C сеянцы легко дегидратируют и гибнут [15]. В таком состоянии сеянцы проживают календарный год, после чего, на вторую весну их существования, их вынимают из емкостей и высаживают в подготовленный грунт на место постоянного произрастания. Следует соблюдать необходимое расстояние между растениями порядка 30–40 см. Как только побеги достигнут ±5 см в высоту, необходимо произвести первую подкормку раствором птичьего по-

мета из расчета 1:20. При этом необходимо добавить на 10 л воды 10 г суперфосфата и сульфата калия. Мульчирование является обязательной процедурой после полива. Всего за всю вегетацию растения необходимо произвести 4–5 подкормок по указанной схеме. В конце августа – начале сентября необходимо произвести подкормку из расчета на 10 литров воды 30 г суперфосфата и сульфата калия. Такой состав подкормки поможет растению благоприятно пережить зиму. Также перед установлением снежного покрова необходимо произвести мульчирование растений торфом слоем в 1 см. Цветения родиолы розовой, выращенной таким способом, следует ожидать на второй-третий год. Для взращивания и укрепления корневищ необходимо содержать растение в условиях достаточного полива, умеренного разрыхления грунта и слабокислой или нейтральной почвенной среды 5–7 лет. По прошествии этого времени и соблюдении всех необходимых условий растение можно будет размножать вегетативно. Чем старше становится высаженная родиола розовая, тем больше части ее корневища пробиваются на поверхность почвы. Для профилактики их дегидратации и механических повреждений необходимо постоянно присыпать их питательной почвой. Родиола розовая является двудомным растением, что также необходимо учитывать при ее размножении. Возможно размножение и черенками, для чего в песок высаживают почку возобновления, прикрывая участок грунта вокруг защитной пленкой для создания и поддержания необходимой температуры и влажности, а также для механической защиты [14].

Размножение способом вегетации возможно и оптимально комбинировать с получением лекарственного сырья. Для этого от верхней части корневища отрезают часть с несколькими почками возобновления и высаживают в заранее устроенные бороздки глубиной до 15 см. Большие и длинные корневища разделяют на 5–7 сантиметровые части. Для профилактики избыточного увлажнения и загнивания срезов корневища целесообразно их слегка подсушить или нанести на их поверхность измельченный в порошок уголь. При высаживании необходимо учитывать соблюдение двух важных моментов, одним из которых является глубина посадки в грунт на 1–1,5 см, а второй – сохранение почек возобновления над поверхностью почвы. Родиола розовая может быть рассажена весной или осенью.

Выкапывать лекарственное сырье при способе размножения вегетативными частями возможно 1 раз в 1–2 года. Условием для полноценного пополнения запасов сырья является наличие разновозрастных растений на возделываемом участке. Это создает необходимость для постоянного ежегодного подсаживания новых растений родиолы розовой. Эти мероприятия позволят адаптировать все выращиваемые растения к условиям произрастания, имитирующим природные, и даст возможность разнообразить и увеличить количество как женских, так и мужских растений.

Август – сентябрь является подходящим периодом для заготовки лекарственного сырья, получаемого из родиолы розовой. В этот период женские растения находятся в стадии плодоношения. Особенно важно соблюсти эти сроки при заготовлении лекарственного сырья в естественных условиях произрастания родиолы розовой, когда растения полны семян, и при прикосновении к ним семена осыпаются в грунт. Такие меры приводят к попаданию семян в привычный для произрастания почвогрунт, что положительно сказывается на всхожести и приживании сеянцев, что в дальнейшем обеспечивает восстановление и самовосстановление естественных проростков родиолы розовой [8].

При заготовлении лекарственного сырья крупные растения выкапывают полностью. Корневища очищают, подсушивают сначала целиком, а затем, разрезая на части вдоль корня сушат при температуре 50–60°C в специальных сушилках или печах с условием доступа воздуха. Высушивание корневищ родиолы розовой на открытом солнце противопоказано из-за риска пересушивания и гибели эфирных компонентов. При высушивании родиола розовая источает специфический аромат. Хранение заготовленного лекарственного сырья осуществляют в пропускающих воздух, не обладающих запахом емкостях, оптимально в бумажных упаковках. Хранить рекомендовано в течение 3-х лет в сухом помещении с хорошей вентиляцией. С целью сохранения родиолы розовой в местах ее природного произрастания как вида, для заготовления и сбора лекарственного сырья настоятельно реко-

мендуется не выкапывать корневища целиком, оставляя часть их в грунте.

Таким образом технология возделывания родиолы розовой в Предуралье является умеренно трудоемким процессом, а ее совершенствование необходимо для сохранения родиолы розовой в местах ее естественного произрастания и сохранения экосистемы в целом [13].

Список литературы

1. Агро- и зооэнергетическая оценка технологий и операций в сельскохозяйственном производстве Предуралья / Ю.Н. Зубарев и др. – Пермь, 2001. – 113 с.
2. Атлас лекарственных растений России / под ред. В.А. Быкова. – М., 2006. – 347 с.
3. Барнаулов О.Д. Женьшень и другие адаптогены. (Лекции по фитотерапии). – СПб.: Изд-во «ЭЛБИ», 2001. – 140 с.
4. Барнаулов О.Д., Лимаренко А.Ю., Куркин В.А., Запесочная Г.Г., Щавлинский А.Н. Сравнительная оценка биологической активности соединений, выделенных из видов *Rhodiola L.* // Химико-фармацевтический журнал. – 1986. – Вып. 11. – С. 1107–1112.
5. Благовещенский Г.В. Формирование адаптивных агроэкосистем // Развитие научных идей академика Н.Г. Андреева. – М., 2000. – С. 30–40.
6. Днепровский Ю.М., Ким Е.Ф., Юманова Т.П. Сезонное развитие и рост *Rhodiola rosea L.* в связи с интродукцией // Бюл. ГБС АН СССР. – 1975. – Вып. 98.
7. Зубарев Ю.Н. Научно-методические основы системы земледелия Предуралья / Ю.Н. Зубарев, С.Л. Елисеев, А.А. Васильев и др. – Пермь: ПГСХА 2002. – 103 с.
8. Кирюшин В.И. Экологизация земледелия и технологическая политика. – М.: Изд-во МСХА, 2000. – 473 с.
9. Красная книга Алтайского края. Т. 1. Редкие и находящиеся под угрозой исчезновения виды растений / Администрация Алтайского края. Департамент по охране окружающей среды. Алтайский государственный университет. – Научные редакторы чл.-корр. РАН Р.В. Камелин, д.б.н. А.И. Шмаков. – Барнаул: ОАО «ИПП «Алтай», 2006. – 262 с.
10. Красная книга Республики Бурятия: Редкие и исчезающие виды растений грибов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Наука, 2002. – 340 с.
11. Краснов Е.А., Саратиков А.С., Суров Ю.П. Растения семейства толстянковых. – Томск, 1979. – 208 с.
12. Накаряков А.В. О формах кислотности почв и их эволюции после известкования на примере Уральского региона // Научные основы экологии, мелиорации и эстетики ландшафтов. – М., 2010. – С. 210–214.
13. Научные основы мониторинга земель Российской Федерации. – М.: Агропр-издат, 1993. – 194 с.
14. Посыпанов Г.С. Растениеводство: учебник для вузов. – М.: Колос, 1997. – 447 с.
15. Прянишников Д.Н. Избранные сочинения в трех томах. Т. 1. Агрохимия. – М.: Сельхозиздат, 1963. – 735 с.
16. Розанов Б.Г. Морфология почв. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1983. – 320 с.
17. Система ведения сельского хозяйства зоны Урала. – Свердловск: УралНИИСХ, 1976. – 498 с.
18. Шенников А.П. Введение в геоботанику. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1964. – С. 87–107.

УДК 631.5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО КУЛИСНОГО ПАРА ИЛИ МИКРОКУЛИСНОГО СПОСОБА ВОЗДЕЛЫВАНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Орешкин М.В.

Витебская государственная академия ветеринарной медицины, Витебск, e-mail: fid04@yandex.ru

Одна из главнейших проблем современного сельского хозяйства – это нехватка влаги для развития сельскохозяйственных растений в период вегетации, особенно в летний период. Вопрос этот традиционными путями не разрешим. Поэтому необходим поиск компенсаторных решений данной засушливой проблемы. И таким путём является ряд разработок, связанных с использованием пролонгированного кулисного пара, или, как его ещё называют, микрокулисного пара, называемого также бинарными посевами. Этот подход, опирающийся на разработки классиков травопольной системы, значительно превосходит её по пластичности и продуктивности, отлично зарекомендовал себя в условиях Ростовской области и Краснодарского края. Суть её в совместном использовании посевов озимой пшеницы, озимой ржи, яровых культур – кукурузы, подсолнечника и многолетних бобовых трав, таких как люцерна, донник, а также однолетних – эспарцета. Помимо того что накапливается дополнительный запас влаги, улучшается структура почвы, возрастает урожайность, но также накапливаются основные элементы питания растений – азот, фосфор, калий, получаемые в данном случае по сути бесплатно, что в совокупности приводит к росту плодородия почвы.

Ключевые слова: многолетние бобовые травы, озимые зерновые, яровые, накопление влаги, накопление азота, фосфора, калия, рост урожайности

TECHNOLOGICAL FEATURES OF IMPLEMENTATION OF STEAM PROLONGED BY KULISNOGO OR THE MIKROKULISNY WAY OF CULTIVATION OF CROPS

Oreshkin M.V.

Vitebsk State Academy of Veterinary Medicine, Vitebsk, e-mail: fid04@yandex.ru

One of the main problems of modern agriculture is a shortage of moisture for development of agricultural plants during vegetation, especially during the summer period. In the traditional ways we won't resolve this question. Therefore search of compensatory solutions of this pressing problem is necessary. And such way are a number of the development connected with use of the prolonged kulisny steam or as it is called still, the mikrokulisny steam called by also binary crops. This approach relying on development of classics of travopolny system considerably surpasses it in plasticity and efficiency, perfectly proved in the conditions of the Rostov region and Krasnodar Krai. Its essence in sharing of crops of winter wheat, a winter rye, summer cultures – corn, sunflower and long-term bean herbs, such as a lucerne, the tributary, and also one-year – a cock's head. Besides that the additional reserve of moisture collects, the structure of the soil improves, productivity increases, but also basic elements of food of plants collect – the nitrogen, phosphorus, potassium received in this case in fact is free that in total leads to growth of fertility of the soil.

Keywords: long-term bean herbs, winter grain, summer, moisture accumulation, accumulation of nitrogen, phosphorus, potassium, productivity growth

Нехватка влаги, истощение почв, необходимость увеличения урожайности и увеличения плодородия почв или хотя бы поддержание его на постоянном уровне вызывает необходимость создания новых способов возделывания зерновых озимых, яровых культур в совместных посевах с бобовыми травами [1, 2, 3]. Ниже описаны основные моменты осуществления технологии возделывания сельскохозяйственных культур с целью накопления дополнительного запаса влаги и получения дополнительного урожая злаковых культур и сопутствующих им люцерны, донника, эспарцета [4, 5].

Рассмотрим базовый способ: пролонгированный кулисный пар [6]. Разберём способ создания пролонгированного кулисного пара, который включает посев растений в виде полос перпендикулярно вектору стока. Помимо этого в качестве растений для

создания кулис используются многолетние бобовые травы, высеваемые под покров ярового ячменя, а озимую пшеницу высевают по кулисному пару под углом 90°, или 75°, или 45°, или 35° к кулисам из бобовых трав. Целью же способа является использование кулис в течение нескольких сельскохозяйственных лет до их изреживания на 50–60%, получение дополнительного урожая семян бобовых трав и предотвращение в течение всего сельскохозяйственного года эрозии и дефляции на склоновых и равнинных землях соответственно. Так в 1998–2002 годах в южной части Ростовской области и в северной части Краснодарского края на склоновых землях высевались перпендикулярно вектору стока под покров ячменя люцерна с междурядьями 70 см овощной сеялкой.

После уборки ячменя остаётся стерня и люцерна уходит в зиму. Весной

производится боронование поперёк посевов, люцерна отрастает, обозначаются её рядки и производится культивация междурядий пропашным культиватором 2–4 раза до смыкания люцерны, когда растения достигают высоты 50–80 см. Затем она цветёт, созревают её бобы и производится её скашивание поперёк рядков на семена. Обмолот семян производится комбайном с измельчителем, то есть производится мульчирование почвы. После уборки люцерны, когда получим от 150 до 300 кг/га семян люцерны, производится культивация междурядий. В результате культиваций в рядках люцерны образуются вытянутые во весь рядок перпендикулярно вектору стока холмики. Затем, перед посевом озимой пшеницы, производится боронование кулисного пара зубowymi боронами поперёк рядков люцерны 3–4 раза и производится выравнивание поля. Затем, перед посевом, производится предпосевная культивация пропашными культиваторами на глубину заделки семян – 6–8 см. При этих мероприятиях теряется до 30% люцерны, однако это не влияет на поставленную задачу, так как травостой затем интенсивно восстанавливается.

При достаточном увлажнении люцерна может отавировать (отрастать вновь), в этом случае производится второй укос с применением КИР-1,5 и разбрасываются растительные остатки по полю в виде мульчи, то есть производится мульчирующая обработка почвы. Сев озимой пшеницы производится зерновой сеялкой с дисковыми сошниками полной нормой высева поперёк рядков люцерны. Люцерна подымается в рядках в посевах озимой пшеницы на 30–40 см и уходит в зиму. Люцерновые кулисы задерживают снег, равномерно распределяя его по поверхности поля, утепляя тем самым озимую пшеницу, та в результате этого лучше перезимовывает. Всё это способствует накоплению большего количества влаги в почве и защите её от эрозии и дефляции. Весной производится боронование и вычёсывание отмерших растений. Озимая пшеница трогается в росте быстрее, чем люцерна, и угнетает последнюю. При необходимости в фазу кущения озимой пшеницы поле обрабатывается гербицидом 2,4-Д из расчёта 1 кг/га по д.в. и тем самым достигается временное угнетение люцерны, отдаётся текущий приоритет развитию растений озимой пшеницы и возможности использования питательных веществ и влаги, накопленных в люцерновых кулисах, озимой пшенице. В период осветления

озимой пшеницы люцерна начинает усиленно развиваться и выходит во второй ярус. Уборка осуществляется отдельно. Люцерна же остаётся для последующей вегетации и формирования урожая семян, который будет получен в этом же году – в августе – сентябре. Таким образом, получается полноценный урожай зерна озимой пшеницы, качество которого по содержанию белка на 1,5–2% и качеству клейковины на 4–5% выше, чем при традиционном возделывании. Получаемая солома фактически имеет свойства высококачественного сена и охотно поедается скотом. Дополнительно к зерну озимой пшеницы получается 50–60 кг/га семян люцерны. Экономия азотных удобрений составляет 40–60 кг/га по д.в. Предотвращается смыв почвы на склоновых землях от 1,2 до 20,0 т/га и предотвращается дефляция, поскольку почва в течение всего года защищена от воздействия эродирующих факторов. Коэффициент энергетической эффективности составляет 3,8–5,6 единиц, или возрастает в 1,7–2,8 раза.

Вторая разработка является логическим продолжением уже рассмотренной. Это способ повышения содержания и накопления доступного азота в агроценозах. Он включает в себя совместный, осенний, посев озимых колосовых и бобовых культур, причём с целью создания оптимальных условий для быстрого высвобождения органических форм азота из соломы, пожнивных и корневых остатков, перевода его в формы, доступные сельскохозяйственным растениям, и накопления его в почве. Одновременно высевается озимая пшеница с нормой высева, рекомендованной для данной зоны, и озимая вика с нормой высева семян в соотношении с нормой высева семян озимой пшеницы 0,48–0,54. Если вместо озимой пшеницы используется озимый ячмень, то норма высева озимой вики к норме высева озимого ячменя будет иметь соотношение 0,44–0,50. Если как озимая культура высевается тритикале, то соотношение норм высева озимой вики к норме высева тритикале будет 0,4–0,48. При использовании озимой ржи соотношение норм высева озимой вики к норме высева озимой ржи будет колебаться от 0,42 до 0,52. Посев озимой пшеницы и вики осуществляется следующим образом. Вначале производится смешивание семян двух культур. Далее эта смесь после предварительного протравливания высевается зерновой сеялкой СЗ-3,6. Данные исследований за 2000–2002 годы показаны на рис. 1.

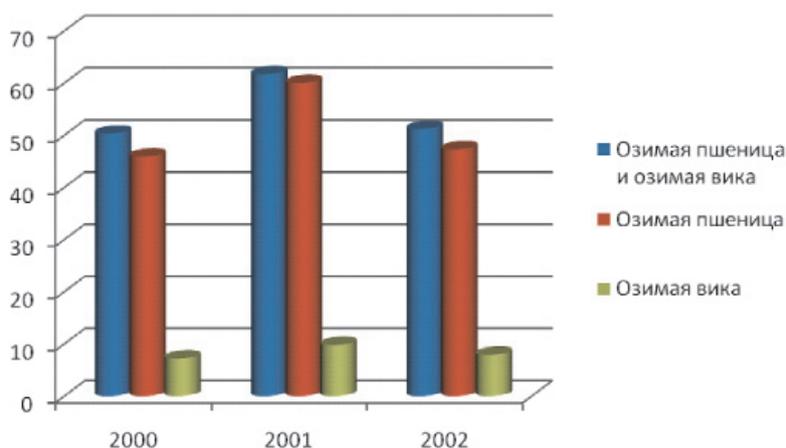


Рис. 1. Урожайность озимой пшеницы и вики в совместных посевах, ц/га

Исходя из приведённых данных видно, что совместный посев культур положительно сказался на их урожайности в совместных посевах. Тем самым достигается формирование агроценозов, близких по своим качественным параметрам к биоценозам естественных популяций. При этом следует отметить, что отношение зерна вики к общему урожаю зерна в совместном посеве составляет 20–25%, а зерно озимой пшеницы – 80–85%. При совместном выращивании озимой пшеницы и вики происходит фиксирование и перераспределение азота в пользу озимой пшеницы в размере 60–80 кг/га посевной площади. Это приводит к экономии азотных удобрений, уменьшению энергоёмкости производственного процесса в силу меньшего применения наиболее дорогостоящей составляющей технологии выращивания сельскохозяйственных культур – минеральных туков.

Уборка обеих культур, высеянных совместно, производится раздельным способом. То есть сначала посевы скашиваются на свал, причём срок уборки определяется по степени готовности к ней зерна озимой зерновой культуры, а затем производится обмолот либо с помощью комбайна, либо на стационарном пункте обмолота, что значительно сокращает потери зерна обеих культур. В случае же использования вики как «стартовой» культуры, отдающей свой азот своему преемнику, в фазу кушения озимых колосовых производится обработка посевов гербицидом 2,4-Д с типовой нормой расхода по д.в.; в этом случае, а также в случае утилизации соломы, пожнивных остатков и корневых остатков на совместных посевах озимой пшеницы и озимой вики (так же

как и на посевах озимых ячменя, ржи и тритикале) происходит быстрое высвобождение и перераспределение азота за счёт того, что достигается оптимальное соотношение между углеродом и азотом. Так, если на посевах озимой пшеницы имеется соотношение углерода к азоту 1:60–70, то при совместных посевах с озимой пшеницей озимой вики это соотношение принимает оптимизированное значение – 1:30–40. То же наблюдается и при посеве озимой вики с другими озимыми колосовыми. Это позволяет процессам высвобождения и перераспределения азота происходить быстрее и без лишних потерь. Одновременно улучшается процесс гумификации и сохранения плодородия почвы.

В случае выращивания озимого ячменя, тритикале или ржи на зерно совместно с озимой вики технология возделывания остаётся такой же, как и при возделывании озимой пшеницы и вики. Если же перечисленные культуры выращиваются на зелёный корм или для получения соломы, то получается ценный корм для животных. Так в соломе вики содержится до 2% азота, а солома озимого ячменя + вики, тритикале + вики, озимой ржи + вики по своим кормовым достоинствам приближается к селу естественных травостоев. Таким образом, достигается повышенное и накопление доступного азота, а в агроценозах на 60–80 кг/га посевной площади увеличивается на 4–7 ц/га урожайность озимой пшеницы, на 5–6 ц/га озимого ячменя, на 3–4 ц/га тритикале, на 2–3 ц/га озимой ржи. Качество соломы в совместных посевах возрастает в перерасчёте на кормовые единицы на 20%, 30% и 28% соответственно. А количество

сырого протеина возрастает на 4,2; 5,1 и 3,7% соответственно. В целом же и зерно, и незерновую часть продукции совместных агроценозов можно рассматривать как экологически чистую продукцию, полученную за счёт снижения применения минеральных удобрений при повышении коэффициента энергетической эффективности при возделывании данных культур в совместных посевах.

Рассмотрим третью разработку, которая логически вытекает из разработок 1 и 2 и является их развитием. Рассмотрим таким образом способ возделывания озимых колосовых, который включает в себя совместный посев озимых колосовых и бобовых культур, в котором с целью создания наиболее благоприятных условий для ускоренного высвобождения фосфора из его органических форм, находящихся в соломе, пожнивных и корневых остатках, и целью перевода его в доступные формы для сельскохозяйственных культур и накопления его в почве одновременно высеваются озимая пшеница с нормой высева, рекомендованной для данной зоны плюс 10%, и озимая вика с нормой высева семян в соотношении с нормой высева к семенам озимой пшеницы 0,52–0,58. Подобно для совместных посевов озимого ячменя и озимой вики, при этом ячмень высевается в рекомендованной для зоны норме высева плюс 15% и озимая вика с нормой высева семян в соотношении к окончательной норме высева озимого ячменя как 0,48–0,54. Норма высева тритикале увеличивается на 8%, соотношение к ней семян вики – 0,42–0,44. По озимой ржи увеличение нормы высева идет на 12%, а соотношение нормы высева озимой вики к окончательной норме высева ржи составляет 0,46–0,54. Технология возделывания совместных посевов вики и озимых колосовых в данном способе аналогична рассмотренному выше четвертому способу. Отметим также, что высвобождение фосфора при утилизации соломы, пожнивных и корневых остатков озимых колосовых происходит ввиду того, что в подобного рода совместных посевах наблюдается оптимальное сочетание углерода и азота, а именно 1:300, в то время как при монопосевах это соотношение составляет 1:60–70.

Рассмотренные выше разработки обладают также свойствами мелиорации почвы, её улучшения. Их применение создаёт лучшие условия для роста и развития

растений, снижает расход химических препаратов и удобрений, сокращает число механических обработок, что само по себе удешевляет выращиваемую продукцию

Четвертая разработка является способом фитомелиорации. После многолетних трав по общепринятой технологии производится лущение, а затем вспашка. При этом не используется естественный потенциал растений люцерны, донника, эспарцета для улучшения свойств почвы, пополнения корнеобитаемого слоя почвы питательными веществами, биологически активными веществами естественного происхождения и влагой. Поэтому целью данного способа является улучшение свойств корнеобитаемого слоя почвы: агрофизических, биологических и водных. Данная цель достигается тем, что в первый, максимум во второй день после заключительного укоса люцерны, донника, эспарцета производится культивация убранных посевов сплошным экраном на глубину 8–10 см, что приводит к улучшению агрофизических, биологических и водных параметров корнеобитаемого слоя почвы. Осуществляется это за счёт того, что происходит разрезание перечисленных бобовых трав на глубине 8–10 см, но корни при этом продолжают функционировать и поставлять воду и питательные вещества, которые поступают в почву и образуют возле каждого среза корня сфероидные образования диаметром от 10 до 30 см с резко улучшенными свойствами почвы. Технология поясняется рисунками 2 и 3. На рис. 2 изображены выходящие на дневную поверхность почвы (1) срезанные стебли (2) и находящиеся в почве корни (3). На рис. 2 показано, как на глубине 10–12 см произведено посредством культивации экраном подрезание корневых систем люцерны (или донника, или эспарцета) (4), и из нижних срезов корней происходит истекание влаги и питательных веществ, что показано стрелками (5). Данный способ применялся в 1998–2005 годах в северной части Краснодарского и южной части Ростовской области. Запасы доступной влаги возрастали при его использовании на 10–14%, накопление азота в почве – на 6–10%, фосфора – на 5–8%, калия – на 5–7%, количество агрономически ценных агрегаций увеличилось на 27–31%, содержание первичных органических веществ увеличилось на 8–11%, возрастала также биологическая и микробиологическая активность почвы.

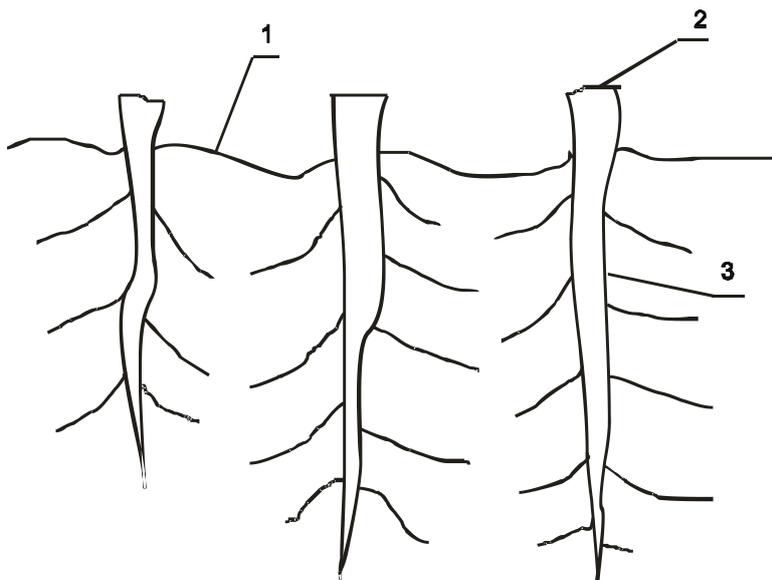


Рис. 2. Способ мелиорации:
1 – поверхность почвы; 2 – корневые остатки над поверхностью почвы;
3 – подземная часть корней

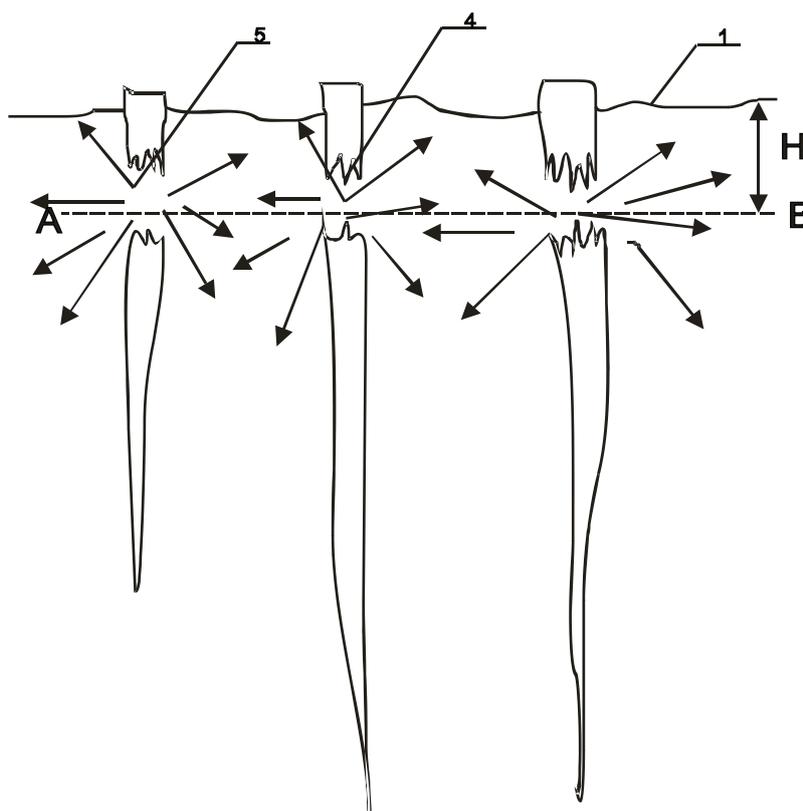


Рис. 3. Способ мелиорации:
1 – дневная поверхность почвы; 2 – подрезанные корни; 5 – истекающий сок и образование агломераций; $H = 10-12$ см; A-B – линия (плоскость) разрезания корней

Наблюдалась стойкая тенденция к увеличению урожайности следующих культур: подсолнечника, сахарной свёклы, озимой

пшеницы. Также отметим следующее. На одном квадратном метре произрастает 150 растений донника. Как выглядит корень

взрослого растения донника представлено на фото. Диаметр корня у поверхности равен в среднем 2 см. Корни донника растут до глубины 200 см. Объем одного корня нормально развитого растения в среднем составляет 418,67 см³. Объем корней растений донника, произрастающих на одном квадратном метре в слое почвы 0–200 см, составляет, таким образом, 62800,5 см³, а на одном гектаре соответственно 6,28·10⁸ см³. Или это ёмкость объемом 628 метров кубических на гектар. Или, если распределить равномерным слоем этот объем на площади в один гектар, получится толщина слоя 62,8 мм. Теперь, если допустить, что этот объем заполнен влагой, то теоретически получается, что дополнительно на гектар мы можем получать дополнительно более 60 мм влаги, что позволит формировать дополнительный урожай сельхозкультур. Остаётся выяснить, каким образом можно добиться подобного результата. Однако заметим, что само только возделывание бобовых трав даёт дополнительно от 550 до 600 м³ воды на гектар, влагозапас по доннику весной превышает на 20–30% запасы влаги по чёрному пару.

Таким образом, показано, что, используя приёмы и способы адаптивного земледелия, возможно путём фитомелиорационных мероприятий увеличивать запасы продуктивной влаги, накапливать питательные вещества в почве и повышать её плодородие.

Список литературы

1. Зеленский Н.А. Экологические основы повышения плодородия почв в условиях бассейна реки Дон: монография / Н.А. Зеленский, М.В. Орешкин. – Луганск: ООО «Рекламно-издательский центр «Русь»», 2008. – 138 с.
2. Орешкин М.В. Совершенствование технологий и средств механизации производства растениеводческой продукции в условиях бассейна реки Северский Донец на агроэкологической основе: монография. – Луганск: ООО «Рекламно-издательский центр «Русь»», 2008. – 229 с.
3. Орешкин М.В. Экологическое обоснование создания новой техники и технологий: монография. – Луганск: ЭЛТОН-2, 2008. – 122 с.
4. Орешкин М.В. Совершенствование на агроэкологической основе технологий производства растениеводческой продукции. – Луганск: ЭЛТОН-2, 2008. – 40 с.
5. Орешкин М.В. Совершенствование технологий и средств механизации производства растениеводческой продукции в условиях бассейна реки Северский Донец на агроэкологической основе: монография. – Луганск: ООО «Рекламно-издательский центр «Русь»», 2008. – 229 с.
6. Патент 2260929 РФ, МПК7 А 01 В 79/02. Способ создания пролонгированного кулисного пара / Н.А. Зеленский, Е.П. Луганцев, М.В. Орешкин. – № 2003131217.- Заявлено 23.10.03; Опубл. 20.05.05. – Бюл. № 27.

УДК 630*44 (712)

ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТЫ СЕМЕЙСТВА CHENOPODIACEAE ОТ ВРЕДИТЕЛЕЙ И БОЛЕЗНЕЙ НА ОБЪЕКТАХ ОЗЕЛЕНЕНИЯ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ С ЗАСОЛЕННЫМИ ПОЧВАМИ ПОВОЛЖЬЯ

Сокольская О.Б., Ефремова К.Н., Аблязов Д.Г.

Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, Саратов,
e-mail: sololskaya.olg@yandex.ru, senya_601@mail.ru, ablyazov_damir@mail.ru

В Поволжье большой процент территории в населенных пунктах занимают засоленные почвы, на которых не все растения растут. Это обстоятельство является существенной преградой для подбора ассортимента зеленых насаждений для озеленения урбанизированных территорий. Для этих целей применяют одно из популярных семейств *Chenopodiaceae*, где особенно декоративные растения представлены следующими видами и сортами: *Kochia scoparia*, *Atriplex hortensis*, *Spinacia oleracea*, *Beta vulgaris Cicea Lin.* Однако эти растения подвержены нападению вредителей и ряду заболеваний. В работе освещены некоторые вопросы по профилактике уничтожения основных вредителей и лечению болезней семейства *Chenopodiaceae* на объектах озеленения населенных пунктов с засоленными почвами Поволжья, в частности Саратовской области. Даны авторские предложения по защите от болезни черная ножка и вредителей-насекомых *Tetranychinae* *Kochia scoparia* и *Atriplex hortensis*.

Ключевые слова: вредители-насекомые, болезни, семейство *Chenopodiaceae*, *Kochia scoparia*, *Atriplex hortensis*, озеленение населенных пунктов, препараты

FEATURES OF PROTECTION OF THE FAMILY CHENOPODIACEAE FROM PESTS AND DISEASES AT FACILITIES OF PLANTING SETTLEMENTS SALINE SOILS OF THE VOLGA REGION

Sokolskaya O.B., Efremova K.N., Ablyazov D.G.

Saratov State Agrarian University in honor of N.I. Vavilova, Saratov,
e-mail: sololskaya.olg@yandex.ru, senya_601@mail.ru, ablyazov_damir@mail.ru

In the Volga region saline soils occupy a large percentage of land in settlements. They don't grow all the plants. This fact is a big obstacle for the selection of the range of green spaces for landscaping of urban territories. For these purposes, use one of the popular collections *Chenopodiaceae*. In this family of plants is particularly ornamental plants, such as *Kochia scoparia*, *Atriplex hortensis*, *Spinacia oleracea*, *Beta vulgaris Cicea Lin.* However, these plants are prone to attack by pests and some diseases. The paper highlights some questions on the prevention of the destruction of the main pests and diseases of family *Chenopodiaceae* on objects of landscape gardening of settlements on saline soils of the Volga region, in particular the Saratov region. Given copyright offers protection from the disease of «Black leg» and the pest-insect *Tetranychinae* in *Kochia scoparia* and *Atriplex hortensis*.

Keywords: pests, diseases, family *Chenopodiaceae*, *Kochia scoparia*, *Atriplex hortensis*, the greening of human settlements

В Поволжье почти 20% территории занимают засоленные почвы, на которых не все растения могут произрастать. Этот факт является существенной преградой для подбора ассортимента растений, используемых в озеленении населенных пунктов. Следовательно, одними из обитателей таких почв являются *Chenopodiaceae* (Маревые или Лебедовые), большое семейство двудольных растений, представляющих собой травы, полукустарники, кустарники, реже деревья. В основном их считают сорными и кормовыми растениями из-за их высокой плодovitостью (до десятков и даже сотен тысяч семян с одного растения). Тем не менее *Chenopodiaceae* обладают высокой выносливостью, примером которой могут служить следующие виды: саксаул, солерос, лебеда, кохия и другие. Поэтому некоторые виды семейства маревых селекционеры стали культивировать как декоративные культуры, примером которых могут служить различные сорта кохии венечной (*Kochia scoparia*), лебеды садовой (*Atriplex hortensis*), шпината огородного (*Spinacia oleracea*) и свеклы листовой Мангольд (*Beta vulgaris Cicea Lin.*). Для того чтобы растения этого семейства имели декоративный вид, хорошо развивались, необходим лишь умеренный полив, достаточная освещенность и профилактика от вредителей и болезней.

Изучение *Chenopodiaceae* позволяет их применять как современную альтернативу в ландшафтной архитектуре населенных пунктов с трудными почвенными условиями. Тем более что они как экономически выгодны, так и обладают эстетическими качествами. Декоративный вид *Chenopodiaceae* поддерживает тот факт, что они менее подвержены нападению вредителей и болезней, несмотря на то, что таковые имеются.

Изучение *Chenopodiaceae* позволяет их применять как современную альтернативу в ландшафтной архитектуре населенных пунктов с трудными почвенными условиями. Тем более что они как экономически выгодны, так и обладают эстетическими качествами. Декоративный вид *Chenopodiaceae* поддерживает тот факт, что они менее подвержены нападению вредителей и болезней, несмотря на то, что таковые имеются.

Природные условия

Chenopodiaceae – это в основном ксерофиты и галофиты, произрастающие в условиях сухости и засоления почв на территории Поволжья, в частности Левобережья Саратовской области и в некоторых ареалах Правобережья региона. На солончаки в Саратовской области приходится 1,5 тыс. га. На солонцы и сильно солонцеватые почвы в Правобережье приходится 2,1% от площади региона. В Левобережье общая площадь комплексов почв с солонцами составляет 19,4% от площади Заволжья (Усов, 1948; Буланый, 2009, 2010, 2011; Гришин и др., 2011; Чеботарёва, 2013). Для растительности солончаков характерны бедность флористического состава, низкое проективное покрытие, отсутствие ярусности [1]. Наибольшую роль во флоре засоленных местообитаний играют представители *Chenopodiaceae*, *Compositae*, *Gramineae*, доля которых составляет более 50% от общего числа галофитов (Чеботарёва, 2013). Семейство маревых по данным СГУ на 2013 г. составляет: видов – 12,6% от всех видов, родов – 8,6% от всех родов. *Chenopodiaceae* занимают в общем секторе ведущей флоры Саратовской области 7–8 место, а по местообитанию – второе место [5].

Материалы и методы исследования

Материалами для исследования на степень поражения вредителями и болезнями стали *Chenopodiaceae*: кохия венечная – волосистая (*K. scoparia* var. *trichophylla*) и Чайлдса (*K.s. var. childsii*), а также лебеда садовая (*Atriplex hortensis*).

Наиболее распространенной болезнью семейства *Chenopodiaceae* является болезнь «черной ножки». Источниками инфекции были пораженные растительные остатки в почве, а также на ее поверхности, личинки насекомых.

Данная болезнь нами была обнаружена визуальным методом, при выращивании кохии (*K. scoparia* (L.) и лебеды садовой (*Atriplex hortensis*) в закрытом грунте и парниках (табл. 1). То есть болезнь диагностировалась по определенным признакам: на 3–5 день после появления всходов в закрытом грунте основания черенков 5% растений стали чернеть, далее загнивали, листья некоторых пораженных всходов желтели, сворачивались и засыхали [3; 6]. Этой болезни более всего была подвержена *Atriplex hortensis*, 41% пораженных всходов, из которых 38 шт. потребовалось удалить. При высоких температурах до 21–26°C и влажности 62% через 3–5 дней после поражения почерневшая часть стебля надламывалась, росток погибал. Наши исследования показали, «черная ножка» проявляется только в закрытом грунте в связи с переувлажнением, высокой температурой, загущенностью всходов.

При выращивании *Atriplex hortensis* и *K. scoparia* (L.), нами были выявлены поражения нескольких экземпляров растений паутиным клещом (*Tetranychinae*), методом визуальной диагностики. Паутиных кле-

щей можно увидеть, т.к. это мелкие, размером до 1 мм (максимум до 2 мм) сосущие членистоногие паукообразные, питающиеся соками растения и тем самым лишшающие его сил. *Tetranychinae* высасывает содержимое клеток, тем самым вызывая их гибель и образуя на листьях омертвевшие зоны. Когда большая часть листовой пластины повреждена, листья увядают, что приводит к ослаблению растения, уменьшению площади фотосинтеза. Растения под воздействием этого вредителя становятся более восприимчивыми к инфекциям. Паутиный клещ является переносчиком бактериальных, грибковых, инфекционных заболеваний.

Наши наблюдения показали: пораженные *Tetranychinae* экземпляры были выявлены только в открытом грунте на стадии ветвления растений при температуре воздуха до 30°C, влажности воздуха до 30%. Больше поражение отмечено у *Atriplex hortensis* – 18%. Ее пораженные листья были покрыты мелкими светлыми точками, паутинка протягивалась между листьями и охватывала стебли.

Результаты исследования и их обсуждение

После обнаружения нами болезни «черной ножки» у *Atriplex hortensis* и *K. scoparia* (L.), первоначально удалялись из контейнеров пораженные всходы. Далее мы проводили подсушивание почвы путем постепенного снятия укрывного материала (пленки), рыхление почвы, пораженные всходы продолжали удалять для сохранения здоровых ростков. При дальнейшем выращивании исследуемых *Chenopodiaceae* в закрытом грунте после появления всходов нами были проведены следующие мероприятия:

- убрали укрывной материал – пленку – сначала на несколько часов, далее это время увеличивали, чтобы в течение 3–4 дней можно было полностью снять пленку;

- снизили температуру до 18–20°C, следили за увлажненностью почвы, так как переувлажненная почва при плохой аэрации способствует развитию «черной ножки», и проредили всходы;

- опрыскивали растения и почву сильно разведенной водкой 1:10;

- поливали почву с рассадой настоем луковой шелухи через каждые шесть дней 2–3 раза (чередую просто полив и совмещая с опрыскиванием в качестве профилактики тли) [4].

После обнаружения нами вредителя паутиного клеща (*Tetranychinae*) на *Atriplex hortensis* и *K. scoparia* (L.) первоначальные меры, предпринятые нами – обильный полив и опрыскивание водой в течение двух дней. Однако данные мероприятия не привели к необходимому результату. Результатов не наблюдалось и после опрыскивания пораженных растений мыльным раствором (табл. 2).

Таблица 1

Степени поврежденности всходов *Chenopodiaceae* болезнью черная ножка в зависимости от типа выращивания

Болезнь «Черная ножка»													
Chenopodiaceae													
№ п/п	Вид	Тип посадки	Температура, °С	Влажность, %	Кол-во всходов в ящиках, шт.	Кол-во пораженных всходов за весь период, шт.		Дата обнаружения после всхода, в дн.	Н _{всходов} , см	Описание	Предпринимаемые меры		Кол-во удаленных всходов, шт.
						шт.	%				на 5 дн.	на 7 дн.	
Тип выращивания		Закрытый грунт											
1.	<i>K. scoparia</i> var. <i>trichophylla</i>	П*	23–25	61	67	21	31,3	3	4–5,3	Почернение черенков/грибок/загнивание/пожелтение листа/опадение листа/надламывание стебля	Удаление поврежденных всходов	Проветривание/снятие пленки/контроль увлажнения почвы/удаление поврежденных всходов/рыхление почвы	19
2.	<i>K.s. var. childsii</i>	Зг*	19–23	65	98	20	20,4	3	4,8–5,5				17
3.	<i>Atriplex hortensis</i>	П*	16–20	60	102	42	41,2	5	4,1–5,2				38
Итого			21°	62	267	83	31,0	3	5,1				74
Тип выращивания		Открытый грунт											
1.	<i>K.scoparia</i> var. <i>trichophylla</i>	С*	Не обнаружено										
2.	<i>K.s. var. childsii</i>	С*											
3.	<i>Atriplex hortensis</i>	С*											

Примечание. П* – парник; Зг* – закрытый грунт; С* – самосев.

На восьмой день после обнаружения вредителей пораженные растения нами были обработаны специальным биологическим инсектицидом «Фитоверм» (который также относится и к химическим препаратам) с помощью помпового опрыскивателя, 2 мл препарата на 1 л воды. Обработка *Atriplex hortensis* как более пораженной культуры проводилась в 3 этапа с интервалом 5–6 дней. После первого применения этого препарата паутинка отсутствовала. В качестве профилактики и активизации популяции обработка нами проводилась через 5–6 дней повторно. Несколько экземпляров растений были сильно поражены. Поэтому для них нами использовались препараты с длительным защитным действием и более высоким классом опасности – «Неорон» и «Актеллик». При применении препарата «Неорон» паутинный клещ

исчез через трое суток, а длительность эффекта достигала 42–44 дней. Препарат «Актеллик» уничтожил *Tetranychinae* через два часа, длительность эффекта достигала 6–12 дней (табл. 3–4).

В условиях закрытого грунта – в парнике и в теплице, против паутинного клеща нами был испытан биологический метод борьбы с ним – энтомофаги – хищные клещи фитосейулюс. Фитосейулюс относится к отряду паразитиформных – этот хищный клещ наиболее широко применяем для биологической борьбы с паутинным клещом на овощных и декоративных культурах в закрытом грунте.

Таким образом, в условиях закрытого грунта на растениях *Atriplex hortensis* и *K. scoparia* (L.) этот метод показал хороший результат. Так, зараженный паутинным клещом участок был полностью очищен от него с помощью фитосейулюса через 4–5 дней.

Таблица 2

Стадии обнаружения *Tetranychinae* у *Chenopodiaceae* и применяемые меры по его предотвращению

№ п/п	Вид	Фаза развития	Поражение	Описание	Температура, °С	Влажность, %	Применяемые меры					
							на 1 дн.	Последствия	на 3 дн.	Последствия	на 8 дн.	Последствия
1	<i>K.scoparia</i> var. <i>trichophylla</i>	Пв*	min	Паутина/ мелкие светлые точки на нижней лиственной пластине	23–29	25–27	Обильный полив и опрыскивание водой	Нет	Обильное опрыскивание мыльным раствором	Нет	Использование химических препаратов	На растении нет паутин. Визуально здоровое растение. Для профилактики – повторное опрыскивание
2	<i>K.s. var. Childsii</i>	Пв*	min									На растении нет паутин. Визуально здоровое растение. Для профилактики – повторное опрыскивание
3	<i>Atriplex hortensis</i>	Пв*	max									Популяция уменьшилась, паутина отсутствует, требуется повторная процедура

Примечание. Пв* – Полное ветвление.

Таблица 3

Периодичность обработки *Chenopodiaceae*

№ п/п	Вид	Проведено всего обработок хим. препаратами	Периодичность обработки		
			1	2	3
1	<i>K.scoparia</i> var. <i>trichophylla</i>	2	на 8 день	на 15 дн.	–
2	<i>K.s. var. childsii</i>	2	на 8 день	на 15 дн.	–
3	<i>Atriplex hortensis</i>	3	на 8 день	на 15 дн.	на 23 дн

Заключение

Наши исследования показали, что для предотвращения болезней и поражения вредителями *Atriplex hortensis* и *K. scoparia* (L.) необходимо использовать профилактические мероприятия или проводить своевременное лечение, как биологическими, так и химическими препаратами. Для борьбы с болезнью «черной ножки» эффективны были мероприятия, связанные с контролем за увлажнением почвы, удалением поврежденных всходов и поливом и опрыскиванием настоем из шелухи лука – 93 %.

Для борьбы с поражением *Tetranychinae* эффективно было обиль-

ное опрыскивание водой или растворами растительного происхождения. В случае позднего выявления или быстрого распространения вредителя в закрытом грунте отличный результат показало использование хищных клещей фитосейулюс – 87 % [2]. При высоком повреждении паутинным клещом эффективно применять химические препараты – 95 %. В зависимости от степени повреждения можно использовать препараты различного класса опасности и длительности периода защищенности. Тем не менее при сильном заражении наиболее безопасным и с большим сроком действия из испытываемых препаратов оказался препарат «Неорон» с эффективностью 98,6 %.

Таблица 4

Химические препараты, используемые для борьбы с *Tetranychinae* для *Chenopodiaceae*

№ п/п	Наименование препарата	Класс опасности	Происхождение	Предназначение	Объем	Пути применения	Описание			Кол-во обработок	Рекомендации	Недостатки
							Начало действия	Гибель вредителей	Мак эффективность			
1	«Фитоверм»	4 (мало опасен)	Инсектицидный, акарицидный и нематоцидный препарат биологического происхождения кишечно-контактного действия	Для защиты растений, в том числе цветочно-декоративных культур открытого и закрытого грунтов	2 мл/л воды	Опрыскивание, смачивание листовой пластины, распыление	Через 6–8 ч – для грызущих вред.; 12–16 ч – для сосущ. вред.	На 2–3 сутки	5–6 дней	3 обработки с интервалом 5–6 дней	Обработка в темное время суток	Эффективность снижается при обильных осадках и росе
2	«Неорон»	3–4 (умеренно опасен)	Акарицид, обладающий контактным действием	Для борьбы с клещами	1,5–2 мл/л воды	Смачивание обратной поверхности листьев и почвы	Через 1,5–2 часа	На 3–5 сутки	42–44 дней	1–2 обработки с интервалом 20 дн.	Эффективен при любых температурах	Осадки не влияют на препарат, остатков не обнаружено
3	«Актеллик»	2 (высоко опасен)	Фосфорорганический инсектицидный препарат и акарицид, обладающий контактным фумигатным действием	Для борьбы с тлями, щитовками, разными клещами, в т.ч. и паутинным, белокрылками и др. вредителями	5 мл/л воды	Опрыскивание, смачивание листовой пластины, распыление	Через 20–30 мин после обработки	За 2–3 часа	6–12 дней	2 обработки с интервалом 6 дн.	Опасен для человека и животных	Препарат токсичен для пчел, птиц, рыб

Список литературы

1. Буланый Ю.И. Очерк истории изучения галофильной флоры Саратовской области / Ю.И. Буланый, О.В. Чеботарева // Экология и география растений и сообществ Среднего Поволжья. – Тольятти: Кассандра, 2011. – С. 64–71.
 2. Ефремова К.Н. Из опыта борьбы с основными вредителями и болезнями семейства в объектах озеленения населенных пунктов Саратовской области / К.Н. Ефремова, О.Б. Сокольская // Ландшафтная архитектура и природообустройство: от проекта до экономики-2015 / под науч. ред. О.Б. Сокольской. – Саратов: ООО «ЦеСАин», 2015. – 150 с. С. 47–49.

3. Методы изучения бактериальных болезней растений / под ред. Ф.С. Джалилова. – М.: МСХА, 1989. – 26 с.
 4. Паутинный клещ (*Tetranychinae*). Описание, профилактика и методы борьбы с паутинным клещом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://flora.dobro-est.com/pautinnyiy-kleshh-tetranychinae-opisanie-profilaktika-i-metodyi-borbyi-s-pautinnyim-kleshhom.html> (дата обращения: 15.05.15).
 5. Чеботарева, О.В. Флора засоленных местообитаний Саратовской области: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Саратов: СГУ, 2013. – 19 с.
 6. Шпаар Д. Бактериозы культурных растений / Д. Шпаар, Г. Клейнхемпель, Г. Мюллер. – М.: Колос, 1980. – 143 с.

УДК 004.942

НЕЧЕТКИЕ ПОДСТАНОВКИ И ПРИНЦИП МАМДАНИ**Бурмистрова О.Н., Кобрунов А.И., Кожевникова П.В.***ФБГОУ ВПО «Ухтинский государственный технический университет»,
Ухта, e-mail: otimohova@ugtu.net*

Описаны основные элементы аппарата представления нечетких данных и нечетких зависимостей с оценкой их меры достоверности. Более подробно рассмотрен этап композиции нечетких отношений, реализованный посредством традиционной процедуры $\max - \min$ нечеткой свертки нечетких отношений (композиции Мамдани). Доказано, что композиция Мамдани имеет смысл, аналогичный подстановке уравнений для исключения общих повторяющихся переменных. Приведен результат расчета композиции Мамдани, который показывает, что рассматриваемая композиция действительно выполняет роль подстановок уравнений и исключения промежуточных переменных. Результаты применимы к решению задачи установления нечетких отношений между стартовыми и прогнозными параметрами по цепочке отношений, содержащих промежуточные параметры, что особо важно для установления отношений между величинами, характеризующими петрофизические и геофизические свойства горных пород.

Ключевые слова: задача, параметры, уравнения, методы, математическое моделирование**FUZZY SUBSTITUTION AND THE PRINCIPLE OF MAMDANI****Burmistrova O.N., Kobrunov A.I., Kozhevnikova P.V.***Ukhta State Technical University, Ukhta, e-mail: otimohova@ugtu.net*

The main elements of the apparatus of representation for fuzzy data and fuzzy dependency with their reliability measures. In more detail the stages of the composition of fuzzy relations, implemented by means of conventional procedures $\max - \min$ fuzzy convolution fuzzy relations (composition Mamdani). It is proved that the composition Mamdani has a similar sense of substituting the equations to eliminate common recurring variables. The results of calculations of the composition Mamdani, which shows that indeed, the composition serves as a permutation equations and exclusion of intermediate variables. The results are applicable to the task of establishing fuzzy relationship between the starting and forecast parameters of the chain of relations containing intermediate settings, which is especially important to establish a relationship between the quantities characterizing the geophysical and petrophysical properties of rocks.

Keywords: the task, parameters, equations, methods, mathematical modeling

Нечеткие переменные естественным образом возникают как исходные данные, для установления зависимостей между физико-геологическими параметрами, используемыми для прогноза одних физико-геологических параметров по другим [2, 3]. В отличие от традиционных методов вывода регрессионных уравнений по набору входных данных [1], и дальнейшего оперирования этими уравнениями как основой для прогноза параметров, концепция использования нечетких переменных основывается на полноценном учете всей совокупности данных, включая те неопределенности, которые реально существуют.

Основные концептуальные положения, лежащие в основе методов нечеткого моделирования, применительно к задачам моделирования в промысловой геологии состоят в следующем [4, 5]:

– влияние неоднородностей, присущих распределенным параметрам физико-геологической модели среды, проявляющимся в форме погрешностей измерений, приводит к нечеткости входных данных, используемых при моделировании, которые харак-

теризуются распределением своих значений в выделенном диапазоне и ранжированным по уровню доверия результатам;

– те же факторы приводят к недоопределенности данных, используемых при построении зависимостей, с целью обучения прогнозу параметров по измеренным данным. Зависимости должны отражать объективную неопределенность связей между параметрами и быть ранжированными по достоверности во всем диапазоне своей области определения и допустимых значений;

– итоговая физико-геологическая модель, определенная как система распределенных геолого-геофизических параметров, должна наследовать ранжированную по достоверности неопределенность исходных данных в форме многовариантности и дифференцированной по компонентам вариантов оцененной достоверности.

Адекватным аппаратом, представления нечетких данных и нечетких зависимостей с оценкой их меры достоверности служат принципы нечеткого моделирования, основанного на трех компонентах:

– неопределенные данные с оценкой меры доверия представляются в форме функций принадлежности для нечетких величин;

– неопределенные связи с их дифференцированным ранжированием по достоверности представляются в форме отношений между нечеткими величинами;

– прогноз параметров модели с ранжированной оценкой достоверности реализуется построением функции принадлежности для пространственного распределения параметров физико-геологической модели и выполняется на принципах нечеткого логического вывода, основанного на функции принадлежности для измеренных нечетких величин и нечеткого отношения, между измеряемым и прогнозным параметрами полученными на этапе петрофизических исследований керна.

В приведенной концепции основными элементами служат:

Фазификация исходных данных – представление их в форме функций принадлежности $\mu(x, R_i)$ для исходных величин параметра x в локальных интервалах R_i , в которых будет выполняться прогнозирование.

Фазификация отношений, состоящая в построении функций принадлежности для отношений между исходными x , промежуточными y, h, \dots, ξ и прогнозными параметрами $z: \mu(x, y), \mu(y, h), \mu(\xi, z)$.

Расчёт композиций нечётких отношений между входными параметрами для прогноза и итоговыми через систему промежуточных параметров y, h, \dots, ξ для установления отношений $\mu(x, z)$ между начальными и конечными параметрами.

Для расчета функции принадлежности для параметра y по заданным на основе фазификации данных \mathfrak{M} , функции принадлежности исходного параметра – $\mu_{\mathfrak{M}}(x)$, и установленной на основе фазификации данных \mathfrak{A} , функции принадлежности для отношения между x и y – $\mu_{\mathfrak{A}}(x, y)$, используем традиционную максиминную нечёткую свёртку (композицию):

$$\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{M}}(y) = \max_x \{ \min [\mu_{\mathfrak{M}}(x), \mu_{\mathfrak{A}}(x, y)] \} = \bigcup_x (\mu_{\mathfrak{M}}(x) \cap \mu_{\mathfrak{A}}(x, y)). \quad (1)$$

Эта формула соответствует обычному правилу матричной алгебры – произведение матрицы эквивалентной $\mu_{\mathfrak{A}}(x, y)$ на вектор $\mu_{\mathfrak{M}}(x)$, но сформулированному на языке логических умножений – пересечений и сумм – объединений.

Далее, по найденной $\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{M}}(y)$ и заданному отношению $\mu_{\mathfrak{R}}(y, z)$ находим:

$$\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{M} \times \mathfrak{R}}(z) = \max_y \{ \min [\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{M}}(y), \mu_{\mathfrak{R}}(y, z)] \} = \bigcup_y (\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{M}}(y) \cap \mu_{\mathfrak{R}}(y, z)). \quad (2)$$

Подставляя выражение для $\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{M}}(y)$ в последнее соотношение, получаем

$$\begin{aligned} \mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{M} \times \mathfrak{R}}(z) &= \bigcup_y \left(\bigcup_x (\mu_{\mathfrak{M}}(x) \cap \mu_{\mathfrak{A}}(x, y)) \cap \mu_{\mathfrak{R}}(y, z) \right) = \\ &= \bigcup_x \left(\bigcup_y ((\mu_{\mathfrak{M}}(x) \cap \mu_{\mathfrak{A}}(x, y)) \cap \mu_{\mathfrak{R}}(y, z)) \right) = \\ &= \bigcup_x \left\{ \left[\bigcup_y (\mu_{\mathfrak{A}}(x, y) \cap \mu_{\mathfrak{R}}(y, z)) \right] \cap \mu_{\mathfrak{M}}(x) \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Обозначив

$$\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{R}}(x, z) = \left[\bigcup_y (\mu_{\mathfrak{A}}(x, y) \cap \mu_{\mathfrak{R}}(y, z)) \right], \quad (4)$$

получаем для $\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{M} \times \mathfrak{R}}(z)$.

Соотношение (4) переписывается содержательным раскрытием операций пересечения и объединения в эквивалентной форме следующим образом:

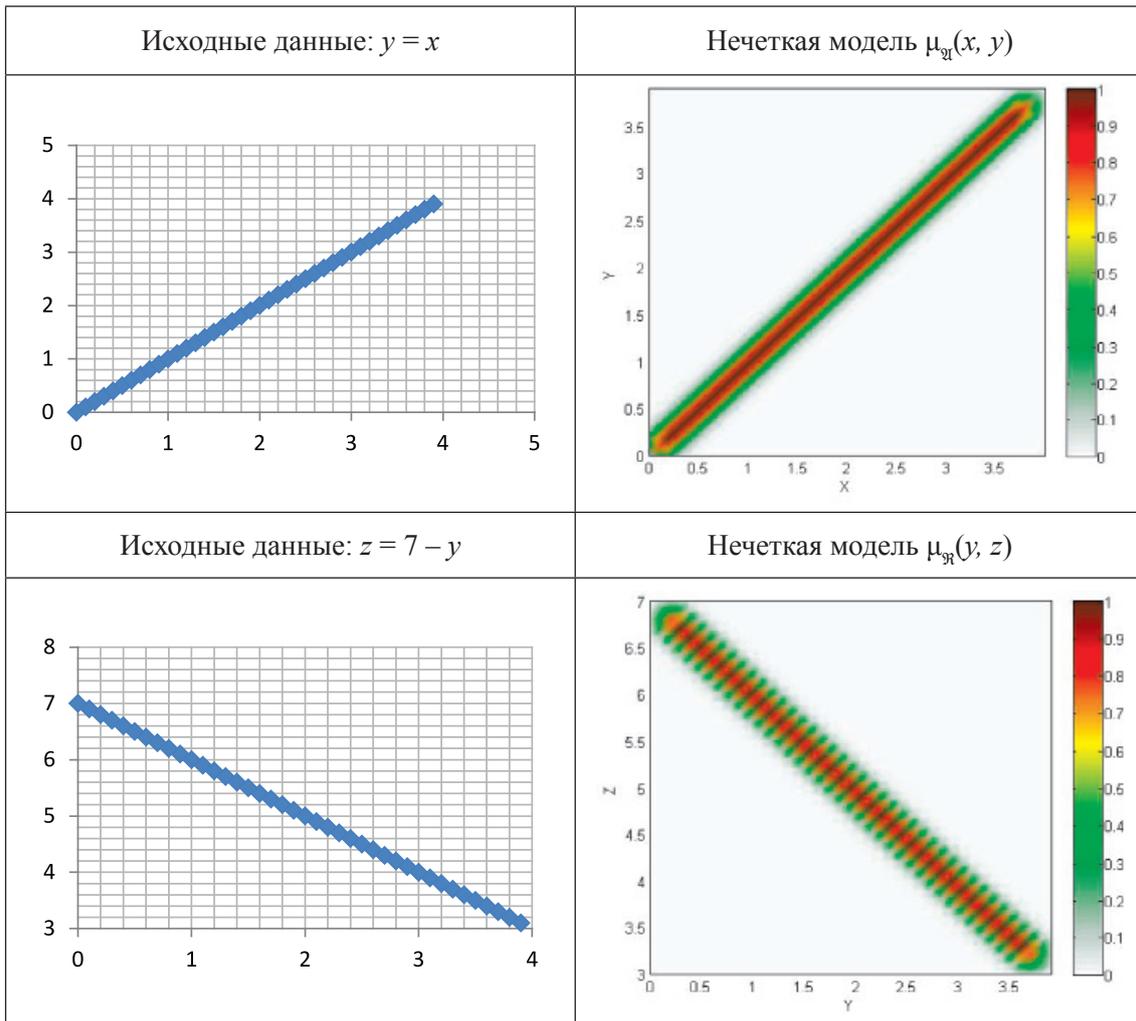
$$\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{R}}(x, z) = \max_y [\min (\mu_{\mathfrak{A}}(x, y), \mu_{\mathfrak{R}}(y, z))]. \quad (5)$$

Это искомое соотношение для подстановок в представлениях функций принадлежности для нечетких величин. Соотношение (5) известно как композиция Мамдани $\mu_{\mathfrak{A}}(x, y)$ и $\mu_{\mathfrak{R}}(y, z)$ и, как выяснено, имеет смысл, аналогичный подстановке уравнений для исключения общих повторяющихся переменных. Этим обосновываются правила вычисления цепочек композиций промежуточных отношений для получения функции принадлежности итогового отношения $\mu_{\mathfrak{A} \times \mathfrak{R}}(x, z)$ между исходными и итоговыми прогнозными параметрами. Это исключительно важное и определяющее обстоятельство для формирования правил нечеткой математики, обеспечивающих анализ неопределенных нечетких данных, полученных в результате экспериментов. Оно обосновывает применимость композиции Мамдани отношений как подстановки нечетких зависимостей для нахождения итоговых законов, обеспечивающих прогноз нечетких параметров.

Продemonстрируем эквивалентность этого правила обычным приемом подстановок уравнений в некоторых простейших случаях.

Далее на рисунках приведены исходные данные и их нечеткие модели для отношений $\mu_{\mathfrak{A}}(x, y)$ и $\mu_{\mathfrak{R}}(y, z)$.

Для линейных зависимостей:



Композиция Мамдани $\mu_{\mathcal{R} \times \mathcal{R}}(x, z)$ этих отношений выглядит следующим образом:

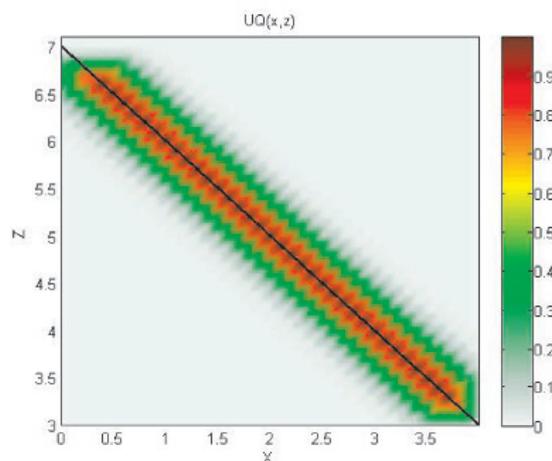
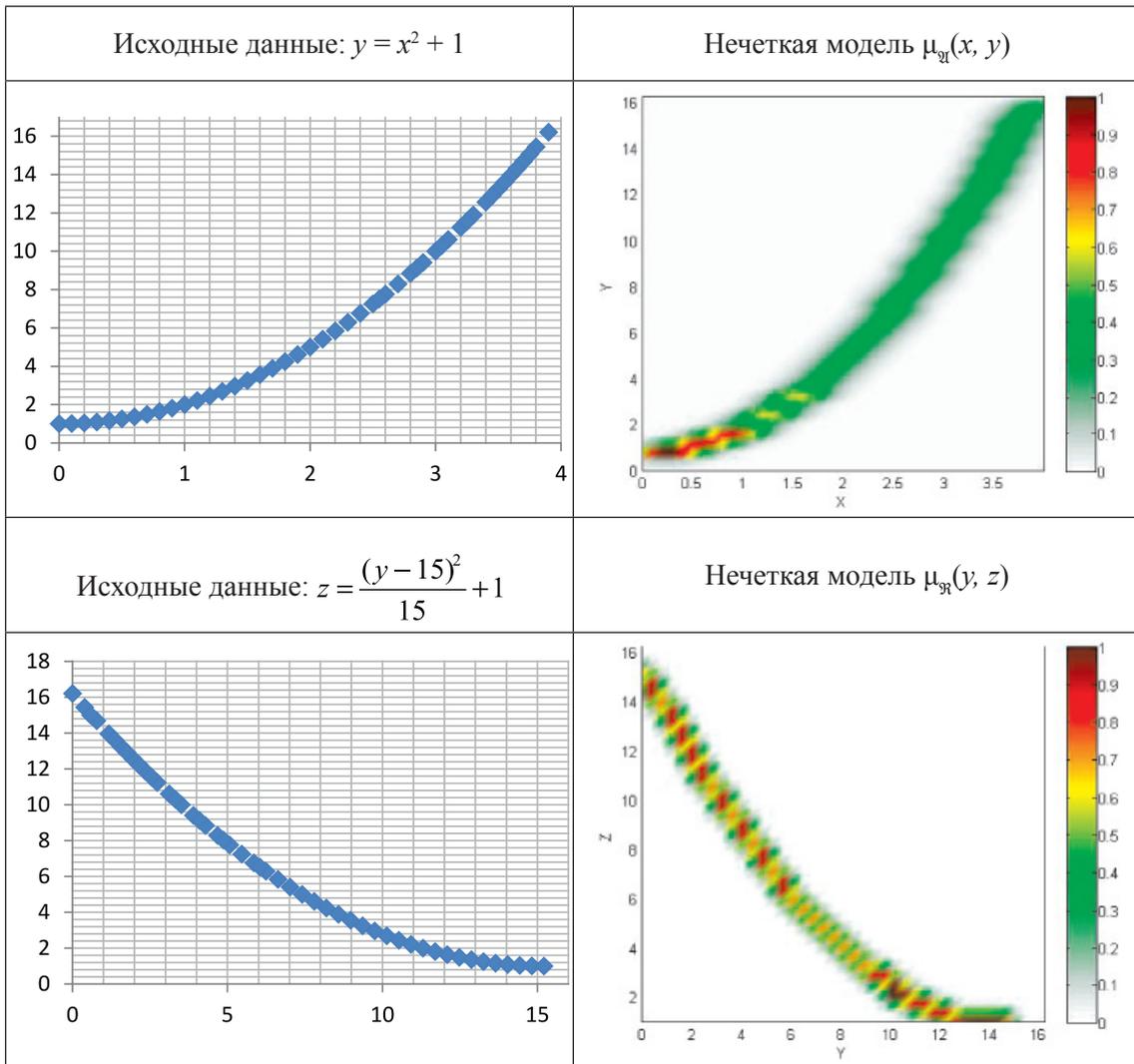


Рис. 1. Композиция Мамдани линейных зависимостей:
черным цветом обозначен график функций, полученный путем подстановки уравнений

Как видно, в полном соответствии с «алгебраической аналогией» происходит подстановка уравнений и исключение промежуточного параметра y .

Для нелинейных зависимостей:



Композиция Мамдани $\mu_{\text{y} \times \text{z}}(x, z)$:

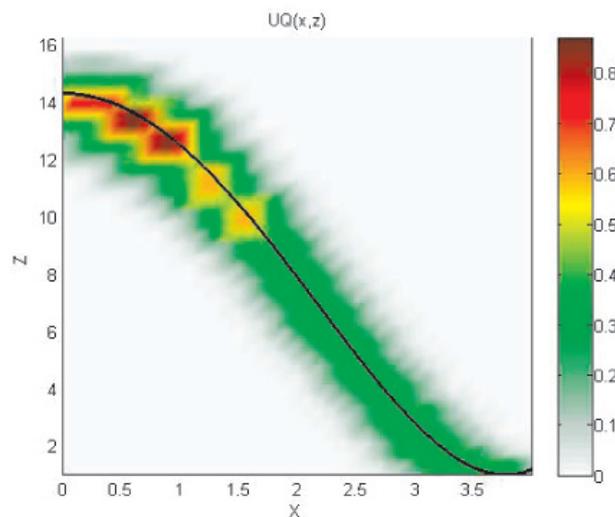
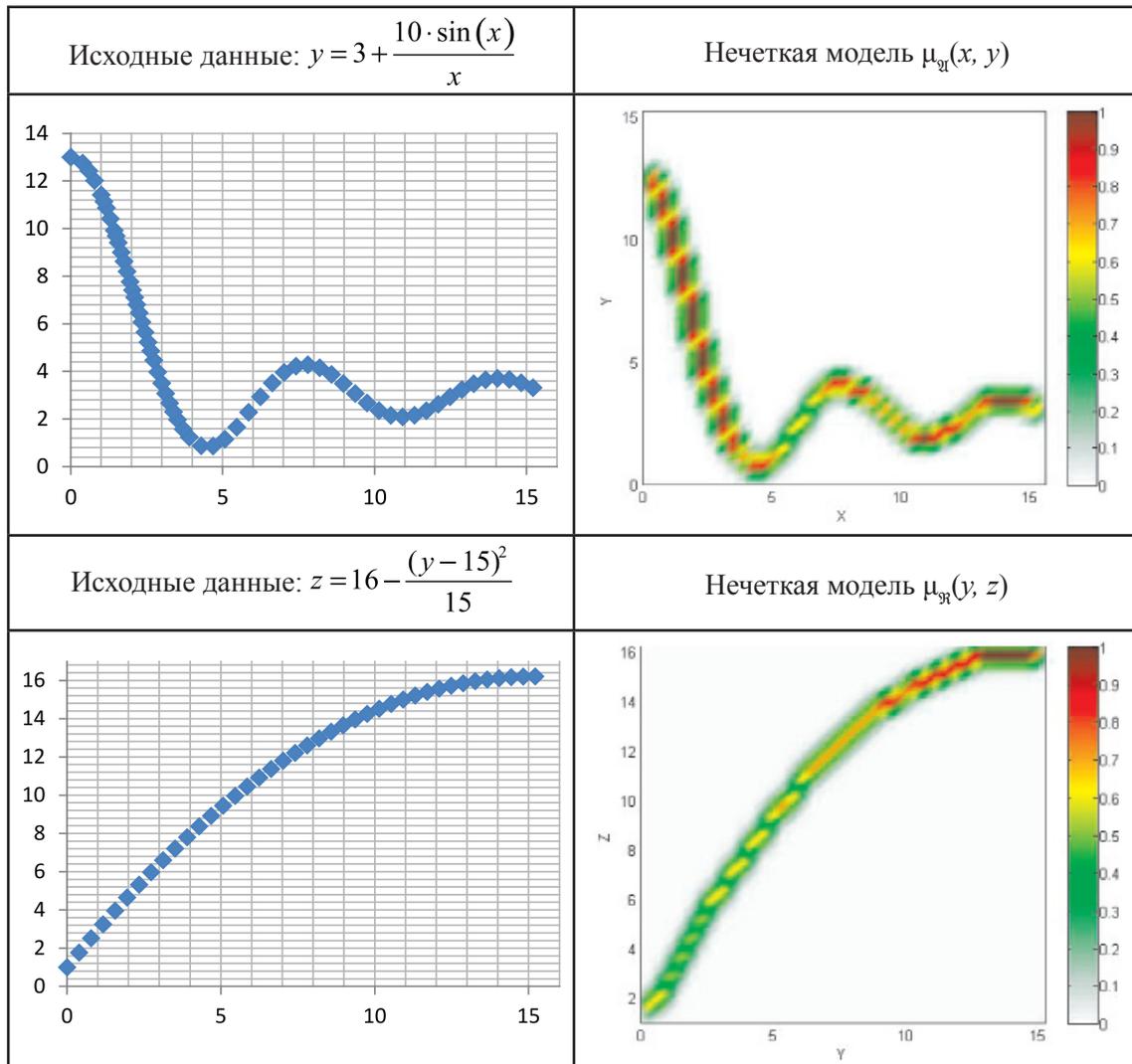


Рис. 2. Композиция Мамдани нелинейных зависимостей

Для более выраженных нелинейностей:



Композиция Мамдани $\mu_{\text{qr} \times \text{qr}}(x, z)$:

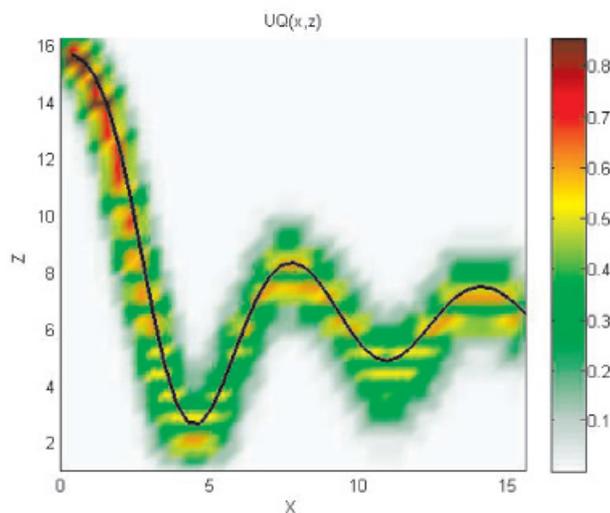


Рис. 3. Композиция Мамдани более выраженных нелинейных зависимостей

Приведенные результаты позволяют использовать композицию Мамдани в моделях нечеткого анализа как нечеткий аналог подстановок зависимостей, что особо важно для установления отношений между величинами, характеризующими петрофизические и геофизические свойства горных пород.

Список литературы

1. Вендельштейн Б.Ю., Резванов Р.А. Геофизические методы определения параметров нефтегазовых коллекторов: при подсчете запасов и проектировании разработки месторождений. – М.: Недра, 1978. – 318 с.
2. Кобрунов А.И. Прямые и обратные задачи рассеяния при прогнозе физико-геологических параметров по геофизическим данным // Фундаментальные исследования – 2014. – № 9-6. – С. 1195–1199.
3. Кобрунов А.И. Моделирование эффектов рассеяния при прогнозе физико-геологических параметров неоднородных сред // Геофизический Журнал. – 2014. – № 5, т. 36 204. – С. 81–90.
4. Кобрунов А.И., Григорьевых А.В. Методы нечеткого моделирования при изучении взаимосвязей между геофизическими параметрами // Геофизика.– 2010.– № 2.– С. 17–23.
5. Кобрунов А.И. Математические методы моделирования в прикладной геофизике. (Избранные главы): учебное пособие. Часть. 2 Системный анализ и моделирование в условиях неопределенности.– Ухта: УГТУ, 2014.– 154 с.

УДК 662.51: 556.3: 550.42

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРУНТОВЫХ ВОД КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ДОНБАССА

Гавришин А.И.

*Южно-Российский государственный политехнический университет
имени М.И. Платова, Новочеркасск, e-mail: agavrishin@rambler.ru*

Многомерные классификационные методы играют важную роль в изучении жизни, окружающей среды и общества. Классификационная технология, названная G-метод, была применена для выделения в пространстве однородных гидрогеохимических таксонов и их сравнения. Две геохимические тенденции были обнаружены в формировании химического состава подземных вод в Донецком регионе: прямая и обратная гидрогеохимическая зональность. По первой тенденции химический состав подземных вод с глубиной изменяется от гидрокарбонатных кальциевых низкой минерализации до хлоридных натриевых высокой солёности, а по второй тенденции изменяется до гидрокарбонатных хлоридно-натриевых низкой минерализации. В формировании химического состава шахтных вод с помощью классификационной технологии обнаружены четыре главных направления. По первому направлению образуются кислые сульфатные натриевые воды, по второму направлению – хлоридно-сульфатные, по третьему – сульфатно-хлоридные, по четвертому направлению формируются оригинальные гидрокарбонатно-хлоридные натриевые содовые воды. Происхождение содовых вод связано с развитием процессов испарения и конденсации водяных паров из водородной газовой фазы. За последние 60 лет существенно повысилась минерализация и содержание всех компонентов грунтовых вод.

Ключевые слова: Донбасс, химический состав, шахтные и подземные воды

REGULARITIES OF FORMATION OF GROUNDWATER CHEMICAL COMPOSITION OF COAL DEPOSITS EASTERN DONBASS

Gavrishin A.I.

*South-Russian State Polytechnical University named M.I. Platov,
Novocherkassk, e-mail: agavrishin@rambler.ru*

Multivariate classification methods are important for the investigation of life, environment and society. The classification procedure referred to as the G-mode was applied to isolate hydrogeochemical homogeneous taxons in space and compare them. Two geochemical tendency is predicted in forming of groundwater chemical composition of the Donbass region of direct and reverse hydrogeochemical zonaliti. The groundwater change chemical composition from $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ low salinity to $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ high salinity on first tendency and to $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+$ low mineralized soda water on second tendency. The classification indicated that four main directions of forming composition of mine water could be isolated. The first direction is acidic $\text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$ water, the second direction is $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ water, the third direction is weakly alkalinity $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ water, fourth direction is $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+$ soda-water. Origin of soda-water cause processes of evaporation and condensation of water from out of CH-rich gas phase. Over the past 60 years has improved significantly and the content of all components of the mineralization of ground waters.

Keywords: Donbas, chemical composition, mine and groundwater

Окружающая среда Восточного Донбасса (ВД) длительное время испытывает интенсивное антропогенное воздействие, которое значительно изменяет природный энерго-массоперенос и связано преимущественно с деятельностью угледобывающего и углеперерабатывающего комплексов. Особенно интенсивные потоки загрязнения формируются в природных водах, например в 60-е годы из угольных шахт региона на поверхность поступало 270 тыс. т растворенных веществ, а в 2010 году в долину р. Северский Донец и р. Тузлов вынос вырос до 411 тыс. т растворенных веществ. Детальная характеристика выноса растворенных веществ шахтными водами приведена в табл. 1.

В настоящей работе изучены основные закономерности и факторы формирования химического состава грунтовых вод каменноугольных отложений по результатам опробования 277 источников и колодцев за 20-летний период (50–60-е годы 20 столетия), когда угледобывающая промышленность интенсивно развивалась, и по результатам 837 анализов вод из скважин и колодцев, опробованных в 2007–2010 годах, когда большинство угольных шахт было ликвидировано; это позволило выявить закономерности изменения состава грунтовых вод региона после массовой ликвидации угольных шахт.

Таблица 1

Объем шахтных вод (млн м³/год) и вынос ими на поверхность растворенных веществ в Восточном Донбассе

Дата	Объем	Компоненты шахтных вод (тыс. т/год)						pH
		Растворенные вещества	SO ₄	Cl	Ca	Mg	Fe	
1966	75	270	131	34	7,3	16	0,1	6,7
1992	90	400	155	66	18	13	0,3	7,5
1999	45	160	69	17	7	6	0,3	7,6
2002	72	304	140	33	16	14	3,4	7,1
2006	73	386	204	24	22	19	6,0	6,9
2010	78	411	211	33	28	20	6,5	7,2

Выявление и количественное описание гидрогеохимических закономерностей выполнено с применением компьютерной технологии AGAT-2, реализующей G-метод классификации многомерных наблюдений (выделение однородных совокупностей), который основан на оригинальном критерии Z² – Гавришина [2, 4, 8]. Для зависимых признаков и независимых наблюдений критерий имеет следующий вид:

$$Z^2 = \frac{M}{\sum_{sk} r_{sk}^2} \cdot \sum_{ij}^{MN} \frac{(X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{S_j^2} = K \sum_{ij}^{MN} Z_{ij}^2;$$

$$f = K \cdot M \cdot N; \quad G = \sqrt{2z^2} - \sqrt{2(f-1)},$$

где X_{ij} – значение признака j в наблюдении i; \bar{x}_j, S_j – среднее и стандартное отклонение признака j; r_{sk} – коэффициент корреляции между признаками s и k; M – число признаков; N – число наблюдений; f – число степеней свободы; G – преобразования распределения χ² к нормальному с параметрами (0, 1). Если вычисленное G > Gq, то наблюдение (или N наблюдений) не принадлежит данному однородному классу наблюдений с уровнем потерь q.

G-метод был широко использован для построения классификаций и описания пространственно-временных закономерностей формирования объектов и систем на Земле, Луне, Марсе, Сатурне, астероидах и в дальнем космосе [2, 8]. G-метод характеризуется следующими наиболее важными свойствами: построение классификации многомерных наблюдений при отсутствии априорных сведений о таксономической структуре наблюдений (задача без учителя); использование зависимых признаков; выделение таксонов различного уровня детальности; оценка сходства-различия между однородными таксонами; определение информативности признаков.

Кроме G-метода при интерпретации гидрогеохимических данных применены разнообразные математико-статистические процедуры, в том числе корреляционный и регрессионный анализы. В простейшем случае для описания прямолинейной зависимости использован парный коэффициент корреляции r и общее регрессионное уравнение

$$y = a + bx,$$

где a – свободный член в уравнении регрессии; b – угловой коэффициент, показывающий интенсивность изменения y в зависимости от измененный значений x.

В название вод ионы включаются при содержании более 25%-молей и компоненты располагаются в порядке возрастания содержания, типы вод указаны по классификации О.А. Алекина.

Химический состав грунтовых вод каменноугольных отложений

Чтобы охарактеризовать трансформацию состава грунтовых вод, необходимо рассмотреть закономерности изменения состава шахтных вод региона. Для шахтных вод Восточного Донбасса по результатам обобщения более 1500 анализов за столетний период выявлены четыре главных направления изменения их состава [5].

По первому гидрогеохимическому направлению исходные слабоминерализованные гидрокарбонатно-сульфатные воды преобразуются в кислые сульфатные шахтные воды с высокими содержаниями Fe, Mn, Al, Cu и других металлов; происхождение такого состава вод связано с развитием интенсивных процессов окисления серы. По второму направлению образуются нейтральные хлоридно-сульфатные воды с повышенным содержанием тяжелых металлов; наряду с процессами окисления серы значительную роль играет приток хлоридных подземных вод при углублении

угольных шахт. По третьему направлению формируются сульфатно-хлоридные воды, и ведущую роль играет процесс притока хлоридных подземных вод (влияние прямой зональности) при отработке глубоких угольных горизонтов. По четвертому направлению образуются оригинальные содовые гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридные и хлоридные натриевые воды, которые связаны с притоком в шахту содовых подземных вод (влияние обратной вертикальной зональности).

Установлены [5, 9] два главных вида вертикальной гидрогеохимической зональности подземных вод Донбасса (в обобщении использована информация по результатам опробования скважин [6]): первая гидрогеохимическая тенденция характеризует прямую гидрогеохимическую зональность и переход с глубиной от гидрокарбонатно-кальциевых к хлоридно-натриевым водам (с минерализацией до 60 г/л), воды инфильтрационного генезиса постепенно сменяются на седиментационные.

Вторая гидрогеохимическая тенденция характеризует обратную вертикальную гидрогеохимическую зональность и появление на значительных глубинах маломинерализованных содовых вод (с повышенным содержанием HCO_3 и очень низкими Ca и Mg). Сначала под влиянием инфильтрационного фактора происходит увеличение минерализации и содержания большинства компонентов. Но с глубины 250–300 м начинается влияние фактора, который приводит к формированию вод содового типа. Этим фактором является испарительно-конденсационный процесс в водоуглеродной среде [7]. Именно это свидетельствует о возможном наличии нефтегазовых скоплений в регионе [3]. Перетекание вод в вертикальном направлении связано со сложным тектоническим строением территории. В районе

угольных шахт, где образуются содовые воды четвертого направления, наиболее высоки перспективы обнаружения нефтегазовых скоплений, например, в структурах Гуково-Зверевского угленосного района. Важно отметить, что в пределах Восточного Донбасса в северной зоне мелкой складчатости уже обнаружены перспективные нефтегазопроявления [1].

Ниже рассмотрены закономерности формирования химического состава грунтовых вод каменноугольных отложений за последние 60 лет (до и после массовой ликвидации угольных шахт региона). Результаты опробования источников и колодцев в 50–60-е годы для всего Восточного Донбасса и параметры уравнений регрессии приведены в табл. 2. Минерализация в этот период составляла 0,3–6,5 г/л, а содержания отдельных компонентов изменяются в сотни раз, особенно SO_4 , Cl, Na, среда изменяется от кислой (pH = 5) до щелочной.

Результаты обобщения анализов грунтовых вод, отобранных из источников и колодцев в Восточном Донбассе в 50–60-е годы XX столетия, когда функционировало большинство угольных шахт региона, показали, что в среднем по составу это нейтральные (pH = 7,3), гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые воды, второго типа по О.А. Алекину, со средней минерализацией 1,37 г/л. Рост минерализации вод связан, прежде всего, с увеличением содержаний SO_4 (до 1,7), Cl (до 0,8) и Na (до 0,5 г/л); такие содержания компонентов обусловлены преимущественно природными факторами и частично влиянием антропогенного. Изучение параметров линейных уравнений регрессии (табл. 2) содержаний компонентов по минерализации свидетельствует, что по коэффициентам корреляции формируется следующий ряд – SO_4 ($r = 0,92$), Mg (0,86), Na (0,85), Ca (0,75).

Таблица 2

Параметры уравнений регрессии и состав грунтовых вод каменноугольных отложений Восточного Донбасса (50–60-е гг.)

Компонент	a_i	b_i	r_i	\bar{X}_i , мг/л	\bar{X}_i , %-моль
HCO_3	310	0,034	0,28	357	28
SO_4	–112	0,49	0,92	559	55
Cl	–38	0,12	0,61	122	17
Ca	48	0,077	0,75	154	36
Mg	6,8	0,038	0,86	58	23
Na	–20	0,16	0,85	202	41

Примечание. В таблицах: a_i – свободный член в уравнении регрессии; b_i – угловой коэффициент в уравнении регрессии; r_i – парный коэффициент корреляции; \bar{X}_i – среднее арифметическое.

Результаты опробования источников и колодцев в 2007–2009 гг. по данным фонового мониторинга для всего ВД приведены в табл. 3. Состав вод по-прежнему характеризуется очень высокой неоднородностью. Минерализация колеблется от 0,4 до 5,5 г/л, а содержания отдельных компонентов изменяются в сотни раз и имеют положительную асимметрию распределений, особенно по содержанию Cl, Na и минерализации, среда изменяется от кислой до щелочной. В среднем по составу воды хлоридно-сульфатные кальциево-натриевые, второго типа по классификации О.А. Алекина со средней минерализацией 2,3 г/л, то есть минерализация увеличилась в 1,8 раза.

Изучение параметров линейных уравнений регрессии (табл. 3) содержаний компонентов по минерализации свидетельствует, что по коэффициентам корреляции формируется следующий ряд – SO₄ (*r* = 0,92), Mg (0,83), Na (0,79), Ca (0,79). Угловые коэффициенты (табл. 3) свидетельствуют, что наибольшее влияние на минерализацию оказывают – SO₄ (0,54), Na (0,17) и Cl (0,1).

Средний химический состав грунтовых вод Восточного Донбасса приведён в табл. 4, в которой видны существенные изменения за обследованный период с 1950–1960-х годов до 2010 года. В 1950–1960-х гг. (табл. 4, 1955) влияние функционирования угольных

шахт слабо сказывалось на составе грунтовых вод, они имели невысокую минерализацию, и главными были природные факторы их формирования.

Но уже к 1999 г., когда затопливалась часть угольных шахт, началось всё более усиливающееся влияние потоков загрязнения вод. Очень резкие изменения наступили после затопления многих угольных шахт, что наглядно видно по результатам обобщения. В районах затопленных шахт начал формироваться подземный «гидрогеохимический айсберг» загрязнения подземных вод. Во многих населённых пунктах в колодцах и скважинах, воды которых использовались населением для питьевых целей, минерализация вод резко повысилась (в отдельных пунктах до 10–12 г/л). Поэтому в результатах обобщения за 2006 и 2010 гг. были использованы не только данные фонового мониторинга, но и воды загрязнённых колодцев и скважин в хуторах Лихой, Комиссаровский, Волчанский и других (табл. 4). Резко повысилась минерализация вод до 2–3 г/л и содержание большинства компонентов. Все это требует принятия экстренных мер по формированию по потокам движения вод геомониторинга и разработки мероприятий по очистке загрязнённых вод.

Таблица 3

Параметры уравнений регрессии и состав грунтовых вод каменноугольных отложений Восточного Донбасса (2007–2009 гг.)

Компонент	<i>a_i</i>	<i>b_i</i>	<i>r_i</i>	\bar{X}_i , мг/л	\bar{X}_i , %-моль
HCO ₃	266	0,052	0,43	385	18
SO ₄	–305	0,54	0,92	912	55
Cl	97	0,10	0,41	327	27
Ca	32	0,084	0,79	223	32
Mg	–3,9	0,045	0,83	98	24
Na	–11	0,17	0,79	365	44

Таблица 4

Средний состав грунтовых вод (мг/л и %-моль)

Дата	pH	HCO ₃	SO ₄	Cl	Ca	Mg	Na	M
1955	7,4	356	517	86	141	53	190	1250
		31	56	13	36	23	41	
1999	7,2	562	672	76	157	91	230	1510
		36	55	9	31	30	39	
2006	7,1	728	1362	108	282	110	461	2690
		28	65	7	33	21	46	
2010	7,2	542	1383	298	280	131	485	3029
		19	63	18	30	24	46	

Заключение

Детальный анализ формирования химического состава грунтовых вод каменноугольных отложений в Восточном Донбассе с помощью G-метода классификационного моделирования и корреляционно-регрессионного анализа позволил выявить следующие пространственно-временные закономерности. Наряду с природными факторами в формировании химического состава грунтовых вод региона уже в 50–60-е годы XX столетия определенную роль играл антропогенный фактор – угледобывающая промышленность и состав шахтных вод. Особенно интенсивные потоки загрязнения грунтовых вод образуются в районах затопленных шахт, где формируется подземный «гидрогеохимический айсберг» загрязнения. Это требует принятия срочных мер по созданию геомониторинга в районах затопленных шахт и мероприятий по очистке загрязненных вод. Надежно обнаружены и выделены в отдельный гидрогеохимический вариант оригинальные по составу содовые грунтовые воды, происхождение которых связывается с испарительно-конденсационными процессами на границе вода – газ и, следовательно, про-

гнозируется обнаружение нефтегазовых скоплений в регионе [3].

Список литературы

1. Бобух В.А., Чихирин А.А., Тюльдин В.Н. Региональное надвигообразование северных окраин Восточного Донбасса в связи с формированиями залежей УВ // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2004. – № 7. – С. 22–28.
2. Гавришин А.И. Гидрогеохимические исследования с применением математической статистики и ЭВМ. – М.: Недра, 1974. – 146 с.
3. Гавришин А. И. О генезисе маломинерализованных содовых вод Донбасса // ДАН РФ. – 2005. – Т. 404, № 5. – С. 668–670.
4. Гавришин А.И., Корadini А. Многомерный классификационный метод и его применение при изучении природных объектов. – М.: Недра, 1994. – 92 с.
5. Гавришин А.И., Корadini А. Происхождение и закономерности формирования химического состава подземных и шахтных вод в Восточном Донбассе // Водные ресурсы. 2009. – Т. 36, № 5. – С. 564–574.
6. Гидрогеология СССР. Донбасс. – М.: Недра, 1970. – 480 с.
7. Никаноров А.М. Методы нефтепромысловых гидрогеологических исследований. – М.: Недра, 1977. – 328 с.
8. Gavrishin A.I., Coradini A., Cerroni O. Multivariate classification method in planetary sciences // Earth, Moon Planets. – 1992. – № 59. – P. 141–152.
9. Gavrishin A.I. The Methodological Aspect of Development and Application Multivariate Classification G-Mode for Analyses Geochemical Trend // Journal of Advances in Applied & Computational Mathematics. – 2014. – Vol. 1, № 1. – P. 21–27.

УДК 622.765

К ПРОБЛЕМЕ ВЫБОРА МЕТОДА ОБОГАЩЕНИЯ ДЛЯ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТАДИИ МЕТАМОРФИЗМА

¹Гришин И.А., ²Князбаев Ж.С.¹ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: gia_19711@mail.ru;²ОАО «Донской горно-обогатительный комбинат», Хромтау

В данной статье представлен анализ запасов угля в России и за рубежом. Указаны проблемы, возникающие в результате повышения объемов угледобычи. Представлен обзор современных методов обогащения углей различных стадий метаморфизма. Рассмотрено основное оборудование, используемое при гравитационном обогащении, область его применения, а также проведен анализ достоинств и недостатков тяжелосредних гидроциклонов, спиральных сепараторов, гидросайзеров и отсадочных машин. Установлено, что использование гравитационных методов обогащения ограничено нижней крупностью материала 0,03 мм. Показано, что единственным эффективным методом обогащения ультратонких шламов крупностью менее 0,03 мм в настоящее время является флотация. Изучены основные тенденции развития флотационного обогащения углей. Проведен обзор используемых в настоящее время флотационных реагентов: собирателей, пенообразователей, комплексных реагентов и реагентов-модификаторов. Рассмотрены основные направления поиска новых реагентов, позволяющих повысить селективность флотационного обогащения углей.

Ключевые слова: гравитационные методы обогащения, тяжелосредние гидроциклоны, спиральные сепараторы, отсадочные машины, флотация, флотационные реагенты, собиратели, пенообразователи, реагенты-модификаторы

TO THE ENRICHMENT METHOD CHOICE PROBLEM FOR COALS OF VARIOUS STAGE OF THE METAMORPHISM

¹Grishin I.A., ²Knyazbaev Z.S.¹Nosov Magnitogorsk State Technical University,
Magnitogorsk, e-mail gia_19711@mail.ru;²Don Mining and Processing Works, Khromtau

The analysis of reserves of coal in Russia and abroad is presented in this article. The problems resulting from increase of volumes of coal mining are specified. The review of modern methods of enrichment of coals of various stages of a metamorphism is submitted. The capital equipment used at gravitational enrichment, area of its application is considered and also the analysis of merits and demerits the tyazhelosrednykh of hydroclones, spiral separators, gidrosayzer and the otsadochnykh of cars is carried out. It is established that use of gravitational methods of enrichment is limited to the lower fineness of material of 0,03 mm. It is shown that the only effective method of enrichment of ultrathin slimes fineness less than 0,03 mm are flotation now. The main tendencies of development of floatation enrichment of coals are studied. The review of floatation reagents now in use is carried out: collectors, frothers, complex reagents and reagents – modifiers. The main directions of search of the new reagents allowing to increase selectivity of floatation enrichment of coals are considered.

Keywords: gravitational methods of enrichment, tyazhelosredny hydroclones, spiral separators, otsadochny cars, flotation, floatation reagents, collectors, frothers, reagents modifiers

Прогнозируемое увеличение доли угля в мировом топливном балансе электроэнергетики к 2030 г. составит 44 %, что позволяет считать уголь важнейшим электроэнергетическим потенциалом планеты [12]. В недрах России сосредоточена треть мировых ресурсов угля и пятая часть разведанных запасов – 193,3 млрд т. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что наша страна является одним из мировых лидеров по производству угля [10]. По объемам угледобычи Россия занимает пятое место в мире после Китая, США, Индии и Австралии. В последние годы Россия вышла на уровень добычи свыше 300 млн т в год [3].

Увеличение объемов добычи угля, запланированное в утвержденной правительством Российской Федерации «Долгосрочной программе развития угольной отрасли на период до 2030 г.», приводит к ухудшению качества добываемых углей, поскольку в переработку вовлекаются высокозольные, высокосернистые и низкометаморфизованные угли. Это приводит к тому, что добываемый уголь во многих случаях не отвечает требованиям потребителей по основным качественным показателям: зольности, влажности, теплотворной способности и спекающим свойствам.

Одним из основных направлений улучшения качества угольного сырья является

развитие обогащения. Повышение эффективности обогатительного производства полезных ископаемых требует разработки и внедрения новых технологических процессов и оборудования, обеспечивающих получение высоких технико-экономических показателей в условиях снижения качества исходного сырья. Совершенствование технологических процессов должно быть направлено на сокращение энергозатрат и материалов на производство концентратов, устранение вредного влияния обогатительного производства на окружающую среду и получение высококачественных угольных концентратов, востребованных как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

В настоящее время на углеобогаительных фабриках в основном применяются гравитационные и флотационные методы обогащения. Современная практика обогащения коксующихся углей сводится в основном к использованию для переработки углей трудной и очень трудной обогатимости тяжелых сред и для углей легкой и средней обогатимости – отсадочных машин.

Для обогащения углей с нижним пределом крупности 0,5 мм, в ряде случаев – 0,1 мм применяются тяжелосредные гидроциклоны. Достоинствами этой технологии являются: эффективное обогащение углей трудной обогатимости, высокая точность разделения и высокая точность регулирования плотности разделения. Однако высокие эксплуатационные затраты и необходимость регенерации магнетитовой суспензии являются существенными недостатками обогащения в тяжелосредных гидроциклонах.

Спиральные сепараторы производят разделение по средней и высокой плотности разделения, поэтому их применяют для обогащения энергетических углей любой обогатимости и коксующихся углей легкой обогатимости. Для обогащения коксующихся углей трудной обогатимости применение спиральных сепараторов менее эффективно, поскольку качество концентрата существенно ухудшается вследствие засорения фракциями промежуточной плотности. Использование спиральных сепараторов позволяет значительно снизить нагрузку на флотационные отделения фабрик по твердому, повысить нижний предел крупности мелкого машинного класса, обогащаемого в тяжелосредных гидроциклонах, с 0,5 до 1 мм и тем самым суще-

ственно снизить потери магнетита с продуктами обогащения. Но вместе с тем уменьшается средняя крупность частиц, поступающих на флотацию. Недостатками спиральных сепараторов являются: ограниченный диапазон плотности разделения 1550–2000 кг/м³, низкая эффективность обогащения частиц крупностью менее 0,15 мм и относительно невысокая удельная производительность на единицу занимаемой площади по питанию. Помимо этого, при наличии в питании флотации глины критически ухудшаются показатели флотации, увеличивается расход флотореагентов и, соответственно, увеличивается себестоимость процесса.

Достоинствами использования сепараторов с качающейся постелью, или гидросайзеров, применяемых для крупности угля 0,08–3 мм, является возможность обогащения углей по низкой плотности разделения менее 1500 кг/м³, а также простота устройства, возможность автоматического регулирования плотности разделения и относительно высокая удельная производительность. Однако обогащение углей трудной обогатимости в этих сепараторах характеризуется низкой эффективностью. К недостаткам этих сепараторов стоит также отнести потребность в чистой оборотной воде и узкий класс крупности частиц.

В практике обогащения всех типов энергетических углей и коксующихся углей легкой и средней обогатимости широкое распространение получили отсадочные машины, благодаря своей универсальности, простоте технологии, высокой производительности и относительно низкой энергоемкости процесса. Однако использование отсадки для обогащения тонких шламов неэффективно [9].

Методы обогащения в тяжелосредных гидроциклонах и отсадочных машинах ограничены нижней крупностью материала 0,15 мм. Методы с использованием спиральных сепараторов, водных циклонов и центрифуг ограничены нижней крупностью 0,03 мм. Для обогащения ультратонкого шлама крупностью менее 0,03 мм в настоящее время используют флотационные методы. Флотация позволяет выделить ценный компонент в виде флотоконцентрата с низкой зольностью из мелкого угольного шлама, образующегося в процессах гравитационного обогащения и промывки углей. Флотационное разделение основано на различии в удельных свободных поверхностных

энергиях минералов. Несмотря на то, что уголь относится к минералам с высокой естественной гидрофобностью, его эффективная флотация может быть достигнута только с применением флотационных реагентов (собирателей, пенообразователей, реагентов-модификаторов, комплексных флотореагентов).

В России в настоящее время в качестве флотореагентов используют полупродукты нефтепереработки и отходы нефтехимии. В большинстве случаев в качестве собирателей при флотации углей в странах СНГ используются аполярные реагенты: керосин, дизельное топливо, топливо ТС-1, термогазойль и др. В качестве пенообразователей – гетерополярные: КОБС (кубовые остатки производства бутилового спирта), КЭТГОЛ (кубовые остатки от производства 2-этилгексанола), Т-80 (полупродукт, образующийся при получении 1,3-диоксана), ВПП (полупродукт, образующийся при производстве 4,4-диметил-1,3-диоксана).

Важным направлением в развитии флотационного обогащения углей является разработка комплексных флотореагентов. Так, на некоторых фабриках Кузбасса применяется комплексный реагент собиратель КРС – смесь регенерированных нефтепродуктов (минеральных масел) с добавлением или без добавления керосиногазойлевых фракций переработки нефти, активирующих добавок для увеличения флотационной способности (масло Х) и присадок для понижения температуры замерзания.

Помимо этого, ООО «Минерал» (Группа компаний «Маррико») внедряет новые флотореагенты Unicol™ марок «С» и «F» на спиртовой основе, которые флотируют все известные виды углей: газовые, жирные, коксовые, тощие, а также антрациты, – образуют стабильную пену, которая хорошо обезвоживается. При этом флотореагент Unicol™ марки «С» обладает собирательными свойствами, а флотореагент марки «F» – пенообразующими свойствами. Эти флотореагенты смешиваются между собой в любых соотношениях и могут применяться как совместно, так и отдельно, в зависимости от конкретных условий. При совместном использовании флотореагентов Unicol™ марок «С» и «F» достигается выраженный синергетический эффект. Эти реагенты образуют стабильную пену, которая хорошо обезвоживается. Флотореагенты

Unicol™ действуют селективно во всем спектре размеров частиц в пульпе [4].

Существенно повысить селективность флотационного процесса позволяет применение реагентов-модификаторов, в качестве которых используются соединения как органического, так и неорганического происхождения, позволяющие увеличить различие в гидратированности поверхности угля и минерализованных компонентов угольного вещества [1, 8, 11].

Использование в качестве модифицирующих добавок неорганических серосодержащих солей позволяет не только улучшить качественно-количественные показатели флотации, но и повысить извлечение серы в отходы флотации. Последнее обусловлено повышением гидратированности поверхности пиритсодержащих примесей за счет образования водородных связей между координированными молекулами воды гидроксоаквакомплексов катионов данных солей и молекулами воды жидкой фазы пульпы, что обеспечивает депрессию серосодержащих примесей [6].

Целесообразно также использование в качестве реагентов-модификаторов соединений органического происхождения. Флотационные исследования с использованием сложных эфиров линейного строения свидетельствуют о повышении селективности процесса, особенно при наличии изомерии в структуре вещества. Данное обстоятельство создает возможность специфического закрепления этих соединений на угольной поверхности [2, 5, 7].

Таким образом, одной из важнейших проблем углепереработки в настоящее время является повышение качества угольных концентратов, которое возможно только при условии интенсификации процесса обогащения. Анализ различных методов обогащения углей показал, что наиболее перспективными являются флотационные и гравитационные методы, однако применение последних ограничено нижней крупностью материала 0,03 мм. Единственным эффективным методом обогащения ультратонких шламов крупностью менее 0,03 мм в настоящее время является флотация. Совершенствование флотационного процесса возможно за счет разработки селективных реагентных режимов, позволяющих повысить технико-экономические показатели процесса и улучшить качество угольных концентратов.

Список литературы

1. Аглямова Э.Р. Повышение селективности флотации газовых углей с применением органических и неорганических соединений: дис. ... канд. техн. наук. – Магнитогорск, 2002.
2. Аглямова Э.Р., Савинчук Л.Г. Способ флотации угля / Патент на изобретение RUS 2165799. 23.11.1999.
3. Алексеев К.Ю., Линев Б.И., Рубинштейн Ю.Б. Перспективы развития углеобогащения в России // Уголь. – 2010. – № 8. – С. 70–73.
4. Гайнуллин И.К. Повышение эффективности процесса флотации угольных шламов с использованием флотореагентов UnicoITM // Уголь. – 2013. – № 5. – С. 105–106.
5. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Ершова О.В. Изучение влияния химического строения реагентов-модификаторов на электрохимические свойства угольной поверхности // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 11. – С. 130–133.
6. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В. Изучение влияния неорганических солей на извлечение серо-содержащих примесей при флотации углей низкой стадии метморфизма // Технические науки – от теории к практике. – 2013. – № 22. – С. 64–69.
7. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Ершова О.В. Исследование влияния сложных эфиров линейного строения на флотацию газовых углей // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2; URL: www.science-education.ru/122-20619 (дата обращения: 15.12.2015).
8. Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А. Исследование влияния химических соединений различного состава на процесс флотации газовых углей // Сборник научных трудов Sworld. – 2013. – Т. 12. – № 3. – С. 4–8.
9. Новак В.И., Козлов В.А. Обзор современных способов обогащения угольных шламов // ГИАБ, – 2012. – № 6. – С. 21–23.
10. Таразанов И. Итоги работы угольной промышленности России за 2012 год // Уголь. – 2013. – № 3. – С. 78–90.
11. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Влияние органических и неорганических соединений на флотацию углей низкой стадии метморфизма // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4; URL: <http://www.science-education.ru/110-9663> (дата обращения: 15.12.2015).
12. Шатилов С.В. Современные проблемы угольной отрасли // Уголь. – 2013. – № 4. – С. 45–49.

УДК 556.555.4:556.072(211)

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РЕЖИМА
МАЛЫХ АРКТИЧЕСКИХ ОЗЕР****¹Здоровеннова Г.Э., ³Шадрина А.А., ^{2,3}Федорова И.В.**¹ФГБУН «Институт водных проблем Севера» Карельского научного центра РАН,
Петрозаводск, e-mail: zdorovennova@gmail.com;²ФГБУ «Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт»,
Санкт-Петербург;³Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
Санкт-Петербург, e-mail: ifedorova@otto.nw.ru, i.fedorova@spbu.ru

Приведены результаты моделирования термического режима трех мелководных арктических озер, расположенных на острове Самойловский в дельте р. Лены, с использованием одномерной параметризованной математической модели Flake. Показано, что модельные даты начала ледовых явлений на озерах опережают наблюдаемые на несколько суток, окончания – запаздывают на 5–10 суток. Годовой ход температуры воды в озерах воспроизводится моделью достаточно хорошо, однако ряд характерных черт термического режима озер в период ледостава (весенняя подледная конвекция, понижение придонной температуры во вторую половину зимы) не воспроизводится. Отмечено влияние прозрачности воды и глубины озер на их термический режим. Показано, что в период открытой воды на фоне теплой маловетреной погоды в озерах при понижении прозрачности могут создаваться условия для развития кислородного дефицита в придонных слоях.

Ключевые слова: арктические озера, термический режим, атмосферное воздействие, перемешивание, модель Flake

THE MODELLING OF THE THERMAL REGIME OF SMALL ARCTIC LAKES**¹Zdorovennova G.E., ³Shadrina A.A., ^{2,3}Fedorova I.V.**¹Northern Water Problems Institute, Petrozavodsk, e-mail: zdorovennova@gmail.com;²Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg;³Saint Petersburg State University, St. Petersburg, e-mail: ifedorova@otto.nw.ru, i.fedorova@spbu.ru

Results of the modeling of the thermal regime of three shallow arctic lakes located on the Samoilovsky Island in the delta of the Lena are given; a one-dimensional mathematical model Flake is used. It is shown that the start date of the ice-period in accordance with the model come a few days earlier and end date occur 5–10 days later than it is observed. The annual course of water temperature is reproduced quite well. However, the model does not reproduce a number of characteristics of the thermal regime of lakes in the freeze-up period (spring under-ice convection, decrease of the bottom water temperature in the second half of winter). Impact of transparency of water and depth on thermal regime during open water are noted. It is shown that on the background of warm weather conditions for the development of oxygen deficiency in the bottom layers can be created.

Keywords: arctic lakes, thermal regime, atmospheric forcing, mixing, Flake model

Термический и ледовый режимы арктических озер определяются их географическим положением и характеризуются главным образом непродолжительным периодом открытой воды (2–3,5 месяца) и большой толщиной льда (1,5–2 м) [4, 6]. Изменения регионального климата последних десятилетий оказывают заметное влияние на продолжительность ледостава на арктических озерах, изменяя в первую очередь даты окончания ледостава. Сокращение продолжительности ледостава и, как следствие, более длительный период испарения приводят к уменьшению глубины озер, изменяют сроки замерзания, толщину льда и вносят таким образом существенные изменения в функционирование озерных экосистем [6, 9].

В 2009–2012 гг. силами сотрудников российско-германской Лаборатории полярных и морских исследований им. Отто Юльевича Шмидта (ААНИИ) и германских коллег из Института Альфреда Вегенера, Центра полярных и морских исследований им. Гельмгольца (AWI) в рамках экспедиции «Лена» проводились комплексные гидрофизические, палеолимнологические и химико-биологические исследования мелководных водоемов, расположенных на прибрежных территориях арктической зоны, направленные на оценку уязвимости их экосистем при возрастающем антропогенном воздействии на фоне изменяющихся климатических условий [4, 5, 7, 10]. В рамках экспедиции были обследованы многочисленные мелководные озера, марши, лайды, устья

впадающих в Северный Ледовитый океан рек, затапливаемых в период приливов и нагонов, болота и заболоченные территории. В дельте реки Лены насчитывается около 1,5 тысяч островов и 60 тысяч озер. В южной части дельты Лены исследования были сосредоточены в районе острова Самойловский (72°37 с.ш., 126°49 в.д.), на котором находится 11 озер. **Цель исследования** – изучение и численное моделирование термического и ледового режимов малых арктических озер острова Самойловский на фоне изменений в региональном климате.

Материалы и методы исследования

Моделирование термического режима и условий перемешивания озер проводилось с использованием одномерной параметризованной математической модели Flake [11]. Эта модель, разработанная сотрудниками Института озераведения РАН, Института водных проблем Севера (ИВПС КарНЦ РАН), Института водной экологии и внутреннего рыбоводства Германии (IGB) и Службы погоды Германии (DWD) [3], позволяет анализировать основные особенности термодинамики озера и ледовых явлений. Круглогодичные непрерывные измерения температуры воды проводились в период с июля 2009 по август 2012 на озерах Моло, Рыба и Банное-2. Основные гидрологические характеристики озер приведены в работе [4]. Анализ рядов температуры воды (датчики располагались на 3–4 горизонтах: на границе вода – дно и выше через 2 м в водной толще) позволил установить основные особенности термического и ледового режимов озер, определить даты замерзания и освобождения ото льда, начала весенней подледной конвекции и осеннего охлаждения [2].

Для оценки реакции озер на изменения в атмосферном воздействии использовались данные метеостанции «Столб Остров» (72,40° с.ш., 126,30° в.д., Республика Саха, Булунский улус) (сайты «Расписание погоды», pr5.ru и «Погода и климат»).

Результаты исследования и их обсуждение

Озеро Моло. При модельных расчетах были приняты следующие допущения: средняя глубина озера 2,2 м, прозрачность 1,5 м, толщина теплоактивного слоя донных отложений 3,5 м, температура на его нижней границе 2°C. Даты замерзания озера Моло по модельным расчетам наступали раньше – на неделю осенью 2009 и 2011 гг. и на двое суток позже в 2010 г., даты взлома льда – на 8–10 суток позже в июне 2010 и 2011 гг. и на 4–5 суток позже в июне 2012 г. Расчетная придонная температура была заметно завышена в зиму 2009–2010 гг. и достаточно близка к реальности в две следующие зимы (рис. 1). Модель хорошо воспроизвела характерный ход придонной температуры в течение зимы: резкий рост после замерзания озера и постепенное понижение начиная с третьего месяца ледостава. Посколь-

ку термокарстовое озеро Моло достаточно мелководное, весенняя подледная конвекция охватывает всю его водную толщу до дна, и конвективный подледный прогрев хорошо заметен в конце зимнего сезона даже в придонных слоях озера (линии 1 и 2 на рис. 1). Модель не воспроизвела этого явления: придонная температура продолжала понижаться, а поверхностная – была равна нулю до взлома льда. Максимальная расчетная толщина льда достигла в первую и третью зимы 1,95 м, во вторую – 1,85 м, что достаточно близко к реальности. В период открытой воды расхождение измеренных и рассчитанных температур (как для поверхностных, так и придонных слоев водной толщи) было минимальным.

Озеро Рыба. При модельных расчетах были приняты следующие допущения: средняя глубина озера 3,1 м, прозрачность 2 м, толщина теплоактивного слоя донных отложений 4 м, температура на его нижней границе 2°C. Даты замерзания озера Рыба и освобождения озера ото льда по модельным расчетам, как и для озера Моло, отличались от данных наблюдений: ледостав наступал на 3–7 суток раньше, заканчивался на 5–10 суток позже. Расчетная придонная «зимняя» температура для озера Рыба плохо воспроизводила реальность: была наиболее близка к данным измерений только в первую зиму (рис. 2) и заметно занижена во вторую и третью. По данным наблюдений придонная температура на озере Рыба резко увеличивалась в течение первого месяца ледостава, затем следовало ее выраженное уменьшение. Однако по модельным данным придонная температура заметно увеличивалась после замерзания озера, затем оставалась практически неизменной до конца зимы. Максимальная расчетная толщина льда достигала 1,9–2 м. В период открытой воды модель достаточно реалистично описывала как поверхностную, так и придонную температуру.

Озеро Банное-2. При модельных расчетах были приняты следующие допущения: средняя глубина озера 4,3 м, прозрачность 2,5 м, толщина теплоактивного слоя донных отложений 4 м, температура на его нижней границе 2°C. Расчетные даты замерзания озера Банное-2 в первую и третью осень опережали на 5–8 суток, во вторую осень – запаздывали на двое суток относительно наблюдаем. Даты освобождения озера ото льда по модельным расчетам в первые два года наблюдений запаздывали на 8–10 суток, в третий год – практически со-

впали с наблюдаемыми (рис. 3). Модельная придонная температура в зимний период воспроизводилась достаточно реалистично для первой и третьей зим, однако так же, как и на других озерах, модель не воспроизводила явления весенней подледной конвекции. Особенностью озера Банное-2 является то, что в конце ледостава возможен

существенный приток речных вод, вследствие этого наблюдается характерное резкое падение температуры как поверхностных, так и придонных горизонтов (рис. 3, линии 1 и 2, май 2011 и 2012 гг.). Естественно, такую характерную черту термического режима озера модель также не смогла воспроизвести.

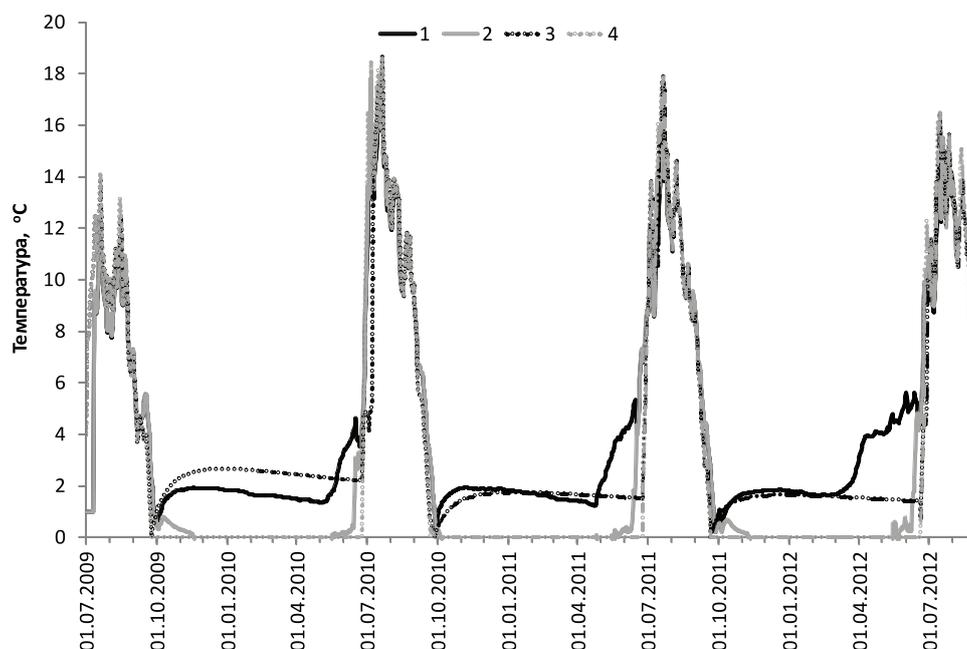


Рис. 1. Температура водной толщи озера Моло в период с июня 2009 по август 2012 г. Здесь и на рис. 2–4: 1 – измеренная придонная температура; 2 – измеренная поверхностная температура; 3 – модельная придонная температура; 4 – модельная поверхностная температура

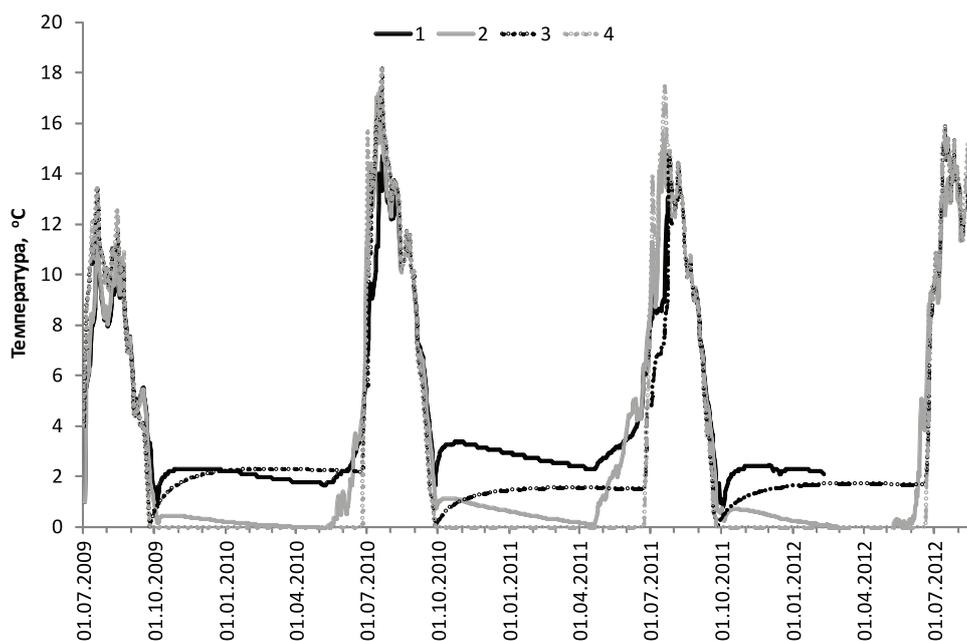


Рис. 2. Температура водной толщи озера Рыба в период с июня 2009 по август 2012 г.

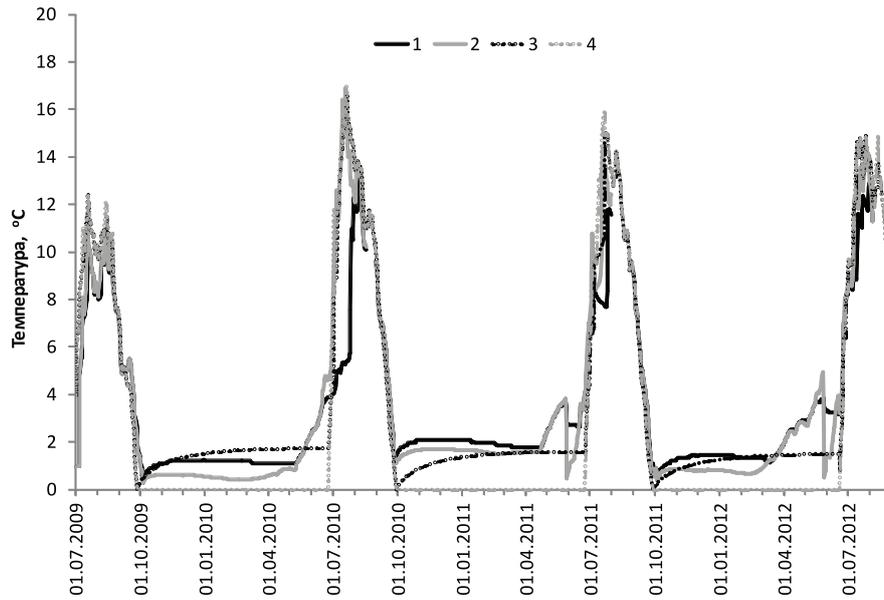
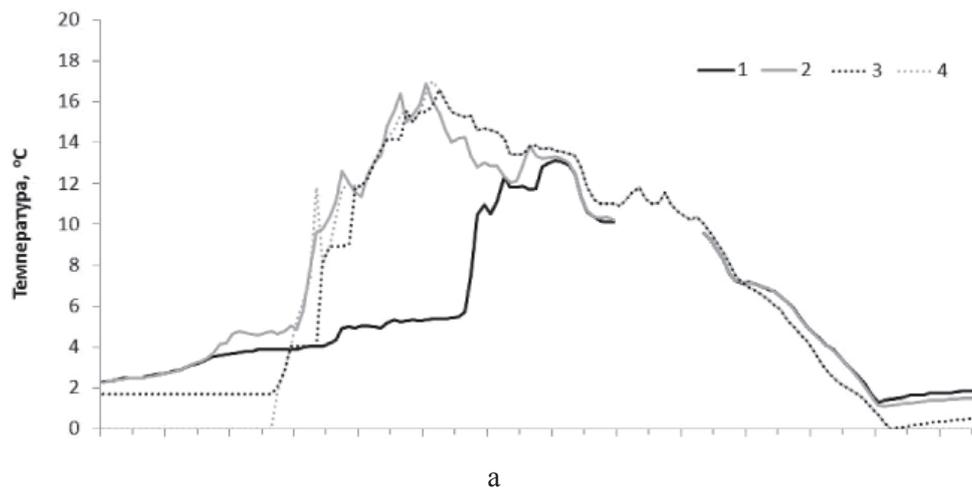
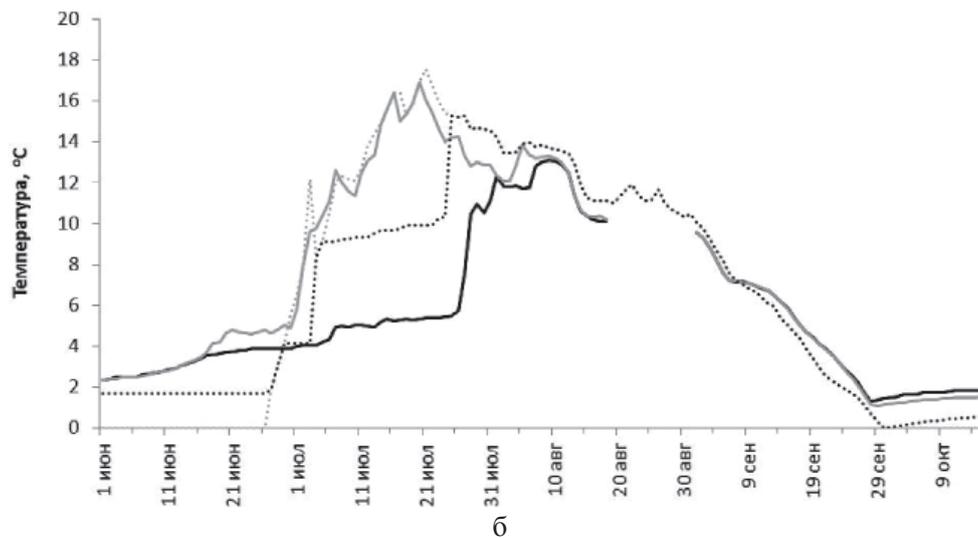


Рис. 3. Температура водной толщи озера Банное-2 в период с июня 2009 по август 2012 г.



а



б

Рис. 4. Температура водной толщи озера Банное-2 в период с 1 июня по 15 октября 2010 г.:
а – прозрачность 2,5 м; б – прозрачность 1,7 м

В период открытой воды на фоне жаркой безветренной погоды в озере Банное-2 возможно развитие термического расслоения водной толщи, что и наблюдалось летом 2010 и 2011 гг. Например, в период с 1 по 25 июля 2010 г. придонная температура изменялась в пределах 4–5 °С, в то время как поверхностная поднялась до 16–18 °С, разница температур придонного и поверхностного слоев достигала 13 °С (рис. 4, а). При заданных значениях прозрачности (2,5 м), такое расслоение моделью не воспроизводилось (рис. 4, а). Модельные расчеты показали, что при уменьшении прозрачности на метр происходят заметные изменения в характере придонной температуры, в частности на протяжении первых двух декад июля модельная придонная температура не поднималась выше 9–10 °С, при этом разница поверхностных и придонных температур не превышала 8 °С (рис. 4, б). Таким образом, при уменьшении прозрачности происходит термическое расслоение водной толщи озера, что в условиях ограниченного ветрового перемешивания и отсутствия аэрации водной толщи может приводить к ухудшению кислородных условий в придонных слоях. Подобные результаты были получены при моделировании термического режима boreальных озер с разной прозрачностью [1].

Результаты моделирования термического режима других озер острова Самойловский с помощью модели Flake показали, что средняя измеренная температура воды озер хорошо совпадает с расчетными данными [5, 8]. Моделью хорошо воспроизводится летняя стратификация для озер со средней глубиной более 5 м. Однако что касается периода ледостава, то модельные расчеты не воспроизводят характерный ход придонной температуры озер – резкое повышение после замерзания и постепенное уменьшение, начиная с 3–4 месяцев ледостава в течение зимы. Кроме того, моделью не воспроизводится весенняя подледная конвекция – по расчетным данным поверхностная температура сохраняется равной нулю до взлома озера.

Заключение

Было проведено математическое моделирование термического режима трех арктических озер с разной прозрачностью и глубиной и сравнение расчетных данных с данными круглогодичных измерений тем-

пературы в этих озерах. Модельные даты начала и окончания ледостава заметно отличаются от натуральных. Было показано, что модель хорошо воспроизводит термические условия озер в период открытой воды. В период ледостава общий ход придонной температуры воспроизводится достаточно неплохо, однако такие характерные черты термического режима, как выраженное понижение придонной температуры со 2–3 месяца ледостава и весенняя подледная конвекция, не воспроизводятся.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-05-00787_а) и в рамках выполнения Соглашения № 14-37-00038 от 15.09.2014 на выполнение исследований по теме «Изменение окружающей среды в Арктике и их влияние на население и хозяйство» в рамках конкурса РНФ «Проведение фундаментальных научных исследований новыми научными лабораториями».

Список литературы

1. Здоровеннова Г.Э., Голосов С.Д., Зверев И.С. и др. Реакция термической структуры малых boreальных озер на различные сценарии атмосферного воздействия // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 10. – С. 100–103.
2. Здоровеннова Г.Э., Федорова И.В. Термический режим малых арктических озер // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 12(8). – С. 1452–1456.
3. Кондратьев С.А., Голосов С.Д., Зверев И.С. и др. Моделирование абиотических процессов в системе водосборводоем. – СПб.: ИО РАН, 2010. – 102 с.
4. Четверова А.А., Федорова И.В., Потапова Т.М., J. Boike. Гидрологические и геохимические особенности современного состояния озер о. Самойловский в дельте р. Лена. // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2013. – № 1 (95). – С. 97–110.
5. Шадрин А.А., Федорова И.В., Голосов С.Д. и др. Термический режим озер Арктики. Тр. VIII Межд. науч.-практ. конф. «Динамика и термика рек, водохранилищ и прибрежной зоны морей». – Т. I. – М.: РУДН, 2014. – С. 581–589.
6. Arp C.D., Jones B.M., Grosse G. Recent lake ice-out phenology within and among lake districts of Alaska, USA // Limnol. Oceanogr. Methods. – 2013. – № 58(6). – P. 2013–2028.
7. Boike J., Kattenstroth B., Abramova K. et al. Baseline characteristics of climate, permafrost, and land cover from a new permafrost observatory in the Lena River Delta, Siberia (1998–2011) // Biogeosciences. – 2013. – Vol. 10. – P. 2105–2128. doi:10.5194/bg-10-2105-2013.
8. Boike J., Georgi C., Kirilin G. et al. Thermal processes of thermokarst lakes in the continuous permafrost zone of northern Siberia – observations and modeling (Lena River Delta, Siberia) // Biogeosciences. – 2015. – Vol. 12. – Issue 20. – P. 5941.
9. Duguay C.R., Prowse T.D., Bonsal B.R. et al. Recent trends in Canadian lake ice cover // Hydrol. Processes. – 2006. – № 20. – P.781–801.
10. Fedorova I., Chetverova A., Bolshiyonov D. et al. Lena Delta hydrology and geochemistry. Biogeosciences Discuss. – 10. 20179-20237. – 2013 – doi:10.5194/bgd-10-20179-2013.
11. Lake model FLake. – http://nwpi.krc.karelia.ru/flake.

УДК 004.942

НЕЧЕТКИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ИХ ДЕФАЗИФИКАЦИИ**Кобрунов А.И., Бурмистрова О.Н.***ФБГОУ ВПО «Ухтинский государственный технический университет»,
Ухта, e-mail: otimohova@ugtu.net*

В данной статье рассмотрены функции принадлежности для нечетких зависимостей. Предметом работы служит изучение функций принадлежности, а также разработка приемов ее визуализации. Содержательным примером функций принадлежности служит поле достоверности для прогнозируемой физико-геологической модели. Рассмотрены способы дефазификации нечетких функций для построения вариантов физико-геологической модели с дифференцированной оценкой достоверности ее компонент. Сформулированы такие понятия, как оптимальная и локальная дефазификация, служащие выборками из нечеткой функции. Разработан алгоритм конструирования сечений для выбранной системы дефазификации, позволяющий, выделяя физико-геологическую модель, обеспечивать заданный уровень достоверности. Приведен результат изменения пространственных моделей пористости и нефтенасыщенности по уровню достоверности $\alpha = 0,2-0,8$, что наглядно отображает распределение достоверностей для компонент построенной физико-геологической модели.

Ключевые слова: модель, параметры, прогноз, функция, уравнения, методы, математическое моделирование, достоверность

FUZZY GEOLOGICAL MODEL AND DEFUZZIFICATION**Kobrunov A.I., Burmistrova O.N.***Ukhta State Technical University, Ukhta, e-mail: otimohova@ugtu.net*

In this article the functions of accessories for fuzzy dependencies. The subject of the work is the study of the membership functions, as well as the development of its visualization techniques. Meaningful example of the functions of accessories is the field for the predicted reliability of the geological model. The methods of defuzzification of fuzzy functions to construct a geological model variants with a differentiated assessment of the reliability of its components. The notions of optimal local and defuzzification serving samples of fuzzy functions. The algorithm design α -cross sections for the selected system allows defuzzification allocate physical – geological model providing a given level of confidence. Shows the results of changes in the spatial patterns of porosity and oil saturation in terms of the reliability of $\alpha = 0,2-0,8$, which clearly shows the reliability distribution for the components built physical and geological model.

Keywords: model, parameters, the forecast, function, equations, methods, mathematical modeling, the accuracy

Итоговая геологическая модель, определенная как система распределённых геолого-геофизических параметров, должна наследовать ранжированную по достоверности неопределенность, исходные данные в форме многовариантных моделей с дифференцированной по компонентам вариантов оцененной достоверности [2].

Адекватным аппаратом представления нечетких данных и нечетких зависимостей с оценкой их меры достоверности служат принципы нечеткого моделирования, основанного на трех компонентах [3, 4]:

– неопределенные данные с оценкой меры доверия представляются в форме функций принадлежности для нечетких величин [5];

– неопределенные связи с их дифференцированным ранжированием по достоверности представляются в форме отношений между нечеткими величинами;

– прогноз параметров модели выполняется на принципах нечеткого логического вывода на основе неопределенных данных и неопределенных связей, и реализуется

в форме функции $\mu(z, R_i)$ принадлежности для прогнозного параметра z в продуктивном интервале изучаемого элемента, имеющего пространственное расположение R_i по системе выделенных скважин (номер i).

Задавая характер пространственного изменения функций принадлежности по мере удаления от фиксированной точки R_i в форме функции принадлежности $\mu(R, R_i)$ пространственная функция принадлежности $\mu(z, R_i)$ для изучаемой модели находится как объединение импликаций $\mu(R, R_i)$ и $\mu(z, R_i)$:

$$\mu(z(R)) = \max_{R_i} [\min [\mu(R, R_i), \mu(z, R_i)]] \quad (1)$$

Функция $\mu(R, R_i)$ задает принятый закон экстраполяции зависимостей для прогнозного параметра z по мере удаления от фиксированной точки R_i . Объединенные в (1), эти законы определяют правила интерполяции зависимостей между скважинами.

Предметом настоящей работы служит изучение функций принадлежности $\mu(z(R))$ и разработка приемов ее визуализации.

Функция принадлежности $\mu(z(R))$ определяет нечеткую функцию из \mathfrak{X} и для каждого элемента $z(R)$ из ансамбля, образованного допустимыми моделями из \mathfrak{X} , $\mu(z(R))$ характеризует распределение достоверности этого элемента как функции координаты R .

Пусть \mathfrak{X} банахово пространство ограниченных функций $z(R)$ в области V Евклидова пространства. В качестве этой области может выступать геометрический контур элементов залежи месторождения нефти и газа, для которой выполнялся прогноз параметра z в зонах его пересечения со скважинами. В этом случае $\mu(z(R))$ можно также рассматривать как нелинейный ограниченный оператор, отображающий \mathfrak{X} в себя, область значения которого образована функциями $\mu_z(R)$, имеющими смысл достоверности значения параметра $z(R)$ в точке $R \in V$. Для каждой пространственной модели $z(R)$ распределения изучаемого параметра функцией $\mu_z(R)$ дается покоординатная оценка достоверности значения параметра z в этой модели. В таком контексте $\mu(z(R))$ представляет собой информационное поле для оценки достоверности пространственного распределения параметра z . Оно имеет и еще одно название – поле достоверности на пространстве \mathfrak{X} . Это поле служит основой для конструирования вариантов моделей из \mathfrak{X} , соответствующих априори введенным принципам оптимальности. Такое конструирование называется дефазификацией $\mu(z(R))$.

Определение 1. Оптимальной дефазификацией поля $\mu(z(R))$ называется такая модель $z^d(R)$, что для каждого $R \in V$

$$\mu(z^d(R)) = \max_z \mu(z(R)), \quad (2)$$

где $z^d(R)$ называется оптимальной дефазифицированной моделью.

Утверждение 1. Если для каждого R_i $\mu(z, R_i)$ сильно выпукла по параметру z , то оптимальная дефазифицированная модель однозначна.

Утверждение 2. Если для одного или нескольких R_i $\mu(z, R_i)$ имеет систему локальных максимумов $z^k(R_i)$, $k = 1 \dots K$, отличных от $z^d(R_i)$, то поле $\mu(z(R))$ допускает систему локальных дефазификаций $z^k(R)$, $k = 1 \dots K$, образованных функциями из \mathfrak{X} совпадающими в R_i со значениями $z^k(R_i)$, $k = 1 \dots K$.

Определение 2. Система $z^k(R)$, $k = 1 \dots K$ называется локальной дефазификацией поля $\mu(z(R))$.

Процедуры построения локальных дефазификаций включают в себя упорядочение и установление корреляций между $z^k(R_i)$, $k = 1 \dots K$ для разных R_i . Интерполяцией находящихся во взаимоотношении локальных экстремумов $\mu(z, R_i)$ и построение локальных дефазификаций $z^k(R)$, $k = 1 \dots K$. Практически величина K не превосходит трех и чаще всего равна двум. При отсутствии максимумов в $\mu(z(R))$, отличных от $z^d(R)$, $K = 1$. Так что оптимальная дефазифицированная модель является одной из локальных дефазификаций. Таким образом, в реальных ситуациях упорядочение и корреляция локальных экстремумов выполняется с целью построения максимум двух-трех локальных дефазифицированных моделей, которые в основе своей, и в большей части области V совпадают с оптимальной дефазифицированной моделью.

Локальные дефазификации являются вариантами построения моделей и составляют суть многовариантности метода физико-геологической модели на основе принципов нечеткого моделирования.

Каждая из локальных дефазификаций $z^k(R)$, $k = 1 \dots K$ характеризуется своей функцией принадлежности соответствующей модели $z^k(R)$. Функции $z^k(R)$ представляют собой реализации нечеткой функции из ансамбля \mathfrak{X} . Смысл $\mu_{z^k}(R) = \mu(z^k(R))$ состоит в том, что эта величина равна достоверности значения параметра $z^k(R)$ в каждой точке R .

Обозначим $S^\alpha(\mu(z^k(R))) = S^\alpha(\mu_{z^k}(R))$ – сечение реализации модели $z^k(R)$, как совокупность таких значений R , что $\mu(z^k(R)) > \alpha$: $S^\alpha(\mu_{z^k}(R)) = \{R : \mu(z^k(R)) > \alpha\}$.

Где $S^\alpha(\mu_{z^k}(R))$ – это подобласть в V , внутри которой значение поля достоверности $\mu(z^k(R))$ не менее, чем α . Сужение $z^k(R)$ с V на $S^\alpha(\mu_{z^k}(R))$ обозначим как $(z^k)^\alpha(R)$, и это сужение выделяет фрагменты модели, соответствующие ее α сечению – заданные с достоверностью не ниже α .

Если увеличить величину α , то $S^\alpha(\mu_{z^k}(R))$ уменьшится, и для $\alpha_2 \geq \alpha_1$ $S^{\alpha_1}(\mu(z^k(R))) \supseteq S^{\alpha_2}(\mu(z^k(R)))$. Таким образом, с возрастанием α область $S^\alpha(\mu(z^k(R)))$ сжимается и $z^k(R)$ определяется с достоверностью α на все более узком множестве. Наконец, при α , близком к максимально возможному, от $z(R)$ остается только узкий круг значений.

Следующей моделью дефазификации служит инверсная дефазификация.

Она основана на выделении в $\mu(z(R))$ элемента, служащего одновременно решением обратной задачи для заданного интегрального уравнения

$$A[z(R)] = u(s); \quad z(R) \in X; \quad u(s) \in Y. \quad (3)$$

Здесь X, Y – заданные банаховы пространства. Например, в качестве такого уравнения может служить интегральное уравнение

$$A[z(R)] = \int_V \gamma \frac{z(x, y, z)}{[x^2 + y^2 + z^2]^{3/2}} dv = u(x_0, y_0), \quad (4)$$

отображающее распределение параметра z в области V трехмерного пространства X, Y, Z , в котором точка имеет координаты

$$R = \{x, y, z\}; \quad dR = dv = dx dy dz.$$

В форме (4), в частности записывается связь между вертикальной производной гравитационного потенциала $u(x_0, y_0)$ и распределением плотности в объеме $V: \sigma(v) = z(R)$.

γ – гравитационная постоянная.

Уравнение (3) это интегральное уравнение Фредгольма первого рода, которое определяет постановку обратной задачи – по заданному полю $u(s)$ найти пространственное распределение параметра $z(R)$. Будем считать, что это уравнение плотно разрешимо. Это означает, что для любого $u(s) \in Y$ и $\varepsilon > 0$ найдется $u^\varepsilon(s)$, принадлежащий образу ImA оператора A при отображении из X в Y и $u^\varepsilon(s) - u(s)_Y < \varepsilon$. Если для каждого элемента из ImA класс эквивалентности $\Xi_u(A) = \{z(R) \in X: A[z(R)] = u(s)\}$ не тривиален, т.е. содержит более одного элемента, то уравнение (4) имеет несколько

решений, структура которых характеризуется множеством эквивалентности $\Xi_u(A)$. Например, если A – линейный непрерывный оператор с ненулевым ядром $KerA = \{z(R): A[z(R)] = 0\}$, то $\Xi_u(A)$ есть сдвиг в пространстве X подпространства $KerA$. Для линейных задач гравиметрии в классе распределений плотности $KerA$ – бесконечномерное подпространство в пространстве гармонических функций.

В случае операторов с нетривиальными классами эквивалентности может быть сформулирована задача отбора такого элемента $z(R)$ из класса эквивалентности, для которого достигается максимальная достоверность в поле достоверности $\mu(z(R)) = \mu(R)$. Это приводит к формулировке задачи инверсной дефазификации:

$$A[z(R)] = u(s); \quad z(R) \in X; \quad u(s) \in Y;$$

$$\min_{z(R)} \mu(z(R)) \rightarrow \max. \quad (5)$$

Таким образом, анализ функции принадлежности $\mu(z(R))$, определяющей нечеткую функцию, состоит в построении системы ее локальных дефазификаций $z^k(R)$, $k = 1 \dots K$, и последовательности сечений $S^\alpha(\mu_{z^k}(R))$ для α , в интервале от нуля до единицы для каждой из локальных дефазификаций.

Пример полученных пространственных моделей приведен на рис. 1, а и 2, а.

Это модели, которые соответствуют сечению поля $\mu(z(R))$, близкому к нулю, и определены на всем пространстве параметров V . Изменение величины сечения приводит к изменению конфигурации объектов (рис. 1, б и 2, б):

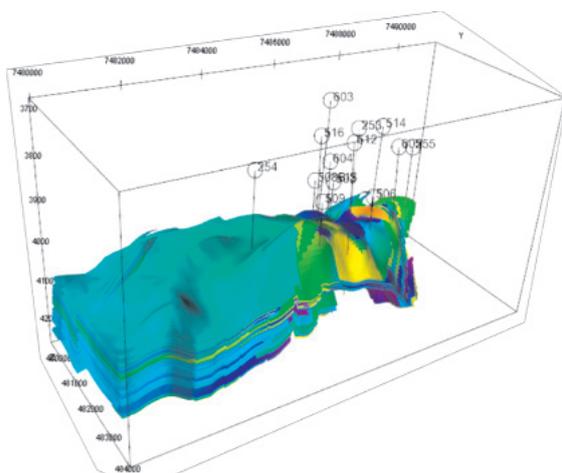


Рис. 1 а. Пространственная модель пористости по уровню достоверности $\alpha = 0,1$

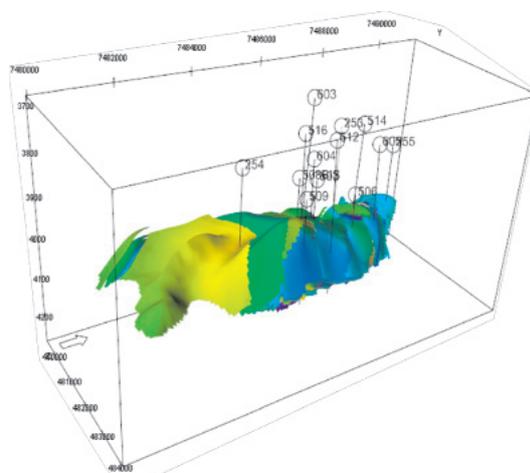


Рис. 2 а. Пространственная модель нефтенасыщенности по уровню достоверности $\alpha = 0,1$

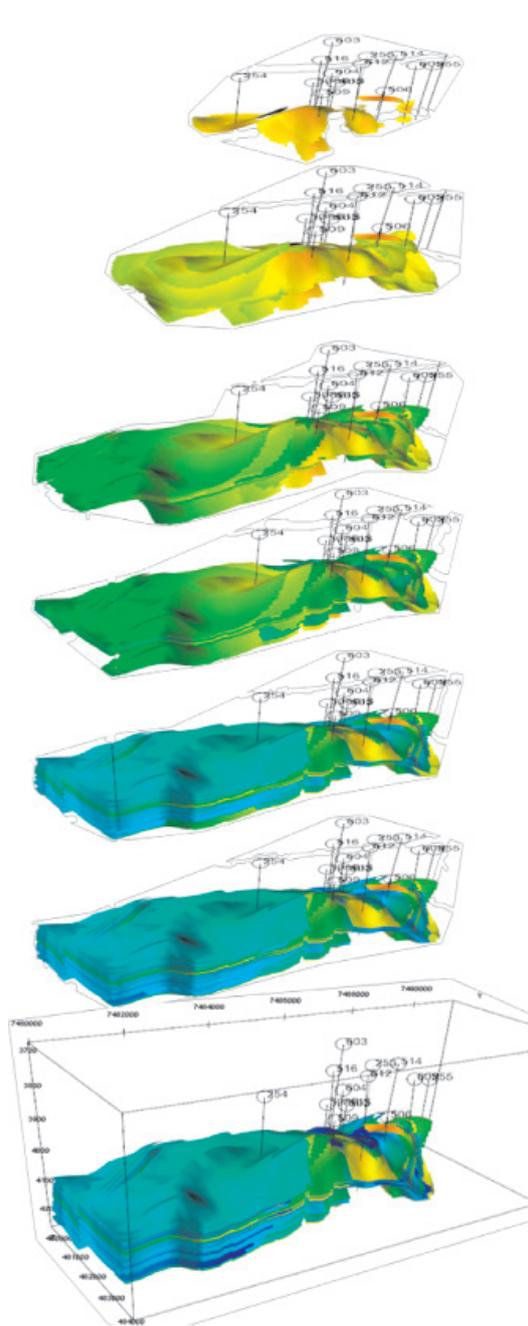


Рис. 1 б. Изменение пространственной модели пористости по уровню достоверности $\alpha = 0,2-0,8$

$\alpha = 0,8$

$\alpha = 0,7$

$\alpha = 0,6$

$\alpha = 0,5$

$\alpha = 0,4$

$\alpha = 0,3$

$\alpha = 0,2$

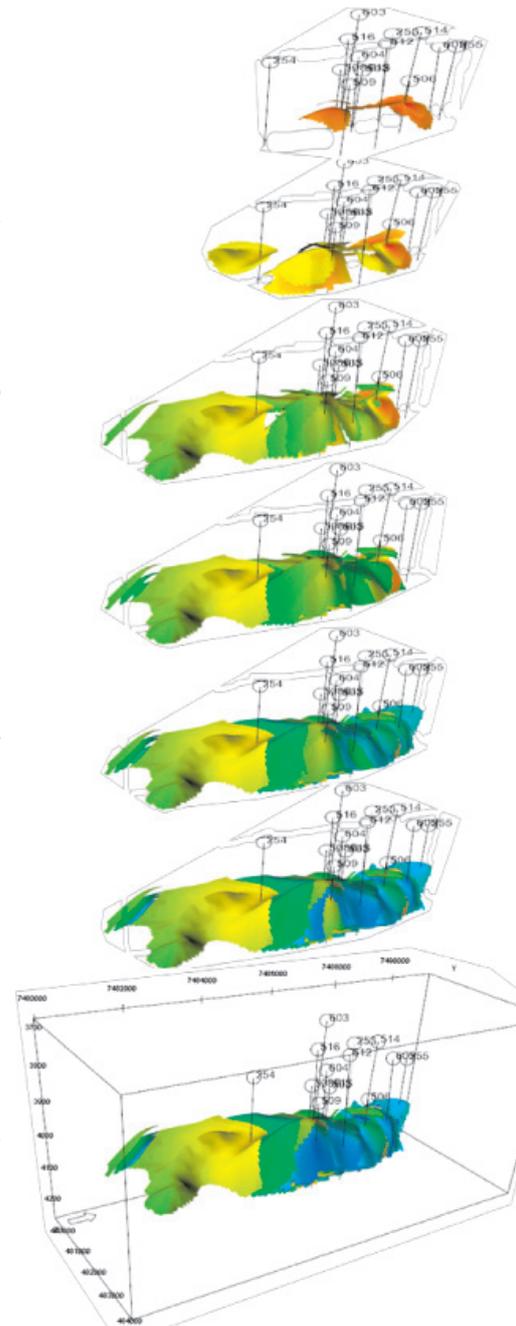


Рис. 2 б. Изменение пространственной модели нефтенасыщенности по уровню достоверности $\alpha = 0,2-0,8$

Таким образом, технология сечений на реализациях локальных дефазификаций позволяет наглядно представить распределение достоверностей для компонент построенной физико-геологической модели.

Список литературы

1. Вендельштейн Б.Ю., Резванов Р.А. Геофизические методы определения параметров нефтегазовых коллекторов: при подсчете запасов и проектировании разработки месторождений. – М.: Недра, 1978. – 318 с

2. Кобрунов А.И. Математические методы моделирования в прикладной геофизике. Избранные главы): учебное пособие. Часть. 2 Системный анализ и моделирование в условиях неопределенности. – Ухта, УГТУ, 2014. – 154 с.

3. Кобрунов А.И., прямые и обратные задачи рассеяния при прогнозе физико-геологических параметров по геофизическим данным // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9–6. – С. 1195–1199.

4. Кобрунов А.И. Моделирование эффектов рассеяния при прогнозе физико-геологических параметров неоднородных сред // Геофизический Журнал. – 2014. – № 5. – Т. 36 204. – С. 81–90.

5. Кофман А. Введение в теорию нечетких множеств. – 1982. – 431 с.

УДК 502: 911.2; 504.54: 911.52; 519.876

РЕЙТИНГ ДРЕВОСТОЕВ И КУСТАРНИКОВ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ ПО ЛУЧШЕМУ КАДАСТРОВОМУ КВАРТАЛУ

Кудряшова А.И., Мазуркин П.М.

ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет»,
Йошкар-Ола, e-mail: Little-one7@yandex.ru, kaf_po@mail.ru

В любой городской среде классификации ООН классов почвенного покрова соответствуют три элемента растительного покрова: газоны, древесные насаждения (древостой) и кустарник обычный. Для выявления статистических закономерностей одновременно по древостоям и кустарникам было принято известное в нашей стране функциональное зонирование городской застройки. Картографическими измерениями в ГИС «Карта 2011» на примере г. Йошкар-Олы была выделена «Зона застройки многоэтажными жилыми домами». Рассмотрены параметры древостоев и кустарников: площадь и периметр, коэффициенты абсолютной и относительной формы. Получены двухчленные уравнения ранговых распределений у обоих типов растительности, проведен рейтинг и выбран лучший элемент растительности среди древостоев и кустарников по экологическим условиям.

Ключевые слова: город, кадастровые кварталы, древостой и кустарники, распределения, закономерности, рейтинг, лучший элемент растительности

THE RATING OF TREE STANDS AND SHRUBS IN THE URBAN ENVIRONMENT AT THE BEST OF THE CADASTRAL QUARTER

Kudryashova A.I., Mazurkin P.M.

Volga State Technological University, Yoshkar-Ola, e-mail: Little-one7@yandex.ru, kaf_po@mail.ru

In any urban environment, the UN classification of soil classes meet the three elements of vegetation: lawns, tree plantations (stands) and ordinary shrub-tion. In order to identify statistical regularities simultaneously stands of shrubs was made known in our country, the functional zoning of urban development. Kar-tograficheskimi measurements in GIS «Map 2011» on the example of Yoshkar-Ola was allocated «zone Building multi-story apartment buildings». Parameters considered and stands couscous tarnikov: area and perimeter, the coefficients of absolute and relative forms. Binomial equation derived rank distributions of both types of vegetation, held Rey Thing and choose the best element among the stands of vegetation and shrubs on the environmental conditions.

Keywords: city, cadastral quarter, the stands of trees and shrubs, distribution, patterns, rating, the best element of the vegetation

По классификации ООН [7] среди 11 классов почвенного покрова первые три составляют: травяной покров, древесно-кустарниковая растительность и леса. В городе им соответствуют три элемента растительного покрова: газоны, древесные насаждения (древостой) и кустарник обычный. В городе Йошкар-Оле чистых газонов почти не оказалось, поэтому большинство земельных участков на кадастровых кварта-

лах имеют растительность в виде древостоев и кустарников.

Для примера статистического моделирования [1–6] на лучшем по экологическим условиям кадастровом квартале 0703003 (№ 21) были рассмотрены элементы растительного покрова (древостой и кустарники вместе). Фрагмент исходных данных по общему количеству 222 элементов показан в табл. 1.

Таблица 1

Параметры элементов растительности лучшего кадастрового квартала
в зоне многоэтажных жилых домов с ранговыми местами

№ п/п	Параметры растительности				Параметр формы элементов РП			
	R_p	P , м	R_s	S , м ²	R_{as}	s , м	R_γ	γ , %
1	14	202,4	14	1076,5	28	5,32	204	2,6268
2	23	148,5	18	905,8	12	6,10	150	4,1065
3	60	107,8	78	304,0	130	2,82	205	2,6154
...
220	218	18,1	218	19,9	217	1,10	73	6,0910
221	221	11,1	221	7,9	221	0,71	56	6,3924
222	209	24,8	211	36,5	210	1,47	78	5,9588

Параметры растительного покрова по сумме элементов имеют одинаковый вектор «лучше → хуже» предпорядка предпочтительности (стрелка ↑ означает вектор ориентации: чем больше, тем лучше):

$P↑$ – периметр всех элементов растительного покрова на одном квартале, м;

$S↑$ – площадь земельных участков на лучшем кадастровом квартале под элементами растительного покрова (древостои + кустарники), м²;

$s↑$ – коэффициент абсолютной формы $s = S_p/P_p$ всех элементов древостоев и кустарников, расположенных на одном лучшем кадастровом квартале;

$\gamma↑$ – коэффициент относительной формы $\gamma = 100S_p/P_p^2$.

Ранговые распределения. Вектор предпорядка предпочтительности «лучше → хуже» у всех пяти факторов одинаков: чем больше, тем лучше.

На рис. 1 показаны ранговые распределения по четырем параметрам.

По четырем параметрам элементов растительности (древостои и кустарники) получены уравнения ранговых распределений, расставленные по убыванию адекватности:

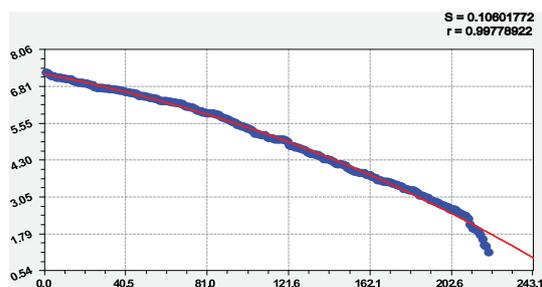
$$\gamma = 7,10945 \exp(-0,22967R_\gamma^{0,95344}); \quad (1)$$

$$s = 7,27000 \exp(-0,02451R_{as}^{1,14525}); \quad (2)$$

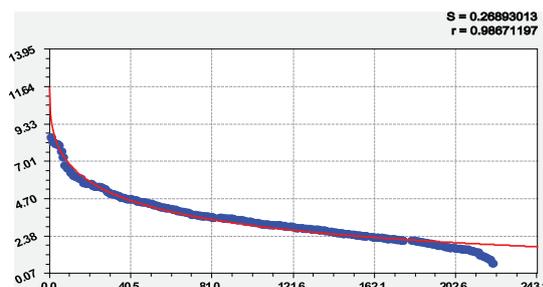
$$S_d = 52161,437 \exp(-0,11107R_S^{0,93199}); \quad (3)$$

$$P = 9011,3378 \exp(-0,017442R_p^{1,43765}). \quad (4)$$

Наиболее точно получается коэффициент относительной формы, а с наибольшей погрешностью измеряется периметр элементов растительного покрова. При этом все закономерности соответствуют экспоненциальному закону гибели.



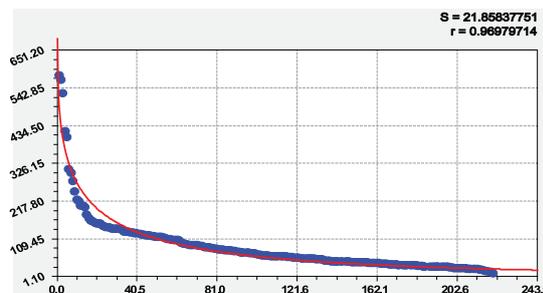
1) коэффициент относительной формы



2) коэффициент абсолютной формы



3) площадь древостоев



4) периметр древостоев

Рис. 1. Ранговые распределения элементов РП на лучшем кадастровом квартале

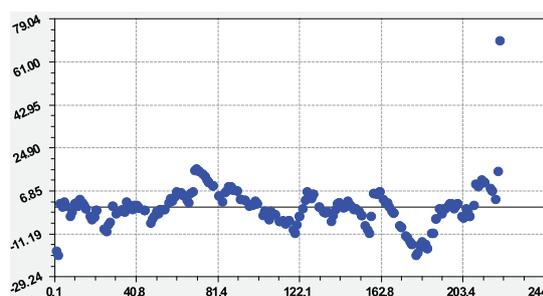
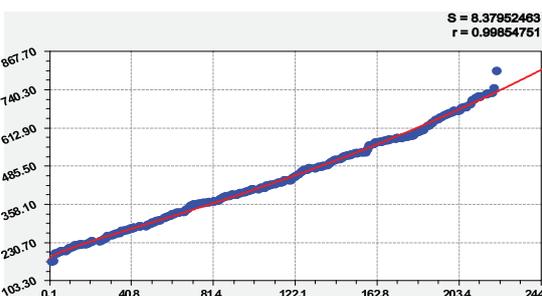


Рис. 2. Графики рейтинга элементов РП лучшего кадастрового квартала

Рейтинг среди 222 элементов РП дается (рис. 2) формулой

$$\sum R = 69,47528 \exp(0,0025332 I_3^{1,59004}). \quad (5)$$

Уравнение (5) соответствует экспоненциальному закону роста. При этом остатки показывают сильные изменения по концам статистического ряда. Это означает, что нужно обратить внимание на первый и последний элемент растительного покрова.

Рейтинг факторов по рангам. Без статистического моделирования можно выявить значимость каждого из четырех факторов, а также определить рейтинг среди 222 элементов растительного покрова.

Для этого из данных табл. 1 принимаем только ранги параметров и поставим их в табл. 2. После просуммируем все ранги по четырем столбцам и запишем как сумму рангов $\sum R$. Далее проводим ранжирование по местам.

Из данных табл. 2 видно, что с экологических позиций лучшим элементом растительного покрова стал земельный участок № 203. Его необходимо тщательно обследовать геодезическими методами измерений. Это позволит также оценить максимальную погрешность картографических измерений в ГИС «Карта 2011».

Далее проводим суммирование по всем 222 строкам и получаем рейтинг среди четырех факторов. Как показатель на первом месте оказался коэффициент абсолютной формы, на втором месте располагается периметр земельного участка.

Далее выполним факторный анализ лучшего квартала по растительности. Он предполагает, кроме ранговых распределений, выявление закономерностей так называемых бинарных отношений между четырьмя выделенными факторами.

Исходные данные. Фрагмент исходных данных приведен в табл. 3.

Таблица 2

Ранговые распределения параметров участков растительности на лучшем кадастровом квартале зоны многоэтажных жилых домов города Йошкар-Олы

№ п/п	R_p	R_s	R_{as}	R_γ	$\sum R$	I_3
1	14	14	28	204	260	33
2	23	18	12	150	203	8
3	60	78	130	205	473	127
...
203	15	9	5	138	167	1
...
220	218	218	217	73	726	217
221	221	221	221	56	719	214
222	209	211	210	78	708	211
$\sum R$	24513	24527	24488	24531	98059	—
I_y	2	3	1	4	—	—

Таблица 3

Параметры растительности на лучшем кадастровом квартале

№ п/п	Параметры РП		Форма элементов	
	P , м	S , м ²	s , м	γ , %
1	202,4	1076,5	5,32	2,6268
2	148,5	905,8	6,10	4,1065
3	107,8	304,0	2,82	2,6154
...
220	18,1	19,9	1,10	6,0910
221	11,1	7,9	0,71	6,3924
222	24,8	36,5	1,47	5,9588

Таблица 4

Корреляционная матрица и рейтинг факторов по детерминированным моделям

Факторы как объясняющие переменные x	Факторы – показатели y				Сумма коэффициента корреляции	Рейтинг I_x
	$P, м$	$S, м^2$	$s, м$	$\gamma, \%$		
Периметр $P, м$	0,9698	0,9653	0,8748	0,8249	3,6348	1
Площадь $S, м^2$	0,9771	0,9784	0,9570	0,7118	3,6243	2
Абсолютная форма $s, м$	0,8325	0,9260	0,9867	0,4870	3,2322	3
Относительная форма $\gamma, \%$	0,8662	0,7246	0,5009	0,9978	3,0895	4
Сумма коэффициента корреляции	3,6456	3,5943	3,3194	3,0215	13,5808	–
Рейтинг I_y	1	2	3	4	–	0,8488

В табл. 4 приведены коэффициенты корреляции закономерностей ранговых и бинарных распределений. Все параметры древостоев и кустарников взаимосвязаны из-за того, что они зачастую встречаются вместе на одном земельном участке.

В нашем примере коэффициент коррелятивной вариации будет равен $13,5808/4^2 = 0,8488$. Это высокий показатель функциональной связности отдельных элементов системы «кадастровый квартал – элемент растительного покрова». По рейтингу среди влияющих переменных на первом месте оказался периметр, на втором – площадь. Как показатель на первом месте находится также периметр, на втором – площадь. При этом древостой и кустарник оказались равно значимыми. Такое соответствие между двумя классами почвенного покрова по ООН достоверно для города Йошкар-Олы, находящегося в средней полосе Европейской части Российской Федерации. Для других климатических зон

может оказаться, что значимее древостой или же кустарник.

Корреляционная матрица бинаров.

Рассмотрим без строк и столбцов из табл. 4 только коэффициенты корреляции выявленных закономерностей (табл. 5).

Из 12 уравнений можно выбрать закономерности с любым допустимым уровнем адекватности по коэффициенту корреляции. Чаще всего выделяют сильные биотехнические закономерности с коэффициентом корреляции $r \geq 0,7$. Из 12 формул ($4^2 - 4 = 12$) остались 10 уравнений (табл. 6, рис. 3), имеющие тесноту связи по коэффициенту корреляции более 0,7, то есть те которые относятся к сильным связям. Поэтому доля сильных связей составит $10 \cdot 10/12 = 83,33\%$. Они могут быть применены при составлении комплекса уравнений у имитационной модели поведения элементов РП внутри кадастрового квартала города.

В табл. 7 даны уравнения 10 сильных бинаров.

Таблица 5

Корреляционная матрица бинарных отношений факторов

Факторы как объясняющие переменные x	Факторы – показатели y			
	$P, м$	$S, м^2$	$s, м$	$\gamma, \%$
Периметр $P, м$		0,9653	0,8748	0,8249
Площадь $S, м^2$	0,9771		0,9570	0,7118
Абсолютная форма $s, м$	0,8325	0,9260		0,4870
Относительная форма $\gamma, \%$	0,8662	0,7246	0,5009	

Таблица 6

Корреляционная матрица по сильным бинарным связям при $r \geq 0,7$

Факторы как объясняющие переменные x	Факторы – показатели y			
	$P, м$	$S, м^2$	$s, м$	$\gamma, \%$
Периметр $P, м$		0,9653	0,8748	0,8249
Площадь $S, м^2$	0,9771		0,9570	0,7118
Абсолютная форма $s, м$	0,8325	0,9260		
Относительная форма $\gamma, \%$	0,8662	0,7246		

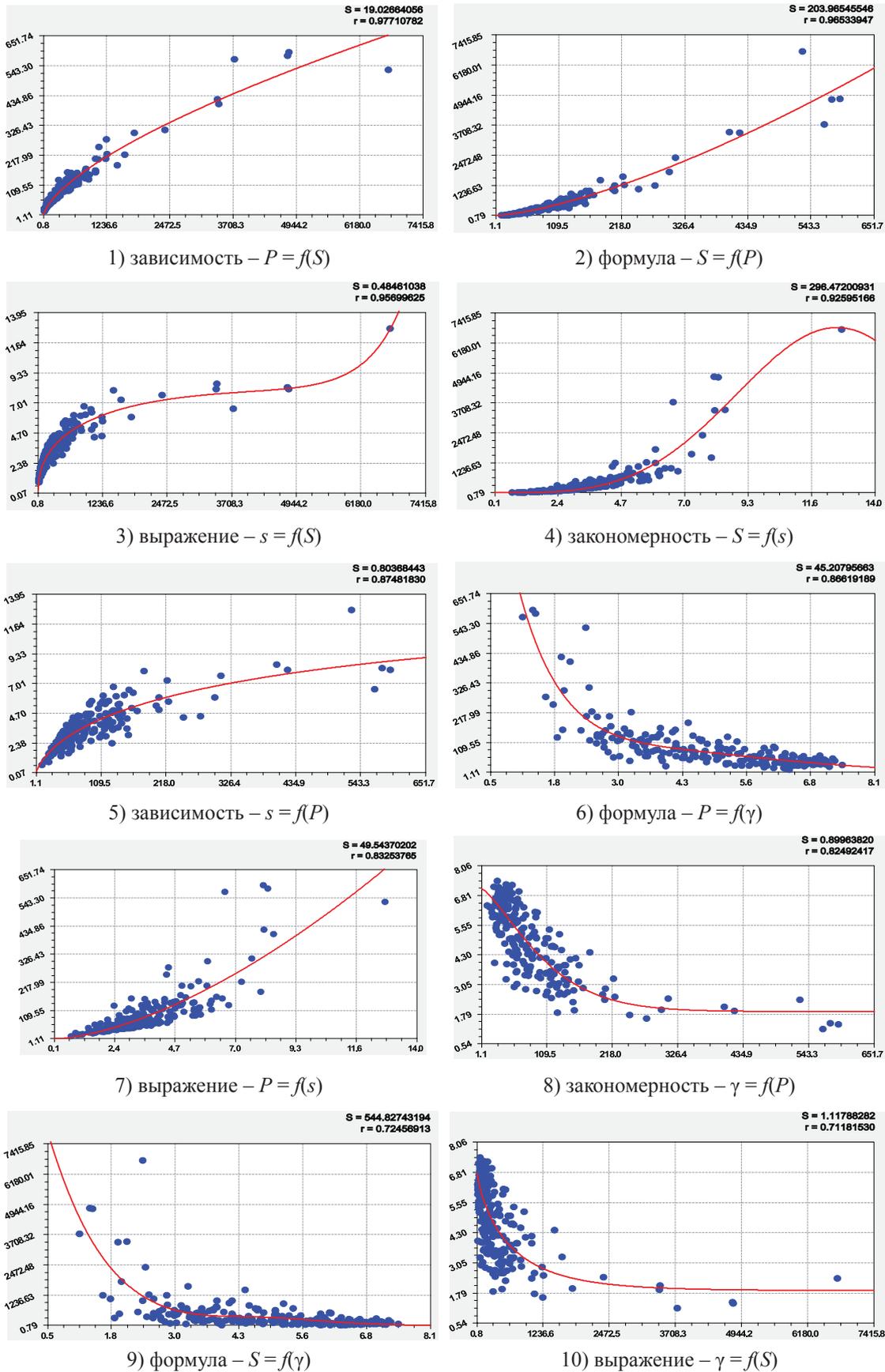


Рис. 3. Графики сильных бинаров элементов РП на лучшем кадастровом квартале

Таблица 7

Рейтинг сильных бинарных отношений между параметрами элементов растительного покрова на лучшем кадастровом квартале

№ п/п	Влияние $x \rightarrow y$	Формула влияния фактора $x \rightarrow y$	Коэффициент корреляции
1	$P = f(S)$	$P = 1,93583S^{0,66073}$	0,9771
2	$S = f(P)$	$S = 0,56687P^{1,43167}$	0,9653
3	$s = f(S)$	$s = 2,73274 \exp(0,0013412S^{1,00949}) + 0,36112S^{0,41162} \exp(-8,99941 \cdot 10^{-5} S^{0,99385})$	0,9570
4	$S = f(s)$	$S = 2,55543s^{3,50178} \exp(-0,00010496s^{3,60905})$	0,9259
5	$s = f(P)$	$s = 1,67982P^{1,20184} \exp(-2,38347P^{0,14513})$	0,8748
6	$P = f(\gamma)$	$P = 2663,4049 \exp(-1,28625\gamma^{0,85202}) + 3,78717\gamma^{6,24373} \exp(-1,69152\gamma^{0,91726})$	0,8662
7	$P = f(s)$	$P = 11,19190s^{1,60036}$	0,8325
8	$\gamma = f(P)$	$\gamma = 5,19704 \exp(-0,0015868P^{1,35754}) + 1,91091$	0,8249
9	$S = f(\gamma)$	$S = 11815,0154 \exp(-0,83230\gamma^{1,25540}) + 0,00091179\gamma^{16,01309} \exp(-1,71814\gamma^{1,26688})$	0,7246
10	$\gamma = f(S)$	$\gamma = 4,88713 \exp(-0,0057018S^{0,79880}) + 1,89940$	0,7118

Статистическим моделированием параметров участков с растительностью (древостой и кустарник) на лучшем по экологическим свойствам кадастровом квартале выявляются более 83% сильных биотехнических закономерностей с уровнем адекватности более 0,7. Из 10 сильных закономерностей (1), (2) и (7) изменяются по простой конструкции закона экспоненциального роста. Формулы (4) и (5) изменяются по биотехническому закону. Остальные формулы содержат по две составляющие, из которых наиболее сложные по конструкции уравнения (3), (6) и (9).

Заключение

По рейтингу растительности среди влияющих переменных на первом месте оказалась площадь растительности на кадастровом квартале, на втором – периметр, как показатель на первом месте находится коэффициент относительной формы, на вто-

ром – периметр всех элементов растительного покрова.

Список литературы

1. Кудряшова А.И. Рейтинг земель Тульской области по районам // Опыт прошлого – взгляд в будущее: материалы 4-й Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов. – Тула: ТулГУ, 2014. – С. 376–381.
2. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И. Динамика онтогенеза листьев дерева. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2015. – 172 с.
3. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И. Закономерности онтогенеза листьев деревьев. Динамика роста листьев липы и березы в чистой и загрязненной автомобильными выхлопами городской среде. – Германия: LAB LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 100 с. ISBN 978-3-659-68893-2.
4. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И., Фадеев А.Н. Закономерности распределения кадастровых участков города Йошкар-Ола // Труды Поволжского ГТУ. Сер.: Технологическая. Вып. 3. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2015. – С. 259–263.
5. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И., Фадеев А.Н. Закономерности распределения кадастровых кварталов в общественно-деловой зоне города // Управление территорией: современные подходы и методы: матер. междунар. научн.-практ. конф. – Пенза: ПГУАС, 2015. – С. 58–62.
6. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И., Фадеев А.Н. Вейвлет-анализ распределений центров кадастровых кварталов города // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. – 2015. – № 8. – С. 61–70.

УДК 502: 911.2; 504.54: 911.52; 519.876

РЕЙТИНГ ЗЕМЕЛЬНЫХ УЧАСТКОВ ГОРОДА С КУСТАРНИКОМ**Мазуркин П.М., Кудряшова А.И.***ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет»,
Йошкар-Ола, e-mail: Little-one7@yandex.ru, kaf_po@mail.ru*

По классификации ООН среди 11 классов почвенного покрова первые три составляют травяной покров, древесно-кустарниковая растительность и леса. В городе им соответствуют три элемента растительного покрова: газоны, древесные насаждения (древостои) и кустарник обычный. Для выявления статистических закономерностей было принято зонирование городской застройки. Картографическими измерениями в ГИС «Карта 2011» г. Йошкар-Олы была выделена «Зона застройки многоэтажными жилыми домами». Рассмотрены параметры земельных участков с кустарником: количество элементов разного уровня, площадь и периметр, коэффициенты абсолютной и относительной формы. Получены двухчленные уравнения ранговых распределений, проведен рейтинг и выбран лучший участок с кустарником по экологическим условиям.

Ключевые слова: город, жилая зона, кадастровые кварталы, кустарник, распределения, закономерности, рейтинг, лучший участок с кустарником

THE RATING OF CITY LAND PARCEL WITH SHRUB**Mazurkin P.M., Kudryashova A.I.***Volga state technological University, Yoshkar-Ola, e-mail: Little-one7@yandex.ru; kaf_po@mail.ru*

According to UN classification among 11 classes of soil cover the first three are grass, trees and shrubs and forests. In the city they correspond to the three elements of vegetation: lawns, tree plantings (trees) and shrub normal. To identify statistical regularities adopted a zoning of urban development. Map dimensions in GIS «Map 2011» Yoshkar-Ola was dedicated «Area for the construction of multi-storey residential buildings». Considered parameters of land with shrubs: the number of elements of different levels, area and perimeter, coefficients of absolute and relative Noi form. The obtained equations binomial rank distributions, conducted a rating and plot with shrubs on the environmental conditions.

Keywords: town, residential area, cadastral quarter, shrub, distribution, patterns, rating, the best site with bushes

По классификации ООН [7] среди 11 классов почвенного покрова первые три составляют: травяной покров, древесно-кустарниковая растительность и леса. В городе им соответствуют три элемента растительного покрова: газоны, древесные насаждения (древостои) и кустарник обычный.

Для выявления закономерностей [1–6] было принято зонирование городской застройки и картографическими измерениями в ГИС «Карта 2011» была выделена «Зона застройки многоэтажными жилыми домами (58 кадастровых кварталов)».

Кустарник характеризуется, дополнительно к имеющемуся в ГИС периметру

и площади элементов растительного покрова, параметрами:

- количество элементов кустарника n_k , шт.;
- периметр земельного участка с кустарником P_k , м;
- площадь земельного участка с кустарником S_k , м²;
- коэффициент абсолютной формы $s_k = S_k / P_k$;
- коэффициент относительной формы объекта $\gamma_k = 100S_k / P_k^2$.

Частично массив информации показан в табл. 1.

Таблица 1

Параметры кадастровых кварталов зоны многоэтажных жилых домов с ранговыми местами по значениям параметров кустарника

№ п/п	Параметр кустарника						Параметр формы			
	R_n	n_k , шт.	R_p	P_k , м	R_s	S_k , м ²	R_{as}	S_k , м	R_γ	γ_k , %
1	47	0	47	0	47	0	47	0	47	0
2	6	172	11	5851	15	11063	25	1,89	40	0,0323
3	2	217	7	6947	14	11788	32	1,70	46	0,0244
4	24	68	9	6336	5	28055	1	4,43	23	0,0699
5	47	0	47	0	47	0	47	0	47	0
...

Ранговые распределения. По вектору «лучше → хуже» закономерности были расставлены по убыванию адекватности (рис. 1). При этом этот вектор принимается по улучшению экологических условий городской среды. Из-за одинаковой смысловой направленности всех учитываемых факторов в дальнейшем можно сами ранги суммировать и определять рейтинг кустарников по сумме рангов.

По пяти параметрам кадастровых кварталов были получены уравнения ранговых распределений, расставленные по убыванию адекватности:

$$P_k = 12523,083 \exp(0,020721 R_p^{1,37698}) - 1880,0446 R_p^{0,78517} \exp(0,0056542 R_p^{1,63221}); \quad (1)$$

$$\gamma_k = 4,63485 \exp(-0,36232 R_\gamma^{0,72397}); \quad (2)$$

$$S_k = 44723,135 \exp(-0,10579 R_s); \quad (3)$$

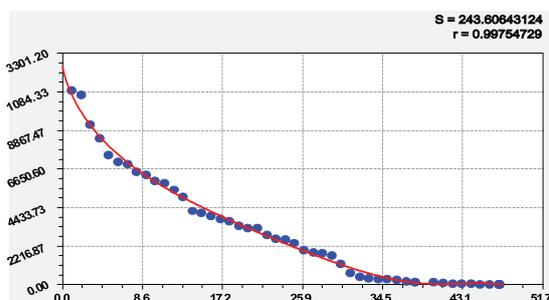
$$n_k = 223,32125 \exp(-0,0096503 R_n^{1,56336}); \quad (4)$$

$$\Sigma R = 67,46425 \exp(0,0058682 I_{\text{кв}}^{1,37295}); \quad (5)$$

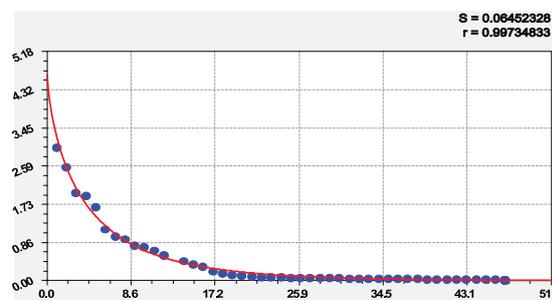
$$s_k = 5,60258 \exp(-0,084339 R_{\text{ас}}^{0,82909}). \quad (6)$$

Наиболее точным получается периметр кустарника, а с наибольшей погрешностью учитывается коэффициент абсолютной формы кустарника.

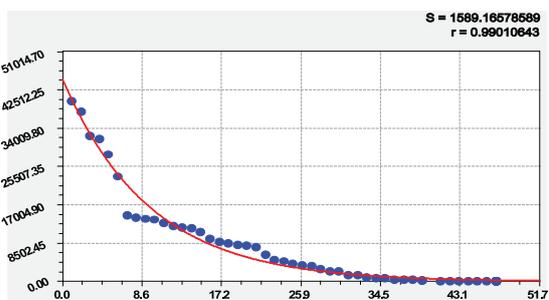
Рейтинг факторов по рангам. Без статистического моделирования можно определить рейтинг среди 58 кадастровых кварталов по качеству. Для этого из данных табл. 1 принимаем только ранги параметров и поставим их в табл. 2.



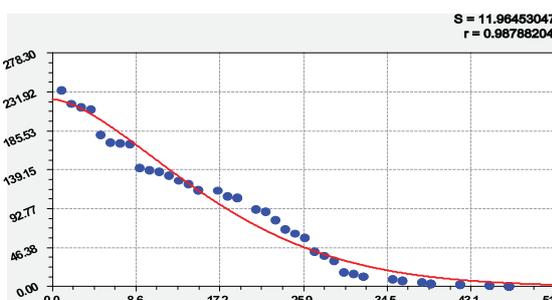
1) периметр древостоев



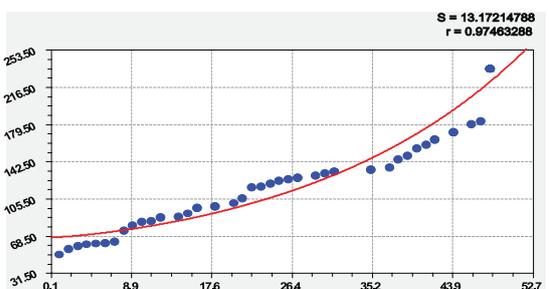
2) коэффициент относительной формы



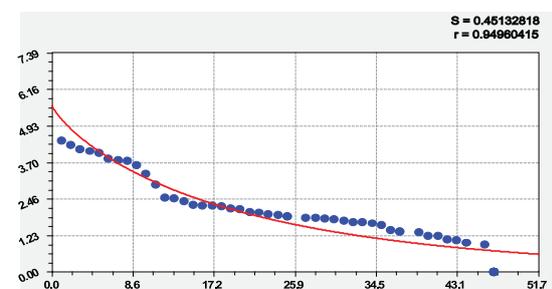
3) площадь древостоев



4) численность древостоев



5) рейтинг кадастровых кварталов



6) коэффициент абсолютной формы

Рис. 1. Графики ранговых распределений кадастровых кварталов по кустарникам

Таблица 2

Ранговые распределения параметров участков с кустарником на кадастровых кварталах зоны многоэтажных жилых домов города Йошкар-Олы

№ п/п	Код кадастрового квартала зоны застройки многоэтажными жилыми домами	R_n	R_p	R_s	R_{as}	R_γ	$\sum R$	I_{KB}
1	12:05:0303001", "", 20110916, 20110916, 20120306, 1, "", 113638.3	47	47	47	47	47	235	48
2	12:05:0702004", "", 20110916, 20110916, 20120306, 1, "", 80295.2	6	11	15	25	40	97	16
3	12:05:0704005", "", 20110916, 20110916, 20120306, 1, "", 107571.1	2	7	14	32	46	101	20
...
21	12:05:0703003", "", 20110916, 20110916, 20120306, 1, "", 303016.1	9	1	0	3	37	50	1
...
57	12:05:0202004", "", 20110916, 20110916, 20120306, 1, "", 303214.2	13	14	16	17	28	88	14
58	12:05:0203003", "", 20110916, 20110916, 20120306, 1, "", 238141.1	12	20	24	39	36	131	30
	Сумма рангов $\sum R$	1585	1597	1597	1595	1597	7971	–
	Рейтинговое место показателя	1	3	3	2	3	–	–

Первое место получил кадастровый квартал № 21. Далее проводим суммирование по всем 58 строкам и получаем рейтинг факторов. Как показатель на первом месте оказалась численность кустарниковых элементов.

Далее проведем факторный анализ участков с кустарником.

Исходные данные. Фрагмент исходных данных показан в табл. 3. Нулями обозначены земельные участки на кадастровых кварталах, где отсутствует кустарник.

В табл. 4 приведены коэффициенты корреляции закономерностей у всех ранговых и бинарных распределений.

Таблица 3

Значения параметров кустарника подзоны 11

№ п/п	Параметры кустарника			Параметр формы	
	n_k , шт.	P_k , м	S_k , м ²	s_k , м	γ_k , %
1	0	0	0	0	0
2	172	5851	11063	1,89	0,0323
3	217	6947	11788	1,70	0,0244
...
56	0	0	0	0	0
57	126	4201	9452	2,25	0,0535
58	132	3270	4463	1,36	0,0417

Таблица 4

Корреляционная матрица и рейтинг факторов по детерминированным моделям

Факторы как объясняющие переменные x	Факторы – показатели y					Сумма коэффициента корреляции	Рейтинг I_x
	n_k , шт.	P_k , м	S_k , м ²	s_k , м	γ_k , %		
Численность n_k , шт.	0,9879	0,8857	0,6615	0,3078	0,4427	3,2856	3
Периметр P_k , м	0,9108	0,9975	0,9406	0,7236	0,4440	4,0165	1
Площадь S_k , м ²	0,8188	0,9545	0,9901	0,7993	0,3573	3,9200	2
Абсолютная форма s_k , м	0,5296	0,6252	0,7464	0,9496	0,0449	2,8957	4
Относительная форма γ_k , %	0,4957	0,4520	0,2906	0,0449	0,9973	2,2805	5
Сумма коэффициента корреляции	3,7428	3,9149	3,6292	2,8252	2,2862	16,3983	–
Рейтинг I_y	2	1	3	4	5	–	0,6559

По рейтингу среди влияющих переменных на первом месте оказался периметр, на втором – площадь и на третьем – численность кустарников.

Как показатель на первом месте находится также периметр кустарниковых элементов растительного покрова, на втором – численность этих элементов и на третьем месте – площадь кустарника как элемента растительного покрова.

Коэффициент коррелятивной вариации равен 0,6559. Он позволяет сравнивать не только однородные по наличию растительности земельные участки, но дает возможность сопоставлять разные функциональные зоны города. При этом этот системный показатель дает практическую возможность сравнения разных городов и других населенных пунктов по классификации почвенного покрова ООН.

Рассмотрим из табл. 4 коэффициенты корреляции закономерностей (табл. 5).

Из 20 уравнений можно выбрать закономерности с допустимой адекватностью по коэффициенту корреляции, например более 0,7 (рис. 2).

Чаще всего выделяют сильные по уровню адекватности бинарные закономерности с коэффициентом корреляции $r \geq 0,7$ (табл. 6).

По уровню адекватности по коэффициенту корреляции 0,7 из 20 формул остались 8 уравнений, имеющие тесноту связи в виде сильных факторных связей.

Формулы закономерностей сильных факторных связей даны в табл. 7, они составлены по убыванию коэффициента корреляции.

Эти формулы могут быть применены при составлении комплекса уравнений у имитационной модели поведения кустарника в городских условиях произрастания.

Таблица 5

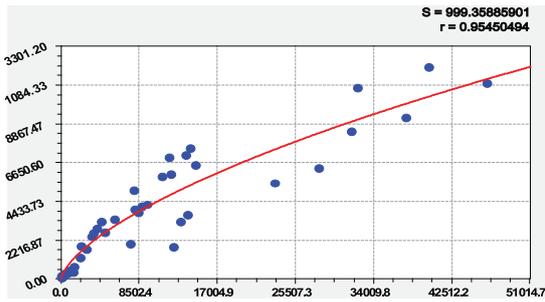
Корреляционная матрица бинарных отношений факторов

Факторы как объясняющие переменные x	Факторы – показатели y				
	n_k , шт.	P_k , м	S_k , м ²	s_k , м	γ_k , %
Численность n_k , шт.		0,8857	0,6615	0,3078	0,4427
Периметр P_k , м	0,9108		0,9406	0,7236	0,4440
Площадь S_k , м ²	0,8188	0,9545		0,7993	0,3573
Абсолютная форма s_k , м	0,5296	0,6252	0,7464		0,0449
Относительная форма γ_k , %	0,4957	0,4520	0,2906	0,0449	

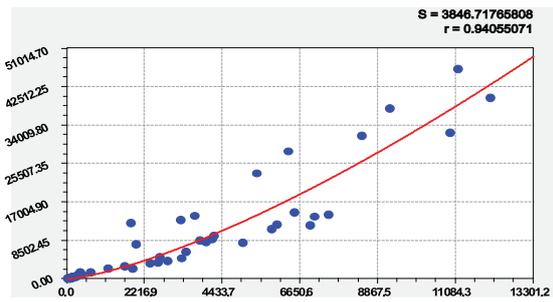
Таблица 6

Корреляционная матрица по сильным бинарным связям при $r \geq 0,7$

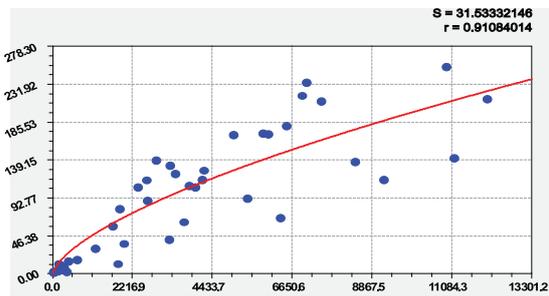
Факторы как объясняющие переменные x	Факторы – показатели y				
	n_k , шт.	P_k , м	S_k , м ²	s_k , м	γ_k , %
Численность n_k , шт.		0,8857			
Периметр P_k , м	0,9108		0,9406	0,7236	
Площадь S_k , м ²	0,8188	0,9545		0,7993	
Абсолютная форма s_k , м			0,7464		
Относительная форма γ_k , %					



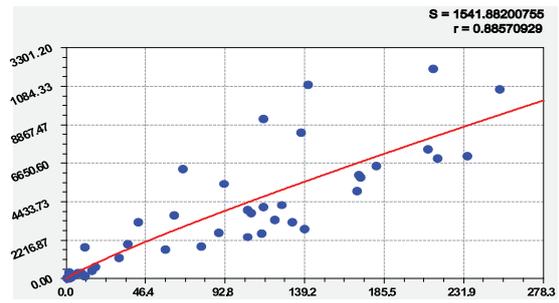
1) зависимость – $P_k = f(S_k)$



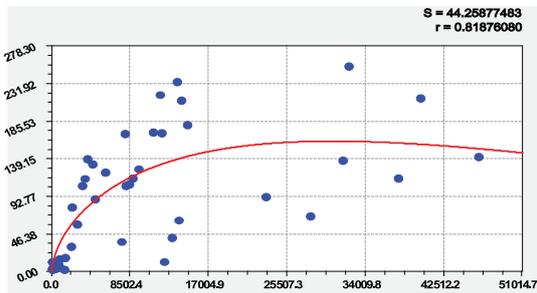
2) формула – $S_k = f(P_k)$



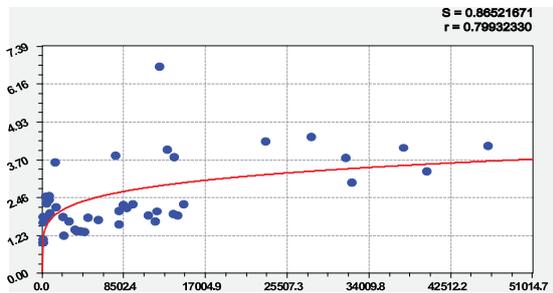
3) выражение – $n_k = f(P_k)$



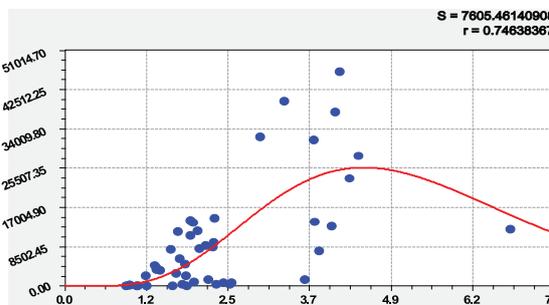
4) закономерность – $P_k = f(n_k)$



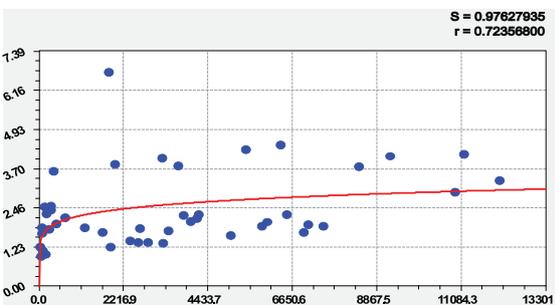
5) зависимость – $n_k = f(S_k)$



6) формула – $S_k = f(P_k)$



7) выражение – $S_k = f(s_k)$



8) закономерность – $s_k = f(P_k)$

Рис. 2. Графики бинарных связей кадастровых кварталов по кустарнику

Таблица 7

Рейтинг бинарных отношений параметров кустарников

Влияние $x \rightarrow y$	Формула влияния фактора $x \rightarrow y$	Коэффициент корреляции
$S_k - P_k$	$P_k = 10,49924 S_k^{0,65428} \exp(-7,75020 \cdot 10^{-7} S_k)$	0,9545
$P_k - S_k$	$S_k = 0,089305 P_k^{1,39204}$	0,9406
$P_k - n_k$	$n_k = 0,50765 P_k^{0,64781}$	0,9108
$n_k - P_k$	$P_k = 74,44370 n_k^{0,87552}$	0,8857
$S_k - n_k$	$n_k = 0,67292 S_k^{0,58748} \exp(-1,92949 \cdot 10^{-5} S_k)$	0,8188
$S_k - s_k$	$s_k = 0,050108 + 0,47821 S_k^{0,18790}$	0,7993
$s_k - S_k$	$S_k = 1536,1456 s_k^{5,57131} \exp(-1,23644 s_k)$	0,7464
$P_k - s_k$	$s_k = 0,90963 P_k^{0,12764}$	0,7236

Заключение

Статистическим моделированием параметров участков с кустарниками можно найти биотехнические закономерности высокой адекватности. При этом наибольшую адекватность получили взаимные влияния площади и периметра земельных участков с кустарником.

Таким образом, элементы растительного покрова в виде древостоев и кустарников по отдельности дали высокую адекватность, как и в целом по растительному покрову.

Среди кустарников первое место получил кадастровый квартал № 21, как показатель на первом месте оказалось численность кустарниковых элементов, по рейтингу среди влияющих переменных на первом месте оказался периметр, на втором – площадь и на третьем – численность кустарников, как показатель на первом месте находится также периметр кустарниковых элементов растительного покрова, на втором – численность этих элементов и на третьем месте – площадь кустарника как элемента растительного покрова.

Список литературы

1. Кудряшова А.И. Рейтинг земель Тульской области по районам // Опыт прошлого – взгляд в будущее: материалы 4-й Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов. – Тула: ТулГУ, 2014. – С. 376–381.
2. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И. Динамика онтогенеза листьев дерева. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2015. – 172 с.
3. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И. Закономерности онтогенеза листьев деревьев. Динамика роста листьев липы и березы в чистой и загрязненной автомобильными выхлопами городской среде. – Германия: LAB LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 100 с. ISBN 978-3-659-68893-2.
4. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И., Фадеев А.Н. Закономерности распределения кадастровых участков города Йошкар-Ола // Труды Поволжского ГТУ. Сер.: Технологическая. Вып. 3. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2015. – С. 259–263.
5. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И., Фадеев А.Н. Закономерности распределения кадастровых кварталов в общественно-деловой зоне города // Управление территорией: современные подходы и методы: матер. междунар. научно-практ. конф. – Пенза: ПГУАС, 2015. – С. 58–62.
6. Мазуркин П.М., Кудряшова А.И., Фадеев А.Н. Вейвлет-анализ распределений центров кадастровых кварталов города // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. 2015. – № 8. – С. 61–70.
7. Günther Fischer, Harrij van Velthuisen, Mahendra Shah, Freddy Nachtergaele. Global Agro-ecological Assessment for Agriculture in the 21st Century: Methodology and Results. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Viale delle Terme di Caracalla. Rome, Italy, 2002. – URL: <http://webarchive.iiasa.ac.at/Research/LUC/SAEZ/index.html>.

УДК 574.635: 581.526.3+504.738

СЕЗОННАЯ АККЛИМАТИЗАЦИЯ ВОДНОГО ГИАЦИНТА ДЛЯ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ МАЛОГО ВОДОТОКА ГОРОДА НИЖНЕГО НОВГОРОДА

Макеев И.С., Коротаева М.И., Голикова А.И.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, e-mail: igmakeyev@mail.ru*

Изучены возможности использования водного гиацинта для биоремедиации малого водотока на урбанизированной территории г. Нижнего Новгорода. Описаны сообщества водных макрофитов запруженного участка малой реки. Показана возможность акклиматизации и быстрого вегетативного размножения водного гиацинта в летний сезон *in situ* в условиях гумидного климата умеренной зоны. Оценены прирост фитомассы и листовой поверхности, скорость роста и вегетативного размножения. Условия запруженного участка малой реки с высоким уровнем хозяйственно-бытового загрязнения и повышенной гумификацией воды соответствуют экологическим потребностям водного гиацинта. Распространение водного гиацинта по акватории в виде биопонтонов активизирует процессы биологического самоочищения. Основной вклад в самоочищение водной массы малой реки вносят аборигенные сообщества гидрофитов: кубышки желтой, рдеста плавающего, многокоренника и тростника.

Ключевые слова: водные макрофиты, водный гиацинт, *Eichhornia crassipes*, акклиматизация, фиторемедиация, рост, вегетативное размножение, биомасса, чистая первичная продукция, самоочищение

SEASONAL ACCLIMATIZATION OF WATER HYACINTH IN A SMALL WATER-COURSE OF NIZHNY NOVGOROD FOR PHYTOREMEDIATION

Makeev I.S., Korotaeva M.I., Golikova A.I.

Nizhni Novgorod Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, e-mail: igmakeyev@mail.ru

Studied the conditions for the use of water hyacinth for bioremediation of small watercourse on the urban area of Nizhny Novgorod city. The communities of aquatic macrophytes in pond area of a small river are examined. Confirmed the ability of acclimatization and rapid cloning of water hyacinth in the summer *in situ* under conditions of a humid climate of the temperate zone. The evaluated increase of biomass and leaf area, growth rate and vegetative reproduction. Pond conditions plot of a small river with high levels of domestic pollution and increased formation of water hyacinth to meet ecological needs of water hyacinth. The spread of water hyacinth in the waters in the form of biopontoons activates the processes of biological self-purification. The main contribution to natural purification of water mass contribute a small river plant aboriginal communities of hydrophytes: potbelly (*Nuphar lutea*), pondweed (*Potamogeton natans*), duckweed (*Spirodela polyrrhiza*) and cane (*Phragmites australis*).

Keywords: aquatic macrophytes, water hyacinth, *Eichhornia crassipes*, phytoremediation, growth, reproduction, biomass, net primary productivity, self-purification

Малые водоемы и водотоки мегаполиса испытывают многофакторное антропогенное воздействие в виде промышленного, транспортного и коммунально-бытового загрязнения, а также изменений гидрологического режима в результате нарушения природного ландшафта водосборных территорий. При этом городские водоемы используются населением как рекреационные объекты и служат важным компонентом экологического каркаса города. Поэтому оздоровление (ремедиация) их экосистем является актуальной и практически значимой задачей современной урбоэкологии и прикладной гидроэкологии [15].

Одним из путей решения этой задачи является использование биоремедиационного потенциала высшей водной растительности, активно участвующей в процессах биологического самоочищения водоемов. Многие водные макрофиты в комплексе

с биопленками микроорганизмов способны достаточно эффективно поглощать и утилизировать комплекс загрязняющих веществ, таких как биогенные элементы, тяжелые металлы, нефтепродукты, пестициды и синтетически поверхностно-активные вещества [2, 4, 7–11, 13, 14, 16].

Высшие водные растения выполняют следующие значимые санитарно-экологические функции в водоемах:

- газовую (насыщают воду кислородом и поглощают углекислоту при фотосинтезе);
- окислительную (окисляют органические вещества, способствуя их биодеструкции);
- седиментационную (способствуют улавливанию и осаждению взвешенных частиц);

- поглочительно-аккумуляционную (поглощают и ассимилируют биогенные элементы, тяжелые металлы и некоторые органические вещества);

- детоксикационную (иммобилизуют и преобразуют токсиканты в нетоксичные);
- экзометаболическую (образуют и выделяют в воду биологически активные вещества, в том числе фитонциды);
- илонакопительную (образуют детрит и способствуют накоплению органических веществ в донных отложениях);
- экотопическую (создают субстраты, убежища и местообитания для эпифитонных, планктонных, бентосных и нектонных видов) [6; дополнения авторов].

Одним из эффективных способов очистки загрязненных природных водоемов, а также доочистки сточных вод в современных экономических условиях является создание болотных экосистем и биологических прудов с конструированием полос биоплато с околководной, прибрежно-водной и погруженной высшей водной растительностью («сконструированные ветланды»). Широко используются биотехнические сооружения из камыша с тростником для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод и для очистки загрязненного поверхностного стока [1, 14].

В Ирландии (г. Вильямстоун) успешно эксплуатируется система совместной очистки хозяйственно-бытовых сточных вод (72%) и поверхностного стока (28%), сконструированная в виде трех мелководных бассейнов, два из которых засажены камышом и рогозом, а третья представляет собой биопруд с плавающими водными растениями: водным гиацинтом и ряской. Степень очищения воды составляет в среднем: 48% по БПК, 83% по взвешенным веществам, 51% по общему азоту, 13% по общему фосфору, 99% по патогенным микроорганизмам [7].

Поскольку загрязнение поверхностных водоемов в мегаполисе носит комплексный характер, обуславливающий сложный химический состав и хроническую токсичность, необходим подбор видов водных макрофитов, способных при этом расти, размножаться и эффективно очищать воду. К числу таких растений, устойчивых к промышленному загрязнению, относится южноамериканский гидрофит – водный гиацинт (*Eichhornia crassipes Martius*) [5, 8, 13].

Экологические особенности водного гиацинта следующие:

- светолюбивый (> 1 клк);
- теплолюбивый (рост и размножение: +16–33°C, оптимум: +25–29°C, гибель: +4°C);
- размножение вегетативное с очень высокой скоростью (до 70 раметов в месяц);
- способность расти и размножаться в воде с высокой концентрацией токсикан-

тов и биогенных элементов, вызывающих гибель других водных растений;

- высокая эффективность поглощения и биоаккумуляции токсикантов и биогенов;
- выделение в воду биологически активных веществ, ингибирующих рост микроводорослей и патогенных бактерий [5, 8, 12, 17].

Эйхорния ускоряет процесс бактериального разложения нефтепродуктов и органических токсикантов (фенолов, хинонов и др.) за счет выделения корневой системой стимуляторов роста нефте- и фенолоксиляющих бактерий [4].

В средней полосе России водный гиацинт используется на биологических очистных сооружениях в условиях искусственного подогрева. Его использование для фиторемедиации ограничено летним периодом с температурой воды не ниже +15°C. Гибель растения при температуре воды ниже +5°C обуславливает невозможность образования гиацинтом в открытых водоемах умеренной зоны постоянных популяций, что гарантирует экологическую безопасность его сезонной акклиматизации в природные водоемы для биоремедиации [8].

Цель работы: оценить параметры роста и размножения водного гиацинта в условиях акклиматизации в летний сезон на малой реке Левинке г. Нижнего Новгорода.

Этапы выполнения работы включали следующее:

- 1) выбор контрольных станций с разными биотопическими условиями и составом сообществ водной растительности;
- 2) высадка в водоем водного гиацинта на экспериментальной площадке;
- 3) оценка количественного развития аборигенной водной растительности;
- 4) оценка скорости роста и размножения акклиматизированного водного гиацинта.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования проводились в июне – июле 2015 г. на участке среднего течения малой реки Левинки на семи контрольных станциях (рисунок, табл. 1).

Река Левинка – правый приток р. Волги – протекает по густонаселенной территории трёх районов города. Имеет площадь водосбора 11,6 км² и длину 6,1 км. На расстоянии 3,2 км от устья в р. Левинку с левого берега впадает главный приток – р. Параша, имеющая длину 7,5 км и сопоставимый объем стока. Исследуемые малые реки испытывают значительное хозяйственно-бытовое и автотранспортное загрязнение,

а река Параша – также зоогенное эвтрофирование от зоопарка. К числу их основных загрязняющих веществ относятся: железо, марганец, цинк, медь, аммоний, фосфаты, нефтепродукты, СПАВ, легкоокисляемые органические вещества [3].

Скорость течения на речном участке реки (ст. 2) в июне – июле составляла 0,3–0,35 м/с, а на прудовом (ст. 3–7) – < 0,1–0,2 м/с. Температура воды варьировала от 18 до 23 °С. Глубина реки по станциям изменялась от 0,5 до 1,5 м, в среднем составила $0,83 \pm 0,15$ м. Прозрачность воды по белому диску была низкой: в среднем: $0,58 \pm 0,05$, варьировала от 0,37 до 0,77 м. Содержание кислорода в воде днем варьировала от 6,9 до 7,6 мг/л [15].

Для описания водной растительности исследуемого участка р. Левинки использовался метод пробных гидробиотических площадок в выделенных биотопах с относительно однородными экологическими условиями. В зависимости от площади однородного биотопа гидробиотические описания проводили на трех или пяти площадках по 4 м², расположенных в шахматном порядке на акватории 100 м². Определяли видовой состав, баллы обилия по шкале Друде и процент проективного покрытия вида, выделяли виды-доминанты и субдоминанты гидрофитов.

Результаты описания сообществ водных макрофитов исследуемого участка малой реки представлены в табл. 1.

В устьевом участке реки Параша (ст. 1) высшая водная растительность отсутствовала.

значительную часть водного зеркала занимала ассоциация тростника обыкновенного (10 × 8,5 м), выдающаяся с правого берега более чем на середину русла. Кубышка желтая и белокрыльник болотный встречались редко. Протяженный участок ст. 5 (ширина около 21,5 м) характеризовался доминированием рдеста плавающего (около 80%) вдоль правого берега. Станция 6 околнурена полосой плавающей растительности из рдеста плавающего и кубышки желтой, а также присутствием рдеста туполистного и рдеста нитевидного. Соотношение покрытия рдеста плавающего и кубышки желтой 70/30%. На припотоинном мелководном участке (ст. 7) водная поверхность обильно покрыта кубышкой желтой. Встречаются небольшие вкрапления пузырчатки, манника наплывающего, стрелолиста обыкновенного.

Большинство видов водных макрофитов, выявленных на участке реки, относятся к эвтрофным β-мезосапробам, индикаторам стоячих и малопотоочных вод. Интересным исключением был *Potamogeton filiformis* Pers. (рдест нитевидный), который обычно приурочен к олиготрофным водоёмам и водотокам с песчаным или илистым дном.

Таким образом, основной вклад в самоочищение водной массы прудового участка реки вносят аборигенные сообщества гидрофитов: кубышки желтой, рдеста плавающего, многокоренника и тростника.

Высшая водная растительность исследуемого участка реки Левинки имела

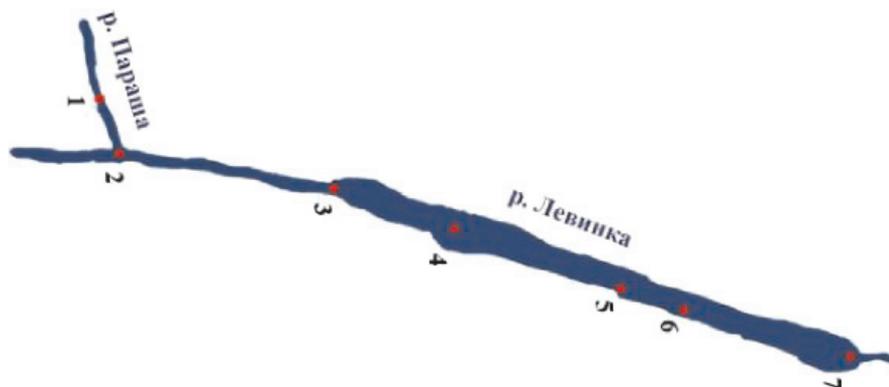


Схема расположения станций отбора проб на реке Левинке

ла. В реке Левинке в районе впадения р. Параша (ст. 2) на мелководном расширении русла наблюдалось массовое развитие кубышки желтой и многокоренника. В начале прудового расширения реки Левинки (ст. 3)

мозаичный характер, обусловленный как различной скоростью течения и глубиной, так и различием по уровню антропогенной нагрузки. Всего обнаружено 13 видов гидрофитов и гидатофитов.

Таблица 1

Развитие высшей водной растительности в исследуемых биотопах реки Левинки

Номер станции	Биотоп	Виды макрофитов	Проективное покрытие, %		Балл обилия по Друде
			общее	отдельных видов	
2	устье р. Параша с доминированием кубышки жёлтой	<i>Calla palustris</i> L.	60	2,0	1
		<i>Hydrocharis morsus-ranae</i> L.		0,5	1
		<i>Nuphar lutea</i> (L.) Sm.		50,0	6
		<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid.		6,5	3
3	начало прудового расширения с доминированием тростника обыкновенного	<i>Calla palustris</i> L.	75	1,0	+
		<i>Nuphar lutea</i> (L.) Sm.		1,0	+
		<i>Phragmites australis</i> (Can.)		73,0	6
5	участок прудового расширения у правого берега с доминированием рдеста плавающего	<i>Nuphar lutea</i> (L.) Sm.	54	1,5	+
		<i>Potamogeton natans</i> L.		45,0	6
		<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid.		1,5	2
		<i>Utricularia</i> sp.		5,5	3
6	участок прудового расширения у правого берега с тремя видами рдеста	<i>Nuphar lutea</i> (L.) Sm.	52	16,0	3
		<i>Potamogeton filiformis</i> Pers.		0,1	2
		<i>Potamogeton natans</i> L.		35,0	4
		<i>Potamogeton obtusifolius</i> Mert.		0,3	3
7	участок выше коллектора под автодорогой с доминированием кубышки жёлтой	<i>Ceratophyllum demersum</i> L.	83	0,2	+
		<i>Elodea canadensis</i> Michx.		0,1	+
		<i>Glyceria fluitans</i> (L.) R.Br.		1,0	2
		<i>Nuphar lutea</i> (L.) Sm.		70,0	6
		<i>Potamogeton natans</i> L.		6,0	3
		<i>Sagittaria sagittifolia</i> L.		3,0	3
		<i>Spirodela polyrrhiza</i> (L.) Schleid		1,0	1
		<i>Utricularia</i> sp.		2,0	2

На ст. 4 реки Левинки 15.06.2015 была заложена экспериментальная площадка в виде закоренного, плавающего на поверхности пластикового обруча диаметром 1,0 м. На площадке были высажены 6 экземпляров водного гиацинта массой от 2 до 34 г (табл. 2). Каждое растение предварительно

было описано по следующим показателям: количество листьев, длина черешка листа, длина и ширина листовой пластинки, длина основного и дочерних побегов (розеток), средняя и максимальная длина корней, биомасса. Повторные наблюдения проводили 30.06. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Динамика морфометрических показателей и биомассы материнских растений водного гиацинта на экспериментальной площадке реки Левинки за период 15.06–30.06.2015 г.

Номер экземпляра	Дочерние розетки		Листья, количество		Листовая поверхность (см ²)		Биомасса (г)		Прирост биомассы (г)	Удельная продукция, %
	15.06	30.06	15.06	30.06	15.06	30.06	15.06	30.06		
1	1	5	6	10	15456	19264	33,78	106,6	72,82	215,57
2	1	4	6	12	12871	14587	28,05	52,0	23,95	85,38
3	1	3	7	12	7942	12035	16,71	43,8	27,09	162,12
4	1	3	7	10	7010	10369	14,47	40,53	26,06	180,10
5	1	3	7	8	6065	8541	11,15	38,03	26,88	241,08
6	0	0	5	8	1191	4390	1,93	9,42	7,49	388,08
Итого	5	18	38	60	50534	69186	106,09	290,38	184,29	212,05
Прирост	13		22		18652		184,29			

Таблица 3

Морфометрические и весовые показатели дочерних растений водного гиацинта на экспериментальной площадке реки Левинки 30.06.2015 г.

Номер экземпляра	Дочерние розетки	Количество листьев	Листовая поверхность (см ²)	Биомасса (г)
7	3	7	3282	16,10
8	3	7	4038	14,52
9	3	6	4539	11,87
10	1	4	1695	4,95
11	1	3	1608	5,87
12	0	3	1042	4,61
Итого	11	30	16204	57,92

Полученные результаты свидетельствуют об успешной акклиматизации водного гиацинта в реке Левинке во 2-й половине июня, когда, несмотря на длинный световой день, наблюдался активный рост и вегетативное размножение. Из высаженных шести материнских растений с пяти дочерними розетками (экземпляры № 1–6) образовалось 13 новых розеток и 6 самостоятельных раметов с 11 дочерними розетками (экземпляры № 7–12). Прирост листовой фотосинтетической поверхности составил в целом 3,486 м² (69%) за счет роста начальных 38 и развития 52 новых листьев. Чистая первичная продукция составила 242,2 г, а удельная продукция (П/Б-показатель) – 212%.

Таким образом, летняя акклиматизация водного гиацинта в малой реке Левинке г. Нижнего Новгорода показала положительные результаты по скорости роста и размножения, что позволяет сделать вывод о возможности его использования для биоремедиации загрязненных малых водоемов и водотоков средней полосы России при условии защиты экспериментальных площадок.

Список литературы

1. Борзенков А.А., Кумани М.В., Лукьянчиков Д.И. Применение биологических прудов для доочистки сточных вод в Курской области // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2010 – № 1. – С. 94–101.
2. Борисова Г.Г., Чукина Н.В., Малева М.Г. Адаптивный потенциал высших водных растений с разной аккумулятивной способностью // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2013. – № 3. – С. 104–114.
3. Гелашвили Д.Б., Копосов Е.В., Лаптев Л.А. Экология Нижнего Новгорода: монография; под общ. Ред. Д.Б. Гелашвили – Н. Новгород: Изд-во ННГАСУ, 2008 – С. 152–153.
4. Гоготов И.Н. Аккумуляция ионов металлов и деградация поллютантов микроорганизмами и их консорциумами с водными растениями // Экология промышленного производства. – 2005. – № 2. – С. 33–37.
5. Горбунова С. Ю. Использование водного гиацинта *Eichhornia crassipes* для биологической доочистки сточных вод // Экология моря. – 2009. – Вып. 78. – С. 40–43.
6. Дикиёва Д.М., Петрова И.А. Химический состав макрофитов и факторы, определяющие концентрацию минеральных веществ в высших водных растениях // Гидробиологические процессы в водоемах / под ред. И.М. Распопова. – Л.: Наука, 1983. – С. 107–213.
7. Диренко А.А., Кнуса А.В., Коцарь Е.М. Использование высших водных растений в практике доочистки сточных вод и поверхностного стока // Водоочистка. – 2006. – № 3. – С. 70–73.
8. Дмитриев А.Г., Рыженко Б.Ф., Змиевец Ю.Ф., Сокол К.Г. Технология биологической очистки и доочистки малых рек, водоемов и стоков с помощью эйхорнии // Экология и промышленность России. – 1998. – № 4. – С. 8–11.
9. Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н. Очистка воды методами фитотехнологий // Водоочистка. 2015. – № 5–6. – С. 66–70.
10. Калайда М.Л. Доочистка производственных сточных вод с помощью высших водных растений // Экология и промышленность России. – 2010. – № 3. – С. 33–35.
11. Куок Ч.Х., Мельник И.В. Водные макрофиты как биосорбенты для удаления ионов тяжелых металлов из воды // Вода: химия и экология. – 2012. – № 12 (54). – С. 130–134.
12. Макеев И.С., Горбунова С.Ю., Коротаева М.И.: Влияние освещенности на рост, размножение и ассимиляционные характеристики водного гиацинта // Современные проблемы науки и образования: электронный научный журнал. – 2015. – № 6. – URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=23418> (дата обращения: 29.12.2015).
13. Минаева О.М., Акимова Е.Е., Минаев К.М., Семенов С.Ю., Писарчук А.Д. Поглощение ряда тяжелых металлов из водных растворов растениями водного гиацинта (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) // Вестник Томского гос. ун-та. Серия: Биология. – 2009. – № 4. – С. 106–111.
14. Сивкова Е.Е., Семёнов С.Ю. Использование технологий «constructed wetlands» для очистки сточных вод малых населённых пунктов и предприятий // Вестник Томского государственного университета // Биология. – 2010. – № 4 (12). – С. 123–130.
15. Шурганова Г.В., Макеев И.С., Гаврилко Д.Е., Голикова А.И. Участие зоопланктона в самоочищении малого водотока г. Нижнего Новгорода // Современные проблемы науки и образования (электронный журнал). – 2015. – № 6. – С. Science-education.ru/130-23563.
16. Agunbiade F.O., Olu-Owolabi B.I., Adebowale K.O. Phytoremediation potential of *Eichhornia crassipes* in metal-contaminated coastal water // Bioresource Technology. – 2009. – Vol. 100, № 19. – P. 4521–4526.
17. Shanab Sanaa M. M., Shalaby Emad A., Lightfoot David A., El-Shemy Hany A., Allelopathic Effects of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) // PLOS One. – 2010 Oct 8; 5(10).DOI10.1371/journal.pone.0013200.

УДК 669.743.27: 669.054.83

О ВЛИЯНИИ ТЕХНОГЕНЕЗА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ГОКОВ МЕДНОКОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Чупрова Л.В.

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
Магнитогорск, e-mail: olegro74@mail.ru*

Статья посвящена актуальному вопросу переработки гидротехногенных образований, формирующихся на территории ГОКов медноколчеданных месторождений. Дана характеристика объекта исследований – гидротехногенных георесурсов ГОКов медноколчеданных месторождений. Представлен анализ условий формирования жидких георесурсов в условиях техногенеза медноколчеданных месторождений. Рассмотрены основные факторы, формирующие химический состав исследуемых объектов. Дан анализ схем сбора техногенных вод на горнорудных предприятиях Южного Урала. Обоснована целесообразность вовлечения в переработку кислых рудничных вод медноколчеданного комплекса Южного Урала с целью извлечения ценных компонентов. Установлено, что содержание Mn (II) и объемы образующихся кислых стоков на территории ГОКов Южного Урала позволяют классифицировать данные воды как «жидкое» техногенное марганецосодержащее сырье. Проведен анализ существующих методов извлечения марганца из техногенных водоемов. Представлены основные достоинства и недостатки существующих методов переработки марганецсодержащего гидротехногенного сырья. Предложен эффективный метод извлечения марганца из техногенных вод горных предприятий медноколчеданного комплекса.

Ключевые слова: техногенные ресурсы, условия формирования, переработка, извлечение, марганец

ON THE INFLUENCE OF TECHNOGENESIS ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF WASTE WATERS AT FORMATIONS ON THE TERRITORY OF THE GOK COPPER-PYRITE DEPOSITS

Medyanik N.L., Mishurina O.A., Mullina E.R., Ershova O.V., Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: olegro74@mail.ru

The article is devoted the pressing question of processing of gidrotekhnogennykh educations, formed on territory of GOKov of mednokolchedannykh deposits. Is description of object of researches given – gidrotekhnogennykh georesursov GOKov of mednokolchedannykh deposits. The analysis of terms of forming of liquid georesursov is presented in the conditions of technogenesis of copper-muffle deposits. Basic factors, formings chemical composition of the probed objects, are considered. The analysis of charts of collection of technogenic waters is given on the mining enterprises of South Ural. Expediency of involvement in processing of acidic miner waters of a chalcopyrite complex of South Ural for the purpose of extraction of valuable components is proved. It is established that the maintenance of Mn (II) and volumes of the formed sour drains in the territory of ГОКов South Ural allow classifying these waters as «liquid» technogenic manganets-soderzhashchy raw materials. The analysis of the existing methods of extraction of manganese from technogenic reservoirs is carried out. The main merits and demerits of the existing methods of processing of manganets-soderzhashchy hydrotechnogenic raw materials are presented. The effective method of extraction manganese from technogenic waters of the mountain enterprises of a chalcopyrite complex is offered.

Keywords: man-made resources, conditions of formation, processing, valuable, components

Установлено, что Уральский промышленный регион имеет явно выраженную техногеосферу, так как характеризуется чрезвычайно высокой концентрацией промышленного производства.

Медноколчеданный комплекс Южного Урала, представленный такими предприятиями, как ОАО «Гайский ГОК», ОАО «Учалинский ГОК» и его Сибайский филиал, ОАО «Бурибаевский ГОК», ОАО «Александринская горнорудная компания» и другие, оказывает негативное влияние, проявляющееся в загрязнении атмосферного воздуха, почвы, поверхностных и подземных вод. Совокупная антропогенная нагрузка на окружающую среду в регионе в результате деятель-

ности этих предприятий превышает средние показатели по России в 2–3 раза [10].

В ходе исследований выявлена определяющая роль природных факторов в формировании химического состава и объемов водопритока шахтных и поверхностных вод.

Установлено, что качественный и количественный состав техногенных вод, формирующихся на отработываемых медноколчеданных месторождениях, зависит от воздействия таких факторов, как климат, рельеф, тектоника района; динамический режим водоносных горизонтов, их связь и взаимодействие с поверхностными водами.

Фактор сезонности является определяющим в формировании объемов и химического состава водопритоков подотвальных вод и существенно значимым для шахтных и карьерных вод. Повышенная концентрация в них меди отмечается в период с июля по октябрь. В год раннего паводка и засушливого лета утилизацию меди из вод следует проводить с мая по ноябрь.

Интенсивность процессов окисления, влияющая на формирование качественного состава вод, зависит от генезиса медноколчеданных месторождений, геологического строения, минерального состава руд, условий залегания рудного тела и боковых пород.

К региональным факторам, проявляющимся на всех медноколчеданных месторождениях Южного Урала, причислены морфолого-тектонические, общие особенности металлогении и химизма вод данной области.

К локальным факторам для каждого изученного месторождения были отнесены: геологическое строение, генезис и характер залегания рудного тела, его минеральный состав, структурные и текстурные особенности, условия залегания и характер боковых пород при формировании подземных и грунтовых вод.

Литолого-минералогический состав рудного тела – ведущий фактор в формировании гидрохимических типов подземных и поверхностных вод. Минералогическими особенностями рудных тел определяется содержание сульфатных ионов в водах. Структурные и текстурные особенности рудных тел, условия залегания и характер боковых пород определяют катионные и анионные части техногенных вод. Обогащение вод ионами меди осуществляется путем выщелачивания их из вторичных сульфидов, оксидов и карбонатов меди.

Структурные особенности медных и медно-цинковых руд уральских месторождений обуславливают невысокие фильтрационные свойства рудного массива, однако под действием техногенных факторов формируются условия для хорошей проницаемости минералов и особых окислительно-восстановительных условий для процессов окисления, вторичного сульфидообразования или выщелачивания.

Скорость процессов окисления сульфидных руд зависит от вкрапленности рудных минералов, размера поверхности соприкосновения воды с сульфидами, растворимости сульфидов, скорости обновления воды, омывающей сульфиды, температуры воды, растворимости получаемых сульфатов, окислительно-восстановительной обстановки.

На химический состав природных и техногенных вод влияет количество пирита и легкорастворимых соединений цветных металлов в омываемой водами горной массе. Продукты окисления пирита – H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ – являются сильнейшими растворителями большинства минералов, слагающих рудную массу и боковые породы.

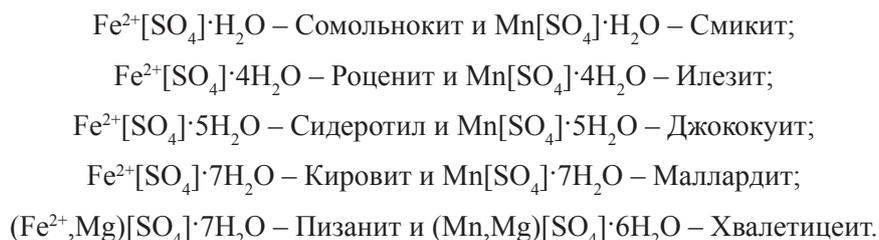
В ходе исследований установлено, что техногенные факторы часто являются доминирующими в образовании локально измененных природных вод на техногенные.

Стоки различных цехов горнорудного производства, образующиеся в технологической цепочке «добыча – переработка меди», не следует смешивать, а перерабатывать их селективно на локальных очистных установках, разработанных для более полной утилизации ценных компонентов с целью их дальнейшей переработки.

Неэффективным является смешение стоков даже внутри одной шахты или карьера, целесообразно разделение потоков на условно чистые воды и медьсодержащие стоки, требующие очистки и утилизации из них меди. Селективное разделение потоков техногенных вод позволит снизить объемы техногенных вод.

Таким образом, в результате изучения факторов, формирующих состав и свойства природных и техногенных вод, установлено, что при разработке медноколчеданных месторождений в зоне техногенеза горнорудного профиля образуются значительные объемы медьсодержащих гидроресурсов (до 40 тыс. м³/сут). Эти стоки по содержанию меди, количеству, возможности извлечения отвечают требованиям, предъявляемым к техногенным «жидким рудам», что позволяет рассматривать их как техногенные медьсодержащие гидроресурсы. Вовлечение медьсодержащих техногенных ресурсов в переработку увеличит минерально-сырьевую базу и позволит наиболее полно использовать природные ресурсы.

Сульфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений многочисленны и разнообразны. Более 1/3 сульфатов зоны гипергенеза относится к солям Fe. [138]. При описании минералов основное внимание уделено сульфатам Fe как более типичным в составе окисленных руд. Основная группа сульфатов – это купоросы, водные сульфаты Fe^{2+} или разности с изоморфной примесью Cu, Zn, Mn и Mg. Для окисленных пиритсодержащих месторождений наиболее характерны следующие марганцевые «купоросы» [10]:



Растворимость сульфатов железа и марганца в воде очень высокая. Одно из условий устойчивости купоросов – высокая кислотность растворов ($\text{pH} < 3$) и низкий окислительный потенциал среды ($< 0,2 \text{ В}$).

Проведенные аналитические исследования показали, что подотвальные воды Бурибаевского ГОКа очень кислые, сильноминерализованные и характеризуются высокими концентрациями ионов Mn^{2+} (в среднем около 200 мг/дм^3), что позволяет, учитывая объемы образующихся вод ($100 \text{ м}^3/\text{сут.}$), классифицировать данные воды как техногенное гидроминеральное марганецсодержащее сырье.

Марганец в кислых подотвальных водах преимущественно мигрирует в виде катионной формы Mn^{2+} – до 93%. Среди возможных соединений Mn^{2+} в водных системах наиболее растворим сульфат, поэтому значительные концентрации марганца встречаются именно в кислых зонах сульфидных месторождений. С повышением pH роль двухвалентной формы миграции марганца резко сокращается до 15%. Так, при нейтральном и высоких значениях pH марганец выпадает в осадок в виде гидроксидов $\text{Mn}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_4$, но при снижении pH вновь переходит в раствор в виде катионной формы Mn^{2+} [2].

Объем образующихся подотвальных вод, скорость фильтрации воды через тело отвала, время контакта с рудной минерализацией зависят только от количества атмосферных осадков и фильтрационных свойств горных пород, уложенных в отвал. Следовательно, содержание марганца в них будет зависеть главным образом от сезона и климата.

По данным годовых отчетов отдела охраны окружающей среды ЗАО «Бурибаевский ГОК» были изучены закономерности изменения объемов кислых подотвальных вод в течение года, а также изменение концентрации $\text{Mn}(\text{II})$ (мг/дм^3) в зависимости от сезонности и pH водоема. Полученные результаты показали, что в зимний период в связи с отсутствием пополнения запасов поверхностных и грунтовых вод за счет атмосферных осадков снижаются объ-

емы сбрасываемых стоков. Подотвальные воды, питающиеся преимущественно за счет осадков с декабря по середину марта, практически отсутствуют – сток перемерзает. Весной, в период активного таяния снежного покрова, наблюдается увеличение объемов подотвальных вод. Летом при высокой температуре в результате испарения объем подотвальных вод незначительно снижается.

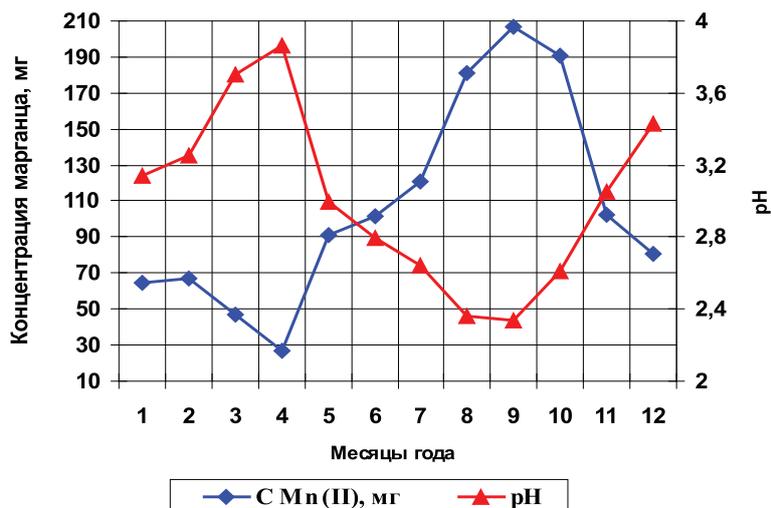
Анализ изменения кислотности среды и концентрации марганца в подотвальных водах ЗАО «Бурибаевский ГОК» в течение года показал, что с декабря по середину марта ввиду того, что сток перемерзает, концентрация марганца практически равна нулю. Весной объем подотвальных вод увеличивается, значения pH изменяются в пределах 3,6–3,9, концентрация марганца возрастает. Летом, при незначительном снижении объемов подотвальных вод, наблюдается увеличение кислотности и концентрации марганца (рисунок).

Анализ территориального формирования кислых подотвальных вод на территории ЗАО «Бурибаевский ГОК» показал, что они накапливаются локализованно, на территории площадью 396 м^2 . Прилегающие к пруду-собирателю площади позволяют установить необходимое оборудование для переработки и очистки формирующихся стоков.

Таким образом, проведенный анализ объекта исследования показал что:

- максимальные концентрации марганца характерны для кислых подотвальных вод Бурибаевского ГОКа, что, учитывая объемы образующихся стоков ($100 \text{ м}^3/\text{сут.}$), позволяет отнести данные воды к категории «жидкого» техногенного марганецсодержащего сырья;

- учитывая фактор сезонности и особенности климатических условий Уральского региона, технологический процесс по переработке и очистке кислых подотвальных вод Бурибаевского ГОКа целесообразно осуществлять сезонно: с апреля по октябрь, когда наблюдается максимальная концентрация ионов Mn^{2+} в перерабатываемых водах;



Изменение pH и концентрации марганца в подотвальных водах Бурибаевского ГОКа в течение года (средние значения за 2012 г.)

– кислые подотвальные воды ЗАО «Бурибаевский ГОК» наряду с высокой концентрацией марганца имеют высокие концентрации и других ценных металлов, таких как медь и железо. Поэтому в целях ресурсосбережения актуальна задача разработки комплексной технологии, позволяющей с помощью различных физико-химических методов селективно извлечь марганец и другие ценные компоненты в виде кондиционного сырья.

Марганец и его сплавы широко используются в черной и цветной металлургии (около 90% их производства), в электрической и химической отраслях промышленности, растениеводстве и медицине. В настоящее время марганец относится к стратегическим материалам, т.к. многие государства с развитой промышленностью не располагают месторождениями высококачественных марганцевых руд (США, страны Западной Европы, Россия и др.).

Месторождения марганца выявлены в 55 странах. Общие запасы марганцевых руд оцениваются в 15 млрд т. Лидирующее положение в мире по общим запасам занимают ЮАР, Украина, Казахстан.

Марганец наряду с хромом стал в России остродефицитным компонентом сталеплавильного производства. На выпуск 1 т стали требуется 8,7–9,2 кг марганца, а при выплавке легированных сталей – до 14 кг. Увеличение объемов производства стали и дефицит марганца привели к росту цен на его товарные руды и сплавы: если в 2000 г. импорт марганца и его спла-

вов оценивался в 200 млн долларов США, то в 2006 г. – уже более 320 млн долларов. Годовая потребность (на 2006 год) предприятий только черной металлургии России составляет 600 тыс. т марганцевых сплавов; общая потребность в концентратах – около 1300 тыс. т (в пересчете на 42%-ное содержание марганца), для чего необходимо добывать и обогащать 5–6 млн т руды ежегодно.

Балансовые запасы 22 месторождений марганцевых руд России составляют 188,09 млн т, в том числе 164,67 млн т промышленных категорий и 23,42 млн т предварительно оцененных (категория С₂). В распределенном фонде недр находятся 11 месторождений, из них разрабатываются только три с балансовыми запасами 3,85 млн т (2% общих запасов страны), что главным образом связано с относительно низким качеством и труднообогатимостью руд.

В «Долгосрочной государственной программе изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы России на основе баланса сырья», утвержденной приказом МПР РФ от 08.06.05 № 160, в недостаточной степени учтены особенности сырьевой базы марганца РФ, в силу чего до 2020 г. прогнозируются значительные приросты запасов дефицитных окисных руд. Очевидно другое: замещение импорта марганца и его сплавов реально только при условии широкого использования высоких технологий при добыче и обогащении марганцевых руд.

Выводы

1. Образующиеся на территории ГОКов гидротехногенные георесурсы по объемам и концентрациям тяжелых и цветных металлов можно классифицировать как техногенное гидроминеральное сырье, переработка которого позволит более полно использовать природные минеральные ресурсы и существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

2. Кислые рудничные воды горных предприятий Южного Урала наряду с высокими концентрациями ионов меди, цинка и железа характеризуются также и высокими концентрациями ионов марганца, что позволяет отнести данные вод к категории «жидких» техногенных марганецсодержащих ресурсов.

3. В настоящее время эффективные технологии извлечения марганца из гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений в виде кондиционного сырья отсутствуют. Поэтому разработка технологии, позволяющей в комплексе селективно извлечь марганец и другие ценные металлы из кислых рудничных вод с одновременным снижением их концентраций в стоке до норм ПДК, является актуальной научно-практической задачей.

4. Исходя из физико-химических особенностей возможных способов извлечения Mn (II) из техногенных вод, а также учитывая закономерности формирования марганецсодержащих стоков на территории ГОКов медноколчеданного комплекса и особенности их химического состава, наиболее целесообразно для количественного извлечения ионов Mn^{2+} применять метод окислительного осаждения, используя в качестве реагента-окислителя электролизные растворы активных форм хлора, образующиеся при электрообработке хлоридсодержащих водных систем.

5. Для извлечения из водных растворов образующейся в процессе окислительного осаждения дисперсной фазы марганца, наи-

более перспективно использование электрофлотационного метода. Эффективность электрофлотационного метода обусловлена возможностью проведения флотации при низкой скорости газового потока, малым размером образующихся газовых пузырьков, а также наличием на их поверхности электростатического заряда, что является определяющим фактором при обосновании параметров технологии безреагентного извлечения гидрофильных металлосодержащих осадков.

Список литературы

1. Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М. Влияние техногенеза на поверхностные и подземные воды Башкирского Зауралья и их охрана от загрязнения и истощения // Геологический сборник. – 2006. – № 6 Информационные материалы. – С. 266–269.
2. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд-во Урал. университета, 1991. – 256 с.
3. Борнеман-Старынкевич И.Д. Химические анализы и формулы минералов. – М., 1969. – 256 с.
4. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2009. – № 3. – С. 72–74.
5. Мишурина О.А. Химические закономерности переработки техногенных вод с целью извлечения меди, марганца и железа // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 12–4. – С. 393–395.
6. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 3. – С. 58–62.
7. Мишурина О.А., Медяник Н.Л. Комплексные исследования и технологические решения по извлечению марганца из гидротехногенных ресурсов ГОКов Южного Урала // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – № 8. – С. 198–203.
8. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Технология электрохимической очистки сточных вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 29–31.
9. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов // Молодой ученый. – 2013. – № 5. – С. 84–86.
10. Мустафин А.Г., Ковтуненко С.В., Пестриков С.В., Сабитова З.Ш. Исследование экологического состояния реки Таналык республики Башкортостан // Вестник Башкирского университета. – 2007. – Т. 12. – № 4. – С. 43–44.

УДК 632.122.2

СОДЕРЖАНИЕ БЕНЗ[А]ПИРЕНА В ПОЧВАХ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ (НА ПРИМЕРЕ ГОРОДА ВОРОНЕЖА)

¹Назаренко Н.Н., ²Свистова И.Д.

¹*Воронежский государственный аграрный университет
им. императора Петра I, Воронеж, e-mail: talalajko@mail.ru;*
²*Воронежский государственный педагогический университет,
Воронеж, e-mail: i.svistova@mail.ru*

Рассмотрены уровни содержания бенз[а]пирена (БП) в почвах города Воронежа, определенные методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Основными источниками поступления токсиканта в городские почвы являются выбросы промышленных предприятий и автомобильного транспорта. Измеренная массовая доля БП варьировала в интервале 0,01–0,24 мг/кг почвы. Интенсивность загрязнения почв зависела от их принадлежности к зонам различного функционального назначения, рельефа местности и физико-химических свойств. По уровню содержания БП функциональные зоны города образуют ряд: промышленная > транспортная > селитебно-транспортная > рекреационная. Установлены максимальные превышения общесанитарного норматива БП в городских почвах промышленной зоны в среднем 5,8 ПДК, транспортной зоны – 3,3 ПДК. Эколого-геохимическая обстановка по состоянию загрязнения оценена в левобережье как чрезвычайно опасная (6 ПДК), а в правобережной части города – как опасная (2,5 ПДК).

Ключевые слова: городские почвы, бенз[а]пирен, загрязнение

CONTENTS OF BENZO [A] PYRENE IN SOILS URBAN AREAS (ON THE EXAMPLE VORONEZH CITY)

¹Nazarenko N.N., ²Svistova I.D.

¹*Voronezh State Agrarian University, Emperor Peter I, Voronezh, e-mail: talalajko@mail.ru;*
²*Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, e-mail: i.svistova@mail.ru*

The article describes the levels of benzo[a]pyrene in the soil of the city of Voronezh, defined by high performance liquid chromatography. The main sources of pollutant in urban soils are industrial emissions, and road transport. The measured mass fraction of toxicant varied in the range 0,01–0,24 mg/kg soil. The intensity of the contamination of urban soils depends on their belonging to different zones of functional purpose. In terms of the content of benzo[a]pyrene functional areas of the city form a series: industrial > transport > recreation. The maximum excess of the norm (MPC) to 5,8 times marked in the industrial zone of the city, and in the area of transport – up to 3,3 times. Ecological condition of soil the city is classified as hazardous.

Keywords: urban soil, benzo[a]pyrene, pollution

В настоящее время большой интерес вызывают исследования почв урбанизированных территорий, загрязнённых различными токсикантами [9–11, 17]. Важнейшую группу суперэкоотоксикантов составляют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Геохимический мониторинг содержания ПАУ в почвах России осуществляется по бенз[а]пирену (БП), его общесанитарный показатель ПДК составляет 0,02 мг/кг [2]. Как канцероген он относится к первому классу опасности, обладает высокой мутагенной и тератогенной активностью [2, 8]. Известно, что, в зависимости от способа воздействия БП на организм человека, он приводит к увеличению частоты возникновения раковых заболеваний [18]. В гигиенических нормативах БП считается индикатором загрязнения окружающей среды и подлежит обязательному контролю на территории населенных пунктов [2].

Основными техногенными источниками поступления БП в биосферу являются выбросы крупных промышленных предприятий, имеющих производства, основанные на высокотемпературных технологических процессах, предприятия по производству электроэнергии, крупные и мелкие отопительные системы [7]. Значительный вклад в загрязнение атмосферы в населенных пунктах и вдоль магистралей вносят также выхлопные газы автотранспорта [1]. Бенз[а]пирен поступает в почву из загрязненного атмосферного воздуха с пылью, осадками и аккумулируется в их поверхностном горизонте. В городских ландшафтах углеводород способен сохраняться в течение нескольких десятков лет, что говорит о возможности его долгосрочного депонирования почвенным субстратом [6].

В последние годы проблеме изучения содержания, распределения и поведения БП

в почвах ряда крупных городов России уделяется особое внимание [6, 7, 17]. Однако почвы города Воронежа являются в этом отношении мало изученными. Ранее на территории города выполнен ряд аналитических исследований в мониторинговых точках контроля по экологическому зонированию городской среды и оценке риска для здоровья населения [1, 4].

Цель наших исследований – изучение роли техногенных факторов в формировании загрязнения бенз[а]пиреном почв урбанизированных территорий на примере Воронежа.

Материалы и методы исследования

Воронеж – крупный индустриально-промышленный город Центрального Черноземья с населением более 1 млн человек. На территории города исторически сложились несколько промышленно-производственных комплексов: левобережный, включающий ТЭЦ-1, заводы нефтехимического и авиационного профиля, и правобережный, где расположены ТЭЦ-2, заводы машиностроительного и радиотехнического направления. Около 85% в загрязнение воздушной среды города вносит автотранспорт. Согласно дан-

ным Управления Росприроднадзора по Воронежской области [3], валовый объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферу города за 2014 г. составил более 10 тыс. т/год (из них 5% относится к первому классу опасности). Наличие многочисленных низких источников выбросов в сочетании с транспортной загруженностью создают потенциальную угрозу опасного загрязнения городской среды.

Отбирали смешанные образцы летом 2014 г. из верхнего (0–10 см) слоя почвы. Отбор проб по функциональным зонам проводился отдельно для левобережной и правобережной частей города в силу разного рельефа, типа почв, гранулометрического состава, а также уровня техногенной нагрузки (табл. 1). Для правобережной части города характерны черноземы выщелоченные и серые лесостепные почвы, расположенные на суглинистых плакорах и пологих склонах, а левобережная – пониженная выровненная поверхность надпойменной террасы, где присутствуют в основном дерново-лесные песчаные и супесчаные почвы [1]. Согласно почвенной карте [16] на большей части территории города преобладают антропогенно-преобразованные почвы – урбаноземы и их разновидности. Зональные черноземные почвы в пределах города сохранились только на отдельных участках парков рекреационной зоны.

Таблица 1

Характеристика точек отбора почвенных проб на территории города Воронежа

№ п/п	Место отбора проб (*дополнительные источники загрязнения)	Функциональная зона	Тип почвы
<i>I – Левобережная часть города</i>			
1	Ленинский просп, д. 119; ЗАО «Воронежский завод полупроводниковых приборов – Микрон» (автотранспорт)	промышленная	урбанозем
2	ул. Циолковского, 27; ОАО «Воронежское акционерное самолетостроительное общество»		индустризем
3	Ленинский проспект, 2; ОАО «Воронежский завод синтетического каучука» (автотранспорт)		
4	ул. Ростовская, 41; ЗАО «Воронежский шинный завод»		
5	ул. Лебедева, 2; ОАО «Квадра» – ТЭЦ-1 (автотранспорт)		
6	автотранспортная развязка: пересечение ул. Димитрова с ул. Брусилова	транспортная	урбанозем
7	пересечение ул. Димитрова с Ленинским пр.	селитебно-транспортная	
8	пересечение ул. Минская с Ленинским пр.		
9	парк Патриотов (автотранспорт)	рекреационная	культурозем
<i>II – Правобережная часть города</i>			
10	пр-д Ясный, д. 1А; ОАО «Квадра» – ТЭЦ-2	промышленная	индустризем
11	ул. Солнечная, 31; ОАО «Тяжмехпресс» (АЗС)		
12	ул. Космонавтов, 1; ЗАО «Асфальтобетонный завод» (автотранспорт)		
13	ул. Ворошилова, д. 22; ОАО «Воронежский механический завод»	транспортная	урбанозем
14	пересечение ул. Космонавтов с ул. Ворошилова (механический завод)		
15	пересечение ул. Плехановская с ул. Донбасская		
16	пересечение ул. Лизюкова с Московским просп.		
17	Центральный парк культуры и отдыха (автотранспорт)	рекреационная	культурозем
18	Ботанический сад ВГУ		чернозем

Химический анализ проведен в аккредитованном лабораторном центре «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Воронежской области». Концентрацию БП в пробах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектором «Люмахром ФЛД 2410 Флюорат-02-2М» [14]. Физико-химические свойства почв определяли в лаборатории кафедры агрохимии и почвоведения ВГАУ по общепринятым методикам [13]. Статистический анализ проводили в программном пакете Statistica.

Результаты исследования и их обсуждение

Физико-химическая трансформация свойств городских почв

Под влиянием урбанизации и техногенного воздействия произошли изменения физико-химических показателей в поверхностных горизонтах почв (табл. 2). Особенно сильно трансформировались щелочно-кислотные условия по сравнению с их природными аналогами: реакция среды вместо слабокислой стала в придорожных и промышленных ландшафтах города нейтральной и даже щелочной. Это может быть связано с осаждением на поверхность почвы техногенной пыли, содержащей карбонаты кальция и магния. Наряду с рН в поверхностном слое городских почв часто отмечается возрастание содержания органического углерода (гумуса). Если в культуроземах рекреационной зоны органическое вещество представлено природными фракциями гумуса, то в почвах промышленной и транспортной зоны в его составе преобладают органические соединения антропогенного происхождения. Наименьшие изменения претерпели почвы рекреационной зоны. Таким образом, трансформированные физико-химические свойства почвы промышленной и транспортной зоны города будут способствовать интенсивному загрязнению токсикантами и их аккумуляции на геохимических барьерах. Это дает основа-

ние рассматривать их как экологически неблагоприятные. В работах многих авторов отмечено [5, 12, 15], что БП достаточно хорошо сорбируется гумусом и органическими коллоидами почв в нейтральных и щелочных условиях среды.

Содержание и эколого-геохимическая оценка загрязнения городских почв БП

Согласно данным табл. 3, содержание БП в почвенном покрове города значительно варьирует. Самые высокие концентрации БП имеют антропогенно-преобразованные почвы, характеризующиеся значительной трансформацией своих физико-химических показателей. Так, в индустриемах промышленной зоны левобережья массовая доля токсиканта составляла (0,15–0,24 мг/кг), а правобережной – (0,10–0,12 мг/кг). В урбаноземах транспортных зон показатели несколько ниже, но в левобережной части города остаются на высоком уровне (0,05–0,18 мг/кг). Вероятно, сильное загрязнение на этой территории связано как с наличием большого количества автомобилей, так и близким расположением промышленных предприятий, что в совокупности определяет высокий уровень загрязнения почвенного покрова. Значения концентраций БП, близкие к ПДК, обнаружены в урбаноземах селитебно-транспортной зоны (0,01–0,04 мг/кг). Почвы рекреационной зоны на территории города имели массовые доли ниже ПДК (0,01 мг/кг). Наши результаты в целом соответствуют данным других авторов, согласно которым максимальные концентрации приурочены к транспортным и промышленным зонам, а минимальные – к селитебным и рекреационным [6, 7].

Для сравнения средних содержаний БП в почвах различных функциональных зон города Воронежа с ПДК рассчитан коэффициент его экологической опасности (K_o) (табл. 3). Превышение

Таблица 2

Физико-химические показатели поверхностных горизонтов городских почв Воронежа
(среднее значение по типам почв)

Свойства	Городские почвы						Фон	
	Урбанозем ($n = 8$)		Индустриезем ($n = 7$)		Культурозем ($n = 2$)			
	I*	II	I	II	I	II	I	II
рН вод.	7,2	7,5	8,2	7,8	6,8	6,4	6,3	6,7
Гумус, %	2,6	5,8	5,1	6,3	3,2	4,7	3,0	5,6

Примечание. * I – левобережная часть города, II – правобережная часть города.

Таблица 3

Содержание БП в почвах различных функциональных зон города Воронежа (результаты измерений с указанием погрешности при $P = 0,95$)

№ п/п	Городская зона	Среднее содержание, мг/кг	К ₀	К _с
I – Левобережная часть города				
В целом по левому берегу:		0,12 ± 0,05	6,0	12
1	промышленная	0,07 ± 0,02	3,5	7
2		0,24 ± 0,12	12,0	24
3		0,15 ± 0,04	7,5	15
4		0,11 ± 0,03	5,5	11
5		0,19 ± 0,05	9,5	19
6	транспортная, селитебно-транспортная	0,18 ± 0,05	9,0	18
7		0,05 ± 0,02	2,5	5
8		0,04 ± 0,02	2,0	4
9	рекреация	0,01 ± 0,004	0,5	–
II – Правобережная часть города				
В целом по правому берегу:		0,05 ± 0,02	2,5	5
10	промышленная	0,10 ± 0,03	5,0	10
11		0,12 ± 0,03	6,0	12
12		0,03 ± 0,01	1,5	3
13		0,05 ± 0,01	2,6	5
14	транспортная, селитебно-транспортная	0,03 ± 0,01	1,5	3
15		0,09 ± 0,02	4,5	9
16		0,01 ± 0,005	0,5	–
17	рекреация	0,01 ± 0,004	0,5	–
18		Менее 0,01	–	–

Примечание. Коэффициент накопления относительно: К₀ (ПДК), К_с (городского фона).

норматива БП в почвах достаточно высокое и в среднем составляет для левобережной части города 6 ПДК, а правобережной – 2,5 ПДК. Максимум накопления БП (К₀ = 12) отмечен в индустриеземах промышленной зоны левобережья (т. № 2). Согласно разработанному критерию эколого-геохимической оценки почв по БП [1], уровень загрязнения городских почв левобережной части города относится к чрезвычайно опасному (более 5 ПДК), а правобережной – к опасному (2–5 ПДК). Сравнение содержания БП в культуроземах парковых зон, принятых нами за урбанизированный фон, с концентрациями БП в антропогенно-нарушенных почвах (К_с) также выявляет высокий уровень загрязнения и свидетельствует о чрезвычайно опасной экологической обстановке, сложившейся на территории города. Приведенные выше коэффициенты концентрации БП можно использовать в качестве индикаторов уровня химического загрязнения городских почв.

Выводы

1. Основными источниками поступления бенз[а]пирена в почвы города Воронежа являются выбросы промышленных предприятий и автомобильного транспорта. Интенсивность загрязнения почвенного покрова определяется рельефом местности, типом почв и их физико-химическими свойствами.

2. По уровню содержания бенз[а]пирена функциональные зоны города образуют ряд: промышленная (5,8 ПДК) > транспортная (3,3 ПДК) > селитебно-транспортная (1,3 ПДК) > рекреационная (ниже ПДК).

3. Эколого-геохимическая обстановка по состоянию загрязнения почв в левобережье оценивается как чрезвычайно опасная (6 ПДК), а в правобережной части города – как опасная (2,5 ПДК). Городское население подвергается повышенному риску для здоровья в селитебно-транспортной и близко расположенной промышленной зоне.

Список литературы

1. Воронеж: среда обитания и зоны экологического риска / С.А. Куролап, С.А. Епринцев, О.В. Клепиков и др. – Воронеж: Истоки, 2010. – 207 с.
2. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М., 2006. – 15 с.
3. Доклад о состоянии окружающей среды на территории Воронежской области в 2014 году // Департамент природных ресурсов и экологии Воронежской области. – Воронеж: ВГУ, 2015. – 192 с.
4. Джувеликян Х.А. Экология и человек. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1999. – 360 с.
5. Когут М.Б., Шульц Э., Галактионов А.Ю., Титова Н.А. Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов в гранулоденсиметрических фракциях почв парков Москвы // Почвоведение. – 2006. – № 10. – С. 1182–1189.
6. Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Многолетняя динамика и факторы накопления бенз[а]пирена в городских почвах (на примере ВАО Москвы) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. – 2011. – № 2. – С. 25–34.
7. Лодыгин Е.Д., Чуков С.Н., Безносиков В.А., Габов Д.Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах васьильевского острова (Санкт-Петербург) // Почвоведение. – 2008. – № 12. – С. 1494–1500.
8. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
9. Михайлова А. А. Эколого-биологические особенности и подходы к нормированию загрязнения нефтепродуктами городской среды Архангельска: дис. ... канд. биол. наук. – Петрозаводск, 2014. – 158 с.
10. Назаренко Н.Н. Оценка структуры комплекса актиномицетов в техногенно нарушенных почвах урбоэкосистемы // Индикация состояния окружающей среды: труды второй междунар. научно-практической конф. – М., 2013. – С. 225–229.
11. Назаренко Н.Н., Свистова И.Д. Биодинамика и загрязнение тяжелыми металлами и нефтепродуктами почв г. Воронежа // Экология и биология почв: материалы междунар. конф. – Ростов-на-Дону, 2014. – С. 557–560.
12. Никифорова Е.М., Алексеева Т.А. Полициклические ароматические углеводороды в почвах пригородных агроландшафтов Восточного Подмоскья // Почвоведение. – 2005. – № 11. – С. 1366–1380.
13. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Высш. шк., 2005. – 558 с.
14. ПНД Ф 16.1:2.2.2.2.3:3.39-03. Методика выполнения измерений массовой доли бенз[а]пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов, донных отложений методом ВЭЖХ.
15. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 223 с.
16. Серeda Л.О., Яблонских Л.А., Куролап С.А. Мониторинг эколого-геохимического состояния почвенного покрова города Воронежа // Вестник Волгогр. гос. ун-та. Сер. 11. Естеств. науки. – 2015. – № 2 (12). – С. 66–72.
17. Щеглов А.И., Цветнова О.Б. Содержание органических и неорганических загрязнителей в почвах южной части острова Сахалин // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. – 2012. – № 1. – С. 37–42.
18. Kimbrough R.D. The toxicity of polychlorinated polycyclic compounds and related chemicals // CRC. Rev. Toxicol. – 1974. – № 4. – P. 445–498.

УДК 669.743.27: 669.054.83

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПОЛЕ ГАЛЬВАНОПАРЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД****Орехова Н.Н., Чалкова Н.Л., Чалкова К.Д.***Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
Магнитогорск, e-mail: chalkova-mgn@mail.ru*

Статья посвящена вопросу переработки гидротехногенных образований ГОКов медноколчеданных месторождений с целью извлечения ионов цинка в виде кондиционного продукта. Рассмотрена актуальность переработки техногенных вод, формирующихся на территории горных предприятий, занимающихся переработкой медно-цинковых руд. Исследована возможность применения метода гальванокоагуляции для селективного извлечения Zn из техногенных вод медноколчеданных месторождений. Представлены результаты влияния кинетических и физико-химических факторов на селективность и полноту извлечения цинка из растворов. Выявлены зависимости влияния pH, концентрации на показатели извлечения цинка. Установлено эффективное соотношение гальванопары Fe:C, обеспечивающее максимальные показатели извлечения цинка из водных растворов. Представлены кинетические зависимости протекания процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка в области получения рациональных продуктов. Дана характеристика фазового состава образующегося цинксодержащего продукта. Рассмотрен механизм гальванокоагуляционного извлечения цинка с использованием гальванопары Fe:C. Определены рациональные параметры селективного извлечения цинка из технических растворов.

Ключевые слова: цинк, факторы, техногенные воды, условия, процесс, гальванокоагуляция, параметры**STUDY OF THE REGULARITIES OF EXTRACTION OF ZINC
FROM AQUEOUS SOLUTIONS IN THE FIELD OF GALVANIC
COUPLES OF IRON-CARBON****Orekhova N.N., Chalkova N.L., Chalkova K.D.***Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: chalkova-mgn@mail.ru*

The article is devoted to the processing of waste waters at formations GOK copper-pyrite deposits with the purpose of extraction of zinc ions in the form of the commercial product. Considers the relevance of the processing waste waters originating in the territory of the mining enterprises engaged in processing of copper-zinc ores. We investigated the possibility of application of the method of galvanic coagulation for selective extraction of Zn from waste waters of copper-pyrite deposits. The effect of kinetic and physico-chemical factors on the selectivity and completeness of extraction of zinc from solutions. Identified based on the effect of pH, concentration on the indices of zinc extraction. Set the ratio between the galvanic couples of Fe:C, providing the maximum rate of extraction of zinc from aqueous solutions. The kinetic dependencies of the process galvanocoagulation of zinc extraction in the field of rational products. The characteristic of the phase composition of the formed zinc-containing product. Galvanocoagulation the mechanism of zinc extraction with the use of galvanic couples Fe:C. Defined rational parameters for the selective extraction of zinc from technological solutions.

Keywords: zinc, factors, waste water, conditions, process, galvanocoagulation, options

Технологический процесс разработки и переработки рудных месторождений сопровождается образованием значительного количества техногенных вод. Учитывая объемы гидротехногенных образований, а также высокие концентрации ионов тяжелых и цветных металлов, данные воды можно классифицировать как техногенное гидроминеральное сырье, переработка которого позволит более полно использовать природные ресурсы. Кроме того, ужесточение экологической политики государства выводит на ведущие позиции решение вопросов по переработке техногенных образований с целью снижения концентраций канцерогенных веществ до норм ПДК и организации цикла оборотного водоснабжения на предприятиях [5–9, 14].

Кислые подотвальные воды горных предприятий Южного Урала по концентрации ионов цинка (до 900 мг/дм³), объемам (до 2000 м³/сут.) и возможности их переработки можно отнести к категории «жидких» техногенных цинксодержащих ресурсов. В настоящее время эффективные технологии, позволяющие селективно извлекать цинк в виде товарного продукта, отсутствуют. В современных условиях целесообразно получение рациональных продуктов, утилизируемых в металлургическом переделе, с массовой долей цинка 6–7%, в соответствии с нижним пределом, содержащим для рентабельной переработки в металлургическом переделе. Рациональным продуктом является продукт с содержанием ценного компонента, в осадке позволяющего

переработать в металлургическом переделе. Поэтому разработка технологии, позволяющей в комплексе селективно извлечь цинк и другие ценные металлы из кислых рудничных вод с одновременным снижением их концентраций в стоке до норм ПДК, является актуальной научно-практической задачей [2, 12, 13, 14].

Наиболее перспективно для переработки цинксодержащих техногенных вод использовать метод гальванокоагуляции. Эффективность данного метода обусловлена

пользоваться как вторичное сырье. Метод гальванокоагуляции применяется для вод с различным диапазоном концентраций, pH, солесодержания.

Изучение закономерностей извлечения цинка из однокомпонентных растворов проводилось в несколько этапов. На первом этапе исследований изучены кинетические закономерности извлечения цинка из однокомпонентных растворов с концентрацией от 250 до 750 мг/дм³. Результаты исследований представлены на рис. 1.

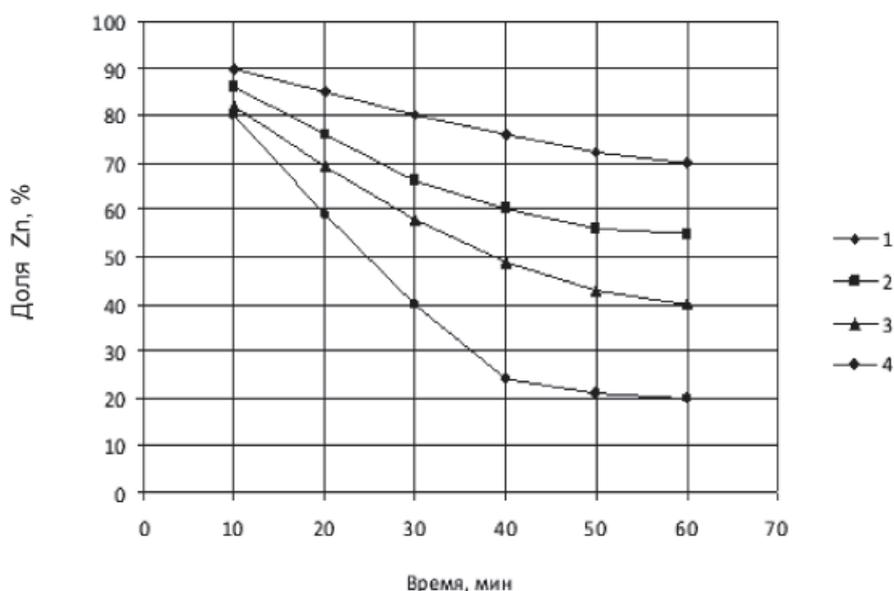


Рис. 1. Зависимость показателей извлечения цинка от начальной концентрации цинка в растворе: 1 – 750; 2 – 500; 3 – 350; 4 – 250 мг/дм³

простотой аппаратного оформления, дешевизной используемых материалов, а также возможностью селективного извлечения ионов цинка из высокоминерализованных кислых растворов [3, 4, 10, 11].

Метод гальванокоагуляции основан на использовании эффекта короткозамкнутых контактов гальванического элемента, образуемого гальванопарами «железо – кокс» и «алюминий – кокс», помещаемыми в очищаемый раствор. За счет разности электрохимических потенциалов железо анодно поляризуется и переходит в раствор [10, 11]. Метод гальванокоагуляции эффективен в результате действия пяти механизмов: катодного осаждения ионов металлов, образования ферритов, клатратов, коагуляции и сорбции примесей на свежесформированных микрокристаллах оксидных форм железа. Железосодержащий осадок, образующийся в процессе очистки, может ис-

Анализ полученных результатов показал, что при 10-минутной обработке растворов происходит снижение концентрации в сливе гальванокоагулятора на 10–20%. При этом отмечено, что чем меньше исходная концентрация, тем более эффективно происходит удаление цинка из раствора за один и тот же промежуток времени.

Для концентрации 500 мг/дм³ изучена кинетика извлечения в промежутке времени до трех минут. В сливе одновременно с цинком определяли концентрацию железа. Отмечено, что рост концентрации железа не является эквивалентным снижению концентрации цинка, а при увеличении времени обработки до одной минуты происходит одновременное снижение концентраций металлов, что видимо, является следствием связывания их в ферриты.

Это предположение подтверждается ростом удельного веса ферритного осадка (рис. 2) при увеличении времени обработки раствора.

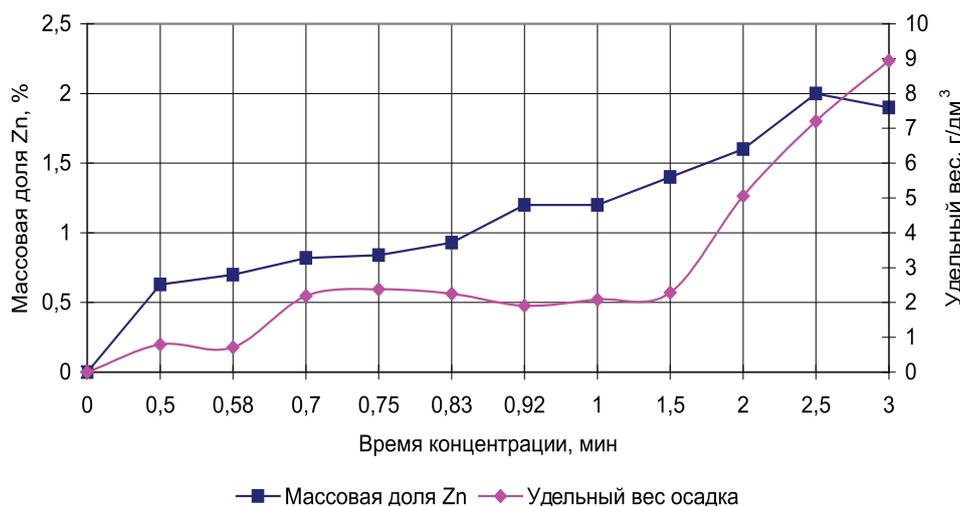


Рис. 2. Влияние времени обработки на удельный выход и массовую долю цинка в осадке

За одну минуту обработки при содержании цинка в растворе 500 мг/дм³ выход ферритного осадка составил 2,0 г/дм³, а за три минуты увеличился до 8,6 г/дм³. Рост массовой доли цинка в осадке наблюдается в течение 2,5 минут и затем стабилизируется в области 1,7–1,9%.

Эту закономерность нельзя объяснить тем, что в растворе содержится повышенное количество железа в растворенной форме, которое, с увеличением времени очистки, как в первом, так и во втором случае, окисляясь кислородом воздуха, переходит в гидратную форму и выпадает в осадок. В этом случае происходило бы разубоживание осадка по цинку. Вероятнее всего за промежуток времени 2,5 минуты в системе достигается некое равновесие между переводом в жидкую фазу железа вследствие растворения анода и связывания его в ферриты совместно с цинком.

Результаты исследования влияния температуры раствора на показатели извлечения цинка показали, что отклонение температуры раствора от 20 градусов в ту или иную сторону приводит к повышению концентрации железа в сливе гальванокоагулятора. Концентрация цинка снижается до температуры 30–40 градусов, а затем начинает возрастать, что является следствием повышения растворимости образующихся цинксодержащих соединений при повышении температуры.

При анализе влияния pH на показатели гальванокоагуляционного извлечения ионов цинка установлено, что с увеличением исходного значения pH раствора с 5,2 до 6,5 возрастает извлечение ионов цинка с 75 до

87%, массовая доля цинка увеличивается с 5,5 до 6,78% и наблюдаются максимальные значения удельного выхода осадка и массовой доли цинка. Максимальное извлечение ионов цинка характерно для области pH более 8,5. Это объясняется протеканием процесса кислотно-основного осаждения ионов цинка в виде гидроксида Zn(OH)₂. Следовательно, для гальванокоагуляционного извлечения цинка оптимальная область pH обрабатываемых растворов от 5,2 до 6,5.

Сравнительный анализ скорости перевода цинка и железа в осадок (рис. 3) позволил утверждать, что в предварительно азрированном растворе происходит интенсификация процесса растворения и окисления анодного железа, однако скорость перехода в осадок железа повышается незначительно (от 0,55 до 0,57 мг/с). Скорость перехода цинка в ферритный осадок повышается после предварительной аэрации более значимо с 0,50... до 0,59 мг/с.

Повышение скорости перехода цинка в осадок в случае предварительной аэрации растворов подтверждено изучением кинетических закономерностей — изменения остаточной концентрации цинка в процессе гальванокоагуляции при обработке раствора сульфата цинка различных концентраций. Установлено, что скорость снижения остаточной концентрации цинка в растворе заметно возрастает после аэрации в первые четыре минуты контакта раствора с гальванопарой.

Изучение фазового состава образующейся дисперсной фазы проводили рентгеноструктурным методом.

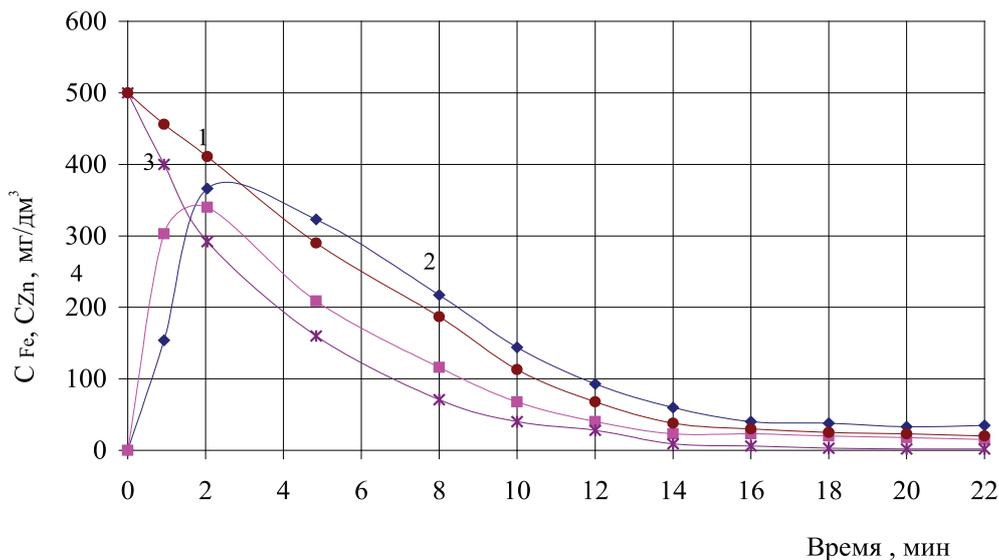


Рис. 3. Кинетика изменения концентрации ионов железа 2, 4 и цинка 1, 2 в растворах с концентрацией $C_{Zn^{2+}} = 500 \text{ мг/дм}^3$ в процессе гальванокоагуляции с предварительной аэрацией 3, 4 и без предварительной аэрации 1, 2

В качестве образцов исследования были взяты представительные пробы осадков, полученных при одинаковой длительности контакта раствора с гальванопарой и предварительной аэрацией раствора. Анализ проб показал, что значительная масса осадка приходится на долю мелкодисперсного кокса, который вымывается из гальванокоагулятора в результате истирания при непрерывном вращении барабана.

Обработанные результаты рентгенофазового анализа цинксодержащего осадка, полученного из сульфатсодержащих растворов, приведены в таблице.

Рентгенофазовым анализом осадков, полученных при обработке однокомпонент-

ного раствора, не подверженного предварительной аэрации, содержащего ионы цинка, фиксируется наличие фаз магнетита Fe_3O_4 , франклинита $ZnFe_2O_4$, гематита Fe_2O_3 , лепидокрокита $FeOOH$, гидроксидов цинка и железа(III) $Zn(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$, вюститита FeO , цинкита ZnO . В осадках, полученных при обработке раствора цинкового купороса с концентрацией 500 мг/дм^3 и pH 5,5, обнаружена фаза смитсонита $ZnCO_3$.

Учитывая рыхлую поверхность образующегося $Fe(OH)_3$, процесс сорбции при гальванокоагуляционной обработке раствора, теоретически может протекать с захватом как катионов Zn^{2+} , $ZnOH^+$, так и ZnO , $Zn(OH)_2$.

Фазовые составы осадков, полученных без предварительной аэрации / с аэрацией

№ п/п	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз		№ п/п	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз	
	формула	название фазы		формула	название фазы
	без предварительной аэрации			с предварительной аэрацией	
1	Fe_3O_4	магнетит	1	ZnO	цинкит
2	$Fe(OH)_3$	гидроксид	2	FeO	вюстит
3	$ZnCO_3$	смтсонит	3	Fe_3O_4	магнетит
4	$ZnFe_2O_4$	франклинит	4	Fe_2O_3	гематит
5	Fe_2O_3	гематит	5	$Fe(OH)_3$	гидроксид
6	$Zn(OH)_2$	гидроксид	6	$ZnFe_2O_4$	франклинит
7	$FeOOH$	лепидокрокит	7	$Fe(OH)_2$	гидроксид
8	FeO	вюстит	8	$ZnCO_3$	смтсонит
9	ZnO	цинкит			

Выводы

Метод гальванокоагуляции, основанный на использовании эффекта короткозамкнутых контактов гальванического элемента, образуемого гальванопарами «железо-кокс» и «алюминий-кокс», позволяет эффективно извлекать катионы цинка из техногенных гидроминеральных образований.

Установлено что с уменьшением концентрации возрастает доля цинка, удалённая из раствора переводом в труднорастворимые соединения за один и тот же промежуток времени обработки в поле гальванопары «железо-кокс». Смещение рН раствора в более щелочную область значений приводит к увеличению удельного выхода и массовой доли цинка в осадке.

Данные рентгенофазового анализа указывают на то, что на поверхности образующего золя $Fe(OH)_3$ происходит процесс сорбции преимущественно в виде соединений ZnO .

Гальванокоагуляционная обработка цинксодержащих растворов с дополнительной аэрацией и подщелачиванием до рН 6,5–7,5 позволяет извлечь из раствора цинк до 65,14% в виде ферритов цинка.

Эффективное время обработки растворов составляет 12 минут.

Список литературы

1. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 113 с.
2. Баранов Э.Н., Куликовский В.Е. Морфогенез колчеданных залежей Верхнеуральского рудного района Южного Урала // Придонные гидротермальные постройки. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – С. 43–68.
3. Виноградова О.О., Погорелов В.И., Феофанов В.А. Применение гальванокоагуляции для очистки промышленных сточных вод // Цветные металлы. – 1993. – № 11. – С. 59–60.
4. Зозуля В.В., Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. О механизме процессов в гальванопаре железо-

углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 66, № 7. – С. 48–50.

5. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2010.

6. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2009. – № 3. – С. 72–74.

7. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 3. – С. 58–62.

8. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Деманганация сточных вод растворами хлорной извести // Альманах современной науки и образования. – 2013. – № 9 (76). – С. 115–118.

9. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислород-содержащих ионов хлора при разных значениях диапазона рН // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.

10. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. Роль гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов // Коллоид, журн. – 2001. – Т. 63, № 4. – С. 505–509.

11. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Влияние формы катиона на процесс формирования дисперсных фаз ферритов тяжелых металлов в гальваноконтакте железо-углерод // Вісник ОНУ. – 2005. – Т. 10. Вып. 2. – С. 155–164.

12. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Батоев В.Б., Тумурова Л.В. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т. 4, № 3. – С. 233–241.

13. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод Теория и практика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 186 с.

14. Чантурия В.А., Шадрунова И.В., Медяник Н.Л., Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медноколчеданных месторождений Южного Урала // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 3. – С. 89–96.

УДК 551.21+551.242

**СЕНОМАНСКИЙ МАГМАТИЗМ ЧВЕЖИПСИНСКОЙ ЗОНЫ
БОЛЬШОГО КАВКАЗА****Попов Ю.В.***ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: popov@sfedu.ru*

Приведены результаты изучения базальтоидов, присутствующих в составе вулканогенно-терригенной толщи Чвежипсинской зоны Большого Кавказа. Субвулканические межпластовые тела и горизонты пиллоу-лав образуют единый слабо дифференцированный магматический комплекс умеренно-щелочных умеренно-глиноземистых базальтоидов калиево-натриевой серии. Вулканические и субвулканические тела контролируются разломами северного фланга Большекавказского трога и формировались в зонах растяжения на фоне активизации тектонических подвижек. Импульс вулканизма обусловлен перестройкой бароградиентного поля, сопровождавшегося формированием локальных магматических очагов в зонах заложения или активизации разломов на фоне рифтинга, последовавшего за интенсивным субдукционным андезитовым альбским вулканизмом (оси растяжения которого, вероятно, приурочены к альбским вулканическим дугам).

Ключевые слова: базальт, сеноман, задуговый рифтинг, Черноморская котловина**CENOMANIAN MAGMATISM OF CHVEZHIPSINSKAYA AREA
OF THE GREAT CAUCASUS****Popov Y.V.***South Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: popov@sfedu.ru*

The results of the study of basaltoides occurring in composition of volcanic and clastic series of Chvezhipsinskaya zone of the Great Caucasus are presented. Subvolcanic interstratal bodies and horizons of pillow lavas form a single, poorly differentiated magmatic complex of a moderately alkaline, moderately aluminous basaltoides of potassium-sodium series. Volcanic and subvolcanic bodies are controlled by faults of the northern flank of the Great Caucasus trough. They were formed in the areas of tension on the background of activation of tectonic movements. An Impulse of volcanism is due to restructuring of the barogradient field, accompanied by the formation of local magma chambers in the faults' initiation and activation areas on the background of rifting, which followed by intense Albian subduction andesitic volcanism (stretching axis are probably confined to the Albian volcanic arcs).

Keywords: basalt, Cenomanian, backarc rifting, the Black Sea basin

Проявления мелового магматизма в целом не характерного для Большого Кавказа, известны в Чвежипсинской структурно-фациальной зоне. Они характеризуют альб-сеноманский магматический этап в прибортовой зоне Большекавказского трога, синхронный с мощными импульсами вулканизма на Малом Кавказе и Скифской плите и приуроченный к фазе активного рифтинга на Большом Кавказе [6]. Выходы относимых к сеноману вулканических локализованы в пределах северной части Чвежипсинской зоны в области развития верхнемеловой вулканогенно-терригенной толщи (рис. 1), где образуют цепочку выходов р. Буу на западе до р. Сочи на востоке, контролируемых крупными разломами. В составе толщи присутствуют известняково-базальтовые туфобрекчии (мощность горизонта до 30 м), сменяющиеся чередованием базальтов с их туфами, лавобрекчиями, туффитами и красными яшмовидными породами (до 120 м).

Наиболее представительные выходы представлены вдоль русла р. Агва (правый приток р. Сочи) к северу от Агвайского разлома. Среди магматических образований здесь выделяются субвулканические межпластовые интрузии базальтов, вполне

отчетливо картируемые по интрузивным контактам (рис. 2, а) и наличию слабых экзоконтактовых изменений вмещающих пород и в кровле, и в подошве тел, а также пластовые лавовые тела небольшой мощности и протяженности, образованные подушечными лавами (рис. 2, б). Магматические тела сложены базальтоидами (с разной степенью раскристаллизованности – от долеритов до гиалобазальтов), в эндоконтактах и внешних зонах подушек обычно приобретающими миндалекаменную текстуру (рис. 2, б). Все породы в той или иной мере изменены наложенными процессами. Миндалины выполнены кальцитом и реже анальцитом и кальцитом.

Петрохимические особенности пород охарактеризованы на основании опубликованных анализов [7] и единичным анализом, выполненным по отобранному автором образцу (таблица). Минеральный состав изучен с применением электронно-зондовых методов на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT в ЦКП «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» ЮФУ.

МЕЛОВАЯ	ВЕРХНИЙ	МААСТРИХТСКИЙ	K_{2m}	800	Мергельная толща. Мергели темно-серые с прослоями известняков (0,1 - 0,3 м), реже алевролитов (0,1 - 0,3 м). <i>Globotruncana contusa</i> C u s h m., <i>Pseudotextularia varians</i> R z e h. и др.
		КАМПАНСКИЙ	K_{2m}	300-350	Мергельно-известняковая толща. Равномерное переслаивание известняков и мергелей с редкими прослоями алевролитов. <i>Globotruncana</i> cf. <i>arca</i> C u s h m., <i>Stensioeina pommerana</i> B r o t z., <i>Bratzenella monterelensis</i> M a r i e и др.
		ТУРОН-КРАЙСКИЙ	K_{2pt}	250	Пестроцветная толща. Известняки пестроцветные тонкослоистые с прослоями мергелей. <i>Globotruncana linneiana</i> O r b., <i>G. marginata</i> R e u s s., <i>G. arca</i> C u s h m. и др.
		СЕРКИН-СКИЙ	K_{2vt}	200	Вулканогенно-терригенная толща. Окремнелые аргиллиты, алевролиты, реже мергели, туффиты, лава базальтов. <i>Præglobotruncana stephani</i> G a n d., <i>Thalmaninella bratzenii</i> S i g a l, <i>Hedbergella infracretacea</i> G l a e s s n e r и др.
	НИЖНИЙ	БЕРДИС-АЛЬСКИЙ	K_{1nd}	до 950	Медовеевская свита. Аргиллиты фуксидные, темно-серые, зеленоватые, буроватые, с глинисто-кремнистыми стяжениями и прослоями алевролитов, песчаников, в основаниях разрезы мергели. <i>Pseudolamarsckina</i> aff. <i>reussi</i> A n l., <i>Lenticulina macra</i> G o r b., <i>Trocholina molesta</i> G o r b., <i>Hoeglundina caracolla</i> R o e m., <i>Gaudryina lata</i> A n l., <i>Anomalina infracretacea</i> M j a l l., <i>Lenticulina gautina</i> B e r t h., <i>Gyroidinoides infracretacea</i> M o r o z. и др.

Рис. 1. Фрагмент стратиграфической колонки меловых отложений Чвежипсинской зоны

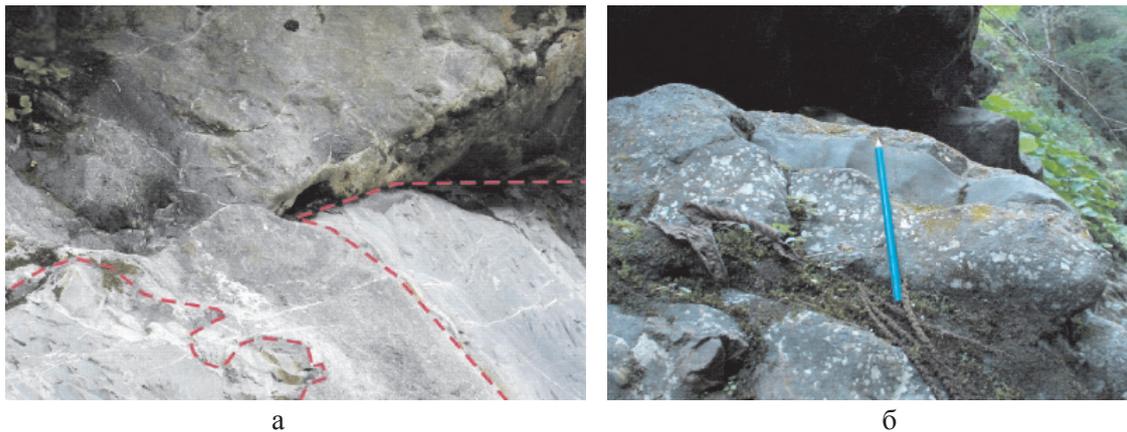


Рис. 2. Залегание и строение магматических тел: а – интрузивный контакт; б – строение лавовой подушки

Состав типичного базальта (центральная часть подушки). Анализ выполнен на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «IRIS Intrepid» (фирмы Thermo Elemental, США). Результат в вес. %

SiO ₂	45,04	Ba	0,0391	Pb	0,0012
TiO ₂	2,454	Ce	0,0080	Rb	0,007
Al ₂ O ₃	14,16	Co	0,0047	S	0,064
Fe ₂ O ₃	11,723	Cr	0,0170	Sc	0,0021
MnO	0,175	Cu	0,0052	Sr	0,0621
MgO	7,91	Ga	0,0016	V	0,0217
CaO	6,44	La	0,0034	Y	0,0023
Na ₂ O	3,08	Li	0,0044	Yb	0,00012
K ₂ O	1,35	Nb	0,0071	Zn	0,0134
P ₂ O ₅	0,756	Ni	0,0118	Zr	0,0367

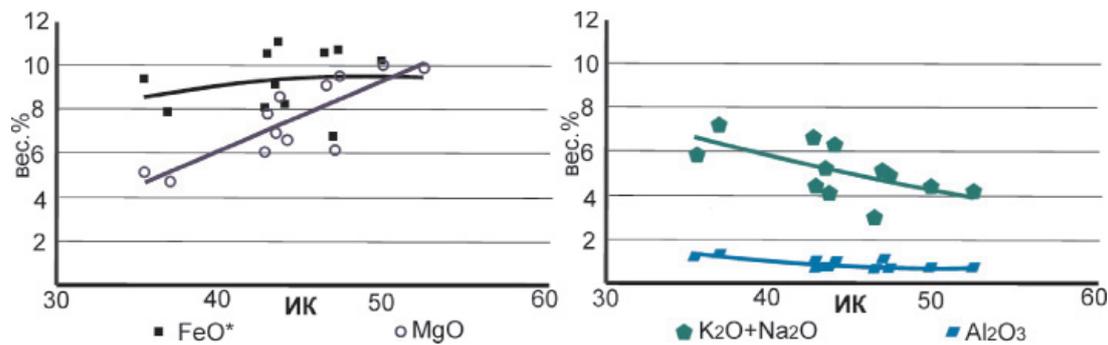


Рис. 3. Диаграммы «Индекс дифференциации Куно – содержание элемента»

По химическому составу породы соответствуют подотряду умеренно-щелочных умеренно-глиноземистых базальтов калиево-натриевой серии. Распределение петрогенных элементов отражает слабую дифференцированность комплекса (рис. 3), сопровождавшуюся накоплением в поздних дифференциалах щелочей, алюминия и кремнезема (а также железа относительно магния). При этом низкое содержание гидроксилсодержащих минералов и малая мощность (или отсутствие) экзоконтактовых зон указывают на формирование комплекса за счёт относительно «сухих» базальтовых расплавов.

Базальты имеют порфировую структуру с интерсертальной структурой основной массы. Порфировые вкрапленники межпластовых интрузий представлены главным образом пироксеном, в меньшей степени таблитчатыми кристаллами плагиоклаза, иногда встречаются единичные кристаллы сильно измененного оливина. Порфировые вкрапленники практически всегда в той или иной мере замещены вторичными минералами, вплоть до полного замещения темноцветных минералов хлоритовым агрегатом. Порфировые вкрапленники пироксенов, судя по оптическим характеристикам и результатам электронно-зондовых исследований, представлены двумя разновидностями. Преобладают бесцветные зёрна со слабым плеохроизмом в зеленовато-жёлтых тонах, близкие к титанавгиту, отличающиеся более высоким содержанием кальция, алюминия, титана и присутствием натрия; в большинстве случаев титанавгит замещен агрегатом хлорита, титанита и карбоната (рис. 4, а, б). В подчиненном количестве отмечаются светло-бурые зёрна со слабым плеохроизмом, близкие к пижониту, характеризующиеся низким содержанием кальция (что отражается и в отсутствии среди продуктов их разложения кальцийсодержащих минералов (рис. 4, в)), титана и алюминия (< 2 вес. %), видимо, при-

надлежащие к Fe-Mg группе. Плагиоклазы, присутствующие в виде порфировых вкрапленников, иногда с двойниковым строением, соответствуют андезину. Основная ткань базальта образована лейстами альбитизированного плагиоклаза, расположенными в нацело хлоритизированной массе, насыщенной тонкой вкрапленностью и скелетными кристаллами магнетита, хромшпинелидами, продуктами замещения ильменита (титанит, титаномагнетит) и пироксенов (рис. 4, б, г). По данным микроанализа в афанитовой массе отмечается наличие калия, вероятно, связанного с разложением незначительного количества анортоклазов.

В изученных образцах базальта, слагающего горизонты подушечных лав, отмечаются листочки биотита (измененного до гидробиотита) и относительно крупные (до 500 мкм) агрегаты альбит-калишат-кальцитового состава, отражающие распад высокотемпературных твердых растворов щелочных полевых шпатов альбит-ортоклазового ряда. В составе основной массы постоянно отмечается натрийсодержащий калиевый полевой шпат. Среди аксессуаров типично присутствие мелких зерен хромшпинелидов. Повсеместно отмечается образование пылеватых зёрен магнетита, связанного с замещением фемических минералов и стекловатой массы породы. В зонах пластовой отдельности, в основании горизонтов подушечных лав и в составе междушарового вещества присутствуют практически нацело хлоритизированные гиалобазальты.

Базальты лавовых горизонтов коагматичны субвулканическим телам и могут рассматриваться как более поздние дифференциаты той же магматической камеры.

Единичные определения указывают на следующие содержания малых элементов (в ppm): Ba 560–850, Co 25–50, Cr 170–520, V 150–230, Ni 120–300, Cu 35–60, Sr 300–600, Zr 120–130, Zn 150–350.

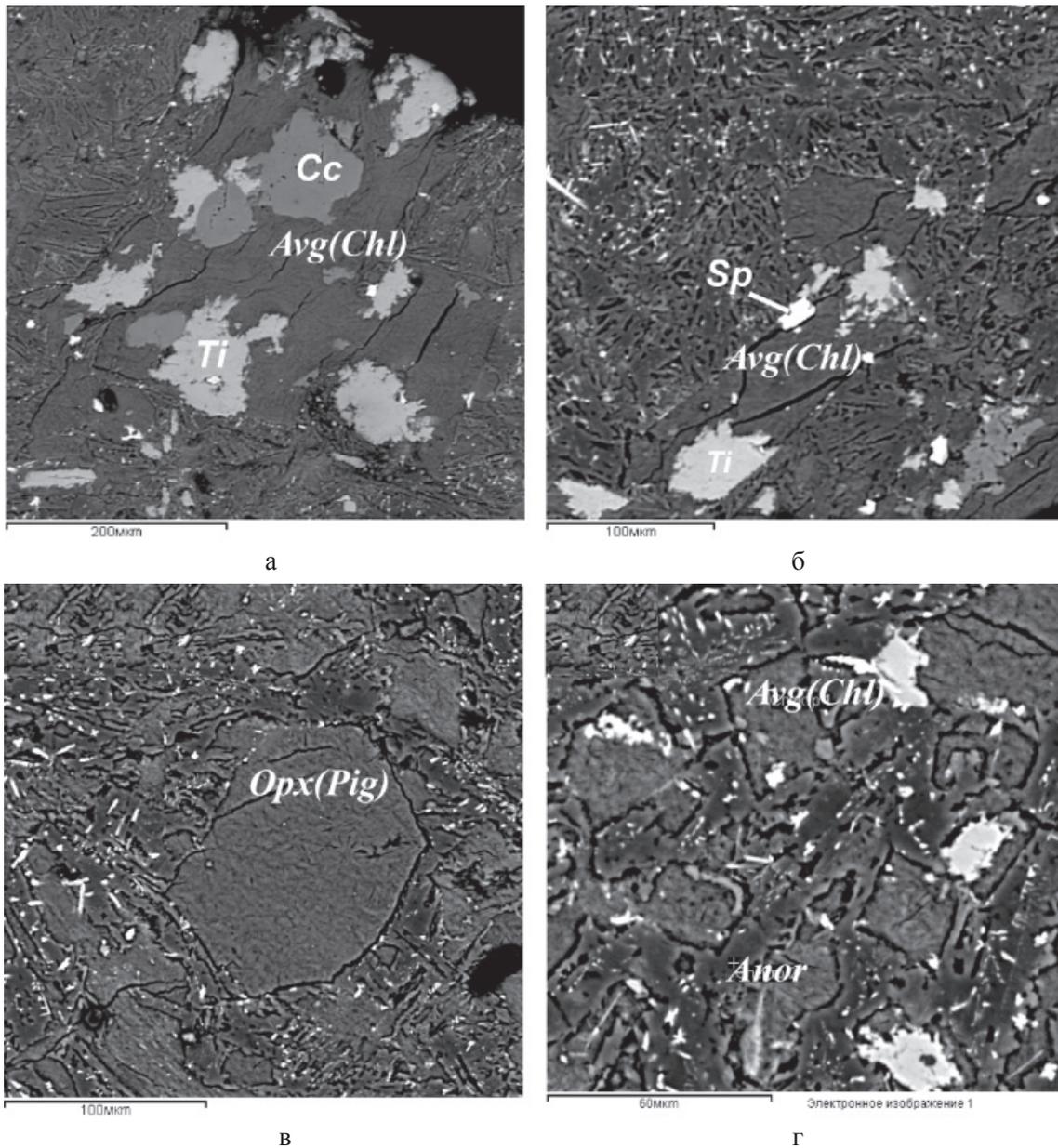


Рис. 4. Минеральные ассоциации сеноманских вулканитов:
 а – титанавгит (Avg(Chl)) и продукты его разложения – титанит (Ti)
 и Fe-Mg-Mn-содержащий кальцит (Cc); б – типичная структура базальта
 (Sp – хромитинелиды); в – зерно пироксена Fe-Mg ряда (Opx(Pig));
 г – микроструктура афанитовой массы подушечного базальта (Anor – анортотлаз)

Краткого рассмотрения заслуживает положение комплекса в эволюции магматизма региона, расположенного в тылу субдукционного Понтидо-Закавказско-Эльбурского магматического пояса, один из этапов активизации которого, приходящийся на апт – поздний мел, видимо, определял тектонический режим развития Крымско-Кавказского региона и Скифской плиты [3]. В аптско-позднемеловое время

развивается контрастная пара вулканических комплексов: андезитовые пояса островодужного типа и сопряженные с ними тыловые базальтовые серии окраинных морей и интрадуговых бассейнов [2]. Их развитие определило сложный структурный ансамбль региона. На западе реликты альбского (апт-альбского?) вулканического пояса известны в акватории Черного моря близ Крыма и в Каркинитском бассейне

[1, 5, 8]. Формирование Западной котловины Черноморского бассейна, согласно одной из обсуждаемых моделей [9], связано с расколом островной дуги и дрейфом южного крыла, образующего в современном структурном плане Стамбульскую зону Западных Понтидов, в разрезе которой отчетливо устанавливается смена синрифтовых комплексов апта – нижнего сеномана пострифтовыми осадками позднего сеномана – начала кампана [10]. На востоке, к северу от андезитовой вулканической дуги (Артвино-Болнисская и Бейрут-Карабахская зоны), с начала альба развивается Черноморо-Аджаро-Триалицкая рифтовая зона с преимущественно базальтовым вулканизмом и синхронными щелочными калиевыми породами в южной части Дзиркульского массива [4]. Её развитие (и раскрытие Восточно-Черноморского бассейна) также предполагается вдоль альбской вулканической дуги, протягивавшейся от района Балаклавы в Крыму до Аждаро-Триалецкой зоны [5].

Заключение

Вулканисты Чвежипсинской зоны Западного Кавказа образуют единый слабодифференцированный магматический комплекс умеренно-щелочных умеренно-глиноземистых базальтоидов калиево-натриевой серии. Вулканические и субвулканические тела контролируются разломами северного фланга Большекавказского трога и формировались в зонах растяжения на фоне активизации тектонических подвижек, проявленных в развитии в вулканогенно-терригенной толще подводно-оползневых горизонтов (р. Ажек) и осадочных брекчий.

Импульс вулканизма, вероятно, обусловлен перестройкой бароградиентного поля, сопровождавшегося формированием локальных магматических очагов в зонах заложения или активизации разломов на фоне рифтинга, последовавшего за субдукционным андезитовым альбским вулканизмом (вероятно, с осями растяжения вдоль альбских вулканических дуг).

Список литературы

1. Жигунов А.С. Мезозойские отложения Алуштинского участка Крымского континентального склона // *Океанология*. – 1986. – Т.26. – № 4. – С. 655–666.
2. Лордкопанидзе М.Б. Альпийский вулканизм и геодинамика центрального сегмента Средиземноморского складчатого пояса. – Труды ГИН АН СССР, Вып. 69. – Тбилиси: Мецниереба, 1980. – 160 с.
3. Мезозойско-Кайнозойская история и геодинамика Крымско-Кавказско-Черноморского региона / А.М. Никишин и др. // *Московского университета. Серия 4: Геология*. – 1997. – № 3. – С. 6–16.
4. Надарейшвили Г.Ш. Меловой вулканизм Аждаро-Триалети. – Тбилиси: Мецниереба. 1981. – 140 с.
5. Меловые вулканические пояса и история формирования Черноморского бассейна / Никишин А.М. и др. // *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. – 2013. – № 3. – С. 6–18.
6. Сеноманский вулканизм на западе Большого Кавказа и проблемы истории формирования трога Большого Кавказа и Восточно-Черноморского бассейна / А.М. Никишин и др. // *Эволюция тектонических процессов в истории Земли*. Т. 2. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – С. 52–54.
7. Усик В.И., Шишов В.С. Каталоги силикатных анализов и определений абсолютного возраста (Отчет картосоставительского отряда по работам 1979–1981 гг.). Т. 1, 2 и 3. СК РФ, 1981.
8. Шнюков Е.Ф., Щербаков И.Б., Шнюкова Е.Е. Палеоостровная дуга севера Черного моря. – Киев: Изд-во АН Украины, 1977. – 287 с.
9. Okay A.I., Şengör A.M.C., Görür N. Kinematic history of the opening of the Black Sea and its effect on the surrounding regions // *Geology*. – 1994. – Vol. 22, № 3. – P. 267–270.
10. Robinson A., Rudat J., Banks C., Wiles R. Petroleum geology of the Black Sea // *Marine and Petroleum Geology*. – 1996. – Vol. 13. – № 2. – P. 195–233.

УДК 669.743.27: 669.054.83

ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ РУДНИЧНЫХ ВОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**Шадрунова И.В., Чалкова Н.Л., Орехова Н.Н., Чалкова К.Д.***Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова, Магнитогорск, e-mail: chalkova-mgn@mail.ru*

В статье представлены результаты теоретического и экспериментального обоснования рациональных параметров селективного извлечения цинка из техногенных гидроминеральных ресурсов медноколчеданных месторождений путем сочетания химических и электрохимических методов. Изучены основные закономерности процесса селективного извлечения цинка из кислых рудничных вод методом гальванокоагуляции. Исследован фазовый состав извлекаемого цинксодержащего продукта и закономерности изменения в нем массовой доли цинка в зависимости от физических и физико-химических параметров системы. Вскрыт механизм гальванокоагуляционного извлечения ионов цинка с применением гальванопары «железо-углерод» и «алюминий-углерод». Разработаны эффективные параметры извлечения ионов цинка из рудничных вод в виде утилизируемого в металлургическом производстве сырья. Разработаны технологические рекомендации по рациональному проведению гальванокоагуляционного извлечения Zn^{2+} и Cu^{2+} из техногенных гидроминеральных ресурсов. Установлен технологический режим каждой стадии изучаемого процесса. Представлен рентгенофазовый анализ извлекаемых осадков. Получено уравнение регрессии, адекватно описывающее исследуемую область. Получены кинетические закономерности изменения массовой доли цинка в осадке в зависимости от исходной концентрации, pH и времени обработки растворов.

Ключевые слова: цинк, факторы, гидротехногенные образования, процесс, гальванокоагуляция, параметры**JUSTIFICATION OF THE EFFECTIVE PARAMETERS OF ZINC IONS REMOVAL FROM MINE WATER BY ELECTROCHEMICAL METHOD****Shadrunova I.V., Chalkova N.L., Orekhova N.N., Chalkova K.D.***Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: chalkova-mgn@mail.ru*

The article presents the results of theoretical and experimental substantiation of rational parameters of selective extraction of zinc from technogenic hydromineral resources of copper deposits by combination of chemical and electrochemical methods. We studied the main regularities of the process of selective recovery of zinc from acidic mine waters by galvanic coagulation method are represented. The phase composition of zinc-containing recoverable product and regularities of change of the mass fraction of zinc, depending on physical and physico-chemical parameters of the system. Galvanocoagulation uncovered the mechanism of extraction of zinc ions with the use of galvanic couples «iron-carbon» and «aluminum carbon». Developed effective parameters of zinc ions removal from mine waters in the form utilized in production of raw materials. Technologic recommendations are developed for rational conduct galvanocoagulation extraction of Zn^{2+} and Cu^{2+} from technogenic hydromineral resources. Installed operating each stage of the process under study. Presents x-ray phase analysis of the retrieved precipitation. The resulting regression equation adequately describing the investigated area. The obtained kinetic regularities of change of the mass fraction of zinc in the sediment depending on the initial concentration, pH and time of treatment solutions.

Keywords: zinc, factors, waste waters at the education, process, galvanocoagulation, options

Горнодобывающая промышленность является источником образования большого количества отходов, не только твердых (отвалы, хвосты), но и жидких природно-техногенных (подотвальные и рудничные воды). Значительные объемы вод и высокие концентрации в них цинка позволяют рассматривать этот вид отходов в качестве сырья для извлечения металла. Переработка цинксодержащих природно-техногенных вод позволит более полно использовать природные ресурсы. В микрокомпонентном катионном составе подотвальных и рудничных вод горных предприятий Южного Урала преобладают железо, медь и цинк. В макрокомпонентном анионном составе преобладает сульфат-ион. Концентрация

цинка достигает 1800 мг/дм³. Ежегодно с техногенными водами только Учалинского ГОКа безвозвратно теряется 372,29 т цинка. Используемые сегодня технологии переработки таких вод преимущественно направлены на извлечение меди. В настоящее время эффективные технологии, позволяющие селективно извлекать цинк в виде товарного продукта, отсутствуют.

Наиболее перспективно для переработки цинксодержащих техногенных вод использовать метод гальванокоагуляции с применением гальванопары «железо-углерод» и «алюминий-углерод». Эффективность данного метода обусловлена простотой аппаратного оформления, дешевизной используемых материалов,

а также возможностью селективного извлечения ионов цинка из высокоминерализованных кислых растворов.

В работе использованы общенаучные и специальные методы исследования. При реализации экспериментов применяли комплекс физических и физико-химических методов: химический, рентгенофазовый, элементный электронный, минералографический, рН-метрия, термодинамический, симплекс-центроидный методы анализа. Измерение контрольных параметров исследуемых процессов проводилось с использованием стандартных методик. Обработку экспериментальных данных проводили на основе методов математической статистики с применением программного обеспечения Statistika 6.0 и Microsoft Excel.

Основная задача работы заключается в исследовании закономерностей и механизма гальванокоагуляционного извлечения цинка из техногенных гидроресурсов и оптимизации технологических параметров для селективного извлечения цинка в продукт с массовой долей металла выше нижнего предела рентабельной металлургической переработки.

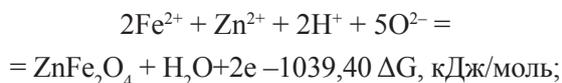
Для уточнения механизма перевода растворенных металлов в твердую фазу более детально изучено распределение ионных форм цинка, присутствующих в сульфатном растворе. Термодинамическим моделированием системы « $Zn^{2+}-SO_4^{2-}-H_2O-H^+-OH^-$ » с изменением температуры от 4 до 30°C и концентрации цинка от 10 до 2000 мг/дм³ сульфат иона и гидроксил иона от 10 до 2000 мг/дм³ установлено, что в диапазоне значений рН 1,2–4,3 цинк находится в форме Zn^{2+} (99,8–99,9%). При рН 4,6–6,5 цинк находится в форме Zn^{2+} (92,4–99,8%) и $Zn(OH)^+$ (0,2–7,6%). Результаты термодинамического расчета коррелируют с мембранным анализом, которым установлено, что в металлонесных водах с рН 2,5–4,5 для цинка основной формой миграции является растворенная, в которой находится 92,4–99,5% металлов, а железо с содержанием от 36 до 64% находится во взвешенной форме.

Распределение цинка по ионным формам учтено при термодинамическом анализе приоритетности протекания реакций в гальванокоагуляционной системе « $Fe^0_{(анод)} - H^+ - Zn^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O - OH^- - C^0_{(катод)}$ », для которой в межэлектродном пространстве существует градиент значений рН.

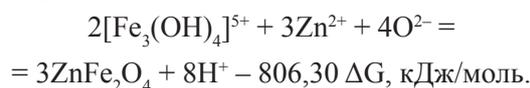
Расчеты показали, что наиболее энергетически выгодными реакциями, после реакции (1) с участием негидратированных

ионов, является окислительно-восстановительная с участием тригидроксиокомплексного катиона железа (реакция (2)) и ионов двухвалентного железа и цинка:

реакция 1



реакция 2:



Анализом состава цинксодержащих соединений в образующейся на поверхности катодной частицы пленке на рентгенограмме зафиксированы отражения, принадлежащие фазам $ZnFe_2O_4$, ZnO и $Zn(OH)_2$, а также – следы элементного цинка.

Теоретическое обоснование параметров селективного выделения цинка из раствора в присутствии меди проведено с применением программного комплекса «селектор С» методом минимизации свободной энергии в гетерогенной многокомпонентной системе, включающей компоненты гальванопары и модельного стока. Матрица просчета для системы $CuSO_4-Cu(OH)_2-ZnSO_4, Zn(OH)_2-Fe-C-O_2-H_2SO_4-H_2O$ состояла из 7 независимых и 125 зависимых компонентов, в том числе 39 твердых фаз и 77 компонентов водных растворов электролитов. Установлено, что в области значений характерных для кислых вод горных предприятий в зависимости от кислотности и соотношения железо-кислород, медь в равновесном осадке находится в виде феррита, гидросульфата, цементной меди и оксида. Цинк переходит в осадок в виде феррита, а селективное осаждение и отделение цинка от меди с образованием нерастворимых цинксодержащих соединений термодинамически наиболее вероятно в окислительных условиях при рН равновесных растворов выше 5,2 и Eh 0,57–0,60 В и концентрации сульфатов менее 0,045 моль/дм³. Теоретическая массовая доля цинка в селективных осадках, полученных в оптимальных областях параметров при пересчете фазового состава в элементный, составила от 6,28 до 11,78%. С увеличением концентрации кислорода в системе содержание цинка в осадке увеличивается. При рН жидкой фазы в системе 6,5 и соотношении $Fe:O_2 = 1:1$ теоретическая массовая доля феррита цинка в осадке составляет 43%, а при соотношении $Fe:O_2 = 1:1,5$ составляет 76%.

Предварительная аэрация раствора сульфата цинка приводит к его помутнению в результате образования коллоидного гидроксида цинка, что подтверждено результатами фазового анализа выпадающего осадка.

При анализе влияния рН на показатели гальванокоагуляционного извлечения ионов цинка установлено, что с увеличением исходного значения рН раствора с 5,2 до 6,5 возрастает извлечение ионов цинка с 75 до 87%, массовая доля цинка увеличивается с 5,5 до 6,78% и наблюдаются максимальные значения удельного выхода осадка и массовой доли цинка. Максимальное извлечение ионов цинка характерно для области рН более 8,5. Это объясняется протеканием процесса кислотно-основного осаждения ионов цинка в виде гидроксида $Zn(OH)_2$. Следовательно, для гальванокоагуляционного извлечения цинка оптимальная область рН обрабатываемых растворов от 5,2 до 6,5.

Изучением кинетических закономерностей изменения массовой доли цинка в осадке в зависимости от исходной концентрации установлено, что при гальванокоагуляционном процессе оптимальное время извлечения цинка составляет 20 минут.

В результате проведенного эксперимента по плану Бокса и Уилсона 2^3 получено уравнение регрессии, адекватно описывающего исследуемую область. В качестве факторов эксперимента приняты: x_1 – рН; x_2 – концентрация ионов цинка, мг/дм³; x_3 – время, мин. Предполагаемые наилучшие значения факторов эксперимента, то есть нулевые уровни, таковы: $x_{10} = 4$, $x_{20} = 400$ мг/дм³, $x_{30} = 12$ мин. Выбраны следующие шаги варьирования факторов: $\Delta x_1 = 1,5$; $\Delta x_2 = 100$ мг/дм³; $\Delta x_3 = 3$ мин. Интервалы варьирования факторов x_1 , x_2 и x_3 ($x_{j0} \pm \Delta x_j$) приняты такими, при которых заметно изменяется массовая доля цинка.

Уравнение модели процесса с кодированными факторами эксперимента имеет вид

$$\varepsilon = 6,57 + 0,1487X_1 + 0,5987X_2 + 0,185X_1X_2 + 0,1175X_1X_2X_3;$$

$$\varepsilon = 6,57 + 0,1487 \frac{pH - 4}{1,5} + 0,5987 \frac{C - 400}{100} + 0,185 \frac{pH - 4}{1,5} \frac{C - 400}{100} + 0,1175 \frac{pH - 4}{1,5} \frac{C - 400}{100} \frac{T - 12}{3}.$$

Массовая доля цинка в осадке, полученном в лабораторном эксперименте на гальванокоагуляционной установке в области оптимальных параметров процесса составляет 6,8–8,7%.

По результатам лабораторных исследований отработаны оптимальные режимы двухстадийной гальванокоагуляционной технологии извлечения меди и цинка с последующей доочисткой воды. Технология включает гальванокоагуляционную обработку воды с рН 2–3,5 в течение 4–6 минут в поле гальванопары «железный скрап: кокс» = 3:1 для перевода меди в ферритный осадок, отстаивание слива с подачей флокулянта «Магнафлок» с расходом 0,7 г/м³ в течение 30–45 мин, подщелачивание обезмеженной осветленной воды до рН 5,2–6,2, и аэрацию в течение 20–25 мин с расходом воздуха 5 м³/м³ в мин, гальванокоагуляционную обработку подготовленной обезмеженной воды в течение 14–16 мин в поле гальванопары железный скрап: кокс = 1:1 для перевода цинка в ферритный осадок и отстаивание слива с подачей флокулянта «Магнафлок» с расходом 1,0 г/м³ в течение 30–45 мин, фильтрование осветленной воды после второй стадии через двухслойную загрузку цеолит $H = 400$ мм и известняк $H = 700$ мм со скоростью 3,0–3,4 м/ч.

Проведенные исследования показали, что гальванокоагуляционным способом возможно эффективное извлечение ионов Zn^{2+} из техногенных гидроминеральных ресурсов в виде товарной продукции.

Разработаны технологические рекомендации по рациональному проведению гальванокоагуляционного извлечения Zn^{2+} и Cu^{2+} из техногенных гидроминеральных ресурсов. Установлен технологический режим каждой стадии технологического процесса. На первой стадии использовали гальванопару Fe:C в объемном соотношении 3:1. На второй – гальванопару Fe:C в объемном соотношении 1:1. Время обработки воды в поле гальванопары составило, соответственно для I и II стадии 5 и 12 минут.

Выводы

1. Форма нахождения цинка в кислых сульфатных водах позволяет выделять его методом гальванокоагуляции не только в форме адсорбтива на оксигидроксосоединениях железа и ферритов цинка, но и богатой по цинку фазы – цинкита, что способствует обогащению осадка цинком.

2. Рациональные параметры процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка: рН 5,2–6,5, $t = 14–16$ минут, после предварительной аэрации раствора в течение 20–25 минут обеспечивают получение продукта с массовой долей цинка, пригодного для утилизации в металлургическом переделе.

3. Селективное выделение цинка из поликомпонентного раствора обеспечивается электрохимическим приоритетом цинка, позволяющим вытеснить медь из растворов её солей, и повышением скорости перехода цинка в ферритный осадок после предварительной аэрации в первые 4 минуты контакта раствора с гальванопарой на 14–53 % при одновременном незначительном повышении скорости перехода в осадок железа (от 0,55 до 0,57 мг/с).

4. Применение двух стадий гальванокоагуляции с соотношением железо: углерод в загрузке соответственно 3:1 и 1:1 в области значений рН соответственно 2,0–3,5 и 5,5–6,5 и последующая очистка вод сорбцией на геохимическом барьере позволяет получить дополнительные металлосодержащие продукты и нормативно очищенную воду.

Список литературы

1. Баранов Э.Н., Куликовский В.Е. Морфогенез колчеданных залежей Верхнеуральского рудного района Южного Урала // Придонные гидротермальные постройки. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – С. 43–68.
2. Виноградова О.О., Погорелов В.И., Феофанов В.А. Применение гальванокоагуляции для очистки промышленных сточных вод // Цветные металлы. – 1993. – № 11. – С. 59–60.
3. Зозуля В.В., Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. О механизме процессов в гальванопаре железо-углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 66, № 7. – С. 48–50.
4. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений: автореф. дис. ... канд. техн. наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2010.
5. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2009. – № 3. – С. 72–74.
6. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 3. – С. 58–62.
7. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Деманганизация сточных вод растворами хлорной извести // Альманах современной науки и образования. – 2013. – № 9 (76). – С. 115–118.
8. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислород-содержащих ионов хлора при разных значениях диапазона рН // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.
9. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. Роль гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов // Коллоид, журн. – 2001. – Т. 63, № 4. – С. 505–509.
10. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Влияние формы катиона на процесс формирования дисперсных фаз ферритов тяжелых металлов в гальваноконтакте железо-углерод // Вісник ОНУ. – 2005. – Т. 10, Вып. 2. – С. 155–164.
11. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Батоев В.Б., Тумурова Л.В. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод. Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т. 4, № 3. – С. 233–241.
12. Чантурия В.А. Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод Теория и практика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 186 с.
13. Чантурия В.А., Шадрунова И.В., Медяник Н.Л., Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медноколчеданных месторождений Южного Урала // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 3. – С. 89–96.