УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

№ 10 2016

ISSN 1681-7494

Импакт-фактор
РИНЦ – 0,829

Журнал издается с 2001 г.

Электронная версия: http://www.natural-sciences.ru/
Правила для авторов: http://www.natural-sciences.ru/ru/rules/index
Подписной индекс по каталогу «Роспечать» – 70062

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
Ледванов Михаил Юрьевич, д.м.н., профессор

ЗАМ. ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА
Курзанов Анатолий Николаевич, д.м.н., профессор

Ответственный секретарь редакции
Бизенкова Мария Николаевна, к.м.н.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

д.х.н., проф. Алоев В.З. (Нальчик); д.х.н., проф. Великородов А.В. (Астрахань); д.х.н., проф. Дресвянников А.Ф. (Казань); д.х.н., проф. Душкин А.В. (Новосибирск); д.х.н., проф. Ивашкевич А.Н. (Москва); д.х.н., проф. Микитаев А.К. (Нальчик); д.х.н., проф. Нилов А.П. (Егорьевск); д.х.н., проф. Танганов Б.Б. (Улан-Удэ); д.с.-х.н., проф. Анищенко Л.Н. (Брянск); д.с.-х.н., проф. Байрамбеков Ш.Б. (Камызяк); д.с.-х.н., проф. Берсон З. (Великий Новгород); д.с.-х.н., проф. Зволинский В.П. (Волгоград); д.с.-х.н., проф. Коцарева Н.В. (Белгород); д.с.-х.н., проф. Ланцева Н.Н. (Новосибирск); д.с.-х.н., проф. Морозова Н.И. (Рязань); д.с.-х.н., проф. Тихановский А.Н. (Салехард); д.с.-х.н., проф. Улимбашев М.Б.(Нальчик); д.с.-х.н., проф. Ухтверов А.М. (Самара); д.с.-х.н., проф. Хазиахметов Ф. С. (Уфа); д.с.-х.н., проф. Шамшиев Б.Н. (Ош); д.г.-м.н., проф. Абилхасимов Х.Б. (Астана); д.г.-м.н., проф. Алексеев С.В. (Иркутск); д.г.-м.н., проф. Бондарев В.И. (Екатеринбург); д.г.-м.н., проф. Гавришин А.И. (Новочеркасск); д.г.-м.н., проф. Ерофеев В.И. (Томск); д.г.-м.н., проф. Костицын В.И. (Пермь); д.г.-м.н., проф. Лебедев В.И. (Кызыл); д.г.-м.н., проф. Мельников А.И. (Иркутск)

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.

Импакт-фактор РИНЦ = 0,829.

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

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ.

Учредитель –ИД «Академия Естествознания»
Издательство и редакция: Издательский Дом «Академия Естествознания»

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

Ответственный секретарь редакции –
Бизенкова Мария Николаевна –
+7 (499) 705-72-30
E-mail: edition@rae.ru

Подписано в печать – 16.09.2016

Формат 60x90 1/8
Типография
ООО «Научно-издательский центр
Академия Естествознания»,
г. Саратов, ул. Мамонтовой, 5

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

Способ печати – оперативный.
Усл.п.л. 21,25
Тираж – 1000 экз. Заказ. УСЕ/10-2016
Подписной индекс 70062

© ИД «Академия Естествознания»

СОДЕРЖАНИЕ

Химические науки (02.00.00)

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ ЦЕЗИЯ, ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
Базаров Б.Г., Доржиева С.Г., Намсараева Т.В., Базарова Ж.Г. 9

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИГОНАЛЬНЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $M_5LnHf(MoO_4)_6$ В СИСТЕМАХ M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Tl, Rb; Ln = La–Lu)
Базарова Ж.Г., Чимитова О.Д., Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л. 14

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПИЩЕВЫХ СИСТЕМАХ
Голубцова Ю.В. 20

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИЯ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ
Грошева Л.В., Родионова Н.С., Кустов В.Ю. 26

ДЕТОКСИКАЦИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПЕЛОИДОВ
Жданова А.В., Аввакумова Н.П., Кривопалова М.А., Глубокова М.Н., Катунина Е.Е., Агапов А.И. 31

ОПРЕДЕЛЕНИЕ P-T – ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЭМУЛЬСИЯХ ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ
Иванова И.К., Семенов М.Е., Корякина В.В., Рожин И.И. 36

СТРУКТУРА ИЗМЕНЧИВОСТИ СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ПРЯНО-АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТЕНИЯХ: МЕЖСОРТОВАЯ И СРЕДОВАЯ КОМПОНЕНТЫ
Исламова Ф.И., Мусаев А.М., Раджабов Г.К., Гусейнова З.А., Вагабова Ф.А., Рабаданов Г.А. 42

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y)
Логвинова А.В., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. 47

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И СТЕПЕНЬ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Баталова В.Н., Шерстобоева М.В. 52

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЦВЕТКАХ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ (MATRICĀRIA CHAMOMĪLLA) МЕТОДОМ ИСП-АЭС
Щукин В.М., Северинова Е.Ю., Кузьмина Н.Е., Яшкир В.А., Меркулов В.А. 57

Сельскохозяйственные науки (06.01.00, 06.03.00)

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОХРАНЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ LARIX SIBIRICA
Зеленяк А.К., Иозус А.П., Морозова Е.В. 63

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СЕЛЕКЦИИ И ГИБРИДИЗАЦИИ ДУБА ЧЕРЕШЧАТОГО ДЛЯ УСЛОВИЙ СУХОЙ СТЕПИ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ
Иозус А.П., Морозова Е.В. 69

ОСНОВЫ СЕЛЕКЦИОННОГО СЕМЕНОВОДСТВА В АГРОЛЕСОМЕЛИОРАТИВНОЙ НАУКЕ
Крючков С.Н., Морозова Е.В., Иозус А.П. 74

СОСТОЯНИЕ И ЕСТЕСТВЕННОЕ ВОЗОБНОВЛЕНИЕ СОСНОВЫХ ЛЕСОВ ПОСЛЕ ПОЖАРОВ В ПРИГОРОДНОЙ ЗОНЕ Г. ЧИТЫ
Макаров В.П., Малых О.Ф., Горбунов И.В., Пак Л.Н., Желибо Т.В., Банщикова Е.А. 79

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕРЕВЬЕВ ОПЫТНЫХ КУЛЬТУР BETULA PENDULA ROTH. ПО СТУПЕНЯМ ТОЛЩИНЫ И УРОВЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ ВЫБРОСОВ КОМБИНАТА «МАГНЕЗИТ»
Менщиков С.Л., Завьялов К.Е., Кузьмина Н.А., Мохначев П.Е., Цепордей И.С. 84

ВЫДЕЛЕНИЕ ЗАСУХОУСТОЙЧИВЫХ СОРТОВ ПОПУЛЯЦИЙ ДУБА ЧЕРЕШЧАТОГО ПУТЕМ МОРФОФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В УСЛОВИЯХ СУХОЙ СТЕПИ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ
Морозова Е.В., Иозус А.П. 90

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОСЕВА НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН ДВУХ ВИДОВ ПОДОРОЖНИКОВ
Попова Е.И. 95

ОЦЕНКА СЕМЕННОГО И ИНТРОДУКЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ВИДА PSEUDOTSUGA MENZIESII В УСЛОВИЯХ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ
Сапронова Д.В., Морозова Е.В., Иозус А.П. 100

НАЧАЛЬНЫЙ ЭТАП ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭПИФИТНОГО ЛИШАЙНИКОВОГО ПОКРОВА НА СТВОЛАХ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (PINUS SYLVESTRIS L.) ПОСЛЕ НИЗОВОГО ПОЖАРА В СОСНЯКЕ ЗЕЛЕНОМОШНОМ В УСЛОВИЯХ СРЕДНЕЙ ТАЙГИ (ЗАПОВЕДНИК «КИВАЧ», РЕСПУБЛИКА КАРЕЛИЯ)
Тарасова В.Н., Горшков В.В., Калачёва Л.А., Швецова В.О., Жулай И.А. 105

Науки о Земле (25.00.00)

СРЕДНЯЯ ПЛОТНОСТЬ ЗАПАСОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК БАССЕЙНА ВЕРХНЕЙ ОБИ – САМСОНОВСКАЯ, ЛЕВ И ВАНДРАС
Алимова Г.С., Земцова Е.С., Токарева А.Ю. 110

К ВОПРОСУ О ВЫТЕСНЕНИИ НЕФТИ ИЗ АНОМАЛЬНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ
Грачев С.И., Коротенко В.А., Кушакова Н.П., Зотова О.П. 114

ИЗМЕНЕНИЕ НАРУШЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ ПРИ ОТКРЫТОЙ ДОБЫЧЕ УГЛЯ НА ТЕРРИТОРИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ СИБИРИ
Дубынина С.С. 119

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ. ИНЖЕНЕРНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ АСПЕКТ
Егорова Г.И., Егоров А.Н. 125

УВЕЛИЧЕНИЕ ЗЕМЕЛЬНОЙ РЕНТЫ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГРУНТОВЫХ ВОД СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫМИ КУЛЬТУРАМИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕЕ ИЗЪЯТИЯ СОБСТВЕННИКОМ ЗЕМЕЛЬНОГО УЧАСТКА (НА ПРИМЕРЕ КБР)
Казиев В.М. 130

ЭКОЛОГО-ТУРИСТСКОЕ РАЗВИТИЕ МАРГИНАЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ МОСКОВСКОГО РЕГИОНА
Лядкина Ю.В., Луговской А.М. 135

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НОРМИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕВЕРА РУССКОЙ ПЛИТЫ И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА
Полякова Е.В., Мырцева Е.А. 140

ТИПОМОРФНЫЕ ПРИЗНАКИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА РОССЫПЕЙ ТУВЫ И ПРИЛЕГАЮЩИХ РАЙОНОВ ЗАПАДНОГО САЯНА
Прудников С.Г., Хертек Ч.М. 146

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ЗОЛОТА
В ШЛЕМНИКЕ БАЙКАЛЬСКОМ
Пшеничкина Ю.А., Пшеничкин А.Я. 152

ДИФРАКЦИОННАЯ КАРТИНА ЧАРОИТА
ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ПОРОШКОВЫМ ДАННЫМ
Рождественская И.В., Шишелова Т.И., Шульга В.В. 157

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСЕЙСМ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ
МИКРОЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО СЕГМЕНТА
СИСТЕМЫ РАЗЛОМОВ ТАН-ЛУ
Рябинкин К.С., Пупатенко В.В. 162

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ ДАВЛЕНИЯ
В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ ПОСЛЕ ОПРЕССОВКИ
Хусаинов И.Г., Хусаинова Г.Я. 167

CONTENTS

Chemical sciences (02.00.00)

TRIPLE MOLYBDATES OF CESIUM, THREE- AND FOUR-VALENT ELEMENTS: PHASE FORMATION, STRUCTURE AND PROPERTIES
Bazarov B.G., Dorzhieva S.G., Namsaraeva T.V., Bazarova Zh.G. 9

REGULARITIES OF TRIGONAL TRIPLE MOLYBDATES FORMATION $M_5LnHf(MoO_4)_6$ IN THE SYSTEMS M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Tl, Rb; Ln = La–Lu)
Bazarova Zh.G., Chimitova O.D., Grossman V.G., Bazarov B.G., Tushinova Yu.L. 14

STUDYING OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE METHOD IK FOURIER OF THE SPECTROSCOPY FOR IDENTIFICATION OF FRUIT AND BERRY RAW MATERIALS IN MULTICOMPONENT FOOD SYSTEMS
Golubtsova Yu.V. 20

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE SOLUBILITY OF CALCIUM OF EGGSHELL
Grosheva L.V., Rodionova N.S., Kustov V.Yu. 26

DETOXIFICATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS BY HUMIC ACIDS OF PELOIDS
Zhdanova A.V., Avvakumova N.P., Krivopalova M.A., Glubokova M.N., Katunina E.E., Agapov A.I. 31

DETERMINATION OF THE P-T – FIELD OF NATURAL GAS HYDRATES STABILITY IN THE EMULSION OF PARAFFIN OILS
Ivanova I.K., Semenov M.E., Koryakina V.V., Rozhin I.I. 36

THE STRUCTURE OF VARIABILITY OF THE CONTENT OF ANTIOXIDANTS IN AROMATIC PLANTS: INTERVARIETAL AND ENVIRONMENTAL COMPONENTS
lslamova F.I., Musaev A.M., Radzhabov G.K., Guseynova Z.A., Vagabova F.A., Rabadanov G.A. 42

OBTAINING AND STUDY OF NEW TRIPLE MOLYBDATES $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y)
Logvinova A.V., Bazarov B.G., Tushinova Yu.L., Bazarova Zh.G. 47

THE EFFECT OF ACIDITY ON ORGANIC DYES FORMS AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION IN THE PRESENCE OF METAL-CERAMIC COMPOSITES IN AQUEOUSE SOLUTIONS
Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Batalova V.N., Sherstoboeva M.V. 52

SAMPLING PROCEDURES VALIDATION FOR THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF HEAVY METALS IN THE FLOWERS OF CHAMOMILE (MATRICĀRIA CHAMOMĪLLA) BY ICP-AES
Schukin V.M., Severinova E.Yu., Kuzmina N.E., Yashkir V.A., Merkulov V.A. 57

Agricultural sciences (06.01.00, 06.03.00)

CURRENT STATUS AND PROSPECTS FOR CONSERVATION OF ARTIFICIAL PHYTOCENOSIS LARIX SIBERICA
Zelenyak A.K., Iozus A.P., Morozova E.V. 63

MAIN DIRECTIONS OF SELECTION AND HYBRIDIZATION OF ENGLISH OAK FOR THE CONDITIONS OF DRY STEPPES OF THE LOWER VOLGA REGION
Iozus A.P., Morozova E.V. 69

THE BASIS OF SELECTIONS SEED GROWING IN AGROFORESTRY SCIENCE
Kruchkov S.N., Morozova E.V., Iozus A.P. 74

STATUS AND NATURAL REGENERATION OF PINE FORESTS AFTER FIRES IN THE SUBURBAN AREA OF THE CITY OF CHITA
Makarov V.P., Malykch O.F., Gorbunov I.V., Pak L.N., Zhelibo T.V., Banschikova E.A. 79

DISTRIBUTION OF BETULA PENDULA ROTH. TEST CROPS BY DIAMETER CLASS AND LEVEL OF POLLUTION OF SOIL IN THE AREA OF EMISSIONS OF THE JSC «MAGNESITE» INTEGRATED INDASTRIAL COMPLEX
Menschikov S.L., Zavyalov K.E., Kuzmina N.A., Mokhnachev P.E., Tsepordey I.S. 84

THE SELECTION OF DROUGHT-RESISTANT VARIETIES OF POPULATIONS OF PEDUNCULATE OAK WITH THE HELP OF MORPHOPHYSIOLOGICAL RESEARCHES IN THE CONDITIONS OF DRY STEPPES OF THE LOWER VOLGA REGION
Morozova E.V., Iozus A.P. 90

THE INFLUENCE OF SEEDING DENSITY ON THE SEEDS GERMINATION OF TWO TYPES OF PLANTAIN
Popova E.I. 95

ASSESSMENT OF SEED AND INTRODUCTION OF POTENTIAL OF SPECIE OF PSEUDOTSUGA MENZIESII IN THE LOWER VOLGA REGION
Sapronova D.V., Morozova E.V., Iozus A.P. 100

THE INITIAL STAGE OF RECOVERY OF THE EPIPHYTIC LICHEN COVER ON THE TRUNKS OF SCOTCH PINE (PINUS SYLVESTRIS L.) AFTER A GROUND FIRE IN A GREEN MOSS PINE FOREST IN THE MIDDLE TAIGA (THE KIVACH RESERVE, KARELIA REPUBLIC)
Tarasova V.N., Gorshkov V.V., Kalacheva L.A., Shvetzova V.O., Zhulay I.A. 105

Earth sciences (25.00.00)

MEDIUM DENSITY OF HEAVY METALS STOCKS IN BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL RIVERS THE BASIN OF THE UPPER OB – SAMSONOVSKAYA, THE LEV AND THE VANDRAS
Alimova G.S., Zemtsova E.S., Tokareva A.Yu. 110

THE QUESTION OF THE DISPLACEMENT OF OIL FROM THE ANOMALOUS COLLECTORS
Grachev S.I., Korotenko V.A., Kushakova N.P., Zotova O.P. 114

CHANGE OF DISTURBED LANDS IN OPEN COAL MINING IN THE INDUSTRIAL DEVELOPMENT OF SIBERIA
Dubynina S.S. 119

FUTURE DIRECTIONS OF WASTE MANAGEMENT OIL AND GAS INDUSTRY. ENGINEERING-METHODICAL ASPECT
Egorova G.I., Egorov A.N. 125

THE INCREASE OF LAND RENT DUE TO THE USE OF GROUNDWATER BY CROP GROWING AND THE POSSIBILITY OF ITS WITHDRAWAL BY THE LANDOWNER (ON THE EXAMPLE OF KBR)
Kaziev V.M. 130

ECO-TOURIST DEVELOPMENT OF MARGINAL TERRITORIES IN THE MOSCOW REGION
Lyadkina Yu.V., Lugovskoy A.M. 135

THE DISTRIBUTION SOME NORMALIZED COMPONENTS IN GROUNDWATER IN THE NORTHERN PART OF RUSSIAN PLATE AND THEIR EFFECTS ON HUMAN HEALTH
Polyakova E.V., Myrtseva E.A. 140

TYPOMORPHIC CHARACTERISTICS OF NATIVE GOLD OF PLACERS IN TUVA AND ADJACENT DISTRICTS OF THE WESTERN SAYAN
Prudnikov S.G., Khertek Ch.M. 146

SOME REGULARITIES OF ACCUMULATION OF GOLD
IN SCUTELLARIA BAICALENSIS
Pshenichkina Yu.A., Pshenichkin A.Ya. 152

THE CHAROITE POWDER DIFFRACTION PATTERN
Rozhdestvenskaya I.V., Shishelova T.I., Shulga V.V. 157

SPECTRAL ANALYSIS OF THE MICROSEISMIC NOISE
AND MICROEARTHQUAKE SPATIAL MODEL ON THE NORTHEAST PART
OF THE TANG LU FALT SYSTEM
Ryabinkin K.S., Pupatenko V.V. 162

COMPUTER MODELLING OF PROCESS OF THE RELAXATION
OF PRESSURE IN THE SPHERICAL CAVITY AFTER PRESSURE TESTS
Khusainov I.G., Khusainova G.Ya. 167

УДК 546.77:546.36

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ ЦЕЗИЯ, ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

[1,2]Базаров Б.Г., [1]Доржиева С.Г., [3]Намсараева Т.В., [1,2]Базарова Ж.Г.

[1]Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru;

[2]ФГОУ ВПО «Бурятский государственный университет», Улан-Удэ, e-mail: bazbg@rambler.ru;

[3]Центр гигиены и эпидемиологии Республики Бурятия, Улан-Удэ, e-mail: bambrusha@mail.ru

Представлены данные по фазообразованию в тройных солевых молибдатных системах, содержащих цезий и трех-четырехвалентные элементы. Системы Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Sc, In) изучены методом рентгенофазового анализа в субсолидусной области 500–550 °С. При исследовании фазовых равновесий в молибдатных системах установлено образование изоструктурного ряда молибдатов с мольным соотношением исходных компонентов 1:1:1 $CsRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = трехвалентные элементы). Исследованные системы разделили на группы: 1 – Al; 2 – Cr, In, Sc. Синтезированы ряды тройных молибдатов с четырехвалентными катионами M = Zr, Ti состава $CsRM_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V). Определены кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений. Соединения кристаллизуются в тригональной системе с пространственной группой $R\bar{3}$, их характеристики зависят от ионного радиуса трехвалентного элемента.

Ключевые слова: молибдаты, цезий, фазообразование, система, синтез, структура

TRIPLE MOLYBDATES OF CESIUM, THREE- AND FOUR-VALENT ELEMENTS: PHASE FORMATION, STRUCTURE AND PROPERTIES

[1,2]Bazarov B.G., [1]Dorzhieva S.G., [3]Namsaraeva T.V., [1,2]Bazarova Zh.G.

[1]Baikal Institute of Nature Management of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru;

[2]Buryat State University, Ulan-Ude, e-mail: bazbg@rambler.ru;

[3]Center of Hygiene and Epidemiology of Buryatia Republic, Ulan-Ude, e-mail: bambrusha@mail.ru

The data on phase formation in ternary molybdate salt systems containing cesium, three- and four-valent elements are presented. The Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Sc, In) systems by X-ray analysis in subsolidus region 500–550 °C were studied. Studies of the phase equilibria in molybdate systems have revealed the formation of isostructural series of molybdates $CsRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = three-valent elements) with initial molar ratio of 1:1:1. The studied systems have divided into groups: 1 – Al; 2 – Cr, In, Sc. The series of triple molybdates with four-valent cations M = Zr, Ti of composition $CsRM_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V) are synthesized. The crystallographic and thermal characteristics of the synthesized compounds are determined. The compounds crystallize in the trigonal system with space group $R\bar{3}$, their characteristics depend on of the ionic radius of three-valent element.

Keywords: molybdates, cesium, phase formation, system, synthesis, structure

Молибденсодержащие оксидные соединения щелочных металлов обладают с научной и прикладной точек зрения ценными физическими свойствами (сегнетоэлектрическими, магнитными, ионопроводящими и др. [1–3, 5, 8–10], поэтому весьма эффективно исследуются в последние десятилетия. К одной из таких групп соединений относятся цезийсодержащие тройные молибдаты. Синтез новых тройных молибдатов и всестороннее исследование их физических свойств способствуют выяснению природы и условий, благоприятствующих проявлению этих свойств. В настоящей работе приведены данные по фазообразованию в тройных солевых системах, содержащих цезий и трех-четырехвалентные элементы, получению и характеризации тройных молибдатов $CsRM_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V; M = Zr, Ti).

Материалы и методы исследования

Для синтеза в качестве исходных соединений в работе использовали: Cs_2MoO_4 («х.ч.»), $Al_2(MoO_4)_3$ («х.ч.»), $Zr(MoO_4)_2$, полученный отжигом ZrO_2 («х.ч.») и MoO_3 («ч.д.а.») (400–750 °С, 100 ч), а также оксиды TiO_2 (99,9 %) и Ga_2O_3 («х.ч.»). Молибдаты трехвалентных металлов $R_2(MoO_4)_3$ (R = Cr, In, Sc) получали в результате отжига соответствующих оксидов (содержание основного компонента не менее 99,9 %) и нитратов («х.ч.») с триоксидом молибдена в течение 100–200 ч, при 350–800 °С. Однофазные керамические фазы тройных молибдатов были получены из соответствующих средних молибдатов и/или оксидов в интервале температур 350–700 °С. Фазообразование изучено методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области. Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи

рентгенофазового анализа на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker с использованием CuK_α-излучения в геометрии Брэгга-Брентано с линейным детектором Vantec. С помощью программ FullProff с пакетом программ WinPLOTR [12] по монокристалльным данным изоструктурных соединений вычислены и уточнены кристаллографические характеристики. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter). Величина навески составляла 15–20 мг, скорость подъема температуры 10 К/мин. Образцом сравнения служил прокаленный Al_2O_3.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования систем Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Sc, In) в субсолидусной области 500–550 °C представлены на рис. 1, а–б [9, 10]. По характеру фазовых равновесий система с трёхвалентным элементом Al имеет отличие. Исследованные системы можно разделить на группы: 1 – Al; 2 – Cr, In, Sc. В системе Cs_2MoO_4–$Al_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ образуются две фазы $Cs_5AlZr(MoO_4)_6$ (S_1) и $CsAlZr_{0,5}(MoO_4)_3$ (S_2). В системе Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Cr, Sc, In) также синтезированы тройные молибдаты $Cs_5RZr(MoO_4)_6$ (S_1) и $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_3$ (S_2).

При исследовании фазовых равновесий в молибдатных системах установлено образование изоструктурного ряда молибдатов с мольным соотношением исходных компонентов 1:1:1 $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_3$ (R = трехвалентные элементы). Соединение данного состава получено со всеми трехвалентными элементами за исключением висмута. Изоструктурные тройные молибдаты с галлием получены из соответствующих оксидов галлия и молибдена со средними молибдатами. Тройной молибдат $CsVZr_{0,5}(MoO_4)_3$ получен в условиях вакуума при температуре 550 °C.

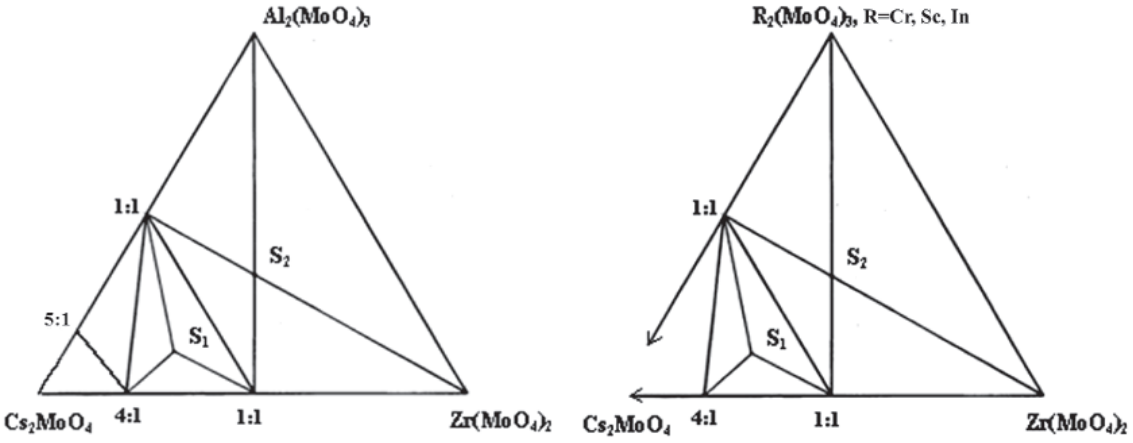
При использовании в качестве четырёхвалентного катиона Ti получены керамические фазы состава $CsRTi_{0,5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, Ga, Sc, In) [9, 10].

Синтезированы ряды тройных молибдатов с четырехвалентными катионами M = Zr, Ti состава $CsRM_{0,5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V). Оптимальные условия синтеза для $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_3$ – конечная температура синтеза 680–700 °C, время отжига t = 100 ч и $CsRTi_{0,5}(MoO_4)_3$ – 580–600 °C (t = 150 ч). Химические реакции при синтезе соединений $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_6$ из стехиометрической смеси средних молибдатов протекают по схеме

$$Cs_2MoO_4 + R_2(MoO_4)_3 + Zr(MoO_4)_2 \rightarrow 2Cs(RZr_{0,5})(MoO_4)_3.$$

Для соединений $CsRTi_{0,5}(MoO_4)_3$:

$$Cs_2MoO_4 + R_2(MoO_4)_3 + TiO_2 + 2MoO_3 \rightarrow 2Cs(RTi_{0,5})(MoO_4)_3.$$



а б

Рис. 1. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем:
а – Cs_2MoO_4–$Al_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$;
б – Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Cr, Sc, In) при 500–550 °C

Все полученные тройные молибдаты представляют собой поликристаллические вещества разнообразных оттенков, нерастворимые в воде и обычных органических растворителях (этиловый спирт, бензол, толуол, четыреххлористый углерод, ацетон). В концентрированных и разбавленных азотной и соляной кислотах растворяются при комнатной температуре.

Монокристалл тройного молибдата $CsAlZr_{0,5}(MoO_4)_6$ получен методом раствор-расплавной кристаллизации [6]. Структура решена в пространственной группе $R\bar{3}$. Выявлено статистическое распределение атомов трехвалентного катиона и циркония по девятикратной (в $\bar{1}$) позиции M(1). Коэффициент заселенности позиции $M(1) = 2/3R + 1/3Zr$. Статистически-распределенные катионы трехвалентного элемента и циркония в позиции M(1) имеют октаэдрическую координацию по кислороду. Низкозарядные щелочные катионы цезия расположены внутри крупных полиэдров – 12-вершинников.

Кристаллическая структура исследованного молибдата представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся MoO_4-тетраэдров и октаэдров MO_6, соединяющихся друг с другом через общие O-вершины. Пространство, занимаемое двумя Cs-полиэдрами на близких расстояниях, можно рассматривать как единую полость, в которой каждый атом Cs имеет возможность занимать две расщепленные по оси *z* позиции. Основной особенностью структуры можно считать наличие вдоль оси *3* широких каналов, в которых размещаются катионы цезия (рис. 2). Следует отметить, что грани из 3 атомов кислорода не могут служить препятствием при перемещении атомов Cs вдоль канала, поскольку расстояние между ними превышает удвоенную сумму ионных радиусов Cs [11]. Следовательно, имеются структурные предпосылки ионопроводящих свойств в синтезированных соединениях.

Результаты структурного анализа соединения $CsAlZr_{0,5}(MoO_4)_3$ положены в основу индицирования рентгенограмм изоструктурных соединений $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_3$ и $CsRTi_{0,5}(MoO_4)_3$ (*R* – трехвалентные элементы).

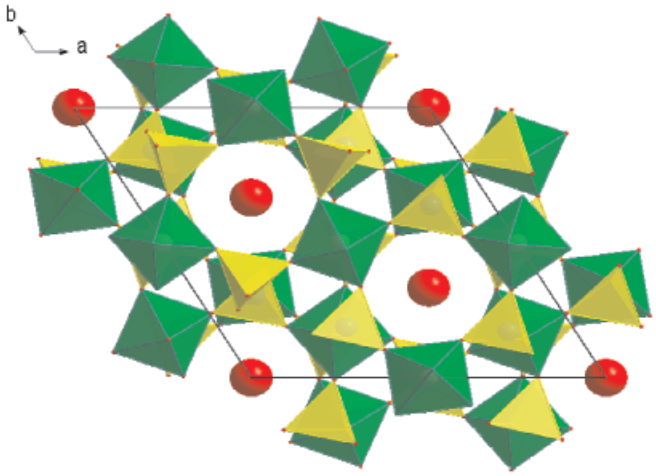


Рис. 2. Кристаллическая структура – проекция слоя на плоскость (001)

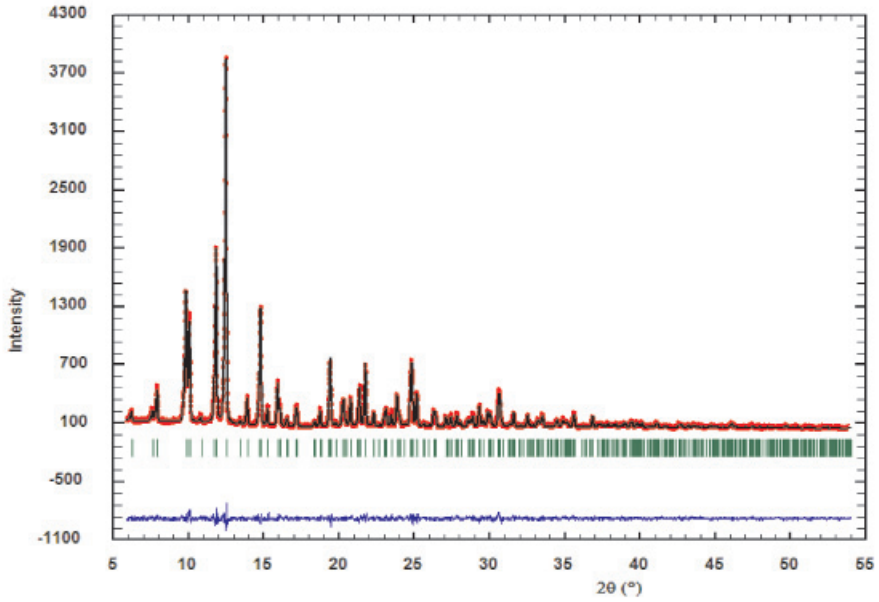
Таблица 1

Кристаллографические и термические характеристики соединений $Cs(RZr_{0,5})(MoO_4)_3$

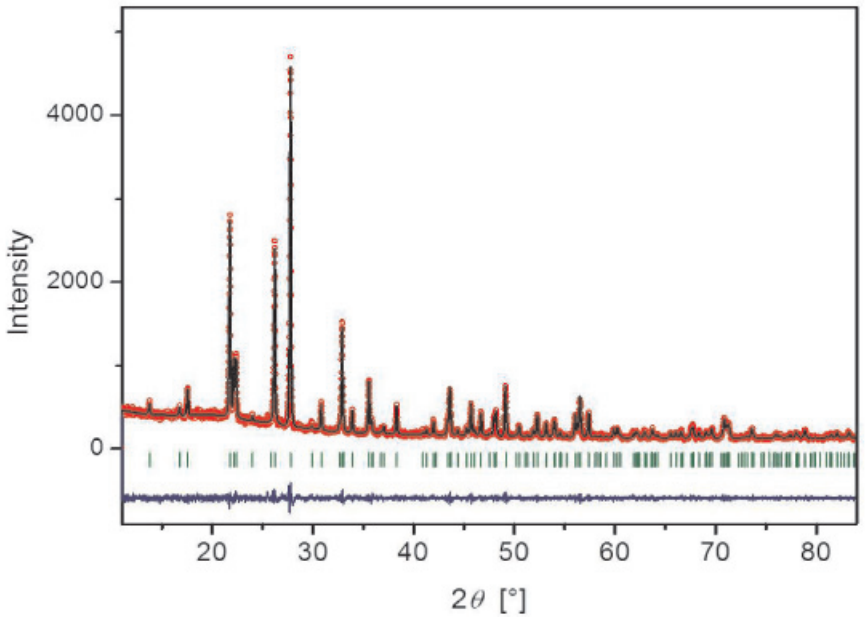
Соединение	Параметры элементарной ячейки			$T_{пл}$, °C
	a, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	
$CsAlZr_{0,5}(MoO_4)_3$	12,9441(2)	12,0457(4)	1747,86(7)	800
$CsCrZr_{0,5}(MoO_4)_3$	13,004(4)	12,099(5)	1771,96(4)	805
$CsGaZr_{0,5}(MoO_4)_3$	13,061(4)	12,094(4)	1786,73(9)	810
$CsVZr_{0,5}(MoO_4)$	13,116(9)	12,185(3)	1810,68(5)	750
$CsScZr_{0,5}(MoO_4)$	13,395(2)	12,216(2)	1898,12(4)	850
$CsInZr_{0,5}(MoO_4)$	13,427(4)	12,247(5)	1912,13(11)	865

В табл. 1 представлены результаты индицирования рентгенограмм с использованием программы FullProf и термические характеристики тройных молибдатов. Температуры плавления полученных соединений определяли по данным ДСК и визуальной политермией. Все полученные тройные молибдаты плавятся инконгруэнтно.

Определены кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений состава $CsRTi_{0,5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, Ga, Sc, In) (табл. 2). Показано соответствие между измеренной и вычисленной рентгенограммами на примере $CsCrZr_{0,5}(MoO_4)_3$ и $CsCrTi_{0,5}(MoO_4)_3$ (рис. 3 а, б). Соединения кристаллизуются в тригональной системе с пространственной группой $R\bar{3}$, Z = 6. Объем элементарной ячейки возрастает с увеличением ионного радиуса R трехвалентного элемента.



а



б

Рис. 3. Измеренные и вычисленные рентгенограммы тройных молибдатов: а – $CsCrZr_{0,5}(MoO_4)_3$; б – $CsCrTi_{0,5}(MoO_4)_3$

Таблица 2

Кристаллографические и термические характеристики соединений $CsRTi_{0,5}(MoO_4)_3$

Соединение	Параметры элементарной ячейки, Å	$T_{пл}$, °C
$CsAlTi_{0,5}(MoO_4)_3$	a = 12,6219(3) c = 11,7154(5)	722
$CsCrTi_{0,5}(MoO_4)_3$	a = 12,8340(1) c = 12,0056(1)	741
$CsGaTi_{0,5}(MoO_4)_3$	a = 12,8458(3) c = 12,0100(3)	652
$CsScTi_{0,5}(MoO_4)_3$	a = 13,1539(3) c = 12,1680(4)	780
$CsInTi_{0,5}(MoO_4)_3$	a = 13,2013(3) c = 12,2190(5)	763

Заключение

Представлены результаты исследований молибдатных систем Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Sc, In). В исследованных системах установлено образование молибдатов формульного состава $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_3$. Методом твердофазных реакций на воздухе синтезированы ряды тройных молибдатов с четырехвалентными катионами M = Zr, Ti состава $CsRM_{0,5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V). Рентгенографически установлено, что образцы состоят из тригональной фазы, определены параметры и объем элементарной ячейки, температуры плавления синтезированных соединений. При увеличении ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду соединений наблюдается увеличение температуры плавления и кристаллографических характеристик. Синтезированные цирконийсодержащие тройные молибдаты обладают более высокими температурами синтеза и плавления. Это свидетельствует о роли размерного фактора катионов в формировании структуры и свойств.

Список литературы

1. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ц.Т. и др. // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50. – № 8. – С. 1240–1243.

2. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д. и др. // Журн. структурн. химии. – 2004. –Т. 45. – № 6. – С. 1038–1043.

3. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., Аншиц А.Г., Верещагина Т.А., Курбатов Р.В., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53. – № 9. – С. 1585–1589.

4. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. неорган. химии. –2007. – Т. 52. – № 9. – С. 1552–1556.

5. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 6 – С. 1020–1022.

6. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55. – № 2. – С. 244–249.

7. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Базарова Ж.Г. // Вестник Бурятского государственного университета. – 2009. – № 3. – С. 96–99.

8. Dorzhieva S. G., Bazarov B.G., Subanakov A.K., Bazarova J.G. // J. Sol. St. Chem. – 2013. – Vol. 199. – P. 21–26.

9. Dorzhieva S.G., Bazarov B.G., Bush A.A., Kamentsev K.E., Bazarova J.G. // Sol. St. Commun. – 2015. – Vol. 217. – P. 25–27.

10. Sarapulova A.E., Bazarov B., Namsaraeva T., Dorzhieva S., Bazarova J., Grossman V., Bush A.A., Antonyshyn I., Schmidt M., Bell A.M.T., Knapp M., Ehrenberg H., Eckert J., Mikhailova D. // J. of Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – Issue: 4. – P. 1763–1773.

11. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – A. 32. – P. 75.

12. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118.

УДК 546.3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИГОНАЛЬНЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $M_5LnHf(MoO_4)_6$ В СИСТЕМАХ M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Tl, Rb; Ln = La–Lu)

[1,2]Базарова Ж.Г., [1]Чимитова О.Д., [1]Гроссман В.Г., [1,2]Базаров Б.Г., [1,2]Тушинова Ю.Л.

[1]Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru;

[2]ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Улан-Удэ, e-mail: bazbg@rambler.ru

При исследовании субсолидусного строения тройных солевых систем M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Rb, Tl) методом рентгенофазового анализа выявлено образование обширного семейства тригональных тройных молибдатов $M_5LnHf(MoO_4)_6$. Настоящая статья посвящена рассмотрению закономерностей образования этих соединений. В работе прослежено влияние размерного и структурного факторов на формирование указанных фаз. Анализ результатов исследований показывает, что молибдаты состава $M_5LnHf(MoO_4)_6$ (M = K, Ln = Sm–Lu; M = Tl, Rb, Ln = Ce–Lu) образуются в системах, если разница в ионных радиусах катионов находится в пределе $0{,}68 \le rM^+–rLn^{3+} \le 0{,}86$. Изучение систем Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ показало, что при возрастании Δr интервал существования соединений рассматриваемого состава не увеличивается.

Ключевые слова: молибдат, калий, таллий, рубидий, лантаноид, гафний, синтез, кристаллическая структура, свойство

REGULARITIES OF TRIGONAL TRIPLE MOLYBDATES FORMATION $M_5LnHf(MoO_4)_6$ IN THE SYSTEMS M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Tl, Rb; Ln = La–Lu)

[1,2]Bazarova Zh.G., [1]Chimitova O.D., [1]Grossman V.G., [1,2]Bazarov B.G., [1,2]Tushinova Yu.L.

[1]Baikal Institute of Nature Management of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru;

[2]Buryat State University, Ulan-Ude, e-mail: bazbg@rambler.ru

During the investigation of ternary salt systems M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ by XRD analysis the wide family of trigonal triple molybdates $M_5LnHf(MoO_4)_6$ (M = K, Rb, Tl) was found. The present work shows the regularities of formation of these molybdates with formulated composition $M_5LnHf(MoO_4)_6$. The influence of size and structural factors on phase obtaining with given composition was presented. Analysis of research results demonstrates that molybdates with composition $M_5LnHf(MoO_4)_6$ (M = K, Ln = Sm–Lu; M = Tl, Rb, Ln = Ce–Lu) are formed in the systems, where difference in ionic radii of the cations is within $0{,}68 \le rM^+–Ln^{3+} \le 0{,}86$. Study of the Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ systems reveal that increasing Δr interval of existence of compounds is not increased. The results of this study allowed to establish the role of size and structural factors during the obtaining of compounds.

Keywords: molybdate, potassium, thallium, rubidium, lanthanide, hafnium, synthesis, crystal structure, properties

При исследовании систем M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Tl, Rb; Ln = La–Lu) [2, 6, 10] методами физико-химического анализа было выявлено образование тройных молибдатов формульного состава $M_5LnHf(MoO_4)_6$ (5:1:2). Настоящая статья посвящена рассмотрению закономерностей образования этих соединений. В работе прослежено влияние размерного и структурного факторов на формирование указанных фаз.

Материалы и методы исследования

Синтез образцов осуществляли по стандартной керамической технологии из карбонатов одновалентных металлов M_2CO_3 (M = K, Rb, Cs), оксидов: Tl_2O_3 (х.ч.), Ln_2O_3 (99,99 % осн. вещ-ва), HfO_2 и MoO_3 (х.ч.). Во избежание потерь MoO_3 за счет возгонки прокаливание начинали с 400 °С. M_2MoO_4 и $Hf(MoO_4)_2$ получали отжигом стехиометрических количеств соответствующих исходных веществ в интервале температур 400–550 и 400–700 °С в течение 50 и 100 ч соответственно. Молибдаты лантаноидов синтезировали из стехиометрических смесей оксидов лантаноидов Ln_2O_3 и триоксида молибдена MoO_3. Отжиг проводили в интервале температур 400–1000 °С в течение 100–150 ч.

Фазообразование в системах M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Tl, Rb; Ln = La–Lu) изучали методом «пересекающихся разрезов». Выявленные квазибинарные разрезы исследовали через 5–10 мол. %. Достижение равновесия контролировали рентгенографически. Взаимодействие в системах изучали методом рентгенофазового анализа («Advance D8» фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором).

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, 2 приведены характерные фазовые диаграммы систем в субсолидусной области.

Калиевые системы можно разделить на пять групп: I – La, Ce, Pr, Nd; II – Sm, Eu, Gd; III – Tb; IV – Dy, Ho, Y; V – Er, Tm, Yb, Lu (рис. 1) [6].

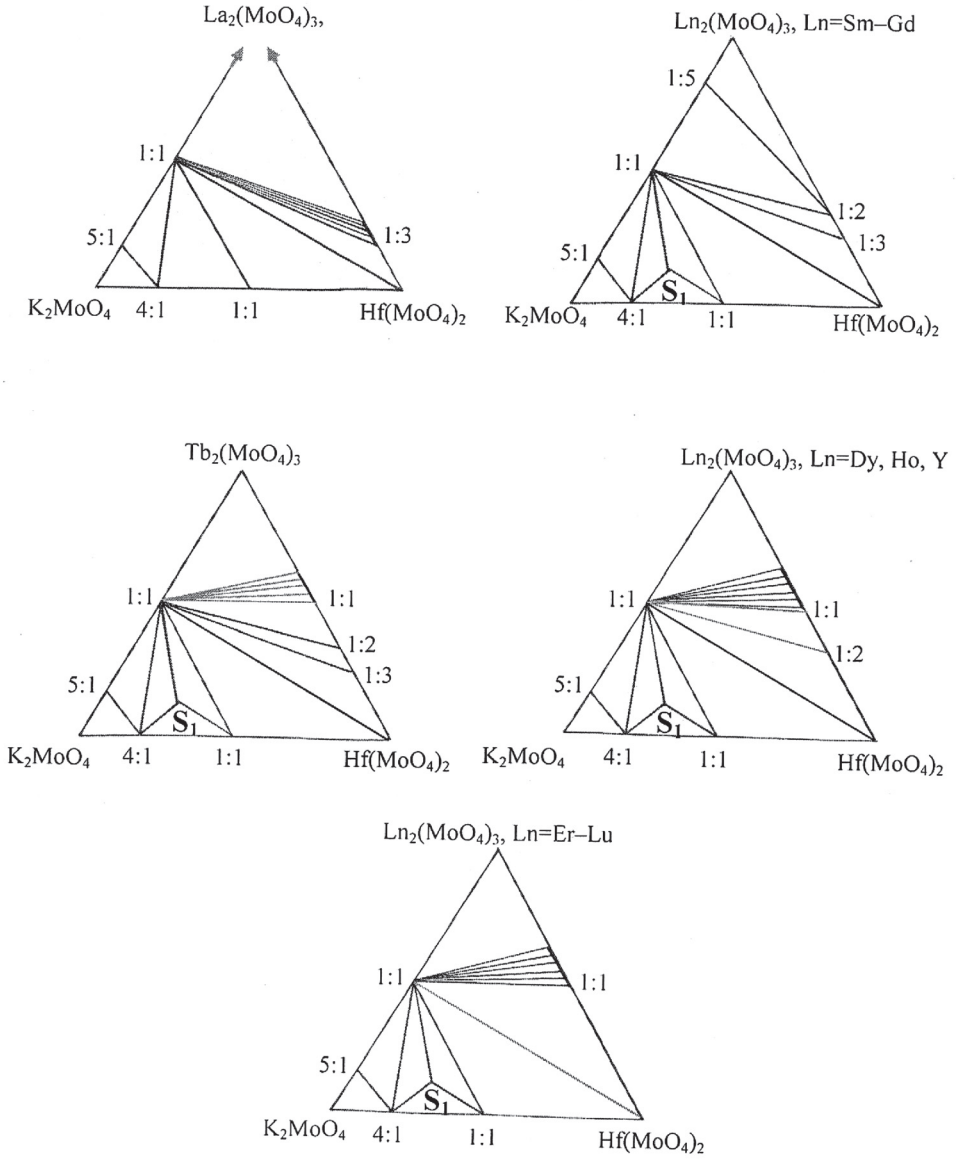


Рис. 1. Фазовые отношения в тройных молибдатных системах K_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$, S_1 – $K_5LnHf(MoO_4)_6$, заштрихована область двухфазного равновесия

Рубидиевые и таллиевые тройные солевые системы M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ разделены на 7 групп (I – La; II – Ce–Nd; III – Sm–Gd; IV – Tb; V – Dy, Ho; VI – Er–Lu; VII – Ce–Nd) (рис. 2) [10, 2].

Молибдаты $M_5LnHf(MoO_4)_6$ (M = K, Rb) изоструктурны между собой и кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}c$. Определение структуры молибдатов проведено на монокристаллах $K_5LuHf(MoO_4)_6$, $Rb_5LnHf(MoO_4)_6$ (Ln = Nd, Eu, Er) [6,10]. Структура является каркасной. Для атомов молибдена характерна типичная тетраэдрическая координация. Атомы гафния имеют октаэдрическую координацию. Октаэдрически координированы и атомы лантаноидов в молибдатах. Особенностью данной группы соединений является статистическое распределение катионов Ln^{3+}и Hf^{4+} по двум кристаллографическим позициям. В больших полостях каркаса размещаются два сорта однозарядного катиона с КЧ 10 и 12. Эти М-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения.

Соединения $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ изоструктурны тройному молибдату $Tl_5Mg_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$ (тригональная сингония, пр. гр. R3c) [54]. Структура представляет собой трехмерный смешанный

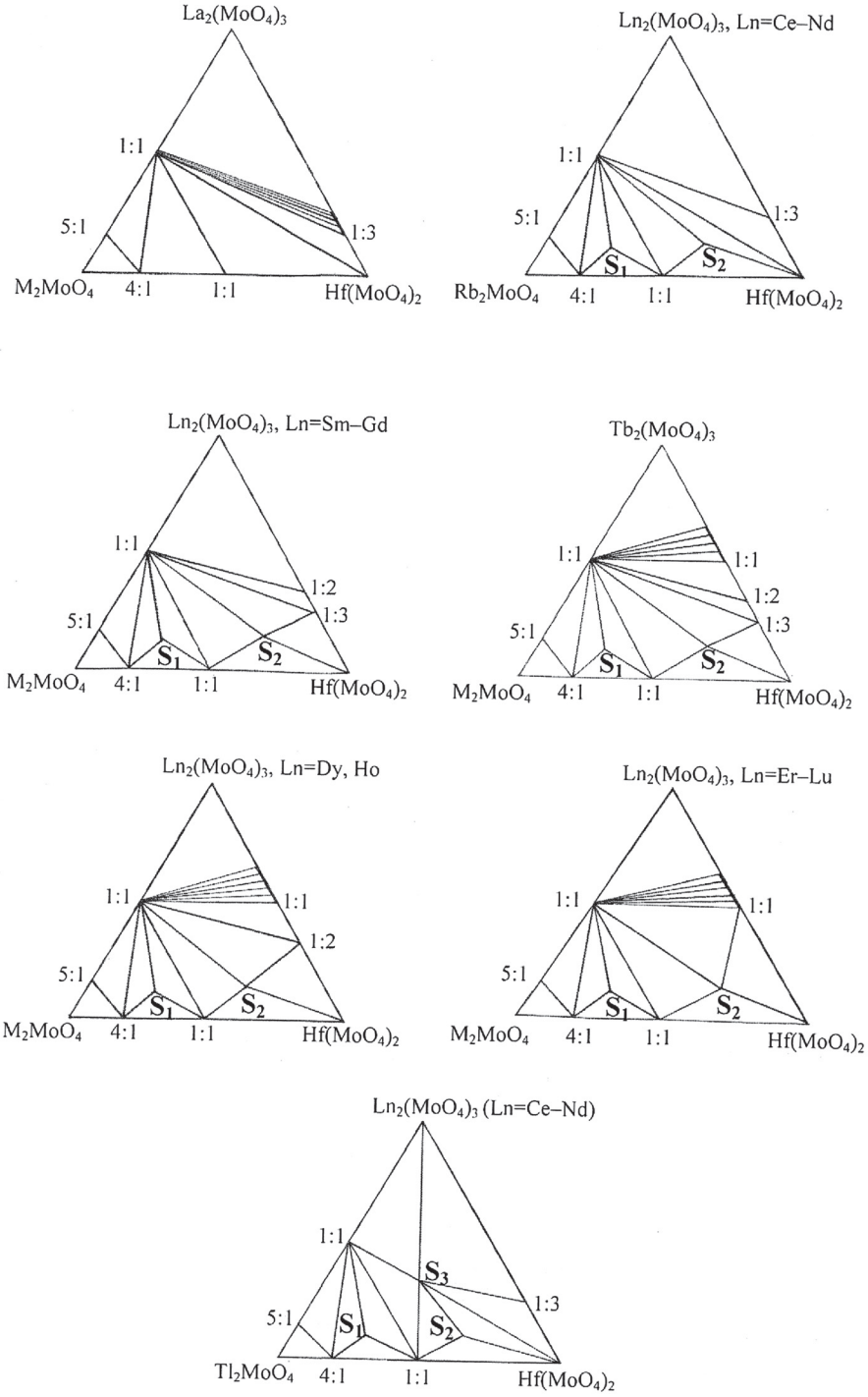


Рис. 2. Фазовые отношения в тройных молибдатных системах M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$, M = Tl, Rb (S_1 – $M_5LnHf(MoO_4)_6$, S_2 – $M_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$, S_3 – $TlLnHf_{0,5}(MoO_4)_3$), заштрихована область двухфазного равновесия

каркас, в образовании которого участвуют MoO_4-тетраэдры и (Mg, Zr)O_6-октаэдры, соединяющиеся через общие кислородные вершины. В больших полостях каркаса размещаются три сорта катионов таллия.

Анализ результатов исследований систем M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Rb, Tl) показывает, что молибдаты состава $M_5LnHf(MoO_4)_6$ (M = K, Ln = Sm–Lu; M = Tl, Rb, Ln = Ce–Lu) образуются, если разность в ионных радиусах катионов [11] находится в пределе

$$0,68 \le r_{M^+} - r_{Ln^{3+}} \le 0,86$$ (таблица).

Разность ионных радиусов $r_{M^+} - r_{Ln^{3+}}$ катионов

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
K	0,61	0,61	0,65	0,66	0,68	0,69	0,7	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,77	0,78
Rb	0,69	0,71	0,73	0,74	0,76	0,77	0,78	0,80	0,81	0,82	0,83	0,84	0,85	0,86
Tl	0,67	0,69	0,71	0,72	0,74	0,75	0,76	0,78	0,79	0,80	0,81	0,82	0,83	0,84
Cs	0,85	0,87	0,89	0,90	0,92	0,93	0,94	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00	1,01	1,02

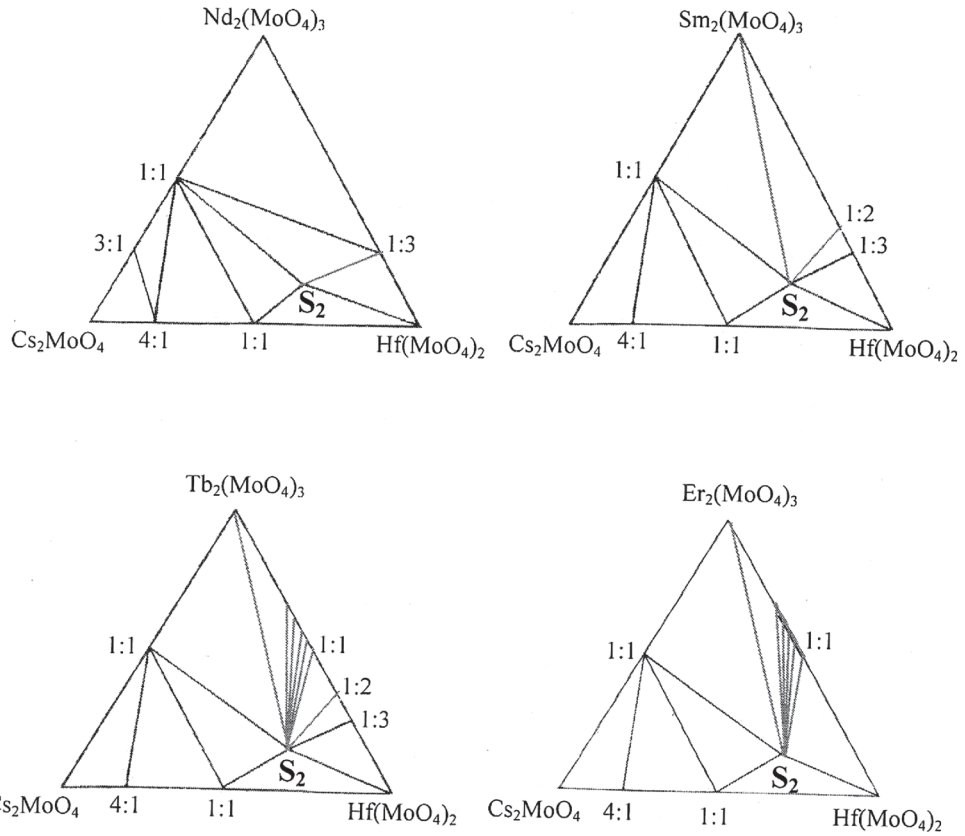


Рис. 3. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$, S_2 – $Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$; заштрихована область двухфазного равновесия

С целью подтверждения наличия или отсутствия 5:1:2 в системах с цезием нами были изучены системы Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Tb, Er). Такой выбор лантаноидов позволяет учесть известное структурное и стехиометрическое многообразие двойных молибдатов в ограняющих системах.

При исследовании систем Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Tb, Er) установлено отсутствие тройных молибдатов состава 5:1:2 и выявлено образование новой группы молибдатов состава $Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$ (2:1:4) (рис. 3).

Таким образом, в системах Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (Ln = La–Lu) и M_2MoO_4–$La_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)$ (M = K, Rb, Tl) не наблюдается образование тройных молибдатов 5:1:2. Следовательно, при возрастании Δr интервал существования соединений рассматриваемого состава $M_5LnHf(MoO_4)_6$ не увеличивается.

Рассмотрим наряду с размерным фактором влияние структурного фактора на образование тригональных тройных молибдатов $M_5LnHf(MoO_4)_6$. В формировании структуры этих соединений $M_5LnHf(MoO_4)_6$ (как видно из фазовых равновесий) участвуют молибдаты составов $MLn(MoO_4)_2$, $M_8Hf(MoO_4)_6$, $M_2Hf(MoO_4)_3$ (рис. 1, 2). Молибдаты $M_8Hf(MoO_4)_6$ и $M_2Hf(MoO_4)_3$ (*M* = Tl, Rb, Cs) образуют группы изоструктурных одноформульных соединений, а $K_8Hf(MoO_4)_6$ и $K_2Hf(MoO_4)_3$ имеют

иное кристаллическое строение [3]. Таким образом, на процесс формирования тригональных молибдатов 5:1:2 определяющее влияние оказывает структура $MLn(MoO_4)_2$, которые в зависимости от природы M^+ кристаллизуются в различных структурных типах (рис. 4) [1, 4, 7, 8, 9].

Влияние структурного фактора, наряду с размерным, на образование 5:1:2 наглядно можно демонстрировать на примере таллиевых систем. Из экспериментальных данных видно, что образование соединений $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ наблюдается в системах, где в качестве исходных соединений используются модификации $TlLn(MoO_4)_2$, принадлежащие к структурным типам $KY(MoO_4)_2$, α-$KEu(MoO_4)_2$, моноклинно-искаженного $KY(MoO_4)_2$. Образование соединений $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ практически невозможно, если двойные молибдаты $TlLn(MoO_4)_2$ обладают шеелитоподобной структурой, т.е. принадлежат к структурному типу $CaWO_4$-d.

При исследовании систем M_2MoO_4–$La_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = K, Tl, Rb) установлено, что если $MLa(MoO_4)_2$ обладают структурой типа шеелита $CaWO_4$-d, а в двойном молибдате $RbLa(MoO_4)_2$ реализуется структура искаженного шеелита α–$KSm(MoO_4)_2$, то в системах не наблюдается образование соединений состава 5:1:2.

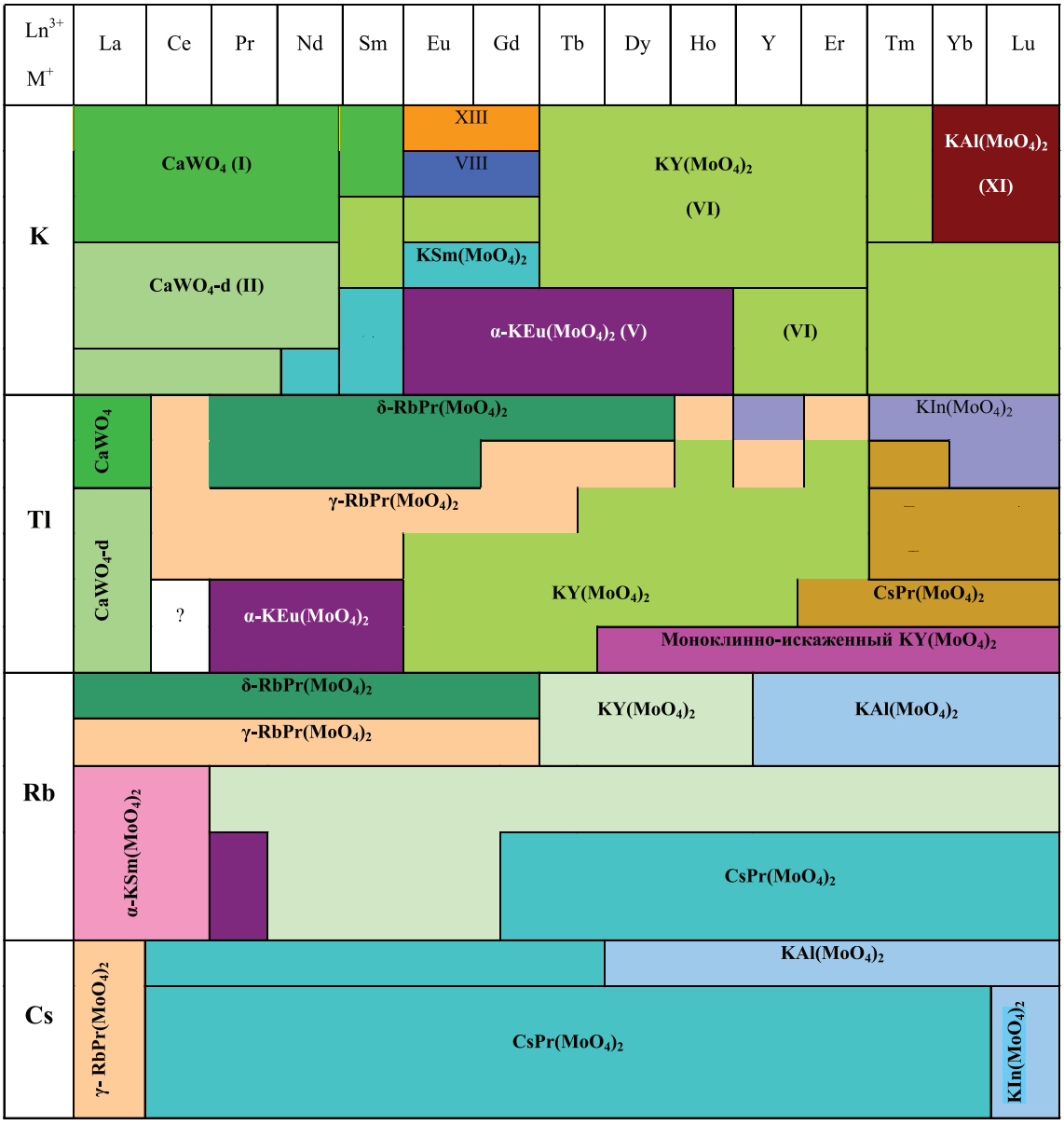


Рис. 4. Структурные типы двойных молибдатов $M^+Ln^{3+}(MoO_4)_2$

Результаты настоящего исследования позволили установить роль размерного и структурного факторов в формировании тригональных тройных молибдатов $M_5LnHf(MoO_4)_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-00958-а, 11-08-00681-а).

Список литературы

1. Басович О.М. Новые фазы в системах M2MoO4–Ln2(MoO4)3 (M = Ag, Tl) и Li2MoO4–M2MoO4–Ln2(MoO4)3 (M = K, Rb, Tl): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 2006. – 19 с.

2. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем Tl2MoO4–Ln2(MoO4)3–Hf(MoO4)2, где Ln = La–Lu в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. – 2008. – № 11. – С. 1910–1916.

3. Золотова Е.С. Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов щелочных и четырехвалентных элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 1986. – 25 с.

4. Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. Полиморфизм двойных молибдатов и вольфраматов одно- и трехвалентных металлов состава M+R3+(ЭO4)2 // Журн. неорган. химии. – 1977. – № 3. – С. 419–439.

5. Клевцова Р.Ф. Тройной молибдат таллия-магния-циркония состава Tl5Mg0,5Zr1,5(MoO4)6 // Журн. неорган. химии. – 2003. – № 9. – С. 1547–1550.

6. Романова Е.Ю. Новые двойные и тройные молибдаты в системах Ln2(MoO4)3–Hf(MoO4)2 и K2MoO4–Ln2(MoO4)3–Hf(MoO4)2 (Ln = La–Lu, Y): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 2007. – 22 с.

7. Рыбаков В.К., Трунов В.К. Исследование двойных молибдатов тяжелых щелочных и редкоземельных элементов // Журнал неорган. химии. – 1971. – № 5. – С. 1320–1325.

8. Трунов В.К., Ефремов В.А. О двойных молибдатах щелочных и трехвалентных элементов // Журн. неорган. химии. – 1971. – № 7. – С. 2026–2027.

9. Трунов В.К. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодный – Л.: Наука, 1986. – 173 с.

10. Чимитова О.Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и электрические свойства новых тройных молибдатов в системах Rb2MoO4–Ln2(MoO4)3–Hf(MoO4)2 (Ln = La–Lu): автореф. дис. ... канд. хим. наук – Красноярск, 2008. – 23 с.

11. Shannon R.D. Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalkogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.

УДК 543.4:615.322

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПИЩЕВЫХ СИСТЕМАХ

Голубцова Ю.В.

ГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности» (университет), Кемерово, e-mail: ula.gol@mail.ru

Изучена возможность применения метода ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения для идентификации плодово-ягодного сырья, как отдельно, так и в сложной пищевой системе. Экспериментально установлено, что метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения позволяет идентифицировать плодово-ягодное сырье; полученные индивидуальные ИК-спектры и спектральные характеристики (интенсивность полосы поглощения и площадь под спектральной кривой поглощения) являются строго специфичными для каждого вида сырья и обусловлены, по-видимому, морфологическими особенностями строения и химического состава. Изучение возможности применения метода ИК-Фурье спектроскопии для идентификации плодово-ягодного сырья в сложных пищевых системах показало, что данный метод позволяет определить наличие в продукте плодово-ягодного сырья, но идентифицировать его видовую принадлежность не представляется возможным.

Ключевые слова: плодово-ягодное сырье, пищевые продукты, идентификация, ИК-Фурье спектроскопия

STUDYING OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE METHOD IK FOURIER OF THE SPECTROSCOPY FOR IDENTIFICATION OF FRUIT AND BERRY RAW MATERIALS IN MULTICOMPONENT FOOD SYSTEMS

Golubtsova Yu.V.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology» (university), Kemerovo, e-mail: ula.gol@mail.ru

The possibility of application of a method of IK-Fourier of a spectroscopy of the broken total internal reflection for identification of fruit and berry raw materials as separately, and in the composite food system is studied. It is experimentally established that the method of IK-Fourier of a spectroscopy of the broken total internal reflection allows to identify fruit and berry raw materials; the received individual IR spectrums and spectral characteristics (intensity of an absorption band and the area under a spectral curve of absorption) are strictly specific to each type of raw materials and are caused, apparently, by morphological features of a structure and chemical composition. Studying of a possibility of application of a method of IK-Fourier of a spectroscopy for identification of fruit and berry raw materials in the composite food systems showed that this method allows to define existence in a product of fruit and berry raw materials, but it is not possible to identify its specific accessory.

Keywords: fruit and berry raw materials, foodstuff, identification, IK-Fourier spectroscopy

На современном этапе в питании человека все большее внимание уделяется производству комбинированных продуктов питания, обогащенных растительным сырьем, богатым биологически активными веществами. Зачастую, по экономическим соображениям, пищевые предприятия могут фальсифицировать содержание в продуктах плодово-ягодных добавок различными красителями и ароматизаторами, которыеявляются более дешевыми ингредиентами. Решение проблемы обнаружения фальсификации растительного сырья в продуктах требует соответствующих методов идентификации и имеет первоочередное значение в списке мероприятий, направленных на достижение безопасности и качества реализуемой пищевой продукции. Важной задачей является разработка объективных методов идентификации видовой принадлежности растительных ингредиентов, входящих в состав готовых продуктов. В последние годы все большее распространение в исследовании качества и подлинности сырья находит метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Метод имеет ряд преимуществ по сравнению с техникой измерения на пропускание. Исследовать можно любые образцы, в любой форме и агрегатном состоянии – твердые и жидкие, порошки и пасты, гранулы, суспензии, волокна и т.д. Весь анализ занимает буквально минуту, включая размещение образца, сбор и обработку данных [2, 4, 6]. Идентифицируют значения характеристических частот ИК-спектра, соответствующих химическому составу образца, и определяют подлинность пищевого

или лекарственного растительного сырья по табличным спектральным данным для эталонных образцов сырья.

Целью исследований являлось изучение возможности применения метода ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения для идентификации плодово-ягодного сырья, как отдельно, так и в сложной пищевой системе.

Материалы и методы исследований

Объектом исследований являлось плодово-ягодное сырье – плоды киви (*Actinidia chinensis* Planch.) и ягоды малины (*Rubus idaeus* L.).

Для изучения возможности идентификации вида плодово-ягодного сырья в сложной многокомпонентной системе готовили модельную пищевую систему на основе биопродукта творожного йогуртного – «Активия» следующего состава: творог обезжиренный, обезжиренное молоко, сливки, концентрат молочных белков, желатин, йогуртная закваска, бифидобактерии ActiRegularis (не менее 1·107 КОЕ/г), массовая доля жира 4,5%, изготовитель: ООО «Данон Индустрия». Плодово-ягодное сырье измельчали в блендере и вносили в творожный йогуртный продукт в количестве 5% от массы (в случае использования одного вида плодово-ягодного сырья, и их смеси).

ИК-спектры сырья и готового продукта снимали на ИК-спектрофотометре IRPrestige-21 (Shimadzu) с приставкой с НПВО Silver Gate™ и программным пакетом IRsolution, включающим модули сбора и обработки данных, их количественного анализа, формирования собственных библиотек спектров, идентификации соединений по собственным и стандартным библиотекам спектров, преобразования форматов спектральных файлов, а также библиографию по ИК-спектроскопии. Спектры исследуемых образцов снимали в диапазоне 600–4000 $см^{-1}$, ширина щели 4 $см^{-1}$, усиление 1, количество сканов 40.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ спектров плодово-ягодного сырья показывает, что их рисунок строго специфичен для каждого вида сырья (рис. 1, 2, табл. 1), однако имеются сходные области полос поглощения по положению, но различающиеся своей интенсивностью.

В области частот 3800–2600 $см^{-1}$ ИК-спектров обычно проявляются частоты валентных колебаний ОН-групп, включенных в меж- и внутримолекулярные водородные связи, а также групп CH_2 и CH_3. В области частот 1800–1200 $см^{-1}$ в основном проявляются характеристические частоты валентных колебаний групп –С=О и –С=С–, деформационных колебаний метильных и метиленовых групп, а также ОН-групп.

Максимальные пики поглощения у исследуемых видов сырья выявлены в диапазоне частот 1100–1000 $см^{-1}$. Данные пики могут быть обусловлены колебаниями, связанными с группой С–О–Н некоторых фенольных соединений (например, первичных и вторичных спиртов), которые в большом количестве присутствуют в ягодах и плодах растений. Фенольные соединения являются одним из многочисленных классов вторичных соединений растений, обуславливающих их биологическую ценность.

С наличием фенольных соединений связаны также полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями свободных групп ОН (частоты 3670–3580 $см^{-1}$), внутри- и межмолекулярных Н-связей в димерах и полимерах (частоты 3400–3200 $см^{-1}$), колебаниями, связанными с группой С–О–Н: R–O–H (частоты 1450–1250 $см^{-1}$, 750–650 $см^{-1}$), первичных спиртов (частоты 1075–1000; 1350–1260 $см^{-1}$), вторичных спиртов (частоты 1125–1030; 1350–1260 $см^{-1}$), третичных спиртов (частоты 1170–1100; 1410–1310 $см^{-1}$), фенолов (частоты 1270–1140; 1410–1310 $см^{-1}$), колебаниями групп карбоновых кислот: валентными колебаниями групп СООН (частоты 1760; 1725–1700 $см^{-1}$), свободными ОН-группами (частоты 3350–3500 $см^{-1}$), связанными ОН-группами (частоты 3300–2500 $см^{-1}$), любыми группами ОН (частоты 995–890 $см^{-1}$), колебаниями С–О связей (частоты 1320–1210 $см^{-1}$); колебаниями С–О–С в эфирах ароматических кислот (частоты 1300–1250 $см^{-1}$). О присутствии углеводов свидетельствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями CH_2-групп при частоте ~ 2930 $см^{-1}$.

Анализ спектров показывает, что у исследуемых видов плодово-ягодного сырья с различной степенью интенсивности присутствуют полосы поглощения в указанных диапазонах частот.

У плодов киви наиболее сильные полосы поглощения отмечены на частотах 1054,14 и 2913,60 $см^{-1}$ (величины интегральных интенсивностей соответственно равны 455,84 и 99,90 усл. ед.), средние полосы поглощения отмечаются на частотах 1239,32; 1246,07; 1721,54; 3113,24 (значения интегральной интенсивности лежат в пределах 49,84…30,80 усл. ед.). Самая слабая полоса поглощения отмечается на частоте 3933,99 $см^{-1}$ (интегральная интенсивность равна 10,04 усл. ед.) (рис. 1, таблица).

У ягод малины наиболее сильные полосы поглощения отмечены на частотах 1027,14; 1094,65; 1333,83; 1724,44; 1220; 1437,03; 2806,55; 3061,16 $см^{-1}$ (величины интегральных интенсивностей лежат в пределах 3508,17…..473,69 усл. ед.),

средние полосы поглощения отмечаются на частотах 1532,51; 1827,63; 1992,55; 3737,64; 3875,16 $см^{-1}$ (величины интегральных интенсивностей лежат в пределах 392,6…303,27 усл. ед.). Самая слабая полоса поглощения отмечена на частоте 2263,56 $см^{-1}$ (значение интегральной интенсивности равно 26,29 усл. ед.) (рис. 2, таблица).

Метод ИК-спектроскопии широко используется для оценки подлинности и качества лекарственного сырья, в частности в оценке загрязнения сырья элементами техногенной группы [3, 5, 8–10]; в исследованиях по идентификации компонентов растительного сырья, в частности триогликозидов [7].

Проведенные нами исследования показали, что с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения можно получить индивидуальные ИК-спектры плодово-ягодного сырья. Экспериментально установлено, что рисунок ИК-спектра, такие спектральные характеристики, как интенсивность полосы поглощения и площадь под спектральной кривой поглощения, являются строго специфичными для каждого вида сырья и позволяют идентифицировать видовую принадлежность при введении в библиотеку прибора стандартного спектра образца.

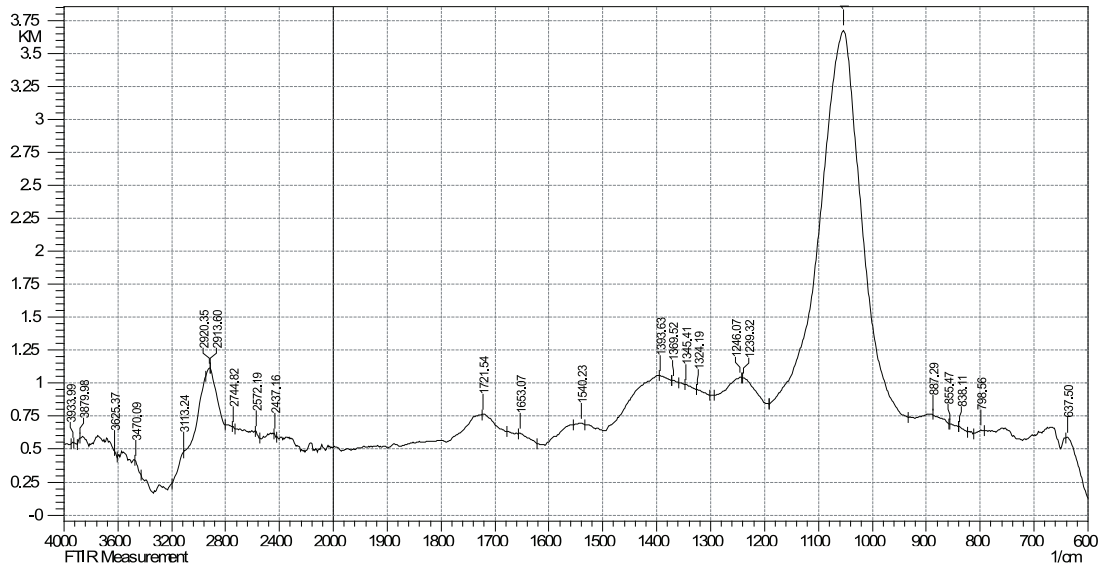


Рис. 1. ИК-спектр киви (безводный)

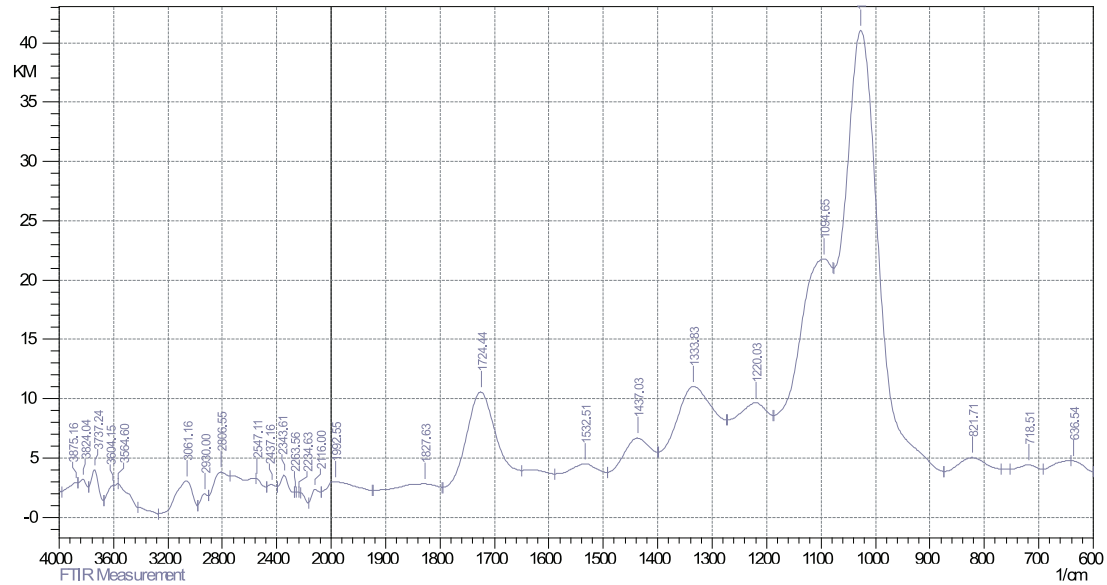


Рис. 2. ИК-спектр малины (безводный)

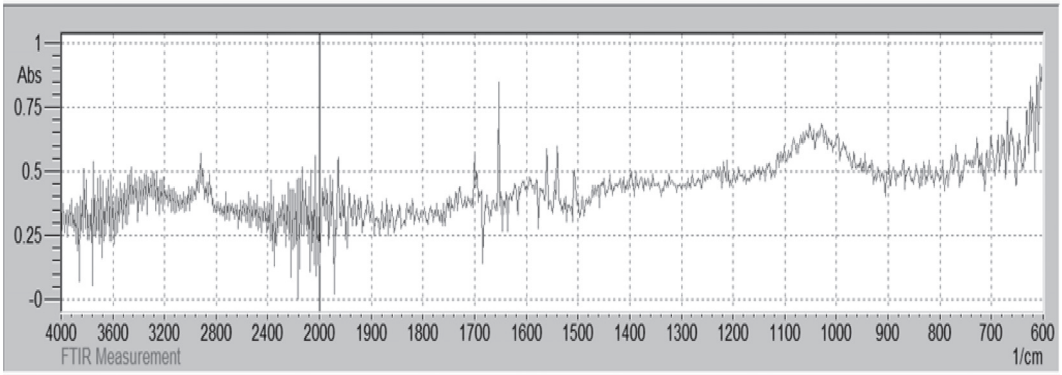
Некоторые характеристики ИК-спектров исследуемого плодово-ягодного сырья

Пик (частота, $см^{-1}$)	Интенсивность в максимуме поглощения (усл. ед.)	Интегральная интенсивность (усл. ед)
Киви (*Actinidia chinensis* Planch.)		
637,50	25,616102	15,797947
798,56	22,578802	12,241779
838,11	21,252347	10,658566
855,47	20,315285	11,182283
887,29	17,217013	22,560465
1054,14	0,020951	455,837433
1239,32	9,096275	46,238106
1246,07	9,021328	49,845238
1324,19	11,160270	22,457950
1345,41	10,172098	20,614504
1369,52	9,513237	12,707699
1393,63	8,731766	24,104778
1540,23	20,149664	15,329927
1653,07	23,842419	19,762447
1721,54	17,073755	32,933268
2437,16	23,913096	12,339752
2572,19	22,966567	20,160195
2744,82	21,206715	13,488541
2913,60	7,635589	99,901455
2920,35	7,625386	29,565103
3113,24	33,442463	30,802164
3470,09	38,423903	15,264697
3625,37	32,331937	10,801190
3879,98	26,013082	11,437760
3933,99	27,845552	10,042186
Малина (*Rubus idaeus L.*)		
636,54	0,001755	176,037953
718,51	0,003838	256,783837
821,71	0,000930	466,624305
1027,14	0,000000	3508,173291
1094,65	0,000000	1757,549117
1220,03	0,000000	753,885052
1333,83	0,000000	1107,387941
1437,03	0,000021	514,248622
1532,51	0,003166	392,630767
1724,44	0,000000	889,157835
1827,63	0,153933	328,418372
1992,55	0,097929	384,713817
2116,00	0,455442	182,490144
2234,63	0,798557	28,243824
2263,56	0,795464	26,293172
2343,61	0,029493	339,467260
2437,16	0,169092	219,214011
2547,11	0,054508	226,780974
2806,55	0,015035	506,966364
2930,00	1,006452	130,539651
3061,16	0,087926	473,698345
3564,60	0,146191	280,551487
3604,15	0,213834	155,429608
3737,24	0,009848	316,490875
3824,04	0,058539	228,177955
3875,16	0,120019	303,275353

Остается открытым вопрос о возможностях данного метода в идентификации растительного сырья в многокомпонентных пищевых системах.

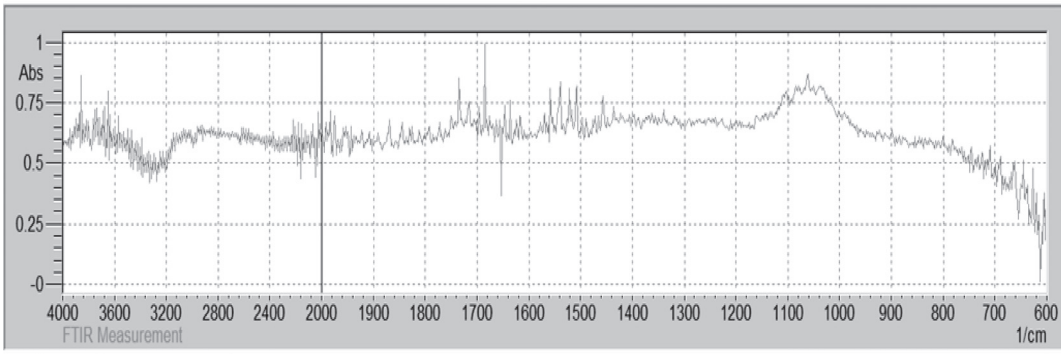
В работе предпринята попытка идентификации вида плодово-ягодного сырья в многокомпонентной пищевой системе. Для этих целей были сняты спектры плодово-ягодного сырья (малины, киви, крыжовника, шиповника, банана, земляники, вишни, черешни) и введены в библиотеку ИК-спектрометра и в дальнейшем были использованы для изучения возможности идентификации вида плодово-ягодного сырья в молочном продукте с фруктовым наполнителем, как из одного вида сырья, так и с фруктовой смесью.

Результаты исследований показывают, что из большого набора органических веществ в библиотеке ИК-спектрометра данный метод позволяет идентифицировать, с большей вероятностью, наличие в пищевой системе плодово-ягодного сырья, однако видовую принадлежность плодово-ягодного сырья данный метод определить не позволяет (рис. 3, 4).



	Оценка	Library	Найдено примечание/ Заглавие
1	765	6 - Плодово-ягодное сырьё	шипов сухой; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:58:00>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
2	759	7 - Плодово-ягодное сырьё	черешня безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/27/16 14:29:57>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
3	758	2 - Плодово-ягодное сырьё	вишня безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:37:56>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
4	754	3 - Плодово-ягодное сырьё	земляника безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:41:22>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
5	740	4 - Плодово-ягодное сырьё	крыжовник безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:34:55>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
6	734	5 - Плодово-ягодное сырьё	малина безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:44:34>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
7	728	8 - Плодово-ягодное сырьё	киви безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/27/16 14:44:20>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
8	724	1 - Плодово-ягодное сырьё	банан безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:48:13>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
9	644	43 - Organic	D_HumicAcid; DESCRIPTION= HumicAcid DuraSamplIR; HISTORY= <06/21/05 14:34:04>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>
10	641	39 - Organic	D_LactateFe; DESCRIPTION= Fe(‡U) Lactate 3H2O DuraSamplIR; HISTORY= <08/08/05 10:53:03>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>
11	640	37 - T-Organic	HumicAcid ; DESCRIPTION= HumicAcid Ґ@Transmission; HISTORY= <06/21/05 15:04:23>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>

Рис. 3. ИК-спектры йогурта с 5% киви



	Оценка	Library	Найдено примечание/ Заглавие
1	785	4 - Плодово-ягодное сырьё	крыжовник безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:34:55>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
2	776	3 - Плодово-ягодное сырьё	земляника безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:41:22>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
3	770	2 - Плодово-ягодное сырьё	вишня безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:37:56>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
4	763	7 - Плодово-ягодное сырьё	черешня безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/27/16 14:29:57>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
5	738	5 - Плодово-ягодное сырьё	малина безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:44:34>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
6	734	8 - Плодово-ягодное сырьё	киви безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/27/16 14:44:20>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
7	713	6 - Плодово-ягодное сырьё	шипов сухой; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:58:00>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
8	705	1 - Плодово-ягодное сырьё	банан безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:48:13>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A21005002946>
9	608	37 - T-Organic	HumicAcid ; DESCRIPTION= HumicAcid Ґ@Transmission; HISTORY= <06/21/05 15:04:23>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>
10	545	39 - Organic	D_LactateFe; DESCRIPTION= Fe(‡U) Lactate 3H2O DuraSamplIR; HISTORY= <08/08/05 10:53:03>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>
11	541	41 - Organic	D_UREA; DESCRIPTION= UREA DuraSamplIR; HISTORY= <06/08/05 15:13:04>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000206>

Рис. 4. ИК-спектры йогурта с 5% фруктовой смесью (спектр сравнения – ИК-спектр малины)

Как показывают данные рис. 3, программный пакет IRsolution ИК-спектрометра из собственных библиотек спектров идентифицировал в составе йогурта наличие плодово-ягодного сырья с вероятностью 724–765 % из 1000 (позиции 1–8 в подписи к рис. 3), однако выбрал в качестве основного вид плоды шиповника вместо киви (выделенная позиция № 1в списке ИК-спектров библиотеки).

При анализе йогурта с фруктовой смесью не удалось идентифицировать вид плодово-ягодного сырья (малину) по базе библиотек спектров ИК-спектрометра (рис. 4).

Программный пакет спектрометра также приоритетно идентифицировал в составе йогурта плодово-ягодное сырье с вероятностью 785–702 % из 1000 (позиции 1–8 в подписи рис. 4), однако с наибольшей вероятностью вместо малины был идентифицирован крыжовник (выделенная позиция № 1 в списке ИК-спектров библиотеки).

В литературных источниках практически нет сведений о возможности использования ИК-спектроскопии в оценке подлинности растительного сырья в составе многокомпонентных пищевых систем. Имеется работа И.А. Авиловой и Д.В. Хлыстова [1] по возможности использования метода ИК-спектроскопии для определения качества растительных масел, подтверждения подлинности состава, а также для идентификации производителя растительных масел и контроля технологического процесса.

Заключение

Таким образом, метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения позволяет идентифицировать плодово-ягодное сырье; полученные индивидуальные ИК-спектры и спектральные характеристики (интенсивность полосы поглощения и площадь под спектральной кривой поглощения) являются строго специфичными для каждого вида сырья и обусловлены, по-видимому, морфологическими особенностями строения и химического состава.

Изучение возможности применения метода ИК-Фурье спектроскопии для идентификации плодово-ягодного сырья в сложных пищевых системах показало, что данный метод позволяет определить наличие в продукте плодово-ягодного сырья, но идентифицировать его видовую принадлежность не позволяет.

Список литературы

1. Авилова И.А., Хлыстов Д.В. Возможность использования метода ИК-спектроскопии при анализе сырья и продуктов питания растительного происхождения // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и химия. – 2014. – № 1. – С. 34–37.

2. Арзамасцев А.П., Садчикова Н.П., Титова А.В. Современное состояние проблемы применения ИК-спектроскопии в фармацевтическом анализе лекарственных средств // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42. – № 8. – С. 26–30.

3. Ильяшенко Н.В. Методы спектроскопии в изучении изменений химического состава Bidens tripartita L. под действием антропогенных факторов // Ломоносов-2011: материалы Междунар. Молодежного науч. Форума / отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, М.В. Чмстякова. [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2011. – 1 электрон. Опт. Диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. Требования: ПК с процессором 486+: Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

4. Ильяшенко Н.В., Ильяшенко В.Д., Дементьева С.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Использование метода Фурье-ИК спектроскопии для изучения изменений химического состава Potentilia Erectata Raeusch. под действием антропогенных факторов // Вестник ТвГУ. Серия «Биология и экология». – 2009. – № 13. – С. 211–220.

5. Ильяшенко Н.В., Оленева Ю.Г., Иванова А.И.. Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Влияние факторов окружающей среды на изменения химического состава в листовых пластинках биоиндикационных растений-гидрофитов на примере роголиста темно-зеленого (Ceratophylium Demersum L.) // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2. – URL: http://science-education.ru/ru/article/view?id=5714.

6. Ильяшенко Н.В., Ильяшенко В.Д., Пахомов П.М., Межеумов И.Н. ИК-спектроскопический экспресс-способ определения качества лекарственного растительного сырья // Патент России № 2493555. Опубликовано 20.09.2013. Бюл № 26.

7. Съедин А.В., Орловская Т.В., Гаврилин М.В. Использование метода ИК-спектроскопии для экспресс-идентификации тиогликозидов в растительном сырье // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – Http://WWW.science-education.ru/ru/article/view?id=11953.

8. Шукуров Т., Джураев А.А., Хаитова З.М., Марупов Р. Спектроскопические свойства одуванчика лекарственного (Taraxacum officinale Wigg.) в средней ИК-области частот // Доклады академии наук республики Таджикистан. – 2007. – Т. 50. – № 7. – С. 607–612.

9. Шукуров Т., Хаитова З.М., Джураев А.А. Марупов Р. Формирование водородных связей в одуванчике лекарственном (Taraxacum officinale Wigg.) в зависимости от места произрастания // Доклады академии наук республики Таджикистан. – 2007. – Т. 50. – № 4. – С. 334–339.

10. Шукуров Т., Джураев А.А., Хаитова З.М., Джубаев Ан.А. Инфракрасные спектры лепестков цветков одуванчика лекарственного (Taraxacum officinale Wigg.) в зависимости от места произрастания // Доклады академии наук республики Таджикистан. – 2008. – Т. 51. – № 5. – С. 351–355.

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИЯ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ

Грошева Л.В., Родионова Н.С., Кустов В.Ю.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, e-mail: mila.grosheva.80@mail.ru

Настоящая статья посвящена исследованию влияния механоактивации на растворимость кальция яичной скорлупы в молочной кислоте. В статье приведены результаты влияния обработки яичной скорлупы дезинтеграционно-волновым методом при слабо модулирующем воздействии СВЧ-КВЧ излучения на ее физические и химические свойства. Установлена зависимость изменения спектральных характеристик от кратности дезинтеграционно-волнового воздействия. Выявлен эффект механоактивации яичной скорлупы, выражающийся в повышении растворимости кальция в растворах молочной кислоты при различных значениях pH и температуры. Установлено наличие не менее двух форм растворимого кальция в растворах механоактивированной скорлупы. Доказано, что максимальный механоактивирующий эффект достигается при 2–3-кратном дезинтеграционно-волновом воздействии. Полученные авторами научные сведения могут быть применены при разработке технологий продуктов функционального назначения, обогащённых лактатом кальция.

Ключевые слова: яичная скорлупа, кальций, растворимость, центрифугирование, механоактивация, дезинтеграционно-волновой метод, молочная кислота

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE SOLUBILITY OF CALCIUM OF EGGSHELL

Grosheva L.V., Rodionova N.S., Kustov V.Yu.

Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, e-mail: mila.grosheva.80@mail.ru

The results of the effect of the eggshell disintegration-wave method in case of slightly modulating the effects of microwave EHF radiation on its physical and chemical properties. The dependency between change in spectral characteristics from intensity of disintegration-wave processing is found out. It is also found out the effect of mechanical activation of the eggshell which can be reflected in increased solubility of calcium in solution of the lactic acid under different values of pH and temperature. It was installed that the presence of at least two soluble forms of calcium in solutions of mechanically activated shell. It is proved that the maximum significance of mechanically activating effect can be reached under disintegration-wave impact with double/triple intensity.

Keywords: eggshell, calcium, solvent, centrifugation, mechanical activation, lactic acid, wavedesintegration

Яичная скорлупа является ценным источником кальция в легко усваиваемой форме и представляет собой натуральный побочный продукт, технологическое использование которого актуально не только с технической, но и с экологической позиции. В минеральном составе яичной скорлупы на долю углекислого кальция приходится около 97,6%. Мука из яичной скорлупы содержит до 35% кальция и 1% фосфора [3]. В связи с этим в настоящее время применение скорлупы куриных яиц в качестве естественного природного источника кальция широко практикуется в различных отраслях пищевой, кормовой и фармацевтической промышленности. Актуальность введения минеральных комплексов на основе яичной скорлупы в качестве ингредиентов для пищевых систем обусловлена ее высокой терапевтической активностью. Она эффективна при лечении атеросклероза, сахарного диабета, болезней желудка, печени и поджелудочной железы, а также является общеукрепляющим средством [4]. Известны способы использования скорлупы в качестве диетической добавки с лечебно-профилактическими свойствами с добавлением меда, сока травы эхинацеи, в сочетании с криопорошками овощного, ягодного или фруктового сырья [5]. Интересным представляется направление повышения биологической ценности и усвояемости молочных и мясных продуктов путем внесения в них минеральных веществ, содержащихся в яичной скорлупе (Ca, Mg, S, Fe и др. – всего 27 микроэлементов) и молочнокислых бактерий, традиционно применяемых в производстве этой популярной и востребованной категории продуктов [6]. Препараты из минеральных веществ на основе яичной скорлупы по многочисленным данным стимулируют кроветворную функцию, оказывают антиаллергенное, антиоксидантное и радиопротекторное действие, используются в качестве источника ультранизкомолекулярных аминогликанов [1].

В настоящее время в научной литературе имеется значительный банк данных применения дезинтеграционно-волнового воздействия на пищевые объекты с целью повышения их функциональности [7]. Процессы, включающие химические превращения веществ под механическим воздействием, широко исследуются в последние десятилетия. Использование механической обработки в пищевой промышленности и сельском хозяйстве основывается на физико-химических эффектах, изучаемых в рамках прикладной механохимии: активации твердых веществ вследствие разупорядочения и образования дефектов; ускорения диффузионно-затрудненных стадий процессов в твердой фазе; осуществления твердофазных химических реакций непосредственно в ходе обработки. Известен эффект повышения реакционной способности микрокомпозитных продуктов, образующихся в процессе механических воздействий. В этой связи научный и практический интерес представляет исследование влияния дезинтеграционно-волнового воздействия на получение растворимых форм кальция биоорганического происхождения, перспективных к применению в пищевых технологиях.

Известно, что необходимым условием для переноса кальция через кишечную стенку является его растворенное состояние. Получение растворов кальция биоорганического происхождения с использованием в качестве растворителя молочной кислоты позволит обеспечить максимальное его усвоение, что может способствовать профилактике нарушений кальциевого обмена и поддержанию в норме многих физиологических процессов.

Материалы и методы исследования

Процесс производства пищевой добавки биоорганического кальция в механоактивированной форме включает: мойку, обеззараживание, высушивание скорлупы, измельчение с помощью дезинтеграционно-волнового воздействия.

Мойку скорлупы, полученной от сырых или вареных куриных яиц, предварительно обработанных в соответствии с СанПиН 2.3.6.1079-01, производили в 1–2 % растворе кальцинированной соды с последующим ополаскиванием в холодной воде. Одновременно удаляли и остатки жидкого зародыша. Затем скорлупу обрабатывали паром при температуре 90 °С в течение 30 минут, производили высушивание при 100 °С в течение 20 минут. Термическую обработку осуществляли с помощью пароконвектомата (Rational SSC102). Затем скорлупу измельчали дезинтеграционно-волновым методом при слабо модулирующем воздействии СВЧ-КВЧ излучения до получения частиц размером не более 3–5 мкм. В эксперименте исследовали пять образцов: 1–4 – яичная скорлупа, подвергнутая дезинтеграционно-волновому воздействию один, два, три и четыре раза соответственно, образец 5 – яичная скорлупа, измельчённая в размалывающем лабораторном устройстве (контроль).

Фазовый состав и структуру порошков исследовали методом рентгенофазового анализа и при помощи электронной микроскопии с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INGA Energy.

Средний размер частиц образцов определяли на электронном микроскопе 8–2500 (с увеличением $3{,}8^x$, зум 4^x, кратность 22,8). Пробоподготовку и микроскопирование проводили в соответствии с инструкцией к прибору. Обработку полученных фотографий проводили с применением лицензионной программы Meta Vision.

Исследования микроструктуры образцов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа марки JSM-6380LV, в режиме вторичных электродов.

Процесс растворения кальция яичной скорлупы в молочной кислоте проводили при постоянном перемешивании в диапазоне температур 20–90 °С, pH 5,1–3,2, концентрация скорлупы в момент внесения в раствор кислоты составляла 10 %. В качестве контроля исследовали растворимость скорлупы в дистиллированной воде (pH 6,8). Концентрацию ионов кальция определяли комплексонометрическим методом (по А. Дуденкову) [7].

Результаты исследования и их обсуждение

В процессе экспериментальных исследований обнаружено наличие как минимум двух фракций кальция и изменение их соотношения в зависимости от количества дезинтеграционно-волновых воздействий (рис. 1).

При введении скорлупы в раствор кислоты наблюдалось ее частичное осаждение, происходящее интенсивно в течение 7–8 мин. После прекращения видимого осаждения частиц надосадочную жидкость отделяли, определяли в ней концентрацию кальция, затем подвергали центрифугированию (при скорости 1200 об/с) и определяли концентрацию кальция в центрифугате. После центрифугирования отмечалось снижение содержания кальция в среднем на 15–20 % (рис. 2).

Снижение содержания кальция свидетельствует о наличии коллоиднорастворимой формы кальция в скорлупе, подвергнутой дезинтеграционно-волновому воздействию, причем выявлена ее количественная зависимость от кратности воздействия.

Наименьшая растворимость механоактивированной яичной скорлупы отмечена в дистиллированной воде (12–19 мг %). Увеличение содержания кальция в ионной форме во всех образцах наблюдалось при повышении температуры растворов в исследуемом диапазоне от 75 до 370 мг % (рис. 3)

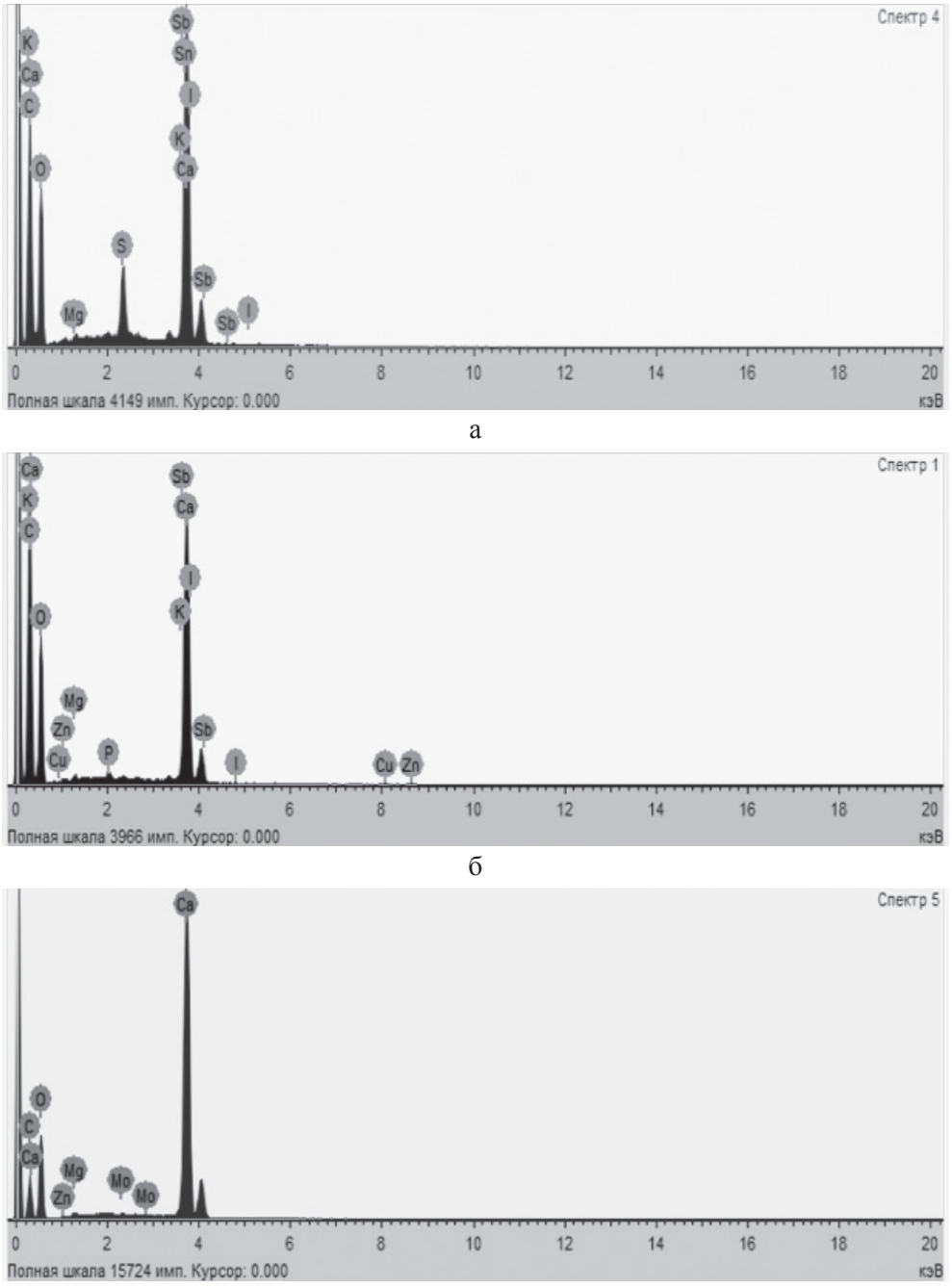


Рис. 1. Спектры измельчённой яичной скорлупы:
а – образец № 1; б – образец № 3; в – образец № 5

Понижение pH-среды от 5,5 до 1,7 также увеличивает растворимость скорлупы, и при этом просматривается явное влияние механоактивации. Например, при указанном понижении pH, при растворении образца № 1 при 60 °C в молочной кислоте концентрация кальция возрастала от 14 до 170 мг%, а для образца № 2 эта разница составила от 30 до 271 мг% (рис. 4).

Исследование влияния кратности дезинтеграционно-волнового воздействия, сопровождаемого механоактивацией на растворимость яичной скорлупы показало, что наибольший эффект достигается при двукратном и сохраняется при трехкратном прогоне через дезинтегратор за счёт повышения внутреннего энергетического потенциала тонко диспергированного вещества. Дальнейшее увеличение количества прогонов не способствует повышению растворимости кальция. Например, растворение при 90 °C дало следующие

показатели: содержание кальция при растворении образца № 1 – 160 мг%, № 2 – 300 мг%, № 3 – 280 мг%, № 4 – 2400 мг%, № 5 – 83 мг% (рис. 5).

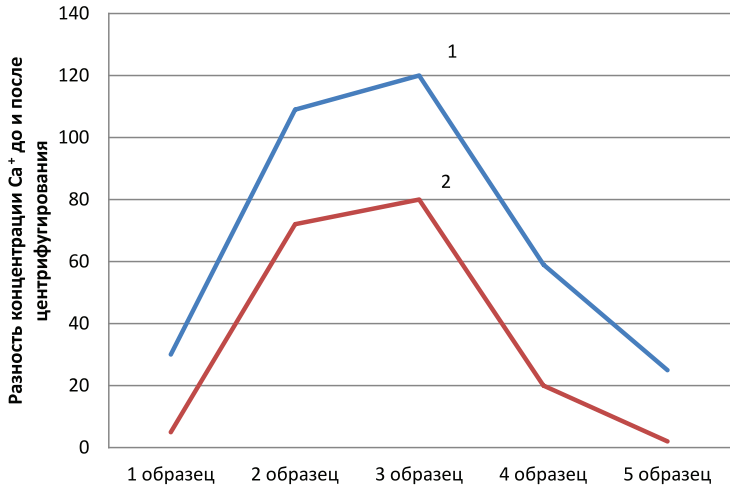


Рис. 2. Графическая зависимость разности концентрации Ca^+ в растворе до и после центрифугирования: 1 – при 60 °С, pH = 3,2; 2 – при 90 °С, pH = 3,2

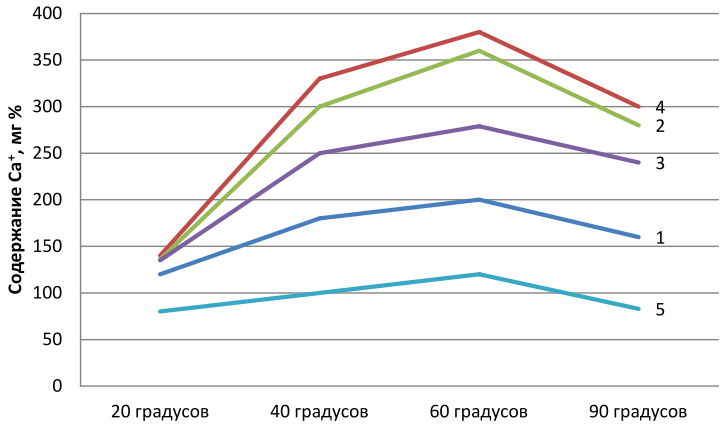


Рис. 3. Графическая зависимость влияния температуры на растворимость яичной скорлупы в молочной кислоте при pH = 3,2:
1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3; 4 – образец № 4; 5 – образец № 5

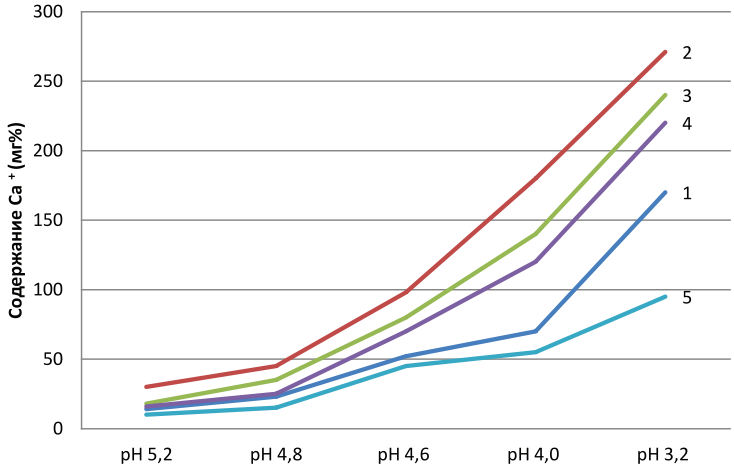


Рис. 4. Графическая зависимость влияния pH-среды на растворимость яичной скорлупы в молочной кислоте при 60 °С (центрифугаты):
1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3; 4 – образец № 4; 5 – образец № 5

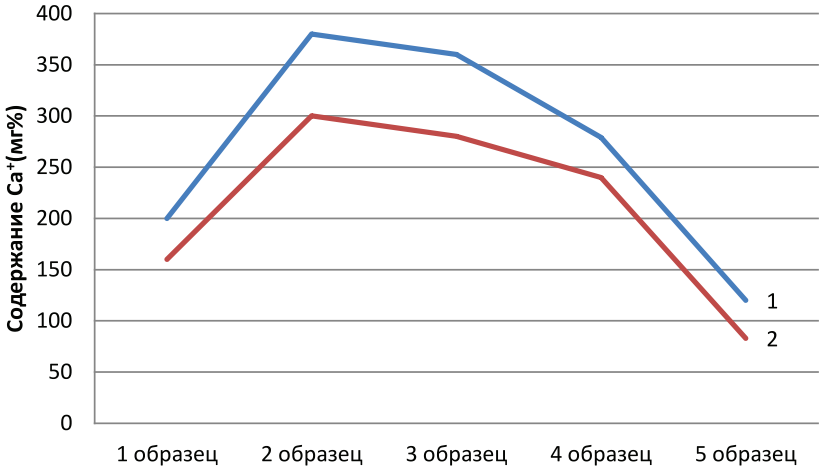


Рис. 5. Графическая зависимость влияния количества прогонов на растворимость яичной скорлупы в молочной кислоте при pH = 3,2: 1 – при 60 °C; 2 – при 90 °C

Заключение

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают влияние дезинтеграционно-волнового воздействия на спектральные, микроструктурные и химические свойства яичной скорлупы. Спектрально выявлено образование различных форм кальция в результате дезинтеграционно-волнового воздействия. Данный способ обработки скорлупы куриных яиц обеспечивает интенсификацию процессов растворения в широком диапазоне температур и pH. Установлено, что максимальный эффект механоактивации свойств кальция яичной скорлупы достигается при двукратном и сохраняется при трехкратном воздействии. При увеличении актов воздействия происходит снижение реакционной способности кальция. Выявленный эффект имеет важное значение и открывает перспективы для повышения усвоения и эффективности действия кальция в фармакологических и функциональных пищевых субстанциях.

Список литературы

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – № 75 (3). – С. 203–216.

2. Инихов Г.С., Брио Н.П. Методы анализа молока и молочных продуктов // Пищевая промышленность. – М., 1971. – 230 с.

3. Пат. 2097990, Российская Федерация, МПК A23C. Диетическая биодобавка для молочных и мясных продуктов целевого назначения / Титов Е.И., Алексахина В.А., Нефедова Н.В., Черкасова Л.Г, Цветкова Н.Н, Семенихина В.Ф., Глазкова И.В.; заявитель и патентообладатель Московская государственная академия прикладной биотехнологии; заявл. 13.12.1995; опубл. 10.12.1997 – 3 с.

4. Пат. 2163814 Российская Федерация, МПК A61K 35/00. БАД для косметических, гигиенических и фармакологических средств и способ её получения / Груздева А.Е, Потемкин Е.В., Гришатова Н.В., Кульчицкая М.А.; заявитель и патентообладатель закрытое акционерное общество «Биофит» ЛТД; заявл. 05.06.1998, опубл. 10.03.2001, 3 с.

5. Пат. № 2311803 Российская Федерация, МПК A23L1/30. Способ получения минерального комплекса / Забозлаев А.А., Оганесян Э.Т., Погорелов В.И., Магонов М.М., Верещагина В.В.; заявитель и патентообладатель Пятигорская государственная фармацевтическая академия; заявл. 26.02.2006, опубл. 10.12.2007, 3 с.

6. Углов В.А, Мотовилов О.К., Бородай Е.В. Проблемы переработки яичной скорлупы // Продукты, технологии и здоровье. – 2013. – С. 156–158.

7. Чертов Е.Д., Кустов И.В., Кустов В.Ю., Пономарева Е.И. Информационное структурирование паракристаллических объектов при слабом электромагнитном СВЧ-КВЧ и электронном воздействии // Вестник ВГУИТ. – 2013. – № 2. – С. 95–99.

УДК 54-32:615.326

ДЕТОКСИКАЦИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПЕЛОИДОВ

Жданова А.В., Аввакумова Н.П., Кривопалова М.А., Глубокова М.Н., Катунина Е.Е., Агапов А.И.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения России, Самара, e-mail: kaf_chem2012@mail.ru

Одним из важных направлений фармации является создание препаратов на основе соединений природного происхождения, обладающих антиоксидантными свойствами, с целью применения их для профилактики, лечения и коррекции окислительно-восстановительных процессов организма. В работе проведено изучение влияния гуминовых кислот низкоминерализованных иловых сульфидных грязей на процессы свободнорадикального окисления в условиях *in vivo* при воздействии полихлорированных бифенилов. Воздействие полихлорированных бифенилов вызывает окислительный стресс у лабораторных животных и существенно изменяют показатели параметров хемилюминесценции, которые достигают своего максимума на третьи сутки. Установлено, что исследуемая фракция гуминовых кислот пелоидов приводит показатели хемилюминесценции к норме при окислительном стрессе, моделированном острым отравлением полихлорированными бифенилами. Доказано детоксицирующее действие гуминовых кислот пелоидов, которые достоверно понижают и приводят в норму показатели хемилюминесценции. Показана возможность применения Fe^{2+}-индуцированной хемилюминесценции для оценки антиоксидантных свойств пелоидопрепарата на основе гуминовых кислот.

Ключевые слова: антиоксидантные свойства, окислительный стресс, пелоиды, гуминовые кислоты, полихлорированных бифенилы

DETOXIFICATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS BY HUMIC ACIDS OF PELOIDS

Zhdanova A.V., Avvakumova N.P., Krivopalova M.A., Glubokova M.N., Katunina E.E., Agapov A.I.

The Samara State Medical University, Samara, e-mail: kaf_chem2012@mail.ru

One of the important directions of pharmacy is creation of drugs on the based on compounds of a natural origin with antioxidant properties. These drugs are used for prevention, treatment and correction of redox processes in the body. There is study of the influence of humic acids low mineralized silt sulphidic muds on the processes of free radical oxidation in vivo conditions when exposed to polychlorinated biphenyls spent in this work. Influence of the polychlorinated biphenyls cause oxidative stress in laboratory animals and significantly alter the parameters of chemiluminescence, which reaches its maximum at the third day. It was found that the investigated fractions of humic acids of peloids lead indicators of chemiluminescence to the norm under oxidative stress, simulated acute poisoning polychlorinated biphenyls . Antioxidant activity of components of peloids is proved, which significantly reduced and lead to normal indicators of chemiluminescence. The possibility of using Fe^{2+} induced chemiluminescence to measure the antioxidant properties of drugs peloids based on humic acids is shown.

Keywords: antioxidant properties, oxidative stress, peloids, humic acid, polychlorinated biphenyls

В современных условиях развития научно-технического прогресса человечество подвергается тотальному воздействию неблагоприятных факторов внешней среды. К XXI столетию в биосфере накопилось около 4 миллионов токсических веществ, среди которых потенциально опасны и биодоступны около 100 тысяч ксенобиотиков [3]. По данным медицинской статистики, более 80% болезней обусловлены загрязнением окружающей среды.

Известно, что развитие целого ряда патологических состояний организма человека сопровождается усилением образования активированных кислородных метаболитов и свободных радикалов, которые могут вызвать повреждение биологически важных молекул и в конечном итоге привести к гибели клетки [2]. Свободнорадикальное окисление и, в частности, пероксидное окисление липидов играет важную роль в патогенезе инфаркта миокарда, атеросклероза, бронхолегочных и других заболеваний [5]. Активация реакций свободнорадикального окисления наблюдается при воздействии внешних факторов (радиация, табачный дым, смог, промышленная пыль), при большинстве патологий, а также при употреблении ряда лекарственных препаратов.

Наибольшую опасность среди токсикантов представляют полихлорированные бифенилы, обладающие чрезвычайно высокой физико-химической стабильностью и устойчивостью к биологической деградации.

Благодаря высокой липофильности, хлорбифенилы обладают выраженной способностью к аккумуляции в звеньях пищевой цепи и далее в органах с высоким содержанием липидов и интенсивным стероидогенезом (нервная ткань, надпочечники, яичники, яички) [7]. В результате интоксикации бифенилами выявляются изменения нервной, иммунной, эндокринной, кардиоваскулярной и репродуктивной систем, развитие гепатотоксических, канцерогенных и других эффектов [6, 8, 9]. Хлорпроизводные бифенилы в организме вызывают окислительный стресс, способствуя развитию острых и хронических заболеваний, для профилактики и лечения которых необходимы эффективные антиоксиданты, способные подавить свободнорадикальное окисление.

В связи с вышеизложенным одним из приоритетных направлений фармации является создание препаратов, обладающих антиоксидантными свойствами, с целью применения их для коррекции процессов, сопровождающихся усилением свободнорадикальных реакций. За последние десятилетия в медицине и фармации резко возрос интерес к лекарственным средствам природного происхождения, имеющим ряд преимуществ перед синтетическими аналогами, к которым следует отнести отсутствие побочных эффектов и более мягкое терапевтическое действие.

Широкие перспективы для практического использования в качестве лекарственных препаратов антиоксидантного действия представляют биологически активные вещества растительного происхождения, содержащие компоненты флавоноидной природы [4]. Интересными с точки зрения антиоксидантных свойств являются специфические органические вещества почв и торфов – гумусовые кислоты [10]. На наш взгляд, перспективной группой природных соединений являются низкоминерализованные иловые сульфидные грязи, формирование которых в гидротермальных условиях при незначительном перепаде температур, длительном периоде биологической активности, отрицательном значении редокс-потенциала, обусловленного наличием SH-групп, обуславливает их антиоксидантные свойства. Информация в литературе об антиоксидантных свойствах специфических органических веществ пелоидов представлена незначительным количеством работ [1]. Преобладающим компонентом гумусловых кислот пелоидов являются гуминовые кислоты. Это группа родственных высокомолекулярных соединений с высоким содержанием фенольных гидроксилов, способных к образованию комплексов с переносом заряда.

Целью данной работы является исследование детоксикационной активности гуминовых кислот пелоидов в модели окислительного стресса, вызванного хлорбифенилами методом Fe^{2+}-индуцированной хемилюминесценции, который позволяет регистрировать коротко живущие радикалы супероксидного и синглетного кислорода, а также гидроксильные радикалы перекисного характера.

Объектом исследования явились гуминовые кислоты, выделенные из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей Поволжского региона. Препарат представляет собой темно-бурые, почти черные игольчатые кристаллы с металлическим блеском, нерастворимые в воде, растворимые в щелочах и выпадающие в осадок при кислотности растворов меньше двух единиц показателя кислотности.

Экспериментальные исследования выполнены на белых беспородных крысах половозрелого возраста массой 180–220 г в соответствии с «Европейской конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и иных научных целей» (Страсбург, 1996). Окислительный стресс животных вызывали действием раствора смеси полихлорированных бифенилов торговой марки «Совол», содержащий 26% тетра-, 64,6% пента- и 9% гексахлорбифенилов в оливковом масле в дозе 600 мг/кг (0,1 LD_{50}). Лабораторный эксперимент осуществлялся с использованием трех групп животных (по 10 особей в каждой), первая из которых являлась контрольной. У животных второй и третьей групп моделировали острое отравление путем однократного введения полихлорированных бифенилов в дозе 0,1 $ЛД_{50}$, с помощью специального металлического зонда. Животные контрольной группы получали оливковое масло (1-ая группа). Животным контрольной группы и группы сравнения (2-ая группа) вводили по 0,2 мл физиологического раствора (0,9% NaCl). Животным третьей группы однократно вводили подкожно инъекцию 0,2 мл 0,1%-ного раствора гуминовых кислот (ГК).

Длительность эксперимента составляла десять суток, в течение которых каждые сутки для контроля параметров осуществлялся забор крови. Показатели крови исследовали с помощью хемилюминесцентного анализа,

который позволяет регистрировать интенсивность процесса свободнорадикального окисления непосредственно в крови. В качестве люминоформа использовали гептагидрат сульфата железа (II), который в виде 0,05 М раствора добавляли в объеме 1 мл к 1 мл плазмы крови. Параметры свечения регистрировали с использованием отечественного хемилюминометра ХЛ-003.

Для определения детоксицирующего действия гуминовых кислот исследуемые образцы крови анализировали с помощью Fe^{2+}-индуцированной хемилюминесценции и определяли от момента введения ионов железа (II) показатели медленной вспышки, амплитуду медленной вспышки (максимальная светимость – H Fe^{2+}), светосумму (S Fe^{2+}), спонтанную светимость (Sp), а также латентный период (R). Обработку хемилюминограмм производили с помощью специализированной компьютерной программы по Р.Р. Фархутдинову и В.А. Лиховских. Величины показателей выражали в условных единицах. Полученные результаты анализа крови лабораторных животных в указанном режиме показали, что полихлорированные бифенилы вызывают окислительный стресс. В табл. 1 приведены показатели хемилюминесценции плазмы крови крыс трех исследуемых групп на третьи сутки эксперимента.

минесценции достоверно изменились по сравнению с контрольной (табл. 1). Спонтанная светимость, отражающая скорость расходования свободных радикалов, окисляющих преимущественно субстраты липидной природы, увеличилась в 2,1 раза по сравнению с нормой (группа 1). Амплитуда быстрой вспышки, характеризующая содержание гидроперекисей в пробе, увеличилась в 1,3 раза, а латентный период, определяющий окисление липидов в зависимости от содержания антиоксидантов, ожидаемо понизился в 1,3 раза. Интенсивность свободнорадикального окисления по характеру медленной вспышки во второй группе животных возросла на третьи сутки приблизительно в 2 раза, а величина светосуммы (S Fe^{2}), показывающая склонность антиоксидантной системы к развитию цепных процессов окисления, увеличилась в 1,6 раза по сравнению с контрольной. Таким образом, вводимый препарат «Совол» по данным хемилюминесценции достоверно активирует процессы свободнорадикального типа и провоцирует нарастание окислительного стресса физиологических систем лабораторных животных.

Гуминовые кислоты, введенные животным третьей группы, существенно влияют на параметры хемилюминесценции (табл. 1). Значения величин светосуммы

Таблица 1

Показатели хемилюминесценции плазмы крови лабораторных животных на третьи сутки эксперимента

Показатели хемилюминесценции	*h*	H Fe^{2+}	S Fe^{2+}	Sp	*R*
1 группа (контрольная)	3,09 ± 0,50	2,01 ± 0,10	7,14 ± 0,80	1,93 ± 0,50	1,54 ± 0,10
2 группа (сравнение)	4,00 ± 0,30 p < 0,46	3,99 ± 0,10	11,45 ± 0,10 p < 0,0013	3,99 ± 0,49 p < 0,0400	1,16 ± 0,10 p < 0,052
3 группа (лечение ГК)	2,99 ± 0,1 p < 0,0330	2,82 ± 0,1 p < 0,0003	7,89 ± 0,1 p < 0,0001	1,46 ± 0,12 p < 0,0017	2,13 ± 0,10 p < 0,0007

Как видно из приведенных данных, показатели хемилюминесценции плазмы крови у здоровых крыс (1 группа) на третьи сутки эксперимента составили: светосумма – 7,14 усл. ед., спонтанная светимость– 1,93 усл. ед., интенсивность амплитуды быстрой вспышки – 3,09 и амплитуда медленной вспышки– 2,01 усл. ед.

Добавление полихлорированных бифенилов значительно активизирует процессы свободнорадикального окисления. У животных второй группы показатели хемилюпришли практически к норме и составили 7,89 усл. ед., что свидетельствует об увеличении толерантности животных к протеканию свободнорадикальных реакций. Величина спонтанной светимости уменьшилась в 2 раза по сравнению с группой сравнения, составив 1,46 усл. ед., что ниже аналогичного значения показателей контрольной группы животных на 25%. Очевидно, что гуминовые кислоты за счет взаимодействия с оксидантами обеспечивают необходимый уровень защиты веществ липоидного

характера. Симбатно уменьшились показатели быстрой и медленной вспышки в 1,3 и 1,4 раза соответственно по отношению ко второй группе животных; при этом показатель быстрой вспышки отвечал значению нормы. Латентный период составил 2,13 усл. ед, что превышает не только данный показатель группы сравнения, но и на 28 % увеличивает время начала свечения в контрольной группе (табл. 1). Данный факт достоверно доказывает детоксицирующее действие гуминовых кислот пелоидов.

В табл. 2 приведены показатели хемилюминесценции плазмы животных на десятые сутки эксперимента. Как видно из полученных результатов, в группе сравнения амплитуда быстрой вспышки, максимальная светимость, светосумма и спонтанная светимость больше в 1,95; 1,23; 1,25 и 1,44 раза соответственно по отношению к контрольной группе животных.

Значения величин быстрой вспышки и латентного периода составляют 3,07 и 1,98 усл. ед. соответственно, что близко к показателям физиологической нормы. Следует отметить, что полученные данные светосуммы и спонтанной светимости имеют значения ниже аналогичных величин плазмы животных контрольной группы. Это связано, по-видимому, с тем, что гуминовые кислоты включаются в редокс-буферные системы крови и достоверно понижают процессы свободнорадикального окисления, усиливая иммунологический статуса организма животных.

Таким образом, экспериментально установлено детоксицирующее действие гуминовых кислот пелоидов, которые нивелируют свободнорадикальные процессы, повышая резистентность систем крови в модели окислительного стресса.

Следует отметить, что действие гуминовых кислот пелоидов как антиоксидантов имеет универсальный характер

Таблица 2

Показатели хемилюминесценции плазмы крови лабораторных животных на десятые сутки эксперимента

Показатели хемилюминесценции	*h*	H Fe^{2+}	S Fe^{2+}	Sp	*R*
1 группа (контрольная)	3,10 ± 0,50	2,05 ± 0,10	7,20 ± 0,80	1,88 ± 0,50	1,62 ± 0,10
2 группа (сравнение)	6,03 ± 0,40 p < 0,46	2,52 ± 0,03 p < 0,0001	9,01 ± 0,16 p < 0,0013	2,70 ± 0,20 p < 0,0400	1,44 ± 0,10 p < 0,052
3 группа (лечение ГК)	3,07 ± 0,1 p < 0,0007	2,05 ± 0,1 p < 0,00246	5,91 ± 0,1 p < 0,0001	1,39 ± 0,12 p < 0,00119	1,98 ± 0,2 p < 0,00841

Сравнение параметров хемилюминесценции плазмы животных второй группы на третьи и десятые сутки показывает некоторое уменьшение значений максимальной и спонтанной светимости, а также светосуммы. Очевидно, что на 10 сутки антиоксидантные системы крови в организме животных группы сравнения несколько понижают процессы свободнорадикального окисления. Однако существенное увеличение (в 1,5 раза) значения быстрой вспышки свидетельствует о значительной активности окислительных реакций.

В третье группе экспериментальных животных окислительно-восстановительный статуса плазмы под действием гуминовых кислот пелоидов восстанавливается, наблюдается понижение показателей хемилюминесценции (табл. 2).

и комплексно влияет на окислительные реакции различного типа. Гуминовые кислоты низкоминерализованных иловых сульфидных пелоидов представляют значительный интерес с позиций создания антиоксидантных лекарственных препаратов природного происхождения.

На основании экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Воздействие полихлорированных бифенилов вызывает окислительный стресс, который достигает своего максимума на третьи сутки.

2. Гуминовые кислоты пелоидов обладают выраженным детоксицирующим действием, достоверно понижая окислительный стресс и приводя окислительно-восстановительный статус организма лабораторных животных в физиологическую норму.

Список литературы

1. Аввакумова Н.П., Герчиков А.Я., Хайруллина В.Р., Жданова А.В. Антиоксидантные свойства гуминовых веществ пелоидов //Химико-фармацевтический журнал. – 2011. – Т. 45. – № 3. – С. 50–51.

2. Зенков Н.К. Окислительный стресс: Биохимический и патофизиологический аспекты / Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова. – М.: Наука / Интерпериодика, 2011. – 343 с.

3. Костюк В.А. Биорадикалы и биоантиоксиданты / В.А. Костюк, А.И. Потапович. – Минск: БГУ, 2004. – 174 с.

4. Куркин В.А., Куркина А.В., Авдеева Е.В. Флавоноиды как биологически активные соединения лекарственных растений // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 11–9. – С. 1897–1901.

5. Меньщикова, Е.Б. Окислительный стресс при воспалении / Е.Б. Меньщикова, Н.К. Зенков // Успехи соврем. биологии. – 1997. – Т. 17. – С. 155–171.

6. Bacterial lipopolysaccharide-induced oxidative stress in the impairment of steroidogenesis and spermatogenesis in rats / M.M. Reddy, S.V. Mahipal, J. Subhashini et al. // Reprod. Toxicol. – 2006. – Vol. 22. – P. 493–500.

7. Bioaccumulation and Distribution of PCBs in Hens and Chickens / D.B. Feshin et al. // Organohal. Compounds. 2005. – P. 1498–1501.

8. Chronic pelvic pain syndrome/chronic prostatitis affect the acrosome reaction in human spermatozoa / R. Henkel, M. Ludwig, H.C. Schuppe et al. // World J. Urol. – 2006. – Vol. 24. – P. 39–44.

9. DNA damage in human sperm is related to urinary levels of phthalate monoester and oxidative metabolites / R. Hauser, J.D. Meeker, N.P. Singh et al. // Hum. Reprod. – 2007. – Vol. 22. – P. 688–695.

10. Kostyukevich Y., Kononikhin A., Nikolaev E., Popov I., Zherebker A., Perminova I. Enumeration of non-labile oxygen atoms in dissolved organic matter by use of 16o/18o exchange and fourier transform ion-cyclotron resonance mass spectrometry // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2014. – Т. 406. – № 26. – С. 6655–6664.

УДК 542.06:544.774:665.61

ОПРЕДЕЛЕНИЕ P-T – ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЭМУЛЬСИЯХ ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

[1,2]Иванова И.К., [2]Семенов М.Е., [2]Корякина В.В., [2]Рожин И.И.

[1]ФГАОУ ВО «Северо-Восточный университет им. М.К. Аммосова», Якутск;

[2]ФГБУН «Институт проблем нефти и газа» СО РАН, Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования процесса гидратообразования природного газа (ПГ) в системах, состоящих в различных соотношениях из парафинистой нефти и дистиллированной воды. Термобарические условия фазовых переходов гидратов в водонефтяных эмульсиях определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) высокого давления. Установлено, что кривая равновесных условий в исследуемых системах, по сравнению с процессом гидратообразования данного газа в дистиллированной воде, смещается в область низких давлений и высоких температур. По результатам ДСК-анализа установлено, что с увеличением содержания воды более чем 40 мас.% в эмульсиях степень превращения воды в гидрат в эмульсиях уменьшается. Сделан вывод, что степень превращения воды в гидрат в эмульсиях может служить показателем ее стабильности

Ключевые слова: гидрат природного газа (ГПГ), водонефтяные эмульсии, дифференциальная сканирующая калориметрия, степень превращения воды в гидрат, равновесные условия гидратообразования.

DETERMINATION OF THE P-T – FIELD OF NATURAL GAS HYDRATES STABILITY IN THE EMULSION OF PARAFFIN OILS

[1,2]Ivanova I.K., [2]Semenov M.E., [2]Koryakina V.V., [2]Rozhin I.I.

[1]North-Eastern Federal University, Yakutsk;

[2]Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

In this paper we consider the results of investigation of the natural gas hydrate (NGH) formation process in systems composed of paraffinic oil and distilled water in various proportions. Thermobaric conditions of hydrates phase transitions in water-oil emulsions were determined by differential scanning calorimetry (DSC) of the high pressure. It is found that the curve of equilibrium conditions in the systems, compared with the process of the gas hydrate formation in distilled water, is shifted to the low pressures and high temperatures. According to the results of DSC analysis and volumetry it is found that with increasing of water content of more than 40 wt.% in the emulsions, the degree of water conversion in emulsions decreases. It is concluded that the degree of water conversion to hydrate in emulsions can be indicative of its stability.

Keywords: natural gas hydrate (NGH), water-oil emulsions, differential scanning calorimetry, degree of water conversion to hydrate, equilibrium conditions of hydrate formation

Образование гидратов попутных газов в скважинах является актуальной проблемой при разработке нефтяных месторождений Крайнего Севера, Западной и Восточной Сибири. Скважинная продукция представляет собой смесь, состоящую из попутного газа, нефти и воды (пресной или слабоминерализованной), причем нефть и вода образуют водонефтяные эмульсии. При соответствующих давлениях низкие пластовые температуры и суровый климат этих районов создают благоприятные условия для образования гидратов в этих эмульсиях, в результате чего в скважинах, промысловых и магистральных нефтепроводах увеличивается гидравлическое сопротивление и снижается их пропускная способность за счет закупоривания гидратными пробками [2, 6, 9, 10, 16, 23–26]. Исследования гидратообразования из эмульсий калориметрическими методами представлены в работах [7, 10, 13, 14, 17, 19–21]. Причем большинство выполненных экспериментальных ДСК-исследований гидратообразования в водонефтяных эмульсиях касаются изучения образования гидратов метана, гидратообразование же из сложных газовых смесей в системах нефть/вода практически не рассматривалось.

Таким образом, в настоящей работе мы представляем результаты исследований образования гидратов природного газа (ГПГ) в эмульсиях воды парафинистой нефти Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ). Данная работа является продолжением исследований по вопросам гидратообразования ПГ в различных системах [3, 4].

Экспериментальная часть

В качестве модели попутного нефтяного газа-гидратообразователя использовался природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) с высоким содержанием метана (92,9 об.%) [4].

Объектами исследования послужили гидраты этого газа, синтезированные в системах нефть Ireляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) – состав нефти приведен в [8], и дистиллированной воды в различных массовых соотношениях: № 1 Нефть/H_2O соотношение компонентов 80/20; № 2 Нефть/H_2O соотношение компонентов 60/40; № 3 Нефть/H_2O соотношение компонентов 40/60; № 4 Нефть/H_2O соотношение компонентов 20/80.

Образцы готовили при комнатной температуре с помощью бытового электрического миксера (скорость оборота лопастей 11000 об/мин) в течение 30 мин без добавок синтетических ПАВ. На технических весах с точностью до 0,001 г готовили навески нефти и воды и перемешивали их в емкости для миксера. Полученные образцы выдерживали в течение двух суток в делительной воронке, и, как показали наблюдения, образцы сохраняли свою стабильность.

Определение термодинамических характеристик фазовых переходов гидратов проводилось с использованием дифференциального сканирующего калориметра высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия). Относительная погрешность измерения энтальпии ±3 %, погрешность измерения температуры ±3 °C. В экспериментах использовались стальные тигли, которые закрывались проколотыми алюминиевыми крышками. Термограммы снимались в режиме, описанном в работе [3]. Для каждого состава водонефтяных эмульсий было получено не менее двух ДСК-грамм.

Рис. 1 и таблица отражают данные ДСК-анализа, полученные в результате двух экспериментов по образованию/разложению ГПГ в образцах Нефть/H_2O. Видно, что термограммы образцов № 1, 3 и 4 имеют идентичный характер. Так, при охлаждении этих образцов наблюдается один асимметричный экзотермический эффект, в отличие от образца с № 2, имеющего на экзотерме кристаллизации два и более пиков, причем величины этих экзотермических эффектов различаются и имеют меньшие значения при более низких температурах. На эндотермах плавления всех образцов зарегистрировано два эндотермических эффекта – плавления льда и разложения гидрата. Следует отметить, что для образца № 1 (эксперимент 1 и 2) и в эксперименте 1 образцов № 2 (пик с наибольшим экзотермическим эффектом) и № 3 кристаллизационные пики имеют общее основание, но несколько вершин. В работах [11, 15] показано, что метод ДСК может быть использован для исследования водонефтяных эмульсий и по форме экзотермических эффектов можно судить о дисперсности замерзающей фазы. Так, асимметричный экзотермический пик с резким началом и растянутым завершением характерен для замерзания непрерывной фазы. Большое количество мелких экзотермических пиков говорят о замерзании крупных капель дисперсной фазы. Близкие по форме к кривой Гаусса экзотермические пики характерны для замерзания образцов мелкодисперсных эмульсий, в которых замерзание каждой капли происходит независимо от других капель. Анализ полученных результатов по образованию гидратов ПГ в водонефтяных эмульсиях с применением этого подхода показывает, что форма кривых образцов № 1, 3 и 4 является промежуточной между замерзанием объемной фазы и мелкодисперсной эмульсии. На кривых образца № 2 экзотермические пики на кривой имеют ассиметричную форму, характерную для замерзания объемной фазы в эмульсиях, а наличие мелких эффектов указывает на замерзание крупных капель дисперсной фазы. Авторами работы [12] было установлено, что чем больше асимметрия экзотермического пика ДСК, тем больше склонность гидратных частиц к агломерации в исследуемой водонефтяной эмульсии. Наибольшая асимметрия экзотермического пика указывает на наименее стабильную эмульсию, и наоборот. В нашем случае наибольшая асимметрия пиков замерзания наблюдается в образцах № 1 и 2, причем эти же образцы характеризуются наибольшей степенью превращения воды в гидрат, которая достигает ~70 % (таблица) в обоих случаях, тогда как для образцов № 3 и 4 этот показатель составляет 48 и 29 % соответственно, что говорит о стабильности образцов с соотношением компонентов Нефть/H_2O 40/60 и 20/80, т.е. с увеличением содержания воды, более 40 % мас., степень превращения воды в гидрат уменьшается, а стабильность этих эмульсий увеличивается. Эти результаты хорошо коррелируют с работами [1, 5, 18], в которых показано, что наиболее стойкими водонефтяными эмульсиями являются эмульсии типа «шоколадный мусс», с содержанием воды около 80–85 %. Стабильность этих эмульсий объясняется наличием специфической структуры эмульсии-геля, формирующегося в случаях, когда в первоначальной водонефтяной смеси содержание воды превышает примерно 40 % [1, 18].

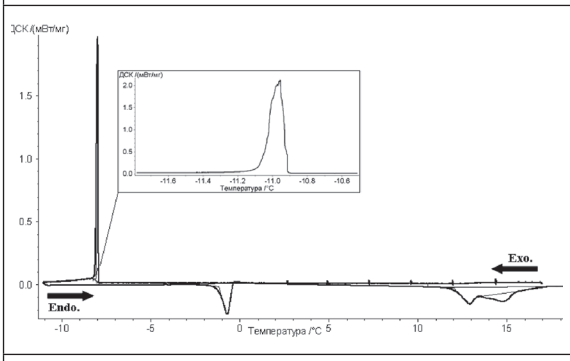
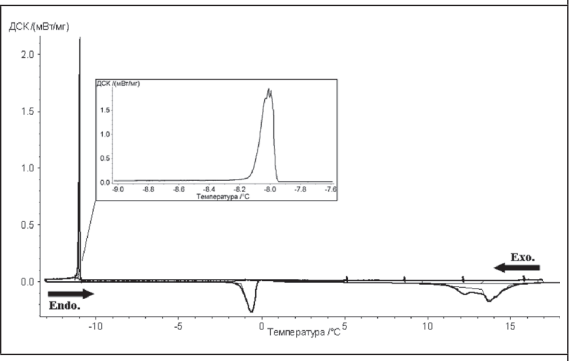
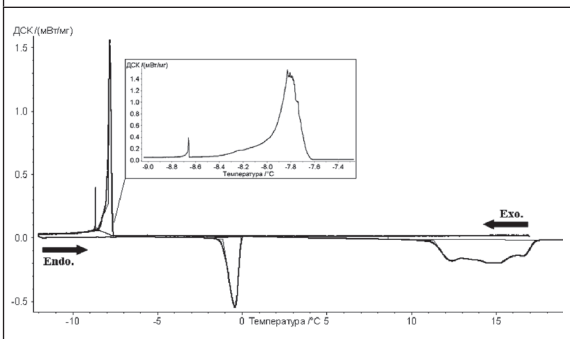
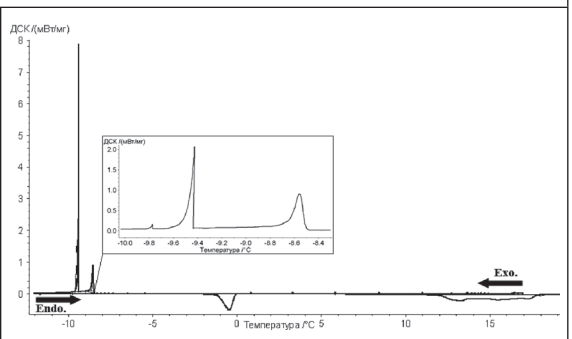
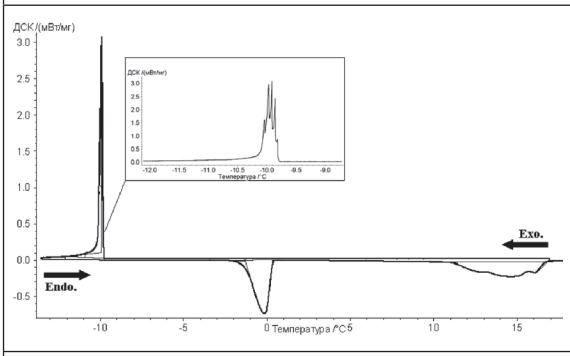
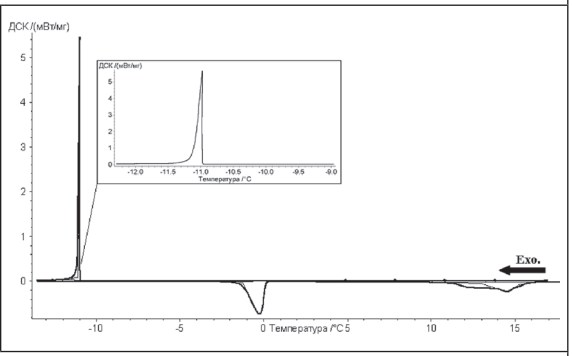
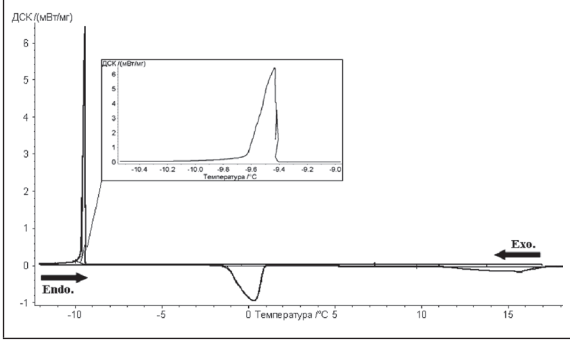
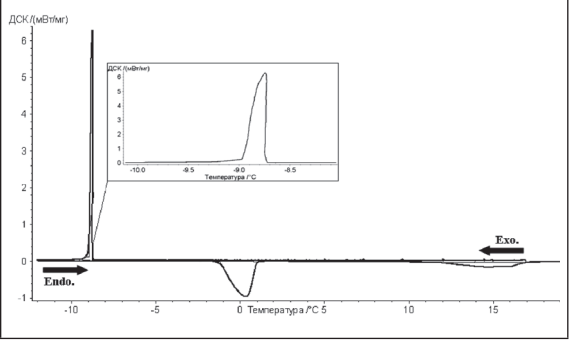
Эксперимент 1	Эксперимент 2
Образец «Нефть/H_2O»	
80/20	
	
60/40	
	
40/60	
	
20/80	
	

Рис. 1. Термограммы фазовых превращений ГПГ в системах «Нефть/H_2O», полученные в результате экспериментов 1 и 2. Сегменты охлаждения обозначены «Exo.», сегменты нагревания – «Endo.».

Термобарические условия фазовых превращений ГПГ в системах «Нефть/H_2O»

№ п/п	Образец / № Эксперимента	Условия кристаллизации	Условия плавления: льда	Условия плавления: гидрата	α*, %
1.	Нефть/H_2O = 80/20	1 пик: t = –11,0 °C;	t = –1,25 °C;	t = 11,3 °C;	
	Эксперимент 1	P = 43,38 bar;	P = 41,94 bar;	P = 41,14 bar;	63,7
		ΔH = 55 Дж/г	ΔH = –31 Дж/г	ΔH = –54 Дж/г	
	Эксперимент 2	1-й пик: t = –8,0 °C;	t = –1,19 °C;	t = 12 °C;	
		P = 46,56 bar;	P = 44,96 bar;	P = 44,38 bar;	71,6
		ΔH = 47 Дж/г	ΔH = –23 Дж/г	ΔH = –57 Дж/г	
2.	Нефть/H_2O = 60/40	1 пик: t = –7,83 °C;	t = –1,15 °C;	t = 11,3 °C;	
	Эксперимент 1	P = 44,73 bar;	P = 42,13 bar;	P = 41,30 bar;	
		ΔH = 102 Дж/г;	ΔH = –59 Дж/г	ΔH = –132 Дж/г	
		2-й пик: t = –8,66 °C;			69,3
		P = 44,35 bar;			
		ΔH = 2 Дж/г			
	Эксперимент 2	1-й пик: t = –8,56 °C;	t = –1,15 °C;	t = 11,9 °C;	
		P = 46,64 bar;	P = 44,66 bar;	P = 43,98 bar;	
		ΔH = 32 Дж/г;	ΔH = –51 Дж/г	ΔH = –133 Дж/г	
		2-й пик: t = –9,5 °C;			
		P = 46,25 bar;			72,3
		ΔH = 33 Дж/г;			
		3-й пик: t = –9,77 °C;			
		P = 46,1 bar;			
		ΔH = 1 Дж/г			
3.	Нефть/H_2O = 40/60	1 пик: t = –9,8 °C;	t = –1,31 °C;	t = 11,2 °C;	
	Эксперимент 1	P = 45,43 bar;	P = 42,92 bar;	P = 42,05 bar;	49,4
		ΔH = 171 Дж/г	ΔH = –123 Дж/г	ΔH = –120 Дж/г	
	Эксперимент 2	1-й пик: t = –11,0 °C;	t = –1,20 °C;	t = 11 °C;	
		P = 44,22 bar;	P = 42,38 bar;	P = 41,64 bar;	46,1
		ΔH = 138 Дж/г	ΔH = –102 Дж/г	ΔH = –89 Дж/г	
4.	Нефть/H_2O = 20/80	1–й пик: t = –9,44 °C;	t = –1,2 °C;	t = 11,4 °C;	
	Эксперимент 1	P = 44,47 bar;	P = 42,88 bar;	P = 42,15 bar;	29,8
		ΔH = 191 Дж/г	ΔH = –194 Дж/г	ΔH = –82 Дж/г	
	Эксперимент 2	1–й пик: t = –8,74 °C;	t = –1,21 °C;	t = 12,1 °C;	
		P = 45,72 bar;	P = 43,98 bar;	P = 43,33 bar;	28,3
		ΔH = 208 Дж/г	ΔH = –203 Дж/г	ΔH = –80 Дж/г	

Примечание. α* – степень превращения воды в гидрат.

Таким образом, исследование процессов образования/разложения ГПГ в системах парафинистая Нефть/H_2O методом ДСК показало, что в этих системах степень превращения воды в гидрат находится в пределах 29–70 % против 2,3 % гидратообразования в дистиллированной воде [4]. Если эндотермы плавления всех изученных образцов являются одинаковыми (на всех эндотермах присутствуют пики плавления льда и гидратов), то экзотермы кристаллизации отражают механизм замерзания непрерывной фазы, а геометрия кривых показывает устойчивость эмульсий. Вероятно, что степень превращения воды в гидрат тоже может быть показателем стабильности водонефтяных эмульсий, поскольку с увеличением содержания воды более 40 % мас. степень превращения воды в гидрат уменьшается, а стабильность эмульсий увеличивается.

Полученные в этой работе экспериментальные данные были сопоставлены с рассчитанными по методике E. Dendy Sloan [22] равновесными условиями гидратообразования использованного ПГ (рис. 2).

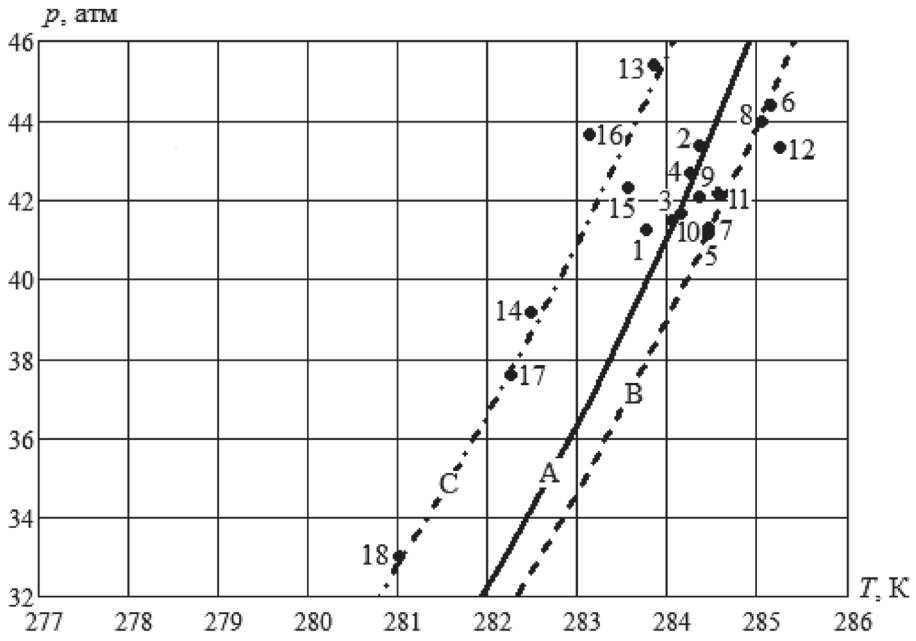


Рис. 2. Сопоставление расчетных (кривые) с экспериментальными (точки) условиями образования гидратов природного газа Средневилюйского месторождения для систем:
1 – дистиллированная вода; 2 – дистиллированная вода + песок; 3 – вода с термической историей; 4 – вода с термической историей + песок; 5,6 – Нефть/H_2O с соотношением компонентов 80/20; 7, 8 – Нефть/H_2O – 60/40; 9, 10 – Нефть/H_2O – 40/60; 11,12 – Нефть/H_2O – 20/80; 13, 14 – АСПО/H_2O – 40/60; 15, 16 – АСПО/H_2O – 60/40; 17, 18 – АСПО/H_2O – 80/20; A – равновесная кривая для природного газа; B – аппроксимация условий для водонефтяных систем (точки 5–12); C – аппроксимация условий для систем АСПО/H_2O (точки 13–18)

Для сравнения на этом рисунке приведены результаты по исследованию образования гидратов данного ПГ в системах на основе дистиллированной воды (точки 1–4) и в системах, состоящих из отложений парафина и воды (точки 13–18), опубликованные в [3, 4] соответственно. В этих работах показано, что в системах, состоящих из парафинистого АСПО и воды, кривая равновесных условий гидратообразования смещается в область высоких давлений и низких температур [3]. По экспериментальным данным (точки 5–12) можно выделить термобарическую область существования гидратов ПГ в системах парафинистая нефть/H_2O. Видно, что кривая гидратообразования в исследуемых системах сдвигается в область низких давлений и высоких температур. Следовательно, образование гидратов в эмульсиях парафинистых нефтей, по сравнению с этим процессом в объемной воде (кривая А) и в системе АСПО/H_2O (кривая С), не требует высоких давлений и при прочих равных условиях приводит к предпочтительному образованию гидратов.

Таким образом, методом ДСК высокого давления изучены фазовые переходы гидратов природного газа, синтезированных в системах парафинистая нефть/H_2O. Показано, что именно образец нефть/H_2O с содержанием воды 40 мас. % характеризуется высокой степенью превращения воды в гидрат. Экспериментально установлено, что равновесные условия гидратообразования ПГ в эмульсиях отличаются от таковых для объемной воды и кривая смещена в область низких давлений и высоких температур. Вероятно, что степень превращения воды в гидрат в водонефтяных эмульсиях может служить показателем ее стабильности. Возможно, что полученные в этой работе и опубликованные в [3, 4] экспериментальные данные послужат основой для разработки рекомендаций по предотвращению образования сложных гидратных пробок, образующихся при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений, расположенных в зоне многолетнемерзлых горных пород.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания, проект № 1896 «Организация проведения научных исследований».

Список литературы

1. Евдокимов И.Н, Лосев А.П., Новиков М.А. Особенности внутренней структуры природных водонефтяных эмульсий // Бурение и нефть. – 2007. – № 4. – С. 20–21.

2. Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М.: Наука, 2007. – 420 с.

3. Иванова И.К., Семенов М.Е., Корякина В.В., Шиц Е.Ю., Рожин И.И. Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в системах промысловые асфальтосмолопарафиновые отложения/вода // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 6. – С. 870–878.

4. Иванова И.К., Семенов М.Е., Рожин И.И. Синтез и фазовые превращения гидратов природного газа Средневилюйского месторождения // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 8. – С. 1111–1116.

5. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Энергоиздат, 1987. – 464 с.

6. Саяхов Ф.Л., Багаутдинов Н.Я. Электротепловые методы воздействия на гидратопарафиновые отложения. – М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2003. – 119 с.

7. Стопорев А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Стрелец Л.А., Аладко Е.Я. Зависимость скоростей образования и P-T – областей устойчивости нефтяных суспензий гидрата метана от состава нефтей // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 3. – С. 169–175.

8. Чалая О.Н., Зуева И.Н., Каширцев В.А., Трущелева Г.С., Лифшиц С.Х. Состав и свойства нефтей Иреляхского месторождения // Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки нефти и газа в северных регионах: материалы конференции. – Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2002. – С. 201–207.

9. Хорошилов В.А., Семин В.И. Предупреждение гидратообразования при добыче нефти // ВНИИГАЗ. Природные и техногенные газовые гидраты. – 1990. – С. 120–127.

10. Akhfash M., Aman Z.M., Ahn S.Y., Johns M.L., May E.F. Gas hydrate plug formation in partially-dispersed water–oil systems // Chem. Eng. Sci. – 2016. – Vol. 140. – P. 337–347.

11. Clausse D., Gomez F., Dalmazzone C., Noik C. A method for the characterization of emulsions, thermogranulometry: Application to water-in-crude oil emulsions // J. Colloid. Interface Sci. – 2005. – Vol. 287. – P. 694–703.

12. Colombel E., Gateau P., Barre L., Gruy F., Palermo T. Discussion of agglomeration mechanisms between hydrate particles in water-in-oil emulsions // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP. – 2009. – Vol. 64. – P. 629–636.

13. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C., Rosseau L. Application of high pressure DSC to the kinetics of formation of methane hydrate in water-in-oil emulsion // J. Therm. Anal. Calorim. – 2006. – Vol. 85. – P. 361–368.

14. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C. DSC Measurements and Modeling of the Kinetics of Methane Hydrate Formation in Water-in-Oil Emulsion // Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol. 64. – № 9. – P. 2020–2026.

15. Dalmazzone C., Noik C., Clausse D. Application of DSC for emulsified system characterization // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP. – 2009. – Vol. 64. – № 5. – P. 543–555.

16. Davies S.R., Boxall J.A., Koh C., Sloan E.D., Hemmingsen P.V., Kinnari K.J., Xu Z.G. Predicting Hydrate-Plug Formation in a Subsea Tieback // SPE Prod. Oper. – 2009. – Vol. 24. – P. 573–578.

17. Delgado-Linares J.G., Majid Ahmad A. A., Sloan E.D., Koh C.A., and A.K. Sum A.K. Model Water-in-Oil Emulsions for Gas Hydrate Studies in Oil Continuous Systems // Energy Fuels. – 2013. – Vol. 27. – № 8. – P. 4564–4573.

18. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Iktisanov V.A. Excess density in oilfield water – crude oil dispersions // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 285. – № 2. – P. 795–803.

19. Greaves D., Boxall J., Mulligan J., Sloan E.D., Koh C.A. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions // Chem. Eng. Sci. – 2008. – Vol. 63. – P. 4570–4579.

20. Gupta A., Lachance J., Sloan E.D., Koh C.A. Measurements of Methane Hydrate Heat of Dissociation Using High Pressure Differential Scanning Calorimetry // Chem. Eng. Sci. – 2008. – Vol. 63. – P. 5848–5853.

21. Semenov M.E., Manakov A.Yu., Shitz E.Yu., Stoporev A.S., Altunina L.K., Strelets L.K., S.Ya. Misyura, V.E. Nakoryakov. DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils // J. Therm. Anal. Calorim. – 2015. – Vol. 119. – № 1. – P. 757–767.

22. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. – 2-nd ed. – NY: Marcel Dekker, 1978. – 705 p.

23. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. – 3rd edition. – London, New-York: CRC Press, Boca Rator, 2008. – 731 p.

24. Sloan E.D. Hydrate engineering / Ed. by J.B. Bloys. Richardson. – Texas, 2000. – Vol. 21. – 89 p.

25. Sum A.K., Koh C.A., Sloan E.D. A comprehensive view of hydrates in flow assurance: past, present and future // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2014). – Beijing, China, 2014.

26. Turner D., Miller K. and Sloan E. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions // Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol. 64. – P. 3996–4004.

УДК 54.05 :58.056

СТРУКТУРА ИЗМЕНЧИВОСТИ СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ПРЯНО-АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТЕНИЯХ: МЕЖСОРТОВАЯ И СРЕДОВАЯ КОМПОНЕНТЫ

Исламова Ф.И., Мусаев А.М., Раджабов Г.К., Гусейнова З.А., Вагабова Ф.А., Рабаданов Г.А.

ФГБУН «Горный ботанический сад Дагестанского научного центра РАН», Махачкала, e-mail: fatimaisl@mail.ru

В данной работе представлены результаты изучения антиоксидантной активности различных пряно-ароматических растений, в зависимости от сорта – эндогенного фактора, места произрастания – экзогенного фактора, на примере широко известных представителей из семейства зонтичных Apiaceae Lindl.: укропа (Anethum graveolens), кориандра (Coriandrum sativum), петрушки (Petroselinum crispum). Для изучения, суммарного содержания антиоксидантов, в качестве растительного сырья использовали надземную часть растений, собранных с двух экспериментальных баз, Гунибской и Цудахарской (ГЭБ и ЦЭБ), в 2014 г. При выполнении работы использовалась уникальная научная установка ГорБС ДНЦ «Система экспериментальных баз, расположенных вдоль высотного градиента» 1100 и 1650 м над уровнем моря, моделирующих условия горно-долинного и верхнего горного климатических поясов соответственно. В результате исследований выявлена структура и тренды изменчивости по накоплению антиоксидантов в зависимости от вида, сорта (популяции) и высоты над уровнем моря места произрастания образца. Полученные данные позволяют научно обосновать подбор потенциально богатых источников антиоксидантов и выявить экологический оптимум произрастания для различных сортов и видов пряно-ароматических растений.

Ключевые слова: пряно-ароматические, Apiaceae Lindl, укроп (Anethum graveolens), кориандр (Coriandrum sativum), петрушка (Petroselinum crispum), суммарное содержание антиоксидантов, высота над уровнем моря, структура изменчивости, компоненты дисперсии

THE STRUCTURE OF VARIABILITY OF THE CONTENT OF ANTIOXIDANTS IN AROMATIC PLANTS: INTERVARIETAL AND ENVIRONMENTAL COMPONENTS

lslamova F.I., Musaev A.M., Radzhabov G.K., Guseynova Z.A., Vagabova F.A., Rabadanov G.A.

Mountain botanical garden, Dagestan Scientific Centre, RAS, Makhachkala, e-mail: fatimaisl@mail.ru

This article presents the results of a study of antioxidant activity of various aromatic plants, depending on the varieties of endogenous factor of growth – exogenous factors, for example, the widely known representatives of the Apiaceae Lindl.: dill (Anethum graveolens), coriander (Coriandrum sativum), parsley (Petroselinum crispum to be supplied fresh). For study, the total content of antioxidants as rawplant materials were used aboveground part of the plant collected from the two pilot bases Gunibskaya and Tsudakharskay (GEB and TSEB) in 2014 year. While implementing the project, will be used an unique scientific installation Mountain Botanical garden Dagestan scientific center «System experimental bases located along an altitudinal gradient» of 1100 and 1650 m above sea level, simulating the conditions of the mountain-lowland and upper mountain climate zones, respectively. As a result, there was to discover the structure and trends of variability in accumulation of antioxidants depending on the species, cultivar of population and elevation above sea level, and the place of growthing of the sample. According exceeded results allow us scientifically substantiate the selection of the potentially richest sources of antioxidants and to identify the environmental optimum of growth for different varieties and species of aromatic plants.

Keywords: aromatic, Apiaceae Lindl, dill (Anethum graveolens), Coriander (Coriandrum sativum), parsley (Petroselinum crispum to be supplied fresh), the total content of antioxidants, the height above sea level, the structure of variability, components of variance

Известно, что антиоксиданты растительного происхождения способны повышать антиоксидантный потенциал организма [5]. При окислительном стрессе в живом организме происходит накопление активных форм кислорода, которые вызывают разрушение клеточных структур и провоцируют развитие разнообразных хронических заболеваний. При этом обезвреживание активных форм кислорода успешно осуществляют не только эндогенные антиоксиданты организма человека, но и антиоксиданты, поступающие с растительной пищей [3]. Являясь богатым источником антиоксидантов, пряно-ароматические и эфиромасличные обладают способностью нейтрализовать свободные радикалы, а также катализировать ряд ферментативных процессов [1, 2, 4, 7, 11]. Высокое содержание биологически активных соединений большинства пряно-ароматических растений определило их значимую роль не только как вкусовых веществ, но и как лечебно-физиологических активаторов, действующих на гормональном уровне регуляции нервной и пищеварительной систем организма.

В последние годы возрос интерес к проблеме интродукции пряно-ароматических и эфиромасличных растений. Интродукция растений – один из основных методов обогащения сортимента и повышения эффективности различных отраслей сельского хозяйства, а также оптимизации получения лекарственного растительного сырья.

Целью наших исследований явилось изучение структуры изменчивости антиоксидантной активности различных пряно-ароматических растений, в зависимости от сорта, эндогенного фактора, места произрастания на примере широко известных пряно-ароматических видов семейства зонтичных (Apiaceae Lindl.): укропа (*Anethum graveolens*), кориандра (*Coriandrum sativum*), петрушки (*Petroselinum crispum*).

Материалы и методы исследований

Объектом исследования служили сорта укропа *A. graveolens* L – «Обильнолистный», «Амазон», «Ambrella», «Аллигатор», «Севастопольский», кориандра *C. sativum:* – «Дебют», «Шико», «Янтарь», петрушки *P. crispum*, сорта: «Бисер», «Бутербродная». Все семена были приобретены в магазине «Розовый сад» в г. Краснодаре, в апреле 2013 г. Производитель: фирма «Гавриш».

Семена были высеяны в мае 2014 г. на двух экспериментальных базах Горного ботанического сада ДНЦ РАН, на высотах 1100 и 1650 метров над уровнем моря, моделирующих условия горно-долинного и верхнего горного климатических поясов соответственно [8].

Схема опыта – рандомизированная, по 3 повторности, без разбивки на блоки. Делянки размером 1 м^2, на которые высевалось по 200 семян, с дальнейшим прореживанием до 50 растений на делянку.

Для изучения суммарного содержания антиоксидантов, в качестве растительного сырья использовали надземную часть растений, собранных с двух экспериментальных баз, Гунибской и Цудахарской (ГЭБ и ЦЭБ), в 2014 г. Для приготовления водных экстрактов навеску 1 г сырья травы поместили в колбу (100 мл), добавили 100 мл кипящей бидистилированной воды и перемешивали в течение 5 мин, фильтровали через бумажный фильтр. При построении градуировочного графика, с целью исключения случайных результатов были приготовлены растворы галловой кислоты с массовой концентрацией: 0,2; 0,4; 2,0; 4,0 мг/л. В качестве элюента использовали ортофосфорную кислоту с молярной долей 0,0022 моль/дм^3. Определение суммарного содержания антиоксидантов проводили амперометрическим методом на приборе «Цвет Яуза 01 – АА», основанный на измерении электрического тока в электрохимической ячейке, возникающего при подаче на электрод определенного потенциала [6]. Амперометрический метод позволяет определить суммарное содержание фенольных соединений в изучаемых образцах. Сущность данного метода заключается в измерении электрического тока, возникающего при окислении исследуемого вещества (или смеси веществ) на рабочего электрода при постоянном потенциале 1,3 В. При этом потенциале происходит окисление только групп ОН природных антиоксидантов фенольного типа [6, 10]. Предварительно строили градуировочную зависимость сигнала образца сравнения галловой кислоты от его концентрации. С помощью полученной градуировки сравнивали сигналы исследуемого экстракта с сигналами образца сравнения – галловой кислоты. Значения СКО (относительное среднеквадратичное отклонение) должны по методике составить не более 5% [9]. В нашей работе составляли менее 1%. Суммарное содержание антиоксидантов (ССА, мг/г) определяли в водных экстрактах. За результат принимали среднее из данных параллельных определений по каждому показателю. Полученные данные обработали статистически с использованием пакета электронных таблиц Microsoft Excel и лицензионного пакета программ Statistika 5.5. Суммарное содержание антиоксидантов выражали в мг/г воздушно-сухого сырья.

Результаты исследований и их обсуждение

Проведенный анализ по изучению суммарного содержания антиоксидантов в пряно-ароматических растениях показал межсортовую дифференциацию между образцами *Anethum, Coriandrum, Petroselinum* и также реакцию от места произрастания сырья. Результаты определения содержания антиоксидантов в исследуемых образцах *Anethum*, представленные в табл. 1, показывают наибольшее накопление антиоксидантов в сорте «Обильнолистный», причем тенденция сохраняется в обоих образцах, собранных с обеих баз. Но количественное содержание антиоксидантов в образцах, собранных на Цудахарской базе, в целом больше, чем на Гунибской базе. Эти рабочие гипотезы подтверждаются двухфакторным дисперсионным анализом (табл. 2). Количественная оценка вклада двух факторов в общую вариабельность по содержанию суммарных антиоксидантов была получена в ходе анализа компонент дисперсии методом ожидаемых средних квадратов (рис. 1).

Из круговой диаграммы видно, что основной вклад в общую изменчивость внесли межсортовые различия (89,2%), а вклад места произрастания составил 5,5%. Причем превышение содержания антиоксидантов в Anethum, выращенном на более низкой высоте, является статистически значимым и нулевая гипотеза опровергается на уровне 99,999%.

При изучении антиоксидантной активности в сортах *Coriandrum* («Дебют», «Шико», «Янтарь») (табл. 3) наблюдается структура изменчивости, носящая противоположный характер – наибольшие различия наблюдаются между образцами, выращенными на разных высотах, а между сортами различия невелики, причем на большей высоте накапливается и больше антиоксидантов. Эти выводы подтверждаются результатами дисперсионного анализа и анализа компонент дисперсии (табл. 4 и рис. 2).

Таблица 1

Суммарное содержание антиоксидантов
в надземной части *Anethum graveolens* в период технической зрелости

№ п/п	Место сбора сырья и сорта	ССА, мг/г, среднее
1	ЦЭБ («Обильнолистный»)	19,37 ± 0,00
2	ЦЭБ («Амазон»)	4,59 ± 0,00
3	ЦЭБ («Ambrella»)	8,62 ± 0,00
4	ЦЭБ («Аллигатор»)	8,20 ± 0,00
5	ЦЭБ («Севастопольский»)	11,13 ± 0,00
6	ГЭБ («Обильнолистный»)	15,63 ± 0,00
7	ГЭБ («Амазон»)	5,76 ± 0,00
8	ГЭБ («Ambrella»)	7,52 ± 0,00
9	ГЭБ («Аллигатор»)	7,68 ± 0,00
10	ГЭБ («Севастопольский»)	6,89 ± 0,00

Таблица 2

Результаты двухфакторного иерархического дисперсионного анализа
для сортов *Anethum* по содержанию суммарных антиоксидантов на двух участках

Источник	Эффект	Ст. своб.	Ср. квадрат	Ст. своб.	Ср. квадрат	F-критерий	p-уровень
1. Базы	Случайный	1	21,3195	24	1,286656	16,5697	0,000441
2 Сорта	Случайный	4	131,0958	24	1,286656	101,8887	0,000000

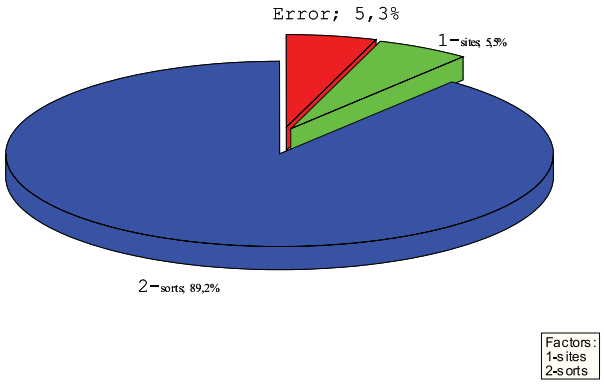


Рис. 1. Относительные компоненты дисперсии по содержанию суммарных антиоксидантов у 5 сортов Anethum graveolens в двухфакторном эксперименте

Таблица 3

Суммарное содержание антиоксидантов в надземной части *Coriandrum sativum*
в период технической зрелости

№ п/п	Место сбора сырья и сорта	ССА, мг/г, среднее
1	ЦЭБ («Дебют»)	2,85 ± 0,00
2	ЦЭБ («Шико»)	5,11 ± 0,00
3	ЦЭБ («Янтарь)	4,59 ± 0,00
4	ГЭБ («Дебют»)	9,45 ± 0,00
5	ГЭБ («Шико»)	9,56 ± 0,00
6	ГЭБ («Янтарь»)	7,61 ± 0,00

Вклад фактора места произрастания составил 91,1%, а межсортовые различия внесли 3,1% в общую вариабельность по содержанию суммарных антиоксидантов в надземной части *Coriandrum*.

Определение суммарного содержания антиоксидантов в траве *Petroselinum* показывает, что исследуемые образцы обладают также высокой антиоксидантной активностью (табл. 5). В образцах, собранных

на Гунибской базе, суммарное содержание антиоксидантов выше, особо отличился сорт «Бутербродная». В данном случае также наибольший вклад в общую варианту внесли межсортовые различия, (82,5%), а место произрастания – 17,2% соответственно (табл. 6, рис. 3).

Таблица 4

Результаты двухфакторного иерархического дисперсионного анализа для трех сортов *Coriandrum* по содержанию суммарных антиоксидантов на двух участках

Источник	Эффект	Ст. своб.	Ср. квадрат	Ст. своб.	Ст. квадрат	F-критерий	p-уровень
1. Базы	Случайный	1	98,98245	14	0,695850	142,2468	0,000000
2. Сорта	Случайный	2	2,93195	14	0,695850	4,2135	0,036941

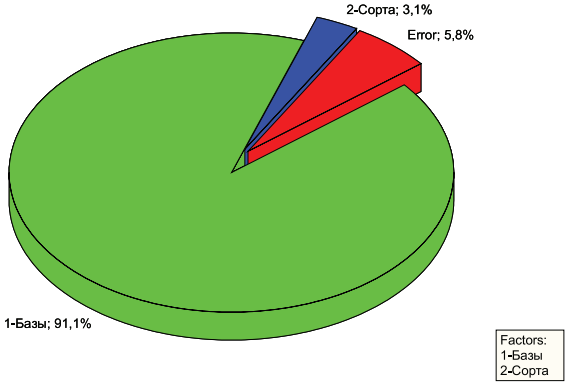


Рис. 2. Относительные компоненты дисперсии по содержанию суммарных антиоксидантов у трех сортов Coriandrum в двухфакторном эксперименте

Таблица 5

Суммарное содержание антиоксидантов в надземной части *Petroselinum crispum* в период технической зрелости

№ п/п	Место сбора сырья и сорта	ССА, мг/г, среднее
1	ЦЭБ «Бисер»	4,56 ± 0,00
2	ЦЭБ «Бутербродная»	6,92 ± 0,00
3	ГЭБ «Бисер»	5,73 ± 0,00
4	ГЭБ «Бутербродная»	7,75 ± 0,00

Таблица 6

Результаты двухфакторного иерархического дисперсионного анализа для двух сортов *Petroselinum* по содержанию суммарных антиоксидантов на двух участках

Источник	Эффект	Ст. своб.	Ср. квадрат	Ст. своб.	Ст. квадрат	F-критерий	p-уровень
1. Базы	Случайный	1	3,00000	9	0,009633	311,419	0,000000
2. Сорта	Случайный	1	14,38830	9	0,009633	1493,595	0,000000

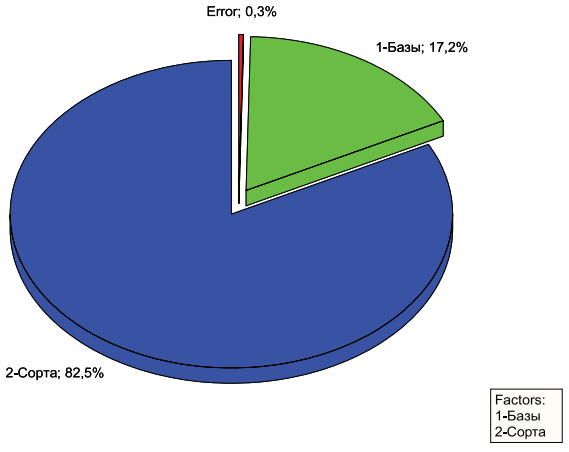


Рис. 3. Относительные компоненты дисперсии по содержанию суммарных антиоксидантов у двух сортов Petroselinum crispum в двухфакторном эксперименте

Заключение

Результаты проведенных нами исследований по изучению антиоксидантной активности некоторых пряно-ароматических растений из семейства зонтичных, выращенных в эксперименте с использованием высотного градиента, как комплекса факторов, воздействующих на степень и темпы накопления вторичных метаболитов, обладающих антиоксидантными свойствами, показал высокий потенциал подобного подхода для выявления структуры и трендов изменчивости по их накоплению в зависимости от вида, сорта (популяции), высоты над уровнем моря, места произрастания образца. Возможно, что с набором высоты над уровнем моря увеличивается воздействие некоторых абиотических факторов (уровня ультрафиолетового облучения, разницы между ночными и дневными температурами), которые стимулируют образование дополнительного количества фенольных соединений (антоцианов и флавоноидов), являющихся мембраностабилизаторами и предохраняющих растущие части растений от жесткого излучения и температурных контрастов. По результатам нашей работы, для двух видов – *Coriandrum* и *Petroselinum* закономерность возрастания суммарных антиоксидантов с повышением высоты над уровнем моря места произрастания подтвердилась, а для сортов *Anethum*, наоборот, наблюдается достоверное уменьшение образования суммарных антиоксидантов. Можно предположить, что данный феномен объясняется природой веществ, которые проявляют антиоксидантные свойства. Большую часть антиоксидантов в *Anethum* составляют эфирные масла, синтез которых снижается с увеличением суровости климата, и данный процесс затеняет эффект от возрастания антоцианов и флавоноидов, который для сортов *Anethum* также имеет место.

Полученные нами данные позволяют научно обосновать подбор потенциально богатых источников антиоксидантов и выявить экологический оптимум произрастания для различных сортов и видов пряно-ароматических растений.

Различные тренды накопления антиоксидантов и контрасты по сортам и по высоте над уровнем моря места произрастания сорта позволяют прогнозировать их ожидаемые значения по уравнению регрессии, если задействовать для таких экспериментов три и более экспериментальных участка.

Список литературы

1. Андреенков В.А., Мишарина Т.А., Полшков А.Н. Изменение состава эфирных масел пряно-ароматических растений при хранении // Пищевая промышленность. – 2001. – № 7. – С. 52–53.

2. Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов / А.Г. Лепешков, А.Р. Водяник, В.Н. Прокофьев, Г.Г. Кириллов // Пищевая промышленность: сырье и добавки. – 2003. – № . 12. – С. 56–57.

3. Антиоксидантные характеристики зеленых и пряно-ароматических культур / М.С. Гинс, В.А. Харченко, В.К. Гинс, А.А. Байков, П.Ф. Кононков, И.Т. Ушакова // Овощи России. – 2014. – № 2. – С. 42–45.

4. Базарнова Ю.Г., Веретнов Б.Я. Ингибирование радикального окисления пищевых жиров флавоноидными антиоксидантами // Вопросы питания. – 2004. – Т. 73. – № 3. – С. 35–42.

5. Зенков Н.К., Ланкин В.З., Меньщикова Е.Б. Окислительный стресс: биохимический и патофизиологический аспекты. – М.: Маик «Наука/Интерпериодика», 2001. – 343 с.

6. Измерение содержания фенолов в экстрактах лекарственных трав и их смесях амперометрическим методом / В.М. Мисин, Н.Н. Сажина, А.Ю. Завьялов, Я.И. Яшин // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 127–132.

7. Толкунова Н.Н. Исследование химического состава растительных экстрактов //Мясная индустрия. – 2003. – № 12. – С. 64–75.

8. Уникальная научная установка ГорБС ДНЦ «Система экспериментальных баз расположенных вдоль высотного градиента». – http://www.ckp-rf.ru/usu/418283.

9. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Российский химический журнал (Журнал российского химического общества им. ДИ Менделеева). – 2008. – Т. 52. – № 2. – С. 130–135.

10. Яшин А.Я. Экспрессный электрохимический метод определения антиоксидантной активности пищевых продуктов / А.Я. Яшин, Я.И. Яшин, Н.И. Черноусова, В.П. Пахомов // Пиво и напитки. – 2004. – № 6. – С. 44–46.

11. Gurib-Fakim A. Medicinal plants: traditions of yesterday and drugs of tomorrow // Molecular aspects of Medicine. – 2006. – Т. 27. – № 1. – С. 1–93.

УДК 546

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y)

[1]Логвинова А.В., [1,2]Базаров Б.Г., [1,2]Тушинова Ю.Л., [1,2]Базарова Ж.Г.

[1]Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru;

[2]Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, e-mail: bazbg@rambler.ru

Настоящая статья посвящена исследованию фазообразования в тройных молибдатных системах $K_2MoO_4 – Ln_2(MoO_4)_3 – Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) методами рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии. В системах выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. Образование новых тройных молибдатов состава $K5LnZr(MoO_4)_6$ установлено в системах $K_2MoO_4 – Ln_2(MoO_4)_3 – Zr(MoO_4)_2$ (Ln = Dy – Lu, Y). Новые тройные молибдаты были синтезированы твердофазным синтезом из соответствующих средних молибдатов в интервале температур 400–550 °С при ступенчатом повышении температуры с шагом 50ºС и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки. Достижение однофазности образцов контролировали рентгенографически. Параметры элементарных ячеек полученных фаз определены по монокристальным данным изоструктурного соединения K5LuHf(MoO4)9. Новые тройные молибдаты кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$, $Z = 6$. Дифференциальной сканирующей калориметрией в интервале температур 25–700 °С определены термические характеристики полученных соединений. На кривых ДСК новых молибдатов фиксируются по два эндотермических эффекта. Первые эндоэффекты фиксируются при температурах от 500 до 480 °С, которые следует отнести к полиморфным переходам в образцах. Вторые эндоэффекты на кривых ДСК образцов фиксируются при температурах от 620 до 700 °С и соответствуют температурам плавления. Соединения плавятся инконгруэнтно.

Ключевые слова: синтез, тройные молибдаты, рентгенофазовый анализ, структура, дифференциально-сканирующая калориметрия

OBTAINING AND STUDY OF NEW TRIPLE MOLYBDATES $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y)

[1]Logvinova A.V., [1,2]Bazarov B.G., [1,2]Tushinova Yu.L., [1,2]Bazarova Zh.G.

[1]Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru

[2]Buryat State University, Ulan-Ude, e-mail: bazbg@rambler.ru

This article is dedicated to the study of phase formation in ternary molybdate systems $K_2MoO_4 – Ln_2(MoO4)_3 – Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y). System were investigated by x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. In the systems identified quasi-binary sections and conducted triangulation. The formation of new triple molybdates of the composition $K_5LnZr(MoO_4)_6$ installed in systems $K_2MoO_4 – Ln_2(MoO_4)_3 – Zr(MoO_4)_2$ (Ln = Dy – Lu, Y). New triple molybdates were synthesized by solid-phase synthesis of the relevant secondary molybdate in the temperature range 400–550 °C with stepwise increase of temperature to 50 °C and the homogenization step prior to each change of heat treatment. Achieving single-phase samples was monitored by x-ray diffraction. Elementary cells derived phase parameters determined from single-crystal data isostructural compound $K_5LuHf(MoO_4)_9$. New triple molybdates crystallize in the trigonal system with space group $R\bar{3}c$, $Z = 6$. Differential scanning calorimetry in the temperature range 25–700 °C determined thermal characteristics of the compounds obtained. In the DSC curves of new molybdates recorded two endothermic effect. First endoeffects fixed at temperatures of 500 to 480 °C, which should be related to polymorphic transitions in the samples. Endoeffects second DSC curves of samples are recorded at temperatures from 620 to 700 °C and melting points correspond. Compounds incongruent melt.

Keywords: synthesis, triple molybdates, X-ray analysis, structure, differential scanning calorimetry

К настоящему времени двойные молибдаты, содержащие в своем составе катионы щелочных и редкоземельных элементов, достаточно хорошо изучены, и поэтому основное внимание исследователей направлено на усложнение состава соединений. Перспектива исследования тройных молибдатов заключается в возможности применения их в качестве люминесцентных и лазерных материалов, пьезо- и сегнетоэлектриков и твердых электролитов.

Ранее проводились исследования тройных молибдатных систем, содержащих одно-, трех- и четырехвалентные катионы: $Me_2MoO_4 – Ln_2(MoO_4)_3 – M(MoO_4)_2$ (Me = K÷Cs,Tl; Ln = La – Lu, Y; M = Zr, Hf) [1, 2, 4, 8, 9]. Однако тройные молибдатные системы $K_2MoO_4 – Ln_2(MoO_4)_3 – Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) не изучены.

Данная работа посвящена изучению фазообразования в тройных солевых системах $K_2MoO_4 – Ln_2(MoO_4)_3 – Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) и получению новых

тройных молибдатов, а также определению кристаллографических и термических характеристик выявленных в них фаз.

В качестве исходных реагентов использовали промышленные реактивы K_2MoO_4 («ч»), Ln_2O_3 (99,9% осн.вещ.), MoO_3 («ч.д.а.») и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч.д.а.». Средние молибдаты лантаноидов $Ln_2(MoO_4)_3$ были предварительно получены методом твердофазного синтеза из триоксида молибдена и оксидов РЗЭ ступенчатым отжигом при температурах 400–800°С около 150 ч. Синтез $Zr(MoO_4)_2$ проводили по твердофазной методике ступенчатым отжигом стехиометрической смеси азотнокислого цирконила и триоксида молибдена в интервале температур 400–740°С в течение 100–150 ч.

Фазообразование в системах K_2MoO_4 – $Ln_2(MoO_4)_3$ – $Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) изучали методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области при температурах 400–650°С. Достижение равновесия в системах контролировали рентгенографически на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» с использованием CuKα-излучения. Термический анализ полученных соединений проведен на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Съемка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

С учетом данных по фазообразованию в ограняющих системах [3, 5, 6, 7] проведена триангуляция систем K_2MoO_4 – $Ln_2(MoO_4)_3$ – $Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) в субсолидусной области (450–650°С) (рис. 1). В системах установлено образование новых тройных молибдатов $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y).

Новые тройные молибдаты состава $K_5LnZr(MoO_4)_6$ получали при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей K_2MoO_4, $Ln_2(MoO_4)_3$ и $Zr(MoO_4)_2$ в интервале температур 400–550°С при ступенчатом повышении температуры с шагом 50°С и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки.

Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек полученных фаз проводили по монокристальным данным изоструктурного соединения $K_5LuHf(MoO_4)_6$ [8]. Вычисление выполняли по однозначно проиндицированным линиям порошковых рентгенограмм тройных молибдатов состава $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y) с помощью пакета программ TOPAS 4.2.

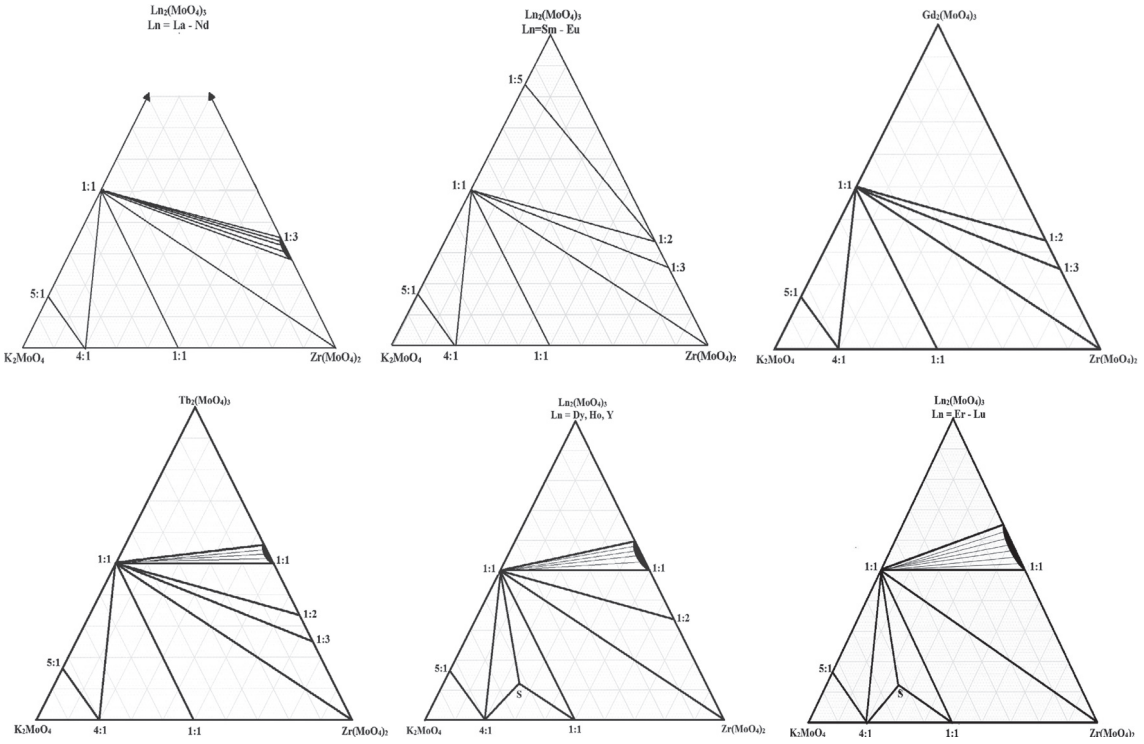


Рис. 1. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем K_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y), S – $K_5LnZr(MoO_4)_6$

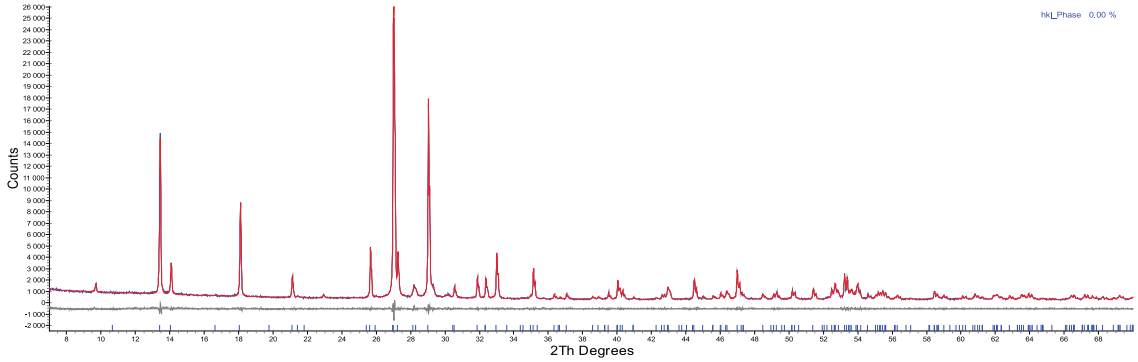
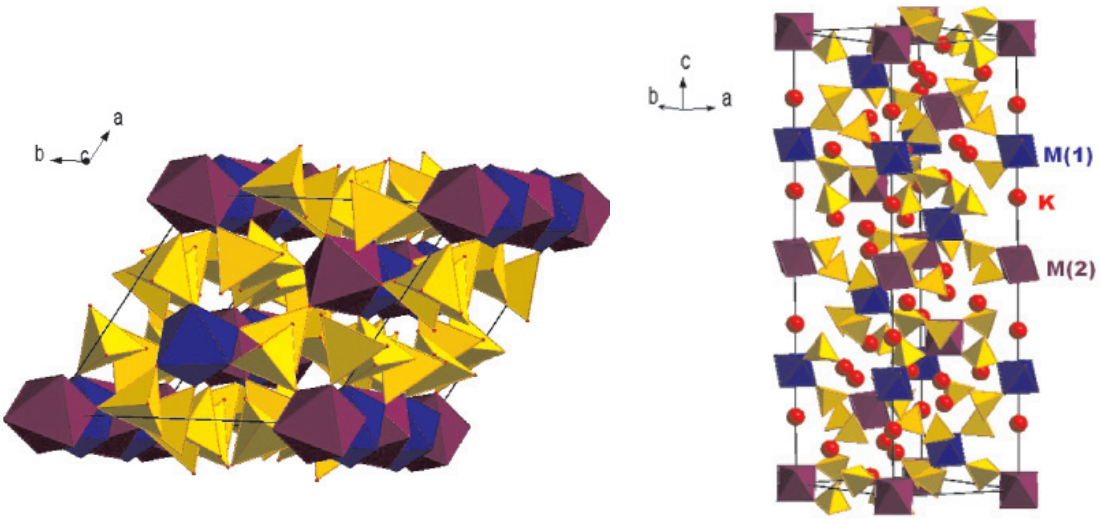


Рис. 2. Результаты обработки рентгенограммы соединения $K_5LuZr(MoO_4)_6$ с помощью пакета программ TOPAS 4.2: синяя линия – экспериментальные данные; красная линия – рассчитанный профиль; штрихи соответствуют межплоскостным расстояниям; кривая внизу – разница между экспериментальными и рассчитанными значениями

На рис. 2 представлены экспериментальная, вычисленная и разностная штрихрентгенограммы $K_5LuZr(MoO_4)_6$. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной рентгенограмм.

Структура изоструктурного соединения $K_5LuHf(MoO_4)_6$ [8] состоит из последовательно чередующихся MoO_4-тетраэдров и MO_6-октаэдров, которые соединяются между собой через общие кислородные вершины, и представляет собой трехмерный смешанный каркас. Причем одной из структурных особенностей данной группы соединений является то, что катионы Ln^{3+} и Hf^{4+} статистически распределены по двум кристаллографическим позициям. В особой точке на инверсионной оси – M(1) – размещаются приблизительно 0,65Lu + 0,35Hf, а остальные 0,65Hf + 0,35Lu размещаются в точке пересечения осей 2 и 3 – позиции M(2). В больших полостях каркаса размещаются два сорта катионов калия (рис. 3). Обе позиции октаэдрически координированы атомами кислорода. K-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения.

Соединения $K_5LnZr(MoO_4)_6$ кристаллизуются в тригональной сингонии, с пространственной группой $R\bar{3}c$, $z = 6$. Параметры элементарных ячеек сведены в табл. 1.



а б

Рис. 3. Смешанный каркас структуры $K_5LuHf(MoO_4)_6$, состоящий из тетраэдров MoO_4 и октаэдров MO_6: а – проекция слоя на плоскость (001); б – проекция кристаллической структуры $K_5LuHf(MoO_4)_6$ на плоскость (133) M(1) – 0,65Lu + 0,35Hf, M(2) – 0,65Hf + 0,35Lu

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек тройных молибдатов состава $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy –Lu, Y)

Соединение	Параметры элементарной ячейки		
	a, Å	*c*, Å	*V*, Å^3
$K_5DyZr(MoO_4)_6$	10,7020 (2)	37,972 (1)	3766,4 (2)
$K_5HoZr(MoO_4)_6$	10,6915 (2)	37,953 (1)	3757,1 (1)
$K_5YZr(MoO_4)_6$	10,6806 (2)	37,925 (1)	3746,8 (2)
$K_5ErZr(MoO_4)_6$	10,6809 (2)	37,9212 (9)	3746,5 (1)
$K_5TmZr(MoO_4)_6$	10,6678 (2)	37,913 (1)	3736,6 (2)
$K_5YbZr(MoO_4)_6$	10,6664 (2)	37,874 (1)	3731,8 (2)
$K_5LuZr(MoO_4)_6$	10,6615 (1)	37,8752 (6)	3728,4 (1)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены термические свойства полученных соединений. На кривых ДСК (рис. 4) выявленных соединений фиксируются по два эндотермических эффекта. Первые эндоэффекты фиксируются при температурах от 500 до 480, причем температуры эффектов уменьшаются в соответствии с уменьшением ионного радиуса лантаноидов. Эти эндоэффекты следует отнести к полиморфным переходам в образцах. Вторые эндоэффекты на кривых ДСК образцов фиксируются при температурах от 620 до 700°C и соответствуют температурам плавления. Температуры плавления образцов возрастают с уменьшением ионного радиуса лантаноидов. Соединения плавятся инконгруэнтно.

В табл. 2 представлены температуры фазовых переходов и температуры плавления тройных молибдатов.

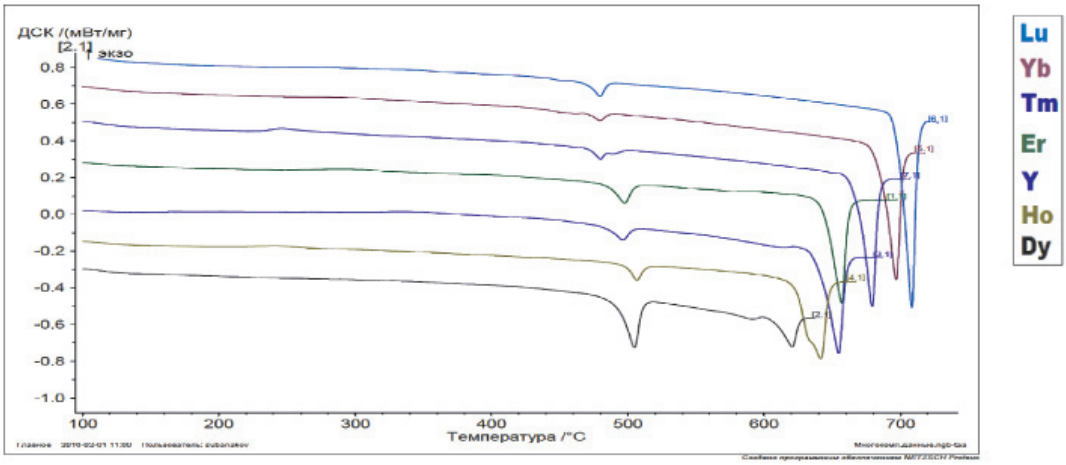


Рис. 4. Кривые ДСК соединения $K_5LnZr(MoO_4)_6$

Таблица 2

Термические характеристики новых тройных молибдатов состава $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y)

Соединение	$T_{ф.п}$, °C	$T_{пл}$, °C
$K_5DyZr(MoO_4)_6$	505	620
$K_5HoZr(MoO_4)_6$	504	640
$K_5YZr(MoO_4)_6$	496	654
$K_5ErZr(MoO_4)_6$	497	656
$K_5TmZr(MoO_4)_6$	480	679
$K_5YbZr(MoO_4)_6$	479	696
$K_5LuZr(MoO_4)_6$	479	708

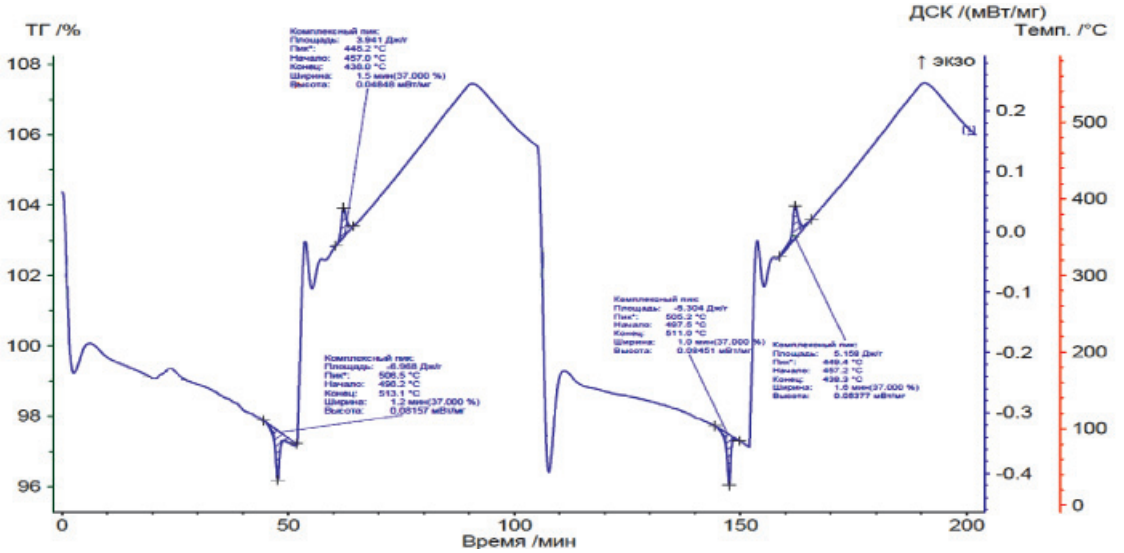


Рис. 5. Кривая ДСК нагрева и охлаждения $K_5HoZr(MoO_4)_6$ при скорости 10 град/мин

Чтобы оценить характер эндоэффекта при 504 °C для молибдата состава $K_5HoZr(MoO_4)_6$, одна температурная программа калибровки включала 2 цикла «нагревание» и 2 цикла «охлаждение» образца, т.е. программа разбивалась на четыре сегмента (рис. 5). Изменение направления температурной развертки для соединения состава $K_5HoZr(MoO_4)_6$ позволяет зафиксировать температурный гистерезис ~ 60 °C. Этот факт свидетельствует о том, что обнаруженный фазовый переход в $K_5HoZr(MoO_4)_6$ является переходом первого рода.

Таким образом, при изучении фазообразования в тройных системах K_2MoO_4 – $Ln_2(MoO_4)_3$ – $Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) определены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. В системах обнаружено образование новых молибдатов состава $K_5LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y), установлены оптимальные условия синтеза соединений. Изучены их кристаллографические и термические характеристики.

Работа поддержана проектом Комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.2П «Интеграция и развитие» II.2П/V.45-15.

Список литературы

1. Базаров Б.Г., Гонгорова Л.И., Базарова Ж.Г. Фазообразование в тройных молибдатных системах Rb2MoO4–Ln2(MoO4)3–Zr(MoO4)2 (Ln = La-Lu) // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2012. – Вып. 3. – С. 39–42.

2. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д. и др. Фазообразование в системе Rb2MoO4–Er2(MoO4)3–Hf(MoO4)2. Кристаллическая структура нового тройного молибдата Rb5ErHf(MoO4)6 // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 866–870.

3. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др. Фазообразование в системах Ln2O3–ZrO2–MoO3 (Ln = La-Lu, Y, Sc) // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 146–149.

4. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем Tl2MoO4–Ln2(MoO4)3–Hf(MoO4)2 (Ln = La–Lu), где Ln = La – Lu, в субсолидусной области // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 11. – С. 1910–1916.

5. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. – М.: Наука, 1991. – С. 267.

6. Золотова Е.С. Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов щелочных и четырехвалентных элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 1986. – 25 с.

7. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П. Двойные молибдаты щелочных и редкоземельных элементов состава MeLn(MoO4)2 // Докл. АН СССР. – 1969. – Т. 185, № 2. – С. 361–362.

8. Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А. и др. Фазообразование в системе K2MoO4–Lu2(MoO4)3–Hf(MoO4)2. Кристаллоструктурное исследование тройного молибдата K5LuHf(MoO4)6 // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 815–818.

9. Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в системах Cs2MoO4–Ln2(MoO4)3–Zr(MoO4)2 (Ln = Nd, Sm, Tb, Er) // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2013. – Вып. 3. – С. 65–69.

УДК 546.261:620.193

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И СТЕПЕНЬ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

[1]Скворцова Л.Н., [2]Чухломина Л.Н., [1]Баталова В.Н., [1]Шерстобоева М.В.

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, e-mail: lnskvorcova@inbox.ru;

[2]Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, Томск

Методом сканирующей спектрофотометрии изучено влияние pH среды на формы существования органических красителей: метилового оранжевого, метиленового синего, бромтимолового и тимолового синего в водных растворах. Исследованы оптические свойства растворов красителей в широкой области pH и выбраны оптимальные условия для оценки степени деколоризации в фотокаталитическом процессе. Изучена фотоактивность металлокерамических композитов в присутствии H_2O_2 и $H_2C_2O_4$ при воздействии УФ излучения. Наибольшая степень деколоризации растворов красителей в слабокислой среде достигается при использовании железосодержащих композитов на основе нитрида бора с добавкой $H_2C_2O_4$, что связано с оптической активностью красителей и керамической матрицы, а также оптимальными условиями (pH) для ферриоксалатной системы. Методом сканирующей спектрофотометрии установлено, что деколоризация растворов красителей в присутствии композитов и наложении УФ излучения связана с их деградацией.

Ключевые слова: металлокерамические композиты, фотокатализ, красители, деградация

THE EFFECT OF ACIDITY ON ORGANIC DYES FORMS AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION IN THE PRESENCE OF METAL-CERAMIC COMPOSITES IN AQUEOUSE SOLUTIONS

[1]Skvortsova L.N., [2]Chukhlomina L.N., [1]Batalova V.N., [1]Sherstoboeva M.V.

[1]National Research Tomsk State University, Tomsk, e-mail: lnskvorcova@inbox.ru;

[2]Department of Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center of SB RAS, Tomsk

The effect of pH on the forms in which organic dyes methyl orange, methylene blue, bromothymol blue and thymol blue exist in aqueous solutions has been studied by scanning spectrophotometry. The optical properties of dye solutions in a wide pH range have been investigated, and the conditions for the estimation of decolorization degree in the photocatalytical process have been optimized. The photoactivity of metal-ceramic composites in the presence of H_2O_2 and $H_2C_2O_4$ under UV irradiation has been studied. The highest decolorization degree of dye solutions in weak-acid medium is achieved when using the boron nitride based iron-ceramic composites with addition of $H_2C_2O_4$ due to the optical activity of dyes and ceramic matrix, and optimal conditions (i.e. pH) for ferrioxalate system. Scanning spectrophotometry has shown the decolorization of dye solutions under UV irradiation when there are metal-ceramic composites in a solution results from the dye degradation.

Keywords: metal-ceramic composite, photocatalysis, dyes, degradation

Известно, что предприятия текстильной промышленности ежегодно производят большие объёмы сточных вод. Современные красители устойчивы к воздействию агрессивных факторов окружающей среды: для них характерна неспособность к биологической деструкции и высокая устойчивость к химическим и температурным воздействиям. Попадая со сточными водами в объекты окружающей среды, красители угнетают жизнедеятельность экосистем и отрицательно влияют на процессы самоочищения водоемов. Поэтому цветность (в градусах платино-кобальтовой шкалы) является одним из основных нормируемых параметров сточных вод.

Для деколоризации сточных вод применяют различные методы: электрохимическое окисление [3], ультразвуковая активация процесса окисления [4], биодеградация [10] и др. Большинство красителей не поддаются химическому или биологическому уничтожению, что вызывает их накопление в окружающей среде. Наиболее эффективными являются передовые окислительные процессы (AOPs) с участием высокоактивных гидроксильных радикалов в гомогенной или гетерогенной фазах [2, 9]. Для очистки сточных вод, содержащих органические загрязнители, широко используют Фентон-процессы [7]. В гомогенном катализе в таких системах в комбинации с пероксидом водорода чаще используют соли железа, что приводит к высоким эколого-экономическим затратам. Высокая концентрация оставшихся ионов железа в гомогенном процессе Фентона требует его удаления.

Для минимизации этих затрат предложены гетерогенные катализаторы Фентона, в частности железосодержащие материалы на основе мезопористого диоксида кремния, цеолиты. В гомогенном фотокатализе для окисления органических красителей в слабокислой или нейтральной средах также является активной ферриоксалатная система $\left(\left[\mathrm{Fe}\left(\mathrm{C_2O_4}\right)_3^{3-}\right]\right)$ [8]. Поскольку продукты фотодеградации красящих веществ часто являются биоразлагаемыми, в дальнейшем стоки подвергают дополнительной очистке в биологических сооружениях.

Нами показано, что Fe-керамические композиты на основе нитридов кремния, бора и сиалона эффективны в процессах фотокаталитического окисления растворимых органических веществ (РОВ), в частности щавелевой кислоты, фенолов, формальдегида [5, 6]. Высокая активность таких матриц связана с наличием фазы железа, при растворении которого в присутствии реагентов активаторов (H_2O_2, $H_2C_2O_4$) в растворе образуются фотокаталитические системы (Фентона, ферриоксалатная и др.). При этом растворы не загрязняются железом, что имеет экологическую и экономическую привлекательность. Кроме того, металлокерамические композиты могут включать в свой состав полупроводниковые соединения, что придаёт им оптические свойства.

Одним из важных факторов, определяющих состояние органических красителей и активность фотокаталитических систем, является кислотность раствора. *Цель работы* – изучение влияния pH среды на формы нахождения органических красителей в воде и степень их деколоризации при использовании металлокерамических композитов на различной основе в условиях фотосистем – Фентона и ферриоксалатной.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования: композиты на основе нитридов кремния, бора и сиалона, полученные методом самораспространяющегося синтеза (СВС) в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН; красители – метиловый оранжевый (МО), метиленовый синий (МС), бромтимоловый (БТС) и тимоловый синий (ТС). МО принадлежит к группе азокрасителей, МС – представитель тиазиновых красителей, БТС и ТС относятся к группе арилметановых красителей.

Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, «Shimadzu»), микрорентгеноспектральный анализ композитов проводили на приставке Quantax 70 для растрового электронного микроскопа HitachiTM-3000. В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм.

Контроль содержания красителей в реакционных системах осуществляли спектрофотометрическим методом (СФ). Для выбора оптимальных условий (область pH, χ) количественного определения красителей изучали влияние кислотности раствора на их спектральные характеристики методом сканирующей СФ на приборе СФ-56 (Россия). Для этого регистрировали спектры поглощения красителей в области 350–700 нм, изменяя pH раствора в интервале 2–10. Степень деколоризации раствора оценивали по убыли красителя из раствора (R, %) по формуле

$$R = \frac{\left(c_{\text{нач}} - c_{\text{ост}}\right)}{c_{\text{нач}}} 100,\ \%,$$

где $c_{\text{нач}}$ и $c_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации красителя в растворе.

Методика эксперимента описана в работе [6]. Исходные концентрации растворов составляли для МС – 5 мг/л, МО, БТС и ТС – 10 мг·л$^{-1}$.

Результаты исследования и их обсуждение

Состояние кислотно-основных красителей зависит от pH раствора, что выражается в их способности поглощать излучение при различных значениях длин волн. В литературе указаны длины волн, при которых следует определять концентрацию красителей, но не даны чёткие ограничения по кислотности раствора. Поскольку в реакционных системах кислотность может изменяться в широких пределах, были получены спектры поглощения красителей в зависимости от pH раствора (рис. 1).

Из рис. 1, а видно, что максимум поглощения протонированной красной формы МО (pH 2) проявляется при λ = 510 нм. В слабокислой среде (pH 4) в растворе присутствуют молекулярная и ионная формы МО (красная и жёлтая), что соответствует оранжевой окраске раствора и максимуму поглощения при λ = 480 нм, в области pH 6–10 наблюдается интенсивная полоса поглощения при λ = 461 нм, которая относится к жёлтой форме красителя. Спектры поглощения МС (рис. 1, б) свидетельствуют об отсутствии видимого влияния pH раствора на состав и оптические свойства красителя. Это может быть обусловлено его сильноосновными свойствами, которые не приводят к изменению электронного строения в исследуемой области pH. Электронный спектр красителя имеет в видимой области 2 полосы поглощения с максимумами 612 и 660 нм. Наиболее интенсивная полоса поглощения наблюдается при λ = 660 нм, соответствует мономерной форме красителя и синей окраске раствора, спектральную полосу при λ = 612 нм относят к димерам [1]. Из этого вытекает, что аналитический контроль МС следует проводить при 660 нм в широкой области pH (2–10).

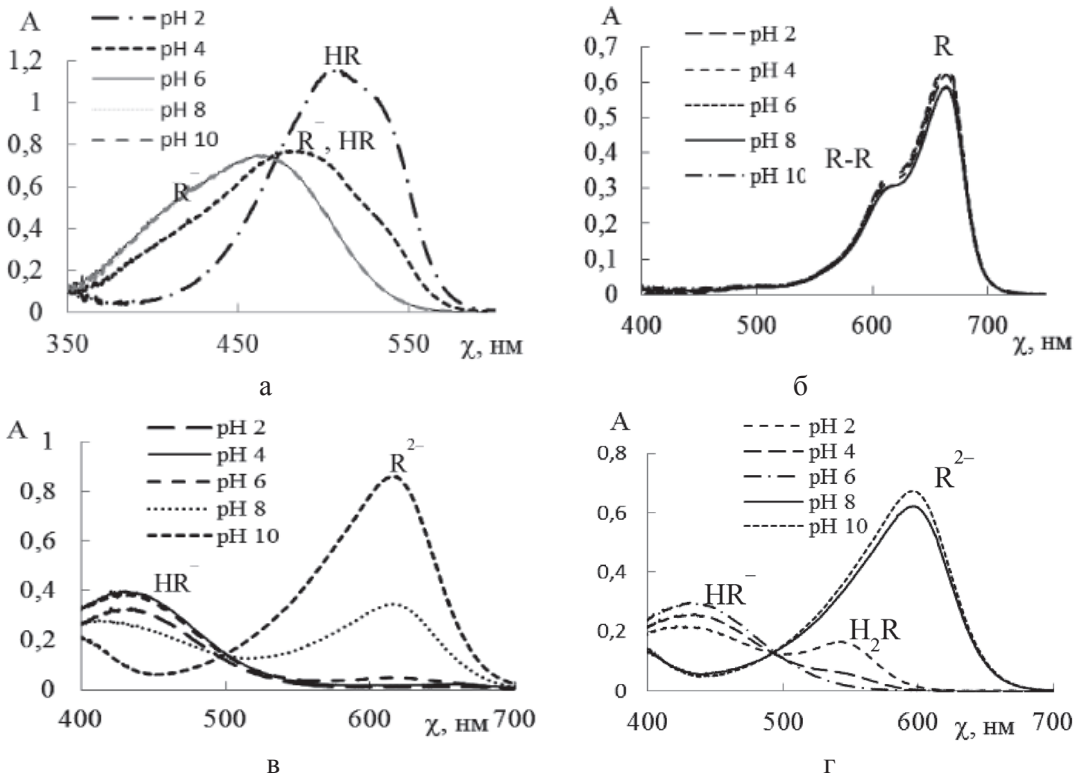


Рис. 1. Спектры поглощения растворов красителей: а – МО; б – МС; в – БТС; г – ТС в области pH 2–10

На рис. 1, в, г приведены спектры поглощения БТС и ТС. Красители являются слабыми двухпротонными кислотами, поэтому наблюдается влияние pH раствора на соотношение форм и соответствующих им спектральных линий. Отщепление первого протона происходит в кислой среде, так как сульфогруппа характеризуется сильными кислотными свойствами. Кислотно-основное равновесие $HR^- \leftrightarrow R^{2-} + H^+$ для БТС характеризуется $pKa_2 = 7{,}30$, а для ТС $pKa_2 = 9{,}20$ и смещено вправо в щелочной среде. В растворе БТС в кислой среде (pH 2–6) преобладает жёлтая форма HR^- и в спектре ей соответствует полоса поглощения при $\lambda = 435$ нм (рис. 1, в). Увеличение pH раствора до 8–10 приводит к снижению интенсивности спектральной линии при 435 нм и её незначительному смещению, при этом интенсивность полосы при 616 нм, соответствующей синей форме красителя R^{2-}, заметно возрастает. Аналитический контроль БТС следует осуществлять в слабокислой среде (pH 4–6) при $\lambda = 435$ нм или в щелочной среде (pH 8–10) при $\lambda = 616$ нм.

Для ТС характерны два перехода окраски: красная-желтая при pH 1,2–2,8 и желтая-синяя при pH 8,0–9,6. В кислой среде (pH 2) преобладает красная форма красителя (H_2R), которой соответствует полоса с максимумом поглощения при $\lambda = 544$ нм. В области pH 4–6 в растворе преобладает желтая форма ТС (HR^-), которая поглощает при $\lambda = 430$ нм. В щелочной среде (pH 8–10) доминирует синяя депротонированная форма ТС (R^{2-}) и соответствующая ей спектральная полоса с максимумом поглощения при $\lambda = 596$ нм. Для количественного определения ТС наиболее чувствительной является полоса поглощения при $\lambda = 596$ нм.

В табл. 1 сведены спектральные характеристики красителей и область pH для их количественного определения методом СФ.

Таблица 1

Условия количественного определения красителей методом СФ

Краситель	λ, нм	Область pH
Метиловый оранжевый	462 510	6–10 2
Метиленовый синий	661	2–10
Бромтимоловый синий	435 616	4–6 8–10
Тимоловый синий	596 435	8–10 2–6

Таблица 2

Фазовый состав и содержание железа в исследуемых композитах

Номер образца	Основа композита	Фазовый состав	w(Fe), %
1	BN	BN, Fe, FeB + Fe_2B, Fe_3C, H_3BO_3	46–50
2	BN	BN, Fe, FeB + Fe_2B	5–35
3	Si_3N_4	Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	4–34
4	$Si_3Al_3O_3N_5$	$Si_3Al_3O_3N_5$, Fe, Si_3N_4, SiC	1,6–2,5

В табл. 2 представлен фазовый состав исследуемых материалов. Композиты № 1 и 2 получены азотированием ферробора, № 3 – азотированием ферросилиция. Применение мочевины в качестве порообразователя при синтезе образца № 1 приводит к образованию новых фаз (Fe_3C, H_3BO_3). Методом рентгеновской микроскопии установлено [6] присутствие примесных элементов (Mg, Al, Si), которые могут находиться в образце № 1 в виде соответствующих карбидов (MgC_2, Al_4C_3, SiC). Сиалон (№ 4) получали азотированием кремний- и кислородсодержащей шихты в самоподдерживающем режиме при повышенном давлении.

Наличие в материалах (кроме № 3) широкозонных полупроводниковых соединений (BN, FeB, SiC, MgC_2, Al_4C_3) может обеспечивать оптическую активность их матрицам в условиях УФ и видимого излучения. Кроме того, образцы № 1–3 включают значительное количество железа, что перспективно для создания в растворе при внесении H_2O_2 или $H_2C_2O_4$ фотоактивных систем (Фентона, ферриоксалатная).

В табл. 3 представлены результаты оценки каталитической активности композитов в процессах деколоризации растворов красителей в условиях систем Фентона (Fe/H_2O_2/УФ) и ферриоксалатной ($Fe/H_2C_2O_4$/УФ). Видно, что наиболее высокая степень обесцвечивания растворов красителей наблюдается в присутствии образцов на основе нитрида бора с добавкой $H_2C_2O_4$, то есть в условиях ферриоксалатной системы. С одной стороны, вследствие оптической активности керамической матрицы на активных центрах её поверхности может происходить фотоадсорбция молекул красителей, с другой – их окисление гидроксил-радикалами, образующимися в растворе при возникновении систем Фентона или ферриоксалатной. Большая активность ферриоксалатной системы связана с тем, что в реакционном растворе для неё создаётся оптимальная кислотность (pH 5–6), в отличие от системы Фентона, которая эффективна в более кислой среде (pH 2–3).

Фотокаталитическая активность композитов на основе нитрида кремния (№ 3) и сиалона (№ 4) коррелирует с содержанием железа в образце и указывает на преобладающую роль гомогенного катализа.

На рис. 2, а, б представлены спектры поглощения исходных растворов красителей (МО, БТС) и после каталитических экспериментов. Видно, что в присутствии композита на основе нитрида бора (№ 1) в спектрах реакционных растворов красителей практически отсутствуют все полосы поглощения в видимой и УФ области (250–700 нм). Это свидетельствует о деколоризации растворов красителей вследствие их деградации. Аналогичные зависимости получены для красителей МС и ТС.

Таблица 3

Степень деколоризации (%) растворов красителей в присутствии композитов на основе нитридов бора, кремния и сиалона в условиях УФ излучения
($c_{МС}$ = 5 мг·л$^{-1}$; $c_{МО} = c_{БТС} = c_{ТС}$ = 10 мг·л$^{-1}$; pH ~ 5; m_{kt} = 200 мг; $v_{р\text{-}ра}$ = 20 мл; $\tau_{УФ}$ = 20 мин)

Номер образца	Fe/H_2O_2/УФ				$Fe/H_2C_2O_4$/УФ			
	БТС	ТС	МО	МС	БТС	ТС	МО	МС
1	60	62	96	91	88	97	97	96
2	55	47	83	90	85	82	95	98
3	50	32	35	76	75	62	82	60
4	29	18	13	27	60	51	89	95

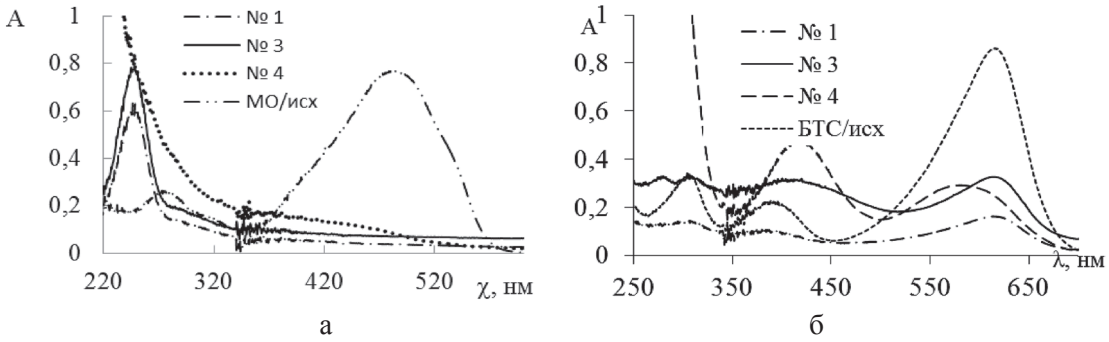


Рис. 2. Спектры поглощения исходных растворов красителей и после фотокаталитического эксперимента при использовании композитов № 1, 3, 4 с добавкой $H_2C_2O_4$: а – МО; б – БТС

В растворах красителей после фотокаталитического эксперимента также контролировали общее содержание железа методом ААС на спектрометре Thermo Scientific ICE 3300 (США). Концентрация железа в исследуемых системах не превышала ПДК железа в воде (0,3 мг·л$^{-1}$) и составляла (0,096–0,183) мг·л$^{-1}$. Незначительное вымывание железа из образцов может быть связано с тем, что фаза железа включена в матрицу композита. Таким образом, показано, что в процессе фотодеградации красителей в присутствии Fe-содержащих металлокерамических композитов не происходит загрязнение растворов железом. Это не требует дополнительных стадий очистки и минимизирует затраты.

Выводы

1. Изучены оптические свойства растворов красителей в зависимости от pH и установлены оптимальные условия (область pH, λ) для их контроля после каталитического эксперимента методом СФ.

2. Наибольшая степень деколоризации растворов красителей достигается при использовании композитов на основе нитрида бора с добавкой щавелевой кислоты, что связано с проявлением оптических свойств матрицы, красителей и оптимальными условиями (pH~5) для работы фотоактивной ферриоксалатной системы.

3. Методом сканирующей СФ установлено, что деколоризация растворов красителей происходит в результате деградации последних.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ № 16-03-00635 а.

Список литературы

1. Генина Э.А., Башкатов А.Н. Чикина Е.Э., Тучин В.В. Диффузия метиленового синего в слизистой оболочке верхнечелюстной пазухи человека // Биофизика. – 2007. – Т. 52. – Вып. 6. – С. 1104–1111.

2. Конькова Т.В., Иванцова Н.А., Алехина М.Б., Канделаки Н.И. Каталитическое окисление азокрасителя кармуазина в сточных водах // Вода: химия и экология. – 2014. – Т. 76. – № 10. – С. 38–43.

3. Кузнецов В.В., Михеева Е.Н., Ляшенко С.Е., Колесников А.В. Электрохимическое окисление сточных вод анилинокрасочной промышленности на примере удаления из них красителя прямого оранжевого 2Ж // Вода: химия и экология. – 2013. – Т. 57. – № 3. – С. 33–36.

4. Сизых М.Р., Батоева А.А., Асеев Д.Г. Ультразвуковая активация процесса окисления азокрасителей в водных растворах // ЖФХ. – 2015. – Т. 89. – № 10. – С. 1583–1587.

5. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Кротов А.Е. Применение композиций Si–N–Fe и B–N–Fe для деградации формальдегида в условиях совмещённого гетерогенного и гомогенного катализа // ЖПХ. – 2013. – Т. 86. – № 1. –С. 42–46.

6. Скворцова Л.Н., Баталова В.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М. Применение композитов на основе нитрида бора в совмещённом фотокаталитическом процессе получения водорода и деградации растворимых органических веществ // ЖПХ. – 2014. – Т. 87. – № 5. – С. 569–575.

7. Chen J.X., Zhu L.Z. Catalytic degradation of Orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe -pillared bentonite in water // Chemosphere. – 2006. – Vol. 65. – P. 1249–1255.

8. Durán A., López-Almodóvar C., Monteagudo J.M. Homogeneus ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions // Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – Vol. 83. – № 1–2. – P. 46–55.

9. Ince N.H., Stefan M.I., Bolton J.R. UV/H2O2 Degradation and Toxicity Reduction of Textile Azo Dyes: Remazol Black-B, a Case Study // J. of Advanced Oxidation Technologies. – 1997. – Vol. 2. – № 3. – P. 442–448.

10. Park C., Lee M., Lee B., Kim S.W., Chase H.A., Lee J., Kim S. Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by Funalia trogii // J. Biochem. Eng. – 2007. – Vol. 36. – P. 59–65.

УДК 543.423.1

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЦВЕТКАХ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ (MATRICĀRIA CHAMOMĪLLA) МЕТОДОМ ИСП-АЭС

Щукин В.М., Северинова Е.Ю., Кузьмина Н.Е., Яшкир В.А., Меркулов В.А.

ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» Минздрава России, Москва, e-mail: Schukin@expmed.ru

В работе описана процедура валидации методики микроволновой кислотной минерализации цветков ромашки аптечной. Данная методика пробоподготовки обеспечивает максимальный переход тяжелых металлов в раствор при неполном разложении органической матрицы с помощью концентрированной азотной кислоты. Детектирование и количественное определение тяжелых металлов осуществляли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ИСП-АЭС. На основании полученных экспериментальных данных была проведена оценка линейности, предела количественного определения, правильности, сходимости и внутрилабораторной прецизионности валидируемой методики. На основе измеренных коэффициентов извлечения мышьяка, свинца, ртути и кадмия были рассчитаны стандартные отклонения, коэффициенты вариации, доверительные интервалы, систематические погрешности, F-критерии Фишера и t-критерии Стьюдента. Показано, что полученные статистические характеристики удовлетворяют критериям приемлемости валидационных параметров, представленным в отечественной и зарубежной нормативной документации.

Ключевые слова: ромашка аптечная, метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, микроволновая минерализация, тяжелые металлы, валидация аналитической методики, линейность, правильность, сходимость, прецизионность, предел количественного определения

SAMPLING PROCEDURES VALIDATION FOR THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF HEAVY METALS IN THE FLOWERS OF CHAMOMILE (MATRICĀRIA CHAMOMĪLLA) BY ICP-AES

Schukin V.M., Severinova E.Yu., Kuzmina N.E., Yashkir V.A., Merkulov V.A.

Federal State Budgetary Institution «Scientific Center for Expertise of Medical Application Products» of the Ministry of Health of the Russia, Moscow, e-mail: Schukin@expmed.ru

The paper describes the validation of chamomile flowers acid microwave mineralization procedure. This procedure provides for the maximum transfer of heavy metals in solution under incomplete decomposition of the organic matrix with concentrated nitric acid. Detection and quantification of heavy metals were performed with inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Linearity, quantitation limit, accuracy, trueness, repeatability and intermediate precision validation techniques were evaluated on the basis of experimental data. Standard deviations, variation coefficients, confidence intervals, systematic errors, F-Fisher criteria and Student's t-criteria were calculated, based on the measured extraction factors of arsenic, lead, mercury and cadmium. It is shown that the obtained statistical characteristics satisfy the eligibility criteria for validation parameters, presented in the national and foreign normative documents.

Keywords: matricaria chamomilla, ICP-AES, microwave mineralization, heavy metals, sampling procedures validation, linearity, accuracy, trueness, repeatability, precision, quantitation limit

В настоящее время в России вступила в действие фармакопея XIII, которая предусматривает селективное определение содержания тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье (ЛРС) одним из современных инструментальных методов: атомно-абсорбционной спектрометрией, атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) или масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой [6]. Эти методы характеризуются общим этапом подготовки, предусматривающим перевод образца в раствор с помощью различных смесей на основе концентрированной азотной кислоты и других сильнодействующих реагентов. Выбор методики пробоподготовки во многом зависит от определяемого элемента и его концентрации, а также от природы органической матрицы ЛРС. Нами была разработана методика микроволновой минерализации цветков ромашки, которая характеризуется большей простотой и безопасностью по сравнению с методиками пробоподготовки, используемыми в элементном анализе [7]. По степени извлечения тяжелых металлов из растительного сырья в раствор она сопоставима с методикой EPA [10]. Цель данной работы – валидация разработанной методики пробоподготовки с целью ее применения в фармакопейном анализе при контроле качества цветков ромашки аптечной по показателю «содержание тяжелых металлов». Детектирование и количественное определение тяжелых металлов осуществляли методом ИСП-АЭС.

Материалы и методы исследования

Валидацию методики проводили на цветках ромашки аптечной, в которые предварительно (за 1 месяц до минерализации пробы) добавляли известные количества стандартных образцов (СО) определяемых элементов производства фирмы Merck (CRM) с аттестованным значением СО 1000 мг/дм^3 (валидационные образцы). Для каждого уровня концентраций определяемых элементов готовили 3 параллельных пробы. Цветки ромашки без добавления СО тяжелых металлов использовали для приготовления холостого раствора. Минерализацию проб проводили концентрированной азотной кислотой аналитической степени чистоты (For Trace Metal Analysis), производства Acros Organics с помощью микроволновой системы Anton Paar Multiwave 3000. Содержание тяжелых металлов измеряли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima 8300 DV фирмы Perkin Elmer. Деионизованную воду, используемую при приготовлении испытуемых и стандартных растворов, получали на установке Milli-Q – Integral 3 фирмы Millipore, Франция.

Валидируемая методика

1,0 г (точная навеска) образца цветков ромашки, высушенных до постоянной массы при 105 °С в течение двух часов, растертых в однородный порошок и просеянных через сито с диаметром отверстий 1 мм, помещали в сосуд для микроволнового разложения и добавляли 8 см^3 концентрированной азотной кислоты. При минерализации пробы использовали следующий временно-температурный режим: 0–80° (3 мин) → 80° (2 мин) → 80–165° (10 мин) → 165° (30 мин). Полученные после микроволнового разложения растворы охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через фильтр «синяя лента» в мерные колбы объемом 25 см^3 и доводили до метки деионизованной водой. Измерение содержания определяемых элементов проводили методом стандартных добавок, путем сравнения эмиссии испытуемого раствора и эмиссии растворов с добавками элементов известной концентрации. Характеристические длины волн эмиссии (λ) по выбранным элементам представлены в табл. 1. В случае As и Cd за результат принимали среднее значение концентраций, полученных по результатам двух длин волн. Статистические характеристики валидационных параметров рассчитывали, используя программное обеспечение MS Excel 2007.

Результаты исследования и их обсуждение

Валидацию методики пробоподготовки при количественном определении тяжелых металлов в цветках ромашки аптечной проводили согласно требованиям к валидации методик анализа [1, 5, 8]. В круг определяемых тяжелых металлов включили мышьяк, свинец, ртуть и кадмий, содержание которых в ЛРС нормируется многими национальными и международными нормативными документами [3]. Была проведена оценка линейности, предела количественного определения, правильности и прецизионности валидируемой методики. Специфичность и диапазон применения валидируемой методики пробоподготовки не оценивали, так как эти параметры лимитируются выбранным методом детектирования (для ИСП-АЭС они представлены в нормативной и научной литературе [2, 4, 9]).

Линейность

При определении линейности изучали зависимость измеряемой на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой интенсивности эмиссии элементов от содержания этих элементов в валидируемых образцах. Для оценки линейности проводили анализ серии из семи образцов цветков ромашки с прибавлением стандартных растворов тяжелых металлов с концентрациями 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,4; 0,8 и 1 мг/л (в рамках валидированной методики они соответствуют концентрациям 0,25; 0,5; 1; 2; 10; 20; 25 мг/кг элемента в образце). На основании полученных данных, представленных в табл. 1, были рассчитаны коэффициенты регрессионной прямой вида

$$y = bx + a,$$

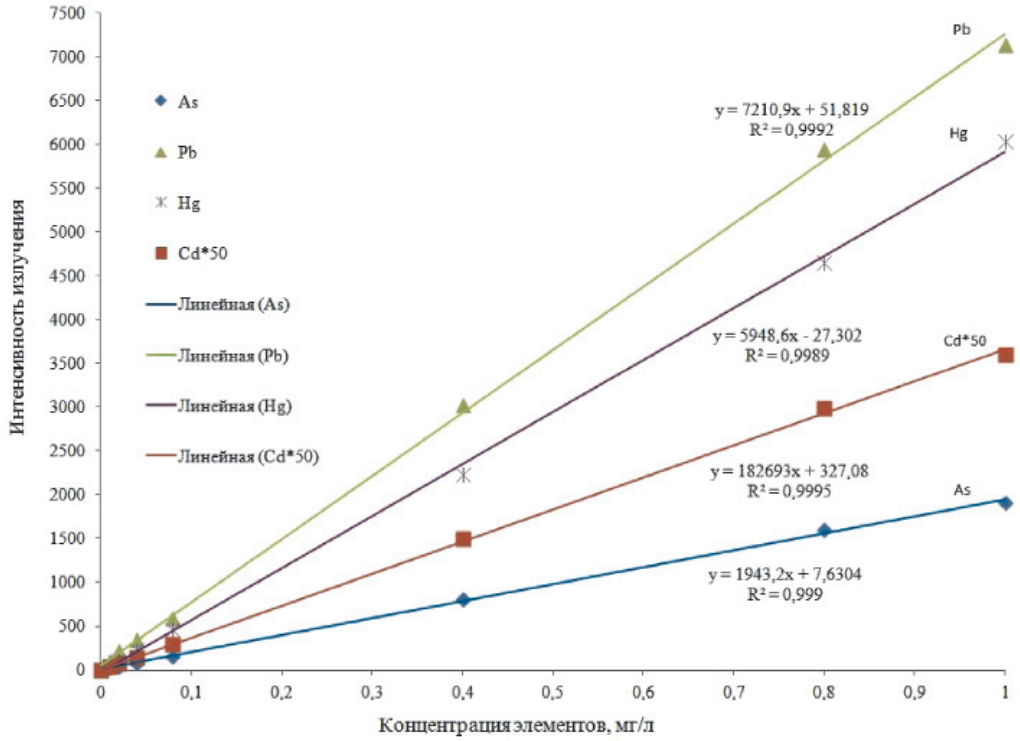
где y – среднее значение измеренной на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой интенсивности эмиссии определяемых элементов; x – значение содержания элемента в валидируемом образце.

Графики регрессионных прямых и статистические характеристики установленных линейных регрессий приведены на рисунке.

Таблица 1

Результаты оценки линейности валидируемой методики

Концентрация СО, мг/л	Средняя величина эмиссии			
	As (188,979 и 197,197 нм)	Cd (214,440 и 226,502 нм)	Pb (220,353 нм)	Hg (194,168 нм)
0,01	25,8	1847,7	108,1	–
0,02	39,3	3734,0	215,6	119,0
0,04	81,0	7333,4	349,6	231,3
0,08	158,7	14500,1	586,5	467,3
0,4	811,4	75110,9	3023,7	2229,7
0,8	1603,4	149206,3	5948,7	4643,1
1,0	1907,9	180213,9	7127,9	6038,1



Линейная зависимость интенсивности излучения (эмиссии) элементов от их концентрации в образце

В соответствии с требованиями [5] критерием приемлемости линейной зависимости является *коэффициент корреляции* $r \geq 0{,}990$. Из рисунка следует, что валидируемая методика характеризуется приемлемой линейностью по всем определяемым элементам.

Предел количественного определения (ПКО)

При проведении элементного анализа образцов ЛРС величины ПКО заметно возрастают из-за матричных эффектов, поэтому их необходимо оценивать в рамках конкретной методики. За ПКО принимали минимальную концентрацию элемента, для которой величина отношения сигнал/шум составила около 10:1 [1, 5, 8]. Значения ПКО As, Cd, Hg, Pb составляют 0,01; 0,001; 0,02; 0,01 мг/л соответственно.

Правильность

Для оценки правильности валидируемой методики использовали результаты, полученные в ходе установления линейности. Все данные были проверены на наличие выбросов по критерию Граббса. В соответствии с требованиями [1, 8] для всех образцов рассчитывали коэффициент извлечения – отношение «найдено: введено» *Zi* (табл. 2), стандартное отклонение, коэффициент вариации (или rsd), доверительный интервал и систематическую погрешность (табл. 3).

Правильность валидируемой методики оценивали по двум критериям приемлемости:

1) доверительный интервал должен включать 100 % значение коэффициента извлечения [1];

2) систематическая погрешность не должна превышать свой доверительный интервал (критерий статистической незначимости) [8].

Как видно из данных табл. 3, оба требования для анализируемых элементов выполняются, следовательно, валидируемая методика характеризуется приемлемой правильностью.

Прецизионность

Прецизионность оценивали на уровнях сходимости и внутрилабораторной прецизионности по результатам трех определений для каждого из трех уровней концентраций элементов. Полученные в условиях сходимости и внутрилабораторной прецизионности результаты измерения отношения «найдено:внесено» (Z_i) и их статистической обработки представлены в табл. 4 и 5 соответственно.

Таблица 2

Результаты оценки правильности валидируемой методики

№ п/п	Введено	Определяемый элемент							
		As		Cd		Pb		Hg	
		Найдено	*Z*, %	Найдено	*Z*, %	Найдено	*Z*, %	Найдено	*Z*, %
1	0,01	0,007	70,0	0,009	90,0	0,012	120,0	–	–
		0,013	130,0	0,010	100,0	0,011	110,0	–	–
		0,009	90,0	0,009	90,0	0,011	110,0	–	–
2	0,02	0,024	120,0	0,020	100,0	0,024	120,0	0,018	90,0
		0,020	100,0	0,021	105,0	0,022	110,0	0,016	80,0
		0,020	100,0	0,020	100,0	0,023	115,0	0,017	85,0
3	0,04	0,037	92,5	0,041	102,5	0,046	115,0	0,040	100,0
		0,042	105,0	0,040	100,0	0,047	117,5	0,037	92,5
		0,044	110,0	0,041	102,5	0,044	110,0	0,035	87,5
4	0,08	0,088	110,0	0,078	97,5	0,081	101,3	0,078	97,5
		0,084	105,0	0,080	100,0	0,085	106,3	0,079	98,8
		0,082	103,0	0,081	101,3	0,073	91,3	0,079	98,8
5	0,4	0,370	92,5	0,386	96,5	0,377	94,3	0,396	99,0
		0,354	88,5	0,399	99,8	0,375	93,8	0,378	94,5
		0,373	93,3	0,380	95,0	0,386	96,5	0,388	97,0
6	0,8	0,705	88,1	0,729	101,1	0,727	90,8	0,815	101,9
		0,734	91,8	0,790	98,8	0,793	99,1	0,816	102,0
		0,745	93,1	0,778	97,2	0,776	97,0	0,799	99,9
7	1,0	0,886	88,6	0,921	92,1	0,895	89,5	1,027	102,7
		0,897	89,7	0,938	103,8	0,942	94,2	1,041	104,1
		0,899	89,9	0,941	94,1	0,942	94,2	1,065	106,5

Таблица 3

Статистические характеристики правильности валидируемой методики

Статистическая характеристика	Определяемый элемент			
	As	Cd	Pb	Hg
Среднее значение Z, %	97,7	98,4	103,6	96,5
Систематическая погрешность $\delta = (Z - 100)$, %	2,3	1,6	3,6	3,5
Стандартное отклонение, %	12,9	4,2	10,4	7,1
Коэффициент вариации, %	13,2	4,3	10,0	7,3
Доверительный интервал ($P = 95\%$), %	97,7 ± 5,9	98,4 ± 1,9	103,6 ± 4,7	96,5 ± 3,5

Таблица 4

Результаты исследования сходимости и внутрилабораторной прецизионности методики

Внесено, мг/л			0,02			0,4			1,0		
Параллельные измерения			1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Оператор 1	As	найдено	0,024	0,020	0,021	0,370	0,354	0,373	0,886	0,897	0,899
		Z_i, %	120,0	100,0	105,0	92,5	88,5	93,3	88,6	89,7	89,9
	Cd	найдено	0,020	0,021	0,020	0,386	0,399	0,380	0,921	0,938	0,941
		Z_i, %	100,0	105,0	100,0	96,5	99,8	95,0	92,1	103,8	94,1
	Pb	найдено	0,024	0,022	0,023	0,377	0,375	0,386	0,895	0,942	0,942
		Z_i, %	120,0	110,0	115,0	94,3	93,8	96,5	89,5	94,2	94,2
	Hg	найдено	0,020	0,016	0,017	0,396	0,378	0,388	1,027	1,041	1,095
		Z_i, %	100,0	80,0	85,0	99,0	94,5	97,0	102,7	104,1	109,5

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Оператор 2	As	найдено	0,024	0,022	0,020	0,360	0,355	0,375	0,900	0,915	0,895
		Z_i, %	120,0	110,0	100,0	90,0	88,8	93,8	90,0	91,5	89,5
	Cd	найдено	0,020	0,020	0,020	0,380	0,396	0,395	0,920	0,941	0,935
		Z_i, %	100,0	100,0	100,0	95,0	99,0	98,8	92,0	94,1	93,5
	Pb	найдено	0,021	0,022	0,020	0,380	0,386	0,387	0,895	0,950	0,947
		Z_i, %	105,0	110,0	100,0	95,0	96,5	96,8	89,5	95,0	94,7
	Hg	найдено	0,020	0,017	0,017	0,391	0,386	0,375	1,021	1,020	1,044
		Z_i, %	100,0	85,0	85,0	97,8	96,5	93,8	102,1	102,0	104,4

Таблица 5

Статистические характеристики сходимости
и внутрилабораторной прецизионности валидируемой методики

Показатель	Оператор 1				Оператор 2			
	As	Cd	Pb	Hg	As	Cd	Pb	Hg
Среднее Z_i, %	96,4	98,5	100,8	96,9	97,1	96,9	98,1	96,3
Стандартное отклонение, %	10,5	4,4	11,1	9,3	11,0	3,2	6,1	7,2
Коэффициент вариации, %	10,9	4,4	11,0	9,6	11,3	3,3	6,3	7,4
Доверит. интервал (P = 95 %), %	± 8,1	± 3,4	± 8,5	± 7,1	± 2,5	± 2,5	± 4,7	± 5,5
Объединенное среднее значение Z_i, %	As 96,8		Cd 97,7		Pb 99,5		Hg 96,6	
Объединенное стандартное отклонение, % *	As 10,7		Cd 3,8		Pb 9,4		Hg 8,3	
Объединенный коэффициент вариации, %	As 11,1		Cd 3,9		Pb 9,4		Hg 8,6	
Объединенный доверительный интервал, %	As 7,6		Cd 2,7		Pb 7,4		Hg 5,9	
F-критерий Фишера	As $F_{табл}$ = 3,44; $F_{факт}$ = 1,10 Cd $F_{табл}$ = 3,44; $F_{факт}$ = 1,83 Pb $F_{табл}$ = 3,44; $F_{факт}$ = 3,28 Hg $F_{табл}$ = 3,44; $F_{факт}$ = 1,69							
t-критерий Стьюдента	As $t_{табл}$ = 2,12; $t_{факт}$ = 0,13 Cd $t_{табл}$ = 2,12; $t_{факт}$ = 0,85 Pb $t_{табл}$ = 2,12; $t_{факт}$ = 0,31 Hg $t_{табл}$ = 2,12; $t_{факт}$ = 0,15							

Примечание. *объединенные значения стандартного отклонения, коэффициента вариации и доверительного интервала с учетом данных двух операторов рассчитаны в соответствии с требованиями [8].

Статистические характеристики сходимости и внутрилабораторной прецизионности валидируемой методики представлены в табл. 5.

В случае оценки приемлемости внутрилабораторной прецизионности нормативные и методические документы в сфере GMP [1] рекомендуют рассчитывать статистические критерии Фишера (F) и Стьюдента (t) и сравнивать фактические значения $t_{факт}$ и $F_{факт}$ с табличными – максимальными значениями критериев под влиянием случайных факторов при текущих степенях свободы и при заданном уровне значимости ($t_{табл}$ и $F_{табл}$). Как следует из данных табл. 5, табличные значения F и t превосходят фактические значения для всех определяемых элементов, что свидетельствует о статистической незначимости различий между средними значениями и стандартными отклонениями результатов измерений двух операторов при уровне значимости 95 %.

Таким образом, методика пробоподготовки при количественном определении тяжелых металлов в цветках ромашки аптечной методом ИСП-АЭС была оценена по основным валидационным параметрам,

что доказывает возможность ее применения в фармакопейном анализе при контроле качества цветков ромашки аптечной по показателю «содержание тяжелых металлов».

Список литературы

1. Береговых В.В. (ред.). Валидация аналитических методик для производителей лекарств // Типовое руководство предприятия по производству лекарственных средств. М.: Литерра, 2008. – С. 12–114.

2. Забокрицкий М.П., Сабуров В.В. Критерии выбора спектрального метода применительно к анализу микроэлементов в биологических объектах // Микроэлементы в медицине. – 2014. – Т. 15, № 4. – С. 29–38.

3. Кузьмина Н.Е., Щукин В.М., Северинова Е.Ю., Яшкир В.А., Меркулов В.А. Изменение подходов к нормированию содержания тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах // Хим.-фарм. ж. – 2015. – Т. 49, № 7. – С. 52–56.

4. МУК 4.1.1.1482–03 от 29.06.2003 г. Методические указания. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, поливитаминных препаратах с микроэлементами, в биологически активных добавках к пище и в сырье для их изготовления методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой. – URL: http://www/lawrussia.ru/texts/legal_490/doc490a997x620.htm (дата обращения: 24.06.16).

5. ОФС 1.1.0012.15 Валидация аналитических методик // ГФ РФ XIII. – URL: http://femb.ru/feml. (дата обращения: 04.02.16).

6. ОФС 1.5.3.0009.15 Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах // ГФ РФ XIII. – URL: http://femb.ru/feml. (дата обращения: 04.02.16).

7. Щукин В.М., Северинова Е.Ю., Кузьмина Н.Е., Яшкир В.А., Меркулов В.А. Усовершенствование методики пробоподготовки при количественном определении тяжелых металлов в цветках ромашки аптечной (matricāria chamomīlla) методом ИСП-АЭС // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 6. – С. 53–58.

8. Юргель Н.В. (ред.). Руководство по валидации методик анализа лекарственных средств (методические рекомендации). – М.: Спорт и культура – 2000, 2007. – С. 14–74.

9. NIST Atomic Spectra Database Lines Form. – URL: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (дата обращения: 04.08.16).

10. United States Environmental Protection Agency SW-846 Test Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. – URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf (дата обращения: 08.04.16).

УДК 630*165.7: 631.96

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОХРАНЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ LARIX SIBIRICA

[2]Зеленяк А.К., [1]Иозус А.П., [1]Морозова Е.В.

[1]Камышинский технологический институт (филиал), ГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Камышин, e-mail: end@kti.ru, kti@mail.ru;
[2]ФГБНУ «Нижневолжская станция по селекции древесных пород», Всероссийский НИИ агролесомелиорации, Камышин

В статье приведены примеры успешного роста интродуцированной лиственницы сибирской в условиях лесостепной и степной зон территорий РФ. Обосновывается перспективность ее внедрения в защитное лесоразведение Нижнего Поволжья. Однако периодичность плодоношения, а также большая отдаленность семенных баз, используемых для создания насаждений в сухой степи, и различия условий произрастания приводят к постоянному недостатку семян и посадочного материала в степной зоне. Поэтому развитие искусственных фитоценозов лиственницы сибирской в зоне Нижнего Поволжья может базироваться только при развитом местном семеноводстве на селекционно-генетической основе путем создания местных лесосеменных плантаций. Экономически целесообразно создавать семенные плантации в комбинации с лесными питомниками, что обеспечит необходимое количество квалифицированных специалистов для проведения прививок, сбора семян и других трудоемких работ.

Ключевые слова: лиственница, селекционный отбор, защитное лесоразведение, степная зона, лесосеменные плантации

CURRENT STATUS AND PROSPECTS FOR CONSERVATION OF ARTIFICIAL PHYTOCENOSIS LARIX SIBERICA

[2]Zelenyak A.K., [1]Iozus A.P., [1]Morozova E.V.

[1]Kamyshinsky institute of technology (branch) of the Public educational institution «Volgograd state Technical University», Kamyshin, e-mail: end@kti.ru, kti@mail.ru;
[2]GNUS «Nizhnevolzhsky Station on Selection of Tree Species» of the All-Russia Scientific Research Institute

The article gives examples of successful growth of the introduced Siberian larch in the conditions of forest-steppe and steppe zones of the Russian Federation territory. Substantiates the prospects of its implementation in protective afforestation Lower Volga region. But, the frequency of fruiting, and the remoteness of seed database that is used to create plants in the dry steppe, and the differences growing conditions lead to constant lack of seeds and planting material in the steppe zone. Therefore, the development of artificial phytocenoses Siberian larch in the Lower Volga area can be based only in the development of local seed production on selection-genetic basis through the establishment of local seed orchards. Economically, it is advisable to create seed orchards in combination with forest nurseries, which will provide the necessary number of qualified professionals to carry out grafting, seed collection and other labor-intensive work.

Keywords: larch, breeding selection, protective wood cultivation, the steppe zone, seed orchards

Выращивание долговечных и биологически устойчивых насаждений в Поволжье в настоящее время приобретает особую актуальность, так как неблагоприятное климатическое, рекреационное и техногенное воздействия привели к деградации и усыханию защитных лесных насаждений на значительных площадях. В лесном фонде Российской Федерации самую большую площадь занимает лиственница сибирская, однако ее представительство в европейской части России, в том числе в защитных лесных насаждениях Поволжья, совсем незначительное.

Лиственницу сибирскую следует отнести к породе, обладающей значительным запасом адаптивного потенциала и высокой экологической толерантностью к стрессовым факторам данной среды. Эта порода отличается долговечностью, засухоустойчивостью, интенсивным ростом. Как известно, в европейской части страны естественных древостоев лиственницы сибирской нет. Искусственные лесные насаждения созданы из семян инородного происхождения. Многолетний положительный опыт интродукции лиственницы сибирской, в том числе и для защитного лесоразведения, дал возможность определить границы допустимых переброс семян из отдельных географических точек. Однако периодичность плодоношения, а также большая отдаленность семенных баз и различия условий произрастания приводят к хроническому недостатку семян в степной зоне.

Внедрение лиственницы в защитные лесные насаждения Поволжья ограничивается из-за недостатка посевного и посадочного материала, последнее связано с отсутствием местных семенных баз и сложностью выращивания сеянцев в лесных питомниках. Так по Самарской области участие лиственницы в объеме посадок лесных культур и защитных лесных насаждений в 1976–1980 гг. составляло 0,06 %, а в последующие годы вплоть до наших дней постоянно снижалась. Даже в лесостепной зоне европейской территории России, где условия произрастания этой породы наиболее благоприятны, ее участие в общем объеме лесокультурных работ крайне низкое: к 2000 году по Ульяновской области – 0,15 %, Татарстану – 0,44 %, Республике Мордовия – 0,13 %, Чувашской Республике – 0,45 %, Нижегородской области – 0,07 %.

В отличие от других хвойных пород, лиственница на зиму сбрасывает хвою, что исключает ее повреждения от снеголома и оказывает положительное влияние на снегораспределение. Способность растений к самоочищению от нижних сучьев уже к 15-летнему возрасту обеспечивает создание необходимых конструкций лесных полос. В силу этого значительно снижаются или полностью исключаются затраты по рубкам ухода за насаждением. Подстилка из опадающей хвои образует кислую среду верхнего слоя почвы и препятствует росту сорной растительности в защитных насаждениях и ее дальнейшему распространению на прилегающие сельскохозяйственные территории. Для лиственницы сибирской характерны следующие показатели, обеспечивающие целесообразность ее использования для создания ЗЛН: высокая зимостойкость и засухоустойчивость, широкий географический и эдафический ареал, характеризующий адаптационные возможности ее как вида; способность к формированию как чистых, так и смешанных культур; в отличие от других пород создание различных видов конструкций лесных полос за счёт преимущества ежегодного опада хвои; интенсивный рост и долговечность; почвоулучшающие свойства; высокая устойчивость к техногенным воздействиям, болезням и вредителям [2, 6, 7].

Цель исследования: изучить особенности роста, развития культур и защитных лесных насаждений лиственницы сибирской для оценки ее адаптации к условиям сухой степи Нижнего Поволжья.

Материалы и методы исследования

Изучение особенностей лиственницы сибирской проводилось в культурах лиственницы сибирской, заложенных в 1987 г. ФГБНУ «Нижневолжская станция по селекции древесных пород», Линдуловской лиственничной рощи 1978 г. посадки, с. Полибино Обенбургской области 1902 г. посадки, культуры в Шахматовском питомнике Оренбургской области 1941 г. посадки, культуры Дубово-Уметовского лесничества Самарской области 1939–1940 гг. посадки, защитные лесные полосы Поволжской АГЛОС Самарской области 1950 г. посадки.

Результаты исследования и их обсуждение

Первые культуры лиственницы были созданы под руководством лесовода Фокеля в 1738 году. Сейчас эти насаждения известны под названием Линдуловской лиственничной рощи. Это уникальное насаждение лиственницы Сукачева в возрасте 216 лет имело запас древесины 1600 м³ на 1 гектар, среднюю высоту 40 м, диаметр 65 см и в 1,5–2,0 раза превышало запасы сосняков и ельников, а семенных дубрав – в 3 раза.

Начало внедрения лиственницы в степные условия Поволжья относится к концу XIX – началу XX веков. Первые попытки ее культивирования были начаты в 1898 г. землевладельцем А. Карамазиным вблизи с. Полибино Бугурусланского уезда (Оренбургская область).

Посадка культур проводилась двухлетними сеянцами в щель под деревянный кол с расстоянием в рядах 1 м и между рядами – 1,4 м. В прошлом на данном участке лиственница высаживалась в смеси с березой и вязом, которые к настоящему времени после неоднократной рубки почти не сохранились. Вследствие этого деревья

Таблица 1

Рост лиственницы посадки 1902 г.

Показатели	Возраст, лет				
	5*	25*	69	78	104
Высота, м	2,7	14,2	27,9	29,8	34,8
Диаметр, см	1,4	14,2	28,8	31,4	40,8

Примечание. * – показатели роста приведены по Г.Н. Шестоперову и С.С. Лисину [7].

лиственницы растут сравнительно редко, с полнотой 0,5. Почва представлена мощным выщелоченным тяжелосуглинистым черноземом. Глубина залегания грунтовых вод 5–6 м. В настоящее время формы крон у деревьев яйцевидные с тупыми вершинами, отсутствует суховершинность, насаждение является эталоном лесокультурного производства.

В 15-летнем возрасте лиственница в этой культуре имела высоту 9,4 м и, отставая в росте от березы, была выше ясеня пушистого и вяза приземистого. К 40 и 70-летнему возрасту насаждение относится к 1 бонитету и лиственница по росту в высоту опережает все породы. К возрасту 70 лет береза при ее недолговечности отмерла, ясень находится в суховершинном состоянии, лиственница, получив большую площадь питания, выделяется высокой сохранностью и успешным ростом.

К посадкам в заволжских степях относятся культуры Дубово-Уметского лесничества, посаженные в 1939–1940 гг. и расположенные в степной зоне на обыкновенных суглинистых черноземах. Посадка проводилась по схеме 5 рядов лиственницы, 4 – ясень зеленый, 1 – дуб. Данные таблицы показывают, что лиственница растет значительно лучше дуба и ясеня и к возрасту 42 лет достигает высоты 18,8 м. Все деревья вошли в первый ярус, дуб и частично ясень образуют второй ярус. Насаждение хорошего состояния.

На обыкновенных черноземах Поволжской АГЛОС Самарской области в полезащитной лесной полосе № 5а в ее северной части с 6 рядами лиственницы с посадочным размещением 3,0×1,0 м в возрасте 32 лет лиственница имела высоту 13,0 м и диаметр 15,3 см, к 60 годам соответственно, 18,9 и 23,8. Конструкция полосы продуваемая, древостой выделяется повышенной жизнеспособностью. Несколько хуже рост лиственницы в смешении с другими породами. Так, в полезащитной лесной полосе № 32 посадки 1950 г., состоящей из 7 рядов, где 1, 3, 5, 7-й ряды – лиственница, 2 и 6-й ясень пушистый + клен татарский, 4-й – клен остролистый, показатели роста в возрасте 32 лет были следующие: лиственница – высота 11,8 м и диаметр 14,0 см, ясень – 11,2 м и 12,1 см, клен – 11,8 м и 17 см, к 60 годам их высота составляла: лиственница – 16,2, ясень пушистый – 15,7, клен остролистый – 15,5 м. Близкое соседство ясеня и клена угнетает лиственницу, но одновременно служит для подгона ее роста в высоту. Лучшими показателями роста и развития отличается лиственница в чистой трехрядной одновозрастной лесной полосе № 28, где к 60 годам средняя высота деревьев составляла 17,8 м, при диаметре 24,3 см. Полезащитная лесная полоса выделяется жизнеспособностью, долговечностью и в системе защитных лесных полос Поволжской АГЛОС.

Таблица 2

Рост лиственницы в Шахматовском питомнике, Оренбургская область (посадка 1941 г.)

Показатели	Возраст, лет					
	5*	10*	15*	30	40	70
Высота, м	1,5	6,5	9,4	11,8	15,5	24,7
Диаметр, см	4,3	8,7	12,5	15,0	24,6	35,8
Класс бонитета		1а	1а	1	1	1

Примечание. * – показатели роста приведены по И.И. Крылову [2].

Таблица 3

Показатели роста культур лиственницы Дубово-Уметского лесничества, Самарская область

Порода	Возраст, лет							
	15*		30**		34**		42	
	Н, м	Д, см	Н, м	Д, см	Н, м	Д, см	Н, м	Д, см
Лиственница	8,4	10,1	16,8	18,1	17,5	19,5	18,8	23,8
Ясень	6,7	4,7	12,0	9,7	–	–	13,2	12,0
Дуб	4,8	2,7	7,5	8,6	–	–	9,8	12,5

Примечание. *– данные И.И. Крылова [2], ** – данные Я.Я. Лобанова и В.С. Снарского [4].

Заслуживает особого внимания прибалочная лесная полоса (Александровская) расположенная в степной части Заволжья в Больше-Глушецком районе Самарской области. Почвы – переходные от чернозема обыкновенного к южному, залегание грунтовых вод 4–5 м. Лесная полоса состоит из лиственничных и сосновых (посадки 1967 г.), дубовых и кленовых кулис (посадки 1962 г. по 3 ряда в кулисе). В 1981 г. показатели роста пород были следующими: лиственница – высота 7,8 м, диаметр 10,1 см, сосна – 7,2 м и 10,9 см, дуб – 6,3 м и 7,7 см, клен остролистный – 6,8 м и 6,7 см. К 50-летнему возрасту средние высоты деревьев были: лиственница – 15,9 м, дуб – 9,8 м, сосна – 14,2 м, клен остролистый – 10,7 м. По росту в высоту лиственница опережает все породы, корнедоступная влага способствует успешному росту древесных пород. В зоне комплексной солонцово-солончаковой степи в 25 км к юго-востоку от ст. Айдырля вблизи границы Кустанайской и Оренбургской областей нами проведено обследование одиноко растущего дерева лиственницы сибирской. Древесная растительность представлена здесь лишь очень мелкими единичными березово-осиновыми колками по микропонижениям. Лиственница произрастает в верхней части балки Джаны-Спей, где лощина имеет небольшую (40 см) глубину. Почва – черноземовидная, представляющая собой овражно-балочный аллювий. Возраст лиственницы, по данным В.Д. Кучеренко, 450–500 лет [3]. Высота дерева 15,5 м, ширина кроны 19 м, диаметр на высоте груди 90 см. Крона со свилеватыми толстыми сучьями, зонтикообразная, прирост в высоту практически закончен, в комлевой части ствола кора значительно повреждена, грибные заболевания и поражения энтомовредителями отсутствуют. Текущий прирост побегов в длину у боковых ветвей от 5 до 8 см и, несмотря на возраст и тяжелейшие условия произрастания, дерево вполне жизнеспособно.

Главным лимитирующим фактором успешного роста защитных насаждений в Нижнем Поволжье является недостаток влаги. Изучение реакции лиственницы на засуху и отбор растений с повышенной устойчивостью представляется важным в плане дальнейшего внедрения этой породы в агроландшафты степной зоны РФ. В лесной селекции для защитного лесоразведения необходимо сочетание искусственного и естественного отбора, когда искусственный отбор проводится среди селекционного материала уже прошедшего первичный естественный отбор. Опыт с завышенной густотой посадки с целью выявления жизнеспособности и наиболее засухоустойчивых растений заложен в 1987 г. на бедных каштановых супесчаных почвах ФГБНУ «Нижневолжская станция по селекции древесных пород», Волгоградская область, на площади 1,4 га с размещением 2-летних сеянцев: междурядья – 1,2 м, в ряду – 0,25 м.

Конкуренция между деревьями в опытных культурах началась в возрасте 5–6 лет как только они вошли в соприкосновение друг с другом кронами и корневыми системами. До возраста 20 лет с площадью питания одного растения 0,53–0,54 м^2 происходит постепенная медленная дифференциация по диаметру и высоте, значительного отпада нет. За период с 10 до 15 лет он составил 0,3 %, за следующее 5-летие – всего 0,2 %. После 20 лет резко увеличился отпад деревьев и к возрасту 25 лет составил уже 8,0 %. Значительно снизился текущий прирост по высоте и диаметру (8,0 и 1,2 см). Наибольшей величины годичный прирост по Н достигал в период роста культур в 10–15 лет, в 20–25-летнем возрасте снижается до 8,8 см. Следует констатировать, что сверхгустая посадка лиственницы уже к 25-летнему возрасту позволяет выделять в древостое растения наиболее устойчивые к засухе, обладающие положительной динамикой роста, сформировавшейся в результате естественного отбора.

Таблица 4

Показатели роста лиственницы

Возраст, лет	Число деревьев на 1 га, шт.	Ср. Н, м	Ср. Д, см	Годичный прирост за период, см	Площадь питания 1 дерева, м^2	Сумма площадей попер. сеч., м^2
10	18840	4,1	4,0	41,0	0,53	23,6
15	18780	6,9	5,7	56,0	0,53	47,9
20	18430	8,5	6,3	31,2	0,54	57,4
25	16949	8,9	6,9	8,8	0,59	63,3
28	14325	9,2	7,5	10,0	0,70	63,3

Из лесоводства известно: чем хуже почвенные условия, тем позже и замедленней происходит изреживание древостоя. Борьба за существование при лимитирующем факторе недостатка влаги в почве неизбежно ведет к уменьшению числа деревьев на единицу площади, т.е. к самоизреживанию культур, однако уже эти наблюдения позволяют нам делать вывод о высокой засухоустойчивости лиственницы в молодом возрасте. С возрастом дальнейшая дифференциация и отпад усилит действие естественного отбора.

Наиболее ценная особенность лиственницы для засушливых условий степи – длительный период сезонного роста, который в 2 раза длиннее, чем у сосны, и составляет 80–87 дней. Прирост колеблется слабо, достигая наибольших значений в июне-июле, когда у большинства других пород рост уже закончен. Она усваивает влагу при полуторной максимальной гигроскопичности, когда для других хвойных пород влага недоступна. Изменения проницаемости протоплазмы хвои по относительному выходу электролитов в период завядания показывают, что с увеличением возраста растений повышается их возможная устойчивость к засухе: возраст 20 лет – выход электролитов 2,12 (засухоустойчивость средняя), 30 лет – 1,49 (высокая), 60 лет – 1,38 (высокая). Борьба за существование при лимитирующем факторе недостатка влаги в почве неизбежно ведет к уменьшению числа деревьев на единицу площади, т.е. к самоизреживанию культур, однако уже эти наблюдения позволяют нам делать вывод о высокой засухоустойчивости лиственницы в молодом возрасте [1, 6].

С учетом перспективности лиственницы и целесообразности ее широкого внедрения в производство, начиная с 1971 г. и по настоящее время, проведено исследование роста и состояния сохранившихся насаждений Поволжья, отобраны лучшие маточные деревья для закладки семенных плантаций, произведена оценка отобранного генофонда по фенотипическим признакам, цветению, плодоношению, росту семенного потомства, его засухо- и солеустойчивости. Разработаны эффективные методы семенного и вегетативного размножения лиственницы, в том числе технологии создания семенных плантаций для производства семян. Исследовательские работы проведены на заложенной нами в 1985 г. клоновой лесосеменной плантации лиственницы сибирской в Новоаннинском лесничестве Волгоградской области. Плантация создана из двенадцати клонов отобранных плюсовых деревьев, схема посадки рандомизированная с размещением 5×10 м, площадь – 12 га. Впервые в условиях степной зоны РФ на клоновой лесосеменной плантации лиственницы сибирской получен местный селекционно улучшенный семенной материал с высокими показателями качества. Так при повышенных баллах плодоношения и более высокой массе семян в одной шишке урожайность семян с одного дерева клонов в урожайном 2010 г. получена в пределах 459–882 г. Урожайность с 1 га лесосеменной плантации в 2010 г. составила 134 кг семян с их полнозернистостью в 60–76 %.

Наши исследования согласуются с выводами Т.П. Некрасовой [5] о том, что у лиственницы строгой ежегодной периодичности семеношения нет, правильнее говорить о смене семенных и несеменных периодов. Семеношение лиственницы сибирской в условиях культуры свидетельствует о перспективности сохранения этого вида, что подтверждает самовозобновление интродуцированных популяций. С теоретической точки зрения анализируемый вывод равнозначен тому, что пониженное семеношение не является фактором, обуславливающим низкую жизнеспособность популяций. Установлено, что способность отдельных клонов формировать семена наследуется потомством, поэтому этот признак следует использовать при создании постоянной лесосеменной базы.

Заключение

Своеобразные природные условия степного Поволжья вызывают у лиственницы некоторые изменения в ритме роста и развития, однако ее высокая экологическая пластичность, долговечность позволяет отнести эту породу в разряд наиболее перспективных в защитном лесоразведении. С продвижением с северо-запада на юго-восток рост и продуктивность лиственничных насаждений заметно снижаются от I а до IV бонитетов, но они успешно произрастают на всех почвенных разностях лесостепной и степной зон. Лучший рост и развитие наблюдаются на свежих черноземовидных почвах с корнедоступным уровнем грунтовых вод. Семеноводство лиственницы в степной зоне ведется на основе отбора плюсовых деревьев с лучшим ростом и состоянием, продуцирующих доброкачественные семена, их вегетативного

размножения, закладки клоновых лесосеменных плантаций. Оптимальное размещение растений на лесосеменной плантации 5×10 и 10×10 м. Необходимыми условиями при эксплуатации лесосеменных плантаций являются приемы стимулирования плодоношения и защита урожая от вредителей и болезней, целесообразна организация качественного капельного полива. Кроме перечисленных выше требований, создавать семенные плантации целесообразно в комбинации с лесными питомниками, что обеспечит необходимое количество специалистов для проведения прививок, сбора семян и других трудоемких работ. В результате концентрации и специализации семеноза готовительных работ и питомниководства значительно улучшится общая организация выращивания улучшенного посадочного материала.

Список литературы

1. Зеленяк А.К., Иозус А.П., Морозова Е.В. Особенности адаптации лиственницы сибирской к условиям сухой степи Нижнего Поволжья // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 5; URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=22689.

2. Крылов И.И. Лиственница сибирская // Сб. работ Поволжской АГЛОС. – Вып. 4. – Куйбышев, 1960. – С. 87–105.

3. Кучеренко В.Д. Лиственница в Оренбургской степи // Природа. – 1959. – № 4. – С. 9.

4. Лобанов Я.Я, Снарский Е.С. Лиственница сибирская в Куйбышевском Заволжье // Лесное хозяйство Куйбышевской области. – Куйбышев, 1976. – С. 53–60.

5. Некрасова Т.П. Влияние погоды на урожай семян хвойных пород // Лесное хозяйство и прм. Потребление древесины в СССР. – М.: Лесная пром., 1966. – С. 428–432.

6. Семенютина А.В, Зеленяк А.К. Оптимизация дендронасаждений в агроландшафтах засушливой зоны // Перспективные технологии для современного сельскохозяйственного производства. – Волгоград, Нижнее-Волжский НИИ сельского хозяйства, 2006. – С. 266–269.

7. Шестоперов Г.П., Лисин С.С. Лесные культуры села Полибино Оренбургской области // Сб. работ Поволжской АГЛОС. – Куйбышев, 1936. – Вып. 2. – С. 102–112.

УДК 630*165.7: 631.96

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СЕЛЕКЦИИ И ГИБРИДИЗАЦИИ ДУБА ЧЕРЕШЧАТОГО ДЛЯ УСЛОВИЙ СУХОЙ СТЕПИ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

Иозус А.П., Морозова Е.В.

Камышинский технологический институт (филиал), ГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Камышин, e-mail: end@kti.ru, phis@kti.ru

Изложены основные итоги многолетней работы по селекции и семеноводству дуба черешчатого на границе ареала в юго-восточном регионе страны. Работа проводилась на основе комплексной оценки выделенного селекционного материала по основным признакам, ценным для защитного лесоразведения: засухо-, соле- и морозоустойчивости, росту, интенсивности плодоношения, устойчивости к болезням и вредителям. После отбора на первом этапе семеноводства дуба для защитного лесоразведения наиболее устойчивых к неблагоприятным факторам среды местных адаптированных популяций они используются для дальнейшей репродукции в популяционных лесосеменных плантациях или коллекциях популяций. При этом сохраняется генетическая структура и полиморфизм природных популяций и достигается воспроизводство ценного генофонда. Одновременно проводилась оценка перспективности гибридов и форм дуба черешчатого для целей защитного лесоразведения.

Ключевые слова: дуб черешчатый, лесосеменные плантации, семеноводство, популяция, селекция

MAIN DIRECTIONS OF SELECTION AND HYBRIDIZATION OF ENGLISH OAK FOR THE CONDITIONS OF DRY STEPPES OF THE LOWER VOLGA REGION

Iozus A.P., Morozova E.V.

Reader of Kamyshin Tecnological Institut (branch) of Volgograd State Technical University, Kamyshin, e-mail: end@kti.ru, phis@kti.ru

The basic results of many years of work the breeding and seed production of English oak at the border of areal in the south-eastern region of the country. The work was based on a complex estimation of selected breeding material on a basic characteristics valuable for protective afforestation: drought-, salt- and cold hardiness, growth, intensity of fruiting, resistance to diseases and pests. After the selection at the first stage seed-growing oak for protective afforestation most resistant to adverse environmental factors locally adapted populations, they used for further reproduction in the population forest seed base or collection of populations. This preserves the genetic structure and polymorphism of natural populations and achieved reproduction of valuable gene pool. Simultaneously assessed the prospects of the hybrids and forms of English oak for the purposes of protective afforestation.

Keywords: English oak, seed plantation, seed production, population, breeding

Одной из основных лесообразующих пород в степной и сухостепной зоне является дуб черешчатый, имеющий наиболее широкий ареал естественного распространения. Здесь он произрастает на черноземах, темно-каштановых почвах, а также темноцветных, интразональных почвах. Дуб является практически единственной аборигенной эндемичной древесной породой, произрастающей в сухой степи Нижнего Поволжья. Тогда как южная граница естественного ареала другой основной породы защитного лесоразведения – сосны проходит уже по северу Саратовской области.

Систематически повторяющиеся экстремальные годы, количество которых в результате процессов глобального потепления значительно возросло по разным оценкам примерно в 2,5 раза, явились фактором естественного отбора наиболее устойчивых к комплексу неблагоприятных условий видов, гибридов и форм дуба в естественных и искусственных насаждениях.

Известно, что основными объектами защитного лесоразведения являются районы с чрезвычайно жёсткими лесорастительными условиями. Недостаток влаги, часто повторяющиеся засухи, суховеи, морозные зимы, засоленность и солонцеватость почв, подверженность древостоев болезням и нападениям вредителей создают трудности выращивания долговечных насаждений. Поэтому дуб является одним из перспективных объектов для использования в защитном лесоразведении. При этом повысить биологическую устойчивость защитных насаждений из дуба можно используя методы селекционного семеноводства и гибридизации, отбором перспективных биотипов, видов, гибридов и форм [1, 2, 7, 8].

Цель исследования – разработать оптимальные методы селекции и семеноводства дуба в условиях сухой степи Нижнего Поволжья и провести комплексную оценку выявленных у полученных ранее гибридов полезных признаков.

Материалы и методы исследования

В защитные лесные насаждения дуб черешчатый повсеместно вводился посевом желудей неизвестного происхождения и, следовательно, представлен климатипами, обладающими различной генетической ценностью. Под действием комплекса неблагоприятных факторов, особенно погодных условий в засушливые годы и годы с очень холодными зимами, произошёл отбор наиболее устойчивых особей. Исследовали потомство кандидатов в плюсовые деревья, отобранных в самых старых дубовых насаждениях естественного и искусственного происхождения в южной части Волгоградской области по методикам ВНИАЛМИ [4, 5]. Анализировали рост, состояние потомства на объектах постоянной лесосеменной базы, заложенных в регионе в 1975–1987 гг.

При проведении гибридизационных работ с дубом черешчатым и красным на Камышинском опорном пункте ВНИАЛМИ, начатых в 1955 г. И.В. Калининой, была поставлена задача выведения быстрорастущих форм, не повреждающихся грибковыми заболеваниями и энтомовредителями. Из отобранных гибридов были созданы селекционные насаждения. Контролем служили посадки дуба черешчатого, выращенные из семян свободного опыления. Обмеры производились по общепринятой в таксации методике. Для уточнения полученных данных был использован метод трехфакторного дисперсионного анализа. Интенсивность транспирации определялась по методу быстрых взвешиваний Л.А. Иванова, а интенсивность ассимиляции – по методу половинок Сакса [3].

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение плодоношения деревьев в окрестностях г. Волгограда показало отсутствие связи между урожаем желудей, их крупноплодностью и другими морфологическими признаками. Это подтверждает необходимость проведения отбора по конкретным признакам. В целом лучшее плодоношение дуба за 10 лет было в годы отсутствия заморозков в период его цветения.

Как правило, на лесосеменных объектах привитые дубки начинают плодоносить раньше и стабильней, чем семенные.

В селекционной работе с дубом необходима проверка наследственных свойств плюсовых деревьев по потомству. Испытание обычно проводится путём закладки испытательных культур, а также в ходе лабораторных исследований.

В 1971 г. были заложены испытательные культуры от 30 кандидатов в плюсовые деревья и клоновый архив тех же потомств. В клоновом архиве, как и в вегетационных опытах, быстрорастущие потомства в основном сохранили свой ранг до 10-летнего возраста.

Селекционная оценка дуба свидетельствует, что показатель быстроты роста в засушливом регионе желательный, но не решающий. Более важно знать, насколько устойчив генофонд к действию неблагоприятных факторов: засухе, морозу, почвенному засолению, болезням.

Оценка засухоустойчивости селекционного материала проводилась в условиях вегетационных опытов. Установлено, что почти половина изучаемых потомств обладает повышенной засухоустойчивостью по сравнению с контролем. По продолжительности засыхания в убывающем порядке выделяются потомства деревьев № 4; 5,3; 11; 13; 5а; 9г; 10г; 6; 14; 15. Следовательно, отбор по этому признаку вполне эффективен [4, 5].

Вегетационные опыты по оценке солеустойчивости селекционного материала показали, что концентрации хлора 0,16 и 0,32 губительны для всходов дуба, концентрацию 0,08 % большинство сеянцев перенесло лишь с некоторыми повреждениями. Реакцией дуба на засоление явился не только определённый отпад сеянцев, но и ослабление их прироста.

Наиболее устойчивы к низким температурам потомства из защитных насаждений Астраханской обл. и Калмыкии – мест произрастания с бесснежными холодными зимами. Из местных образцов высокую морозоустойчивость проявили почти все потомства из байрачных дубрав (Чапурниковской и Григоровой балок). Эти выводы подтвердились результатами сохранности однолетних потомств в открытом грунте после исключительно суровой зимы 1971–1972 гг. Следовательно, первичный отбор дуба на морозоустойчивость целесообразно вести на популяционном уровне – в наиболее суровых условиях произрастания. Перспективно проведение индивидуального и искусственного отбора только на фоне многолетнего естественного.

Выделение плюсовых деревьев из кандидатов проводилось по совокупности главных признаков: интенсивности плодоношения, солеустойчивости, засухоустойчивости, морозоустойчивости. По этим характеристикам они должны превышать контроль. По другим показателям – высоте, величине желудей, устойчивости к болезням – допускался уровень контроля. Из 99 изучаемых деревьев кандидатов в плюсовые по такому принципу было выделено и аттестовано всего 19 [4, 5]. Эти деревья представляют ценный генетический фонд для защитного лесоразведения и создания ЛСП, но свидетельствуют о низкой эффективности клоновой селекции при жёстких параметрах отбора и оценки. Отдельные

деревья, проявившие положительные свойства только по какому-то отдельному признаку, целесообразно использовать в селекционной работе, например, в качестве компонента при скрещивании родительских пар [1, 3].

Низкая эффективность индивидуального отбора по сравнению с массовым подтверждается и на объектах постоянной лесосеменной базы. Результаты анализа роста, состояния и репродуктивной способности семенных и вегетативных потомств выделенных лучших деревьев свидетельствуют о слабых различиях в селектируемых признаках между клонами, семьями и потомствами среднего популяционного уровня. В целом вегетативные потомства отличались лучшими параметрами по плодоношению и состоянию, но эти преимущества практического значения не имели. Это подтверждает мнение, что создание ПЛСБ дуба из лесосеменных объектов первого поколения без отбраковки нежелательных потомств малоэффективно [1, 5]. Поэтому для создания ЛСП высшего генетического уровня целесообразно использовать приёмы интенсивного отбора лучших биотипов в процессе их изучения на лесосеменных объектах. Это направление применяется в интенсивной селекции в условиях экологического оптимума для дуба [1].

Распределение клонов по рангам роста и интенсивности плодоношения на созданных в сухой степи лесосеменных плантациях позволило рассчитать эффективность 20 и 40 %-ного отбора по этим признакам (табл. 1).

При ранжировании клонов по показателю роста выявлено, что с повышением интенсивности отбора (с 20 до 40 %) урожайность потомств возрастает слабо, а но показателю урожайности наблюдается даже снижение высоты клонов. Это свидетельствует о том, что наибольший селекционный и экономический эффект достигается при отборе только по комплексу признаков. Что подтверждает наши предыдущие выводы [1, 4].

Наряду с семеноводством, другим перспективным направлением повышения устойчивости, долговечности и гетерогенности вновь создаваемых защитных насаждений является гибридизация. Исследования отдельных биоэкологических характеристик гибридов дуба в первые годы после посадки выявили превышение таксационных показателей гибридов над исходными родительскими формами в 1,5 раза. Изученные в 1975 г. физиологические характеристики свидетельствовали о большей засухоустойчивости гибридных форм [2]. Однако под действием комплекса крайне неблагоприятных почвенно-климатических факторов к возрасту 45 лет отличия гибридов по росту в значительной степени нивелировались. Возникла необходимость подтверждения гетерогенности селекционного материала, для чего в 2007 г. проведено изучение таксационных и некоторых физиологических характеристик гибридов.

По результатам обмеров таксационные показатели гибридов почти не отличаются от родительских форм (табл. 2).

Для уточнения полученных данных был использован метод трехфакторного дисперсионного анализа [6], включающий определение различий между гибридами и контролем по материнскому виду (фактор А), различий между гибридами и контролем, обусловленных генотипически (В), влияния месторазмещения деревьев на плантации (экологический фактор С).

Установлена достоверность различий по фактору В у дуба 1962 г. посадки на 5 %-ном уровне и по фактору С у дуба посадки 1960 г. (табл. 2).

Важнейшей адаптивной характеристикой породы к условиям сухой степи, определяющей устойчивость селекционного материала к засухе и другим неблагоприятным факторам, в культурах и защитных насаждениях, являются показатели водного режима.

Таблица 1

Сравнительная эффективность разных способов отбора дуба в 30-летней клоновой лесосеменной плантации Новоаннинского лесничества

Показатель	Интенсивность отбора, %	Относительная эффективность отбора клонов к среднему рангу, %		
		По росту	По урожайности	По комплексу признаков
Урожай семян	20	103	122	120
	40	105	157	137
Средняя высота клона	20	122	109	112
	40	157	104	134

Таблица 2

Результаты обмеров таксационных показателей гибридов и родительских форм

Опытный материал	Высота, м		Диаметр, см	
	1975 г.	2007 г.	1975 г.	2007 г.
Посадка 1960 г.				
Черешчатый × красный	5,0	8,7	7,1	22,7
Черешчатый	4,1	8,7	4,6	19,3
Красный		7,4		16,6
Посадка 1962 г.				
Черешчатый × красный	4,0	8,4	4,4	20,0
Красный × черешчатый		8,3		18,9
Черешчатый	3,4	7,7	4,0	22,6

Для сравнения некоторых физиологических характеристик гибридов и контроля летом 2007 г. были проведены исследования по определению водоудерживающей способности листьев (по методике А.А. Ничипоровича), интенсивности транспирации методом быстрого взвешивания и ассимиляции (по методу половинок Сакса). Оказалось, что в засушливый период стойкость к завяданию контрольного вида дуба красного и его гибрида дуб красный × дуб черешчатый выше, чем у дуба черешчатого и гибрида дуб черешчатый × дуб красный.

При этом листья гибрида дуб красный × дуб черешчатый медленнее теряли воду в процессе завядания, чем листья дуба красного. У листьев дуба черешчатого × дуб красный, наоборот, процесс завядания протекал интенсивнее, чем у дуба черешчатого. По интенсивности транспирации листья гибридов заняли промежуточное положение.

Многократное инфицирование опытных насаждений из изучаемых гибридов культурой сосудистого микоза показало, что гибриды, полученные на Нижневолжской станции по селекции древесных пород, более устойчивы к данному заболеванию по сравнению с контролем и гибридными дубами С.С. Пятницкого [1, 8].

Таким образом, гибриды дуб черешчатый × дуб красный и дуб красный × дуб черешчатый представляют собой ценный материал для дальнейших селекционных работ. Введение этих гибридов в защитные насаждения позволит повысить их эколого-экономическую эффективность.

Заключение

Итог многолетней работы по созданию постоянной лесосеменной базы дуба на границе ареала в юго-восточном регионе страны подтверждает необходимость тщательной оценки выделенного селекционного материала по комплексу признаков (засухо-, соле- и морозоустойчивости, росту, интенсивности плодоношения, устойчивости к сосудистым болезням). К сожалению, таких растений очень мало – около 15 % от первоначально отобранных. Поэтому считаем целесообразным на первом этапе семеноводство дуба для защитного лесоразведения проводить на популяционном уровне: отбирать наиболее устойчивые к неблагоприятным факторам среды местные адаптированные популяции для дальнейшей репродукции в популяционных ЛСП или коллекциях популяций, в которых с помощью агротехнических мероприятий стимулировать получение стабильных урожаев желудей.

Наряду с искусственным отбором для интенсивной селекции следует использовать естественный отбор после экстремальных лет. Селекционная инвентаризация высокоадаптированных природных популяций в старовозрастных насаждениях дает возможность выделять в регионе устойчивые биотипы, что позволяет получать комплексно устойчивые популяции и биотипы.

Для создания защитных лесных насаждений в Нижнем Поволжье перспективно использование гибридов дуба. Сравнительной оценкой с контролем установлено, что гибриды лучше растут, устойчивы к неблагоприятным факторам среды и болезням. Гибриды значительно повышают гетерогенность вновь создаваемых насаждений, что создает условия для более эффективной работы естественного отбора на устойчивость и долговечность. Необходимо выделить и аттестовать перспективные сорта-гибриды, создать из них маточно-семенные насаждения плантационного типа с целью получения достаточных для их широкого внедрения объемов селекционного семенного материала.

Список литературы

1. Иозус А.П., Морозова Е.В. Гибридизация дуба в сухой степи Нижнего Поволжья // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2–2; URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=22691.

2. Калинина И.В. Гибриды дуба в Нижнем Поволжье // Бюл. ВНИАЛМИ. – Волгоград, 1971. – Вып. 9 (62). – С. 8–9.

3. Крамер П.Д., Козловский Т.Т. Физиология древесных растений. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 464 с.

4. Крючков С.Н., Иозус А.П., Морозова Е.В. Семеноводство дуба черешчатого в степной зоне Нижнего Поволжья // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 6; URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=22693.

5. Крючков С.Н., Маттис Г.Я. Лесоразведение в засушливых условиях. – Волгоград: ВНИАЛМИ, 2014 – 300 с.

6. Лакин Г.Ф. Биометрия. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1980. – 293 с.

7. Научно-методические указания по сортоводству деревьев и кустарников для защитного лесоразведения в аридных регионах / С.Н. Крючков, Г.П. Архангельская. И.Ю. Подковыров, О.И. Жукова, О.В. Киреева. – Волгоград: ВНИАЛМИ. 2013. – 52 с.

8. Скуратов И.В., Крюкова Е.А. Оздоровление дуба в лесных насаждениях Нижнего Поволжья. – Волгоград: ВНИАЛМИ, 2014. – 108 с.

УДК 630*165.7: 631.96

ОСНОВЫ СЕЛЕКЦИОННОГО СЕМЕНОВОДСТВА В АГРОЛЕСОМЕЛИОРАТИВНОЙ НАУКЕ

[2]Крючков С.Н., [1]Морозова Е.В., [1]Иозус А.П.

[1]Камышинский технологический институт (филиал), ГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Камышин, e-mail: phis@kti.ru;

[2]Всероссийский научно-исследовательский институт агролесомелиорации, Волгоград

В связи с резким ухудшением экологической ситуации из-за антропогенной нагрузки, в России происходит ускоренная деградация природных экосистем и входящих в них земельных ресурсов. Мировой опыт показывает, что кардинально улучшить экологическую обстановку юго-востока европейской территории России могут защитные лесные насаждения. В качестве базы внедрения селекционного материала в защитные лесные насаждения рассматривается опыт создания комплекса селекционных семенных плантаций в Нижнем Поволжье. С учетом экономической эффективности предлагается организовывать в регионе специализированные комплексы, включающие семенные плантации по производству селекционно улучшенных семян и производственную структуру по выращиванию из них высококачественного посадочного материала для каждого географического района. Будущие защитные лесные насаждения должны создаваться полностью селекционным сортовым материалом основных пород.

Ключевые слова: защитные лесные насаждения, селекция, семеноводство, лесосеменные плантации, постоянная лесосеменная база

THE BASIS OF SELECTIONS SEED GROWING IN AGROFORESTRY SCIENCE

[2]Kruchkov S.N., [1]Morozova E.V., [1]Iozus A.P.

[1]Reader of Kamyshin Tecnological Institut (branch) of Volgograd State Technical University, Kamyshin, e-mail: phis@kti.ru;

[2]ALL-Russian Research Institut of Agroforest Melioration, Volgograd

Russia is experiencing an accelerated degradation of natural ecosystems and of their land resources due to a sharp deterioration of the ecological situation due to anthropogenic load. The world experience shows that the protective forest plantations can cardinally improve the environmental situation of the southeast the European territory of Russia. The experience of creating the complex of breeding seeds trees plantations in the Lower Volga Region regarded as a the basis for the introduction of breeding material trees among the protective forest plantations. Taking into account economic efficiency it is offered to organize in region specialized complexes including seed plantations on manufacture of the selective-improved seeds and industrial structure on cultivation from them a high-quality landing material for each geographical area. The future protective forest plantations should be created only using of varietal breeding material of basic rocks.

Keywords: protective forest plantations, breeding, seed growing, forest seed plantations, constant base of forest seed

Многолетние исследования по селекционному семеноводству для защитного лесоразведения позволяют сделать вывод о его существенном различии от классического семеноводства для лесохозяйственного производства. Если для лесохозяйственного производства приоритетной является продуктивность лесообразующих пород, то для защитного лесоразведения, особенно для сухостепной и полупустынной зон, первостепенными являются признаки, характеризующие жизнеспособность маточных деревьев – их засухо-, соле- и морозоустойчивость, устойчивость к болезням и вредителям. Во-вторых, различные объекты отбора. Если для первой цели (продуктивность древесины) отбор плюсовых деревьев проводится в исторически сформировавшихся популяциях, то для второй при отсутствии местных естественных лесов отбор наиболее ценных биотипов и популяций проводится в культурах интродуцентов, чаще неизвестного происхождения. В связи с этим объектами отбора являются не только лесные насаждения гослесфонда, но и искусственные насаждения других ведомств (сельского хозяйства, ж.-д. транспорта и др.).

Цель исследования – обобщить основные методы селекционных работ в агролесомелиоративной науке и дать экономическое обоснование создания лесосеменных объектов.

Материалы и методы исследования

Наиболее пригодными и надёжными для отбора устойчивых популяций и особей являются старые лесные насаждения, испытавшие на протяжении жизни систематическое воздействие экстремальных условий. Такое сочетание неблагоприятных условий на обширной территории юго-востока европейской территории России за последнюю треть двадцатого столетия складывалось несколько раз и явилось

причиной массовой гибели лесных насаждений (например, 1968/69 и 1971/72 гг.). Поэтому все искусственные насаждения в этом регионе стали ареной достоверного отбора устойчивых деревьев и кустарников. Сохранившиеся насаждения и отдельные особи являются ценным генофондом для создания нового устойчивого поколения защитных насаждений. К сожалению, происхождение всех старых насаждений, произрастающих в аридной зоне, неизвестно, так как не сохранились документы на семена и посадочный материал. Выгодно отличаются от них инорайонные популяции, произрастающие в культурах, происхождение которых известно. Они также являются базой для отбора плюсовых деревьев и насаждений. Чрезвычайно важным объектом отбора исходного материала для семеноводства древесных пород являются постепенно исчезающие естественные популяции ценных древесных видов – реликтовые байрачные дубравы, меловые сосняки, колочные березняки на самой южной и юго-восточной границе ареала. Важным селекционным фондом являются спонтанные или искусственные гибриды (например, ильмовых пород), а также отдельные уникальные мутанты древесных пород с ценными свойствами. Наконец, основой семенных насаждений для защитного лесоразведения должны стать отдельные хорошо сохранившиеся в жёстких условиях произрастания деревья-долгожители.

Принципы селекционной оценки деревьев и популяций для целей защитного лесоразведения отличаются от общепринятых [1, 2, 3]: плюсовыми считаются насаждения или особи с комплексом признаков, характеризующих их устойчивость к неблагоприятным природным факторам; минусовыми – насаждения или особи, страдающие или погибшие от воздействия этих факторов; все остальные относятся к средним. В селекционной работе используется лишь первая категория.

Дополнительными признаками при отборе являются выровненное или хорошее плодоношение, таксационные показатели, форма ствола, ажурность и др.

Технологические приемы по организации постоянной лесосеменной базы для защитного лесоразведения в сухой степи и полупустыне во ВНИАЛМИ разработаны при участии авторов и включены в нормативы создания семенных плантаций в аридной зоне для целей защитного лесоразведения [5, 6].

Одной из важнейших задач лесоводов аридного региона является практическое осуществление программы организации постоянной лесосеменной базы для полного удовлетворения потребности производства в семенах. Для расчёта площадей лесосеменных плантаций необходимо иметь следующие сведения по хозяйству, агролесомелиоративному (административному) району, в целом по региону: общие и среднегодовые объёмы работ по лесоразведению; ассортимент деревьев и кустарников, их научно обоснованное соотношение в зависимости от вида создаваемых насаждений и природной зоны; нормы расхода семян и выхода посадочного материала в питомниках; нормы расхода посадочного материала для создания защитных лесных насаждений; проектируемая урожайность древесных видов в лесосеменных плантациях по природным зонам [5, 8].

Приводим пояснения к расчёту площадей лесосеменных плантаций для аридного региона. Объёмы работ по лесоразведению в аридном регионе по видам насаждений и субъектам РФ взяты из Федеральной программы развития агролесомелиоративных работ в России [7]. Всего по научно обоснованным нормативам в России в соответствии с первой очередью выполнения программы требуется иметь 6022 тыс. га защитных лесных насаждений всех видов. По неполным данным, к настоящему времени сохранилось 2750 тыс. га. Следовательно, до 2020 г. требуется заложить ещё 3272 тыс. га. Почти 2/3 этого объёма работ (2094 тыс. га) приходится на аридный регион европейской территории России, что составляет 139,6 тыс. га/год, в том числе в степной зоне 51,9, сухостепной 39,6, в полупустыне 40,5 и пустыне 7,6 тыс. га.

Для определения потребности в семенах использовалось дифференцированное соотношение между участием в составе насаждений деревьев (главных и сопутствующих) и кустарников (%): для степной зоны 75:25, сухостепной 60:40, полупустынной 30:70 и пустынной 10:90. Кроме того, учитывалось, что процент участия деревьев увеличивается в полезащитных лесных полосах, а кустарников – в противоэрозионных. Нормы высева семян и плановый выход посадочного материала с 1 га продуцирующей площади питомника определены в соответствии со справочниками и Наставлениями по выращиванию посадочного материала в лесных питомниках. Число посадочных мест на 1 га защитных лесных насаждений установлено в соответствии с действующими инструктивными указаниями по проектированию и выращиванию защитных лесных насаждений на землях сельскохозяйственных предприятий [2] и справочнике по лесным культурам.

Для расчёта площадей лесосеменных плантаций использованы обобщённые данные по урожайности деревьев и кустарников по природным зонам аридного региона европейской территории России [4]. Пользуясь этими данными, можно определить площадь лесосеменной плантации по каждому виду деревьев и кустарников по отношению потребного количества семян в год к урожаю семян с 1 га плантации.

Результаты исследования и их обсуждение

Расчёты показали, что общая потребность в лесосеменных плантациях для защитного лесоразведения в аридном регионе европейской территории России составляет 7 тыс. га, в том числе в степи 3,39, сухой степи 1,69, полупустыне 1,58 и пустыне 0,34 тыс. га.

Руководствуясь вышеописанной методикой и объёмами работ по защитному лесоразведению по субъектам федерации и природным районам, указанным в Федеральной программе развития агролесомелиоративных работ в России, были рассчитаны площади лесосеменных плантаций по основным главным, сопутствующим породам и кустарникам, необходимые для полного удовлетворения потребности производства аридного региона в селекционно улучшенных семенах.

В соответствии с приведенными выше критериями расчета требуемых площадей лесосеменных плантаций, в период до

2020 г. на юге европейской территории России потребуется закладка 7,7 тыс. га лесосеменных плантаций, производящих семена селекционной категории «улучшенные».

Создание селекционно-семеноводческих объектов сопровождается рабочими проектами, разрабатываемыми в соответствии с требованиями действующих нормативно-методических документов, с учетом конкретных условий и перечня выполняемых работ: удаление (корчевка) пней; планировка площади для облегчения последующих работ; дискование и культивация площади (удаление поросли, корней, травяного покрова); высев сидератов для повышения плодородия почв; внесение удобрений, с учетом результатов агрохимического обследования почв; заготовка семян с плюсовых деревьев; выращивание селекционного посадочного материала; перенос схемы размещения полей и посадочных мест, предусмотренных рабочим проектом, в натуру; выполнение работ по посадке растений в соответствии с предусмотренной рабочим проектом схемой.

Соответствующие затраты на создание объектов постоянной лесосеменной базы приведены в таблице. Совокупные затраты на создание составляют 1562 млн руб.

Уходы за селекционно-семеноводческими объектами являются обязательной составной частью общего комплекса работ по выполнению программных мероприятий и включают в себя: охрану от пожаров; охрану от потрав дикими животными (огораживание, использование репеллентов); лесоводственный уход (проведение изреживаний, формирование крон семенных деревьев, вырубка самосева древесных пород); агротехнический уход (культивация междурядий до достижения деревьями 10–15-летнего возраста), ручной уход в посадочных местах в первые 5 лет; мониторинг и борьбу с болезнями и вредителями, особенно с насекомыми-конофагами (шишковой смолевкой и огневкой сосновых шишек).

Объемы планируемых агротехнических и лесоводственных уходов за селекционно-семеноводческими объектами, необходимых для их содержания в оптимальном для роста и плодоношения состоянии, определяются на основе соответствующих расчетно-технологических карт.

В основу расчетов предстоящих расходов по проектированию, закладке селекционно-семеноводческих объектов и уходов за ними положены стоимость работ по каждому мероприятию, которые взяты из проекта Федеральной целевой программы «Развитие лесного семеноводства на период до 2020 года» [8].

С учетом изложенного стоимость работ в ценах 2015 г. составляет:

– проектирование лесосеменных плантаций и постоянных лесосеменных участков – 62,2 т руб./га;

– закладка лесосеменных плантаций – 312,5 т руб./га;

– создание «улучшенных» постоянных лесосеменных участков – 223,4 т руб./ га;

– уходы за лесосеменными плантациями – 34,0 т руб./га;

– уходы за постоянными лесосеменными участками – 23,9 т руб./га.

Затраты на предусмотренные мероприятия по созданию лесосеменных плантаций приведены в таблице.

Суммарные затраты на создание 7007 га лесосеменных плантаций по всему аридному региону РФ (на период до 2020 г. составят 1 562 360 тыс. руб.

Затраты на уходы за созданными лесосеменными плантациями рассчитываются проектными организациями после разработки годичных объёмов работ и определения сроков их проведения согласно технологическим картам.

Выводы

1. Для повышения продуктивности земель в регионе применяется лесомелиоративная защита. На землях сельхозпредприятий создано около 2,8 млн га различных видов защитных лесных насаждений, а в соответствии с Федеральной программой проектируется дополнительно создать 3,3 млн га.

2. Причинами их депрессии защитных лесных насаждений являются: несоответствие между биологическими потребностями роста и развития древесных видов и экологическими условиями; ошибки при подборе ассортимента, игнорирование наследственных (генетических) свойств исходного посадочного и посевного материала. Основой выращивания долговечных насаждений является дифференцированное лесоразведение с учётом лесопригодности почв и с использованием отселектированного и районированного посевного материала.

3. Создание объектов постоянной лесосеменной базы для защитного лесоразведения в перспективе проводится с целью получения семян селекционной категории «улучшенные» в объёмах, удовлетворяющих потребности лесомелиоративных работ и обеспечения предпосылок для перехода к сортовому семеноводству путём создания и последующего изучения лесосеменных плантаций повышенного генетического уровня.

Объёмы и затраты на создание лесосеменных плантаций (ЛСП) в аридном регионе европейской территории России по экономическим регионам

Субъект РФ	Зона	Расчётная площадь ЛСП, га до 2020 г.	Затраты на создание ЛСП, тыс. руб.
1	2	3	4
Всего по аридному региону		7007	1 562 560
В т.ч. по природным зонам:	С	3393	756 639
	СС	1690	376 870
	ПП	1585	353 455
	П	339	75 597
В т.ч. по субъектам РФ			
Центрально-Черноземный район			
Белгородская обл.	С	45,1	10 035
Воронежская	С	135,2	30 105
Итого		180,3	40 140
Северо-Кавказский район			
Республика Адыгея	С	13,2	2899
Республика Дагестан	С	358,6	80 057
	СС	219,4	48 837
	ПП	81,6	18 286
Итого		659,6	146 957
Кабардино-Балкарская Республика	С	49,9	11 150
	СС	6,9	1 561
Итого		56,8	12 711
Карачаево-Черкесская Республика	С	16,1	3568
Республика Северная Осетия	С	27,3	6021
	СС	4,5	1115
Итого		31,8	7136
Ингушская и Чеченская республики	С	149,6	33450
	СС	27,8	6244
Итого		177,4	39471
Краснодарский край	С	164,9	36795
Ставропольский край	С	117,3	26091
	СС	99,7	22300
	ПП	67,0	14941
Итого		284,0	63332
Ростовская область	С	400,0	89200
	СС	139,1	30997
	ПП	17,2	3791
Итого		556,3	123988
Поволжский район			
Республика Калмыкия	С	12,9	2899
	СС	64,0	14272
	ПП и П	993,4	221439
Итого		1070,3	238610
Астраханская область	ПП и П	684,0	152532
Волгоградская область	С	349,0	77827
	СС	703,2	156769
	ПП	53,2	11819
Итого		1105,4	246415
Самарская область	С	312,2	69576
	СС	21,7	4906
Итого		333,9	74482

Окончание таблицы

1	2	3	4
Саратовская область	С	514,2	114622
	СС	301,9	67346
	ПП	27,6	6244
Итого		843,7	188212
Уральский район			
Оренбургская область	С	727,4	162121
	СС	102,2	22746
Итого		829,6	185090

Примечание. *С – степная, СС – сухостепная, ПП – полупустынная, П – пустынная зоны.

4. Определены необходимые площади объектов постоянной лесосеменной базы, исходя из средней ежегодной потребности в семенах для создания защитных лесных насаждений на юге европейской территории России; объёмы работ по отбору плюсовых деревьев; затраты на создание объектов постоянной лесосеменной базы и уход за ними на период эксплуатации.

Список литературы

1. Маттис Г.Я., Крючков С.Н. Лесоразведение в засушливых условиях. – Волгоград: ВНИАЛМИ, 2003. – 292 с.

2. Научно-методические указания по формированию генетически устойчивых защитных лесных экосистем в агроландшафтах засушливого пояса РФ. – Волгоград: ВНИАЛМИ, 2012. – 44 с.

3. Основные положения методики создания клоновых архивов плюсовых деревьев основных лесообразующих пород. – Воронеж: ЦНИИЛГиС, 1982. – 9 с.

4. Руководство по интенсивной технологии выращивания посадочного материала деревьев и кустарников для лесомелиорации аридных территорий. – Волгоград: ВНИАЛМИ, 2012. – 66 с.

5. Стратегия развития защитного лесоразведения в Российской Федерации на период до 2020 года. – Волгоград: ВНИАЛМИ, 2008. – 34 с.

6. Указания по лесному семеноводству в Российской Федерации. М.: Рослесхоз, 2000. – 198 с.

7. Федеральная программа развития агролесомелиоративных работ в России – Волгоград, 1995. – 245 с.

8. Федеральная целевая программа развития лесного семеноводства на период 2009–2020 гг. – М.: Федеральное агентство лесного хозяйства, 2009. – 86 с.

УДК 630*431

СОСТОЯНИЕ И ЕСТЕСТВЕННОЕ ВОЗОБНОВЛЕНИЕ СОСНОВЫХ ЛЕСОВ ПОСЛЕ ПОЖАРОВ В ПРИГОРОДНОЙ ЗОНЕ Г. ЧИТЫ

Макаров В.П., Малых О.Ф., Горбунов И.В., Пак Л.Н., Желибо Т.В., Банщикова Е.А.
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, e-mail: vm2853@mail.ru

В статье рассмотрены последствия лесных пожаров в сосновых лесах пригородной зоны г. Читы. Проанализировано жизненное состояние, процессы естественного возобновления древесных и травянистых растений в сосняках рододендроновом, остепненном и мертвопокровном, а также культурах сосны разных лет посадки. Естественное возобновление сосны оценивается преимущественно как плохое. В сосняках рододендроновых после верхового пожара доминирует травяной покров из *Calamagrostis epigeios*. Это повышает вероятность возникновения повторных пожаров. В сосняках остепненных и мертвопокровных травяной покров развит умеренно и слабо, представлен разнотравьем, что снижает вероятность повторного сильного пожара. Посадка культур сосны способствует ускоренному восстановлению лесов, а также естественному возобновлению древесных растений. Делается вывод о целесообразности искусственного восстановления сосновых лесов для предотвращения снижения лесистости территории, усиления организационных мер по предотвращению возникновения лесных пожаров.

Ключевые слова: сосновый лес, лесной пожар, жизненное состояние, естественное возобновление

STATUS AND NATURAL REGENERATION OF PINE FORESTS AFTER FIRES IN THE SUBURBAN AREA OF THE CITY OF CHITA

Makarov V.P., Malykch O.F., Gorbunov I.V., Pak L.N., Zhelibo T.V., Banschikova E.A.
Institute of natural resources, ecology and Cryology SB RAS, Chita, e-mail: vm2853@mail.ru

The article considers the impact of forest fires in the pine forests of suburban zone of the city of Chita. Analyzed the vital state, the process of natural regeneration of woody and herbaceous plants in the pine forests of rododendronovom, ostepennom and mertvopokrovnom and pine cultures of different years of planting. Natural regeneration of pine is estimated as mostly bad. The rhododendron pine forests after crown fires dominated by grass cover of *Calamagrostis epigeios*. This increases the likelihood of repeated fires. In the pine forests of ostepennom and mertvopokrovnom grass cover moderately and poorly developed, consists of grasses, which reduces the likelihood of repeated severe fire. Planting of the pine helps accelerate the restoration of forests and natural regeneration of woody plants. The conclusion about the feasibility of artificial restoration of pine forests to prevent the reduction of wooded areas, strengthen organizational measures for the prevention of forest fires.

Keywords: pine forest, forest fire, life condition, natural regeneration

Природно-климатические условия Забайкальского края способствуют частому возникновению лесных пожаров. Особенно усилилась роль пожаров в формировании растительности в связи с повышением среднегодовой температуры воздуха, наблюдаемой в последние десятилетия. По исследованиям Е.А. Кукавской, лесные экосистемы Забайкальского края характеризуются самой высокой степенью горимости на территории Российской Федерации [6].

Цель исследований – дать характеристику состояния и естественного возобновления сосновых лесов после серии пожаров.

Материалы и методы исследований

Исследование состояния и возобновления сосновых лесов проводили в период с 2008 по 2015 г. методом пробных площадей. В сосновых сообществах заложены 32 пробные площади с разной степенью нарушенности пожарами. Размер площадей – 50×50 м. Вид, форма и сила пожара устанавливались по состоянию древостоя, степени повреждения и усыхания кроны, высоте нагара на стволах [1]. Категории жизненного состояния деревьев определяли по 10-балльной шкале [2]. В составе возобновления выделяли 3 категории растений: всходы (1, 2 года), самосев (диаметр на высоте груди менее 2 см), подрост (по группам диаметра на высоте груди от 2 до 6 см). Учет естественного возобновления проводили по методике А.В. Побединского [3]. Оценку естественного возобновления проводили по шкале В.Г. Нестерова [4]. Жизненное состояние подроста леса оценивали по методике В.А. Алексеева [5].

Результаты исследований и их обсуждение

Район исследования находится в 40 км южнее г. Читы. Среднегодовая температура воздуха составляет 1,4 °С. Положительная среднемесячная температура воздуха наблюдается с апреля по сентябрь. Среднее количество осадков за год – 349 мм. Неосторожное обращение с огнем, особенно в ранневесенний период, при низкой влажности воздуха, лесной подстилки и прошлогодней травы приводит к регулярному возникновению лесных пожаров, в том числе повторных.

Нами исследовано состояние и естественное возобновление растительных сообществ в наиболее распространенных типах сосновых лесов: сосняках рододендроновом, остепненном и мертвопокровном (таблица).

Общая характеристика сосновых сообществ на пробных площадях после пожаров

Вид, форма и сила пожара	Географические координаты, N/E °	Экспозиция и крутизна склона, °	Древостой		Подлесок		Травяно-кустарничковый покров	
			Сомкнутость крон, %	Состав	Проективное покрытие, %	Средняя высота, м	Проективное покрытие, %	Средняя высота, см
Верховой, сильный	*Сосняк рододендроновый*							
	51.81842 113.16302	С-В, 20	–	–	5	0,5	50	40
	51.82206 113.15610	С-В, 10	–	–	10	0,8	60	50
	51.801944 113.19667	С-В, 30	–	–	< 5	1,0	80	40
	51.81238 113.18571	Зап., 10	–	–	5	1,2	80	40
Низовой, беглый, сильный	51.84107 113.17551	Ю-З, пологий	60	10С+ЛедБ	< 5	1,0	30	60
	51.80229 113.21177	Южн., пологий	60	8С3Л2Б	10	1,0	70	60
	51.80759 113.19752	Зап., 30	60	8С2Л	20	1,0	20	20
	51.83139 113.18764	С-З, пологий	60	10С	20	1,0	10	30
	51.83125 113.15487	Зап., пологий	< 5	9С1Л	60	1,0	70	40
Верховой, сильный	*Сосняк остепненный*							
	51.76709 113.25104	Зап., 45	–	–	20	1,0	80	40
Верховой, средней силы	51.82332 113.17365	Южн., пологий	< 5	10СедТ	–	–	25	20
Низовой, беглый, сильный	51.77599 113.24129	Ю-З, 30	20	8С2Л	< 5	1,2	30	30
	Сосняк мертвопокровный							
	51.82043 113.17453	Южн, пологий	70	10СедЛ	< 5	1,0	5	20
	51.82518 113.16792	С-З, 20	70	10С	< 5	0,5	5	20
	51.82670 113.16827	Ровный участок	60	10С	< 5	0,5	20	30

Сосняки рододендроновые расположены на горных склонах разной экспозиции и крутизны. Древостои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) одноярусные, иногда с примесью лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii*), березы повислой (*Betula pendula*) и тополя душистого (*Populus suaveolens*), хорошо сомкнуты (60–70 %), относятся к III–IV, иногда V классам бонитета. В подлеске доминирует рододендрон даурский (*Rhododendron dauricum*), проективное покрытие кустарника до 50–60 %. Травяной покров обычно хорошо развит, проективное покрытие до 60–70 %, средняя высота 40–50 см. Характерными видами травяного покрова являются вейник наземный (*Calamagrostis epigeios*), касатик одноцветковый (*Iris uniflora*), осока стоповидная (*Carex pediformis*), полынь пижмолистная (*Artemisia tanacetifolia*), горошки однопарный (*Vicia unijuga*) и ложносочевниковый (*Vicia pseudorobus*), клевер люпиновый (*Lupinaster pentaphyllus*) и прострел желтоватый (*Pulsatilla flavescens*) и некоторые другие виды растений.

Верховые сильные пожары 2000 г., а затем повторные пожары 2007 г. привели к полной гибели древостоя, подлеска, травяного покрова. Лесные участки в ряде мест выглядели пустынными. По наблюдениям 2008 г. восстановление растительных сообществ началось с отрастания травянистых растений: вейника наземного, иван-чая узколистного (*Chamaenerion angustifolium*),

овсяницы ленской (*Festuca lenensis*), полыни пижмолистной, осоки стоповидной. Позднее отмечено отрастание единичных растений осины (*Populus tremula*), березы повислой, рододендрона даурского и малины сахалинской (*Rubus sachalinensis*). Проективное покрытие травостоя достигло в конце периода вегетации 2008 г. 40%. В 2009 г. участие в травостое упомянутых выше растений возросло, обогатился видовой состав травянистых и древесных растений, в частности отмечены ива Бебба (*Salix bebbiana*), ольховник кустарниковый (*Duschekia fruticosa*). Проективное покрытие травостоя в конце вегетационного периода составило 60–70%.

В настоящее время на этих площадях продолжается процесс естественного возобновления растительного покрова. Возобновление древостоя оценивается как плохое, отмечается единичный подрост сосны обыкновенной, березы повислой, осины, тополя душистого.

Кустарниковый ярус формируют рододендрон даурский, ива Бебба, ольховник кустарниковый. Проективное покрытие яруса до 5%, средняя высота 0,5–1 м. В травяном покрове доминируют вейник наземный, местами иван-чай узколистный. Флористический состав других травянистых растений включает около 30–40 видов. Травяной покров хорошо развит, проективное покрытие травяного яруса около 80%, средняя высота 60 см, что повышает вероятность повторных пожаров.

На участках пройденных верховым пожаром средней силы 2000 г. сохранились фрагменты жизнеспособного древостоя. Сомкнутость крон деревьев составляет 5–10%. Нет здоровых деревьев. В категорию ослабленных деревьев отнесено 70% сосны, 80% лиственницы и 90% березы, другая часть древостоя, около 10%, сильно ослаблена и погибла. Проективное покрытие подлеска из рододендрона даурского около 10%, средняя высота 0,8 м. В травостое доминируют полынь пижмолистная и иван-чай узколистный. Проективное покрытие травостоя 60%, средняя высота 50 см. Возобновление древесных пород плохое, в составе подроста находится преимущественно поросль березы повислой и осины (0,2–0,3 тыс. шт./га), а также сосна обыкновенная и лиственница Гмелина (0,1–0,2 тыс. шт./га).

После воздействия низового беглого сильного пожара 2000 г. большая часть древостоя находится в здоровом состоянии (сосна 41%, лиственница 38%, береза 36%), в группу ослабленных деревьев отнесено 32% сосны, 14% лиственницы и 4% березы, другая часть деревьев входит в категории сильно ослабленных, усыхающих и погибших. Сомкнутость крон деревьев – 60–70%. Проективное покрытие кустарникового яруса из рододендрона – 10%, средняя высота 1 м. Проективное покрытие трав 60–70%, средняя высота 50–60 см. Выделяются в травостое по проективному покрытию вейник наземный и горошек ложносочевниковый. Естественное возобновление древесных пород плохое – всходы сосны единичные, количество самосева сосны 0,2, отпрысков осины 0,2 тыс. шт./га. Подрост сосны, лиственницы и березы представлен еще меньшим количеством – 0,01 тыс. шт./га.

После низового беглого сильного пожара 2007 г. в жизнеспособном состоянии сохраняется большая часть древостоя. Доля здоровых деревьев сосны варьирует в пределах от 14 до 80; лиственницы 10–38; березы до 36%. Ослабленных деревьев сосны в древостое находится от 32 до 67%, лиственницы – 14–67%, березы – до 4%. Количество сильно ослабленных сосен в древостое – 14–17%, лиственниц 7–13% и берез 4%. Сомкнутость крон – 60-70%. Проективное покрытие рододендрона 10–20%, средняя высота 1 м. Травяной покров представлен преимущественно разнотравьем. Выделяются по степени участия в травостое вейник наземный и осока стоповидная (проективное покрытие 5%). Проективное покрытие травостоя около 20%, средняя высота 20–30 см.

Естественное возобновление плохое, однако, лучше, чем на участках с аналогичным типом пожара 2000 года. Более выражено возобновление сосны (всходы – 1,27, самосев – 1,17, подрост – 0,11 тыс. шт./га.). Встречается также единично самосев лиственницы (0,01 тыс. шт./га) и подрост осины порослевого происхождения (0,03 тыс. шт./га).

Сосняки остепненные приурочены к нижним частям относительно пологих склонов, преимущественно южной экспозиции, иногда к долинам и днищам небольших падей. Сомкнутость крон – 50–60%. Бонитет насаждений варьирует от II класса на более свежих и мощных почвах до IV класса на более сухих и мелких. В составе древостоя обычно находятся лиственница Гмелина и береза повислая. Кустарниковый ярус развит, проективное покрытие

до 10–20 %. Он включает таволгу среднюю (*Spiraea media*), местами рододендрон даурский. Травяной покров хорошо развит, проективное покрытие до 80 %, средняя высота 40–50 см. Характерными растениями в травяном ярусе являются астрагалы перепончатый (*Astragalus membranaceus*) и приподнимающийся (*Astragalus adsurgens*), горошек ложносочевниковый, дендрантема Завадского (*Dendranthemum zawadskii*), клевер люпиновый (*Lupinaster pentaphyllus*), козелец лучистый (*Scorzonera radiata*), осока стоповидная, прострел желтеющий, овсяница ленская, иван-чай узколистный.

Верховой сильный пожар 2000 г. уничтожил древостой полностью. В подлеске, по наблюдениям 2015 г., восстановилась таволга средняя (проективное покрытие около 10 %, средняя высота 1 м). В травяном покрове доминанты выражены слабо. Выделяются по обилию (проективное покрытие 5 %) купена низкая (*Polygonatum humile*) и мак голостебельный (*Papaver nudicaule*). Возобновление древесных растений плохое. Количество самосева сосны 0,24; лиственницы 0,04; поросли березы 0,01; отпрысков осины 0,14 тыс. шт./га. Подрост представлен единичными осинами – 0,01 тыс. шт./га.

После воздействия верхового средней силы пожара 2000 г. в составе древостоя сохранилось 26 % здоровых, 29 % ослабленных и 10 % сильно ослабленных деревьев, остальные деревья отнесены в группы усыхающих и погибших. Сомкнутость крон деревьев менее 5 %. Подлесок отсутствует. Травяной покров слабо развит, проективное покрытие 20–25 %, средняя высота 20 см. Выделяются по обилию иван-чай узколистный, осока стоповидная и остролодочник тысячелистный. Возобновление сосны удовлетворительное. Подрост включает 1,3 тыс. шт./га сосны и 0,01 тыс. шт./га тополя душистого. Количество самосева сосны 0,05; отпрысков осины 0,24 тыс. шт./га.

После низового беглого сильного пожара 2007 г. в насаждении сохранилось 10 % здоровых деревьев сосны и 5 % лиственницы. Значительная часть деревьев, 80 % сосны и 70 % лиственницы, отнесена к категории ослабленного древостоя. Сомкнутость древостоя 60 %. В подлеске встречается рододендрон, средняя высота 1,2 м. Травяной покров развит умеренно, проективное покрытие 30 %, средняя высота 30 см, представлен разнотравьем. Доминирующие растения не выделяются. Возобновление древесных растений плохое. Отмечен самосев сосны 0,18 тыс. шт./га, лиственницы 0,03 тыс. шт./га и отпрыски осины 0,13 тыс. шт./га.

Сосняки мертвопокровные занимают верхнюю часть хребтов, их отроги, крутые склоны гор. Для них характерен весьма редкий травяной покров. Древостой двухъярусный, чистый, с единичной примесью лиственницы. Класс бонитета IV. В древостое наблюдаются прогалины, в которых находятся куртины возобновления сосны. Подлесок очень редкий, представлен рододендроном. Травяно-кустарничковый покров развит крайне слабо. Проективное покрытие до 5 %. В составе травостоя характерными видами являются клевер люпиновый, осока стоповидная, остролодочник тысячелистный (*Oxytropis myriophylla*), полынь пижмолистная, горошек ложносочевниковый, касатик одноцветковый, кровохлебка лекарственная (*Sanguisorba officinalis*), прострел желтоватый.

В сосняке мертвопокровном после низового беглого, сильного пожара, 2000 г. в составе древостоя сохранилось 42 % здоровых, 21 % ослабленных и 5 % сильно ослабленных деревьев. Около 30 % древостоя усыхает и погибло. Сомкнутость крон деревьев составляет 60–70 %. Проективное покрытие подлеска менее 5 %, средняя высота рододендрона 0,5 м. Травяно-кустарничковый ярус слабо развит, проективное покрытие около 5 %, средняя высота 20 см. В составе образующих травяной покров растений находятся астрагал перепончатый, остролодочник тысячелистный, клевер люпиновый и осока стоповидная. Возобновление древесных растений плохое, обнаружены единичные всходы и самосев сосны.

В сосняке мертвопокровном после низового беглого, сильного пожара 2007 г. 30 % древостоя погибло и усыхает. Здоровых деревьев обнаружено 25 %, ослабленных 24 % и сильно ослабленных 18 %. Сомкнутость крон деревьев составляет 60–70 %. В подлеске находятся единичные слаборазвитые кусты рододендрона высотой до 1 м. Проективное покрытие травяного яруса около 5 %, в него входят астрагал приподнимающийся, клевер люпиновый, иксерис злаковидный (*Ixeris graminea*), прострел желтоватый, тонконог гребенчатый (*Koeleria cristata*). Возобновление древесных растений плохое. Обнаружены единичные всходы, самосев и подрост сосны.

В разреженных древостоях сосняка мертвопокровного, при сомкнутости крон деревьев 40–50 % и менее, наблюдается

лучшее развитие травяного покрова, проективное покрытие достигает 20%, средняя высота 30 см, состав флоры становится богаче. Возобновление сосны оценивается как плохое. Обнаруживается 0,01 тыс. шт./га всходов и 0,01 тыс. шт./га самосева. Однако на свободных от леса участках, прогалинах, наблюдается удовлетворительное возобновление сосны и березы.

Естественное возобновление в культурах сосны исследовано в посадках 1968, 1978, 2006–2010 гг.

В культурах сосны 1968 г. средняя высота сосны 21 м, средний диаметр – 25 см, сомкнутость крон 40%. В категорию здоровых входит 80% деревьев, около 16% древостоя сосны усохло и усыхает. Подлесок слабо развит, включает иву Бебба, проективное покрытие 5%, средняя высота 1,5 м. Травяной покров развит умеренно, проективное покрытие 30%, средняя высота 60 см. Травостой включает около 25 видов растений. Доминирующие виды в травостое не выделяются. Естественное возобновление сосны удовлетворительное. В насаждении отмечено 2,3 тыс. шт./га всходов сосны, 1,2 тыс. шт./га самосева и 1,5 тыс. шт./га подроста.

В культурах сосны 1978 г., сомкнутость крон сосны составляет 70–80%. Средняя высота деревьев – 8 м, средний диаметр – 15 см. В состав древостоя кроме сосны входят береза повислая (20%) и осина (5%). Средняя высота березы 13 м, осины 4 м. Преобладают здоровые деревья (сосна – 91%, береза – 84%, осина – 70%). Доля ослабленных и сильно ослабленных деревьев не превышает 5%. Количество сухостоя сосны 1%, березы 13%, осины 26%.

В кустарниковом ярусе доминирует рододендрон даурский, встречается таволга средняя, средняя высота яруса 1,5 м, проективное покрытие 20%. Травяной покров хорошо развит, проективное покрытие 60%, средняя высота 60 см. В травостое по проективному покрытию отличается осока стоповидная (10%) и полынь пижмолистная (5%). Всего произрастает 35 видов травянистых растений. Естественное возобновление сосны удовлетворительное. В насаждении отмечено 2,8 тыс. шт./га всходов, 4,3 тыс. шт./га самосева и 0,8 тыс. шт./га подроста. Возобновление осины удовлетворительное – 2,3 тыс. шт./га подроста.

В культурах сосны 2008–2010 гг., на площадях с полностью выгоревшим древостоем, отмечается слабое и плохое естественное возобновление сосны, березы, осины и тополя. Общее количество подроста не превышает 0,2–0,3 тыс. шт./га. На большинстве площадей в составе подроста преобладает осина. Кустарниковый ярус, представленный преимущественно рододендроном, развит слабо, не более 5%, средняя высота 1 м. Травостой, напротив, хорошо развит, проективное покрытие от 50 до 90%, средняя высота 60 см. На большей части площади посадок в составе травостоя преобладает вейник наземный.

Выводы

1. Естественное возобновление сосновых лесов после пожаров оценивается в целом как плохое.

2. Травяной покров из вейника наземного после верховых пожаров в сосняках рододендроновых повышает вероятность возникновения повторных пожаров.

3. Для ускорения восстановления лесов необходимы посадки леса и усиление организационных мер по предотвращению лесных пожаров.

Список литературы

1. Курбатский Н.П. Техника и тактика борьбы с лесными пожарами. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – 164 с.

2. Рысин Л.П., Комиссаров Е.С., Маслов А.А., Петерсон Ю.В., Савельева Л.И. Методические предложения по созданию системы постоянных пробных площадей на особо охраняемых лесных территориях. – М.: Наука, 1988. – 28 с.

3. Побединский А.В. Изучение лесовосстановительных процессов. – Красноярск, 1962. – 53 с.

4. Нестеров В.Г. Методика изучения естественного возобновления леса. – Красноярск,1948. – 75 с.

5. Алексеев В.А. Диагностика жизненного состояния деревьев и древостоев // Лесоведение. – 1989. – № 4. – С. 51–57.

6. Kukavskaya E.A. Fire emissions estimates in Siberia: Evaluation of uncertainties in area burned, land cover, and fuel consumption / E.A. Kukavskaya, A.J. Soja, A.P. Petkov, E.I. Ponomarev, G.A. Ivanova, S.G. Conard // Canadian Journal of Forest Research. – 2013. – № 43(5). – P. 493–506. doi: 10.1139/cjfr-2012-0367.

УДК 502.521:504.5(470.55/.58)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕРЕВЬЕВ ОПЫТНЫХ КУЛЬТУР BETULA PENDULA ROTH. ПО СТУПЕНЯМ ТОЛЩИНЫ И УРОВЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ ВЫБРОСОВ КОМБИНАТА «МАГНЕЗИТ»

Менщиков С.Л., Завьялов К.Е., Кузьмина Н.А., Мохначев П.Е., Цепордей И.С.
ФГБУН «Ботанический сад» УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: msl@botgard.uran.ru

В процессе роста древостоев в условиях хронического воздействия внешних неблагоприятных факторов, например техногенного загрязнения воздуха и почвы, немаловажное значение имеет оценка дифференциации деревьев и взаимосвязей, таксационных показателей. Изучено распределение опытных культур березы повислой (*Betula pendula Roth*.) по ступеням толщины при различном уровне техногенной нагрузки и загрязнения почвы. Установлено, что число деревьев с диаметром меньше среднего в зонах загрязнения выше, чем в контроле. В контроле данный показатель составляет 49%, в зоне слабого загрязнения – 65%, в зоне среднего загрязнения – 76%, в зоне сильного загрязнения – 55%. Выпадение данного показателя в зоне сильного загрязнения из общей закономерности можно объяснить отсутствием здесь сомкнутого древостоя. Анализ полученных данных показывает, что чем выше уровень нагрузки, тем сильнее отклоняются кривые распределения от нормальных кривых в сторону снижения диаметра. По мере приближения к источнику загрязнения величина показателя актуальной кислотности почвы увеличивается. В зоне сильного загрязнения показатель pH_{H_2O} верхних горизонтов почвы по сравнению с контролем увеличен в 2005 г. на 1,3, в зоне среднего загрязнения увеличение составило 0,9 ед. pH.

Ключевые слова: аэротехногенные выбросы, распределение деревьев, актуальная кислотность, почва, содержание металлов

DISTRIBUTION OF BETULA PENDULA ROTH. TEST CROPS BY DIAMETER CLASS AND LEVEL OF POLLUTION OF SOIL IN THE AREA OF EMISSIONS OF THE JSC «MAGNESITE» INTEGRATED INDASTRIAL COMPLEX

Menschikov S.L., Zavyalov K.E., Kuzmina N.A., Mokhnachev P.E., Tsepordey I.S.
Federal State Institution of Science Botanical Garden Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, e-mail: msl@botgard.uran.ru

During the growth of stands under conditions of chronic exposure to adverse external factors, such as man-made air pollution and soil, considerable importance is the evaluation of the differentiation trees and relationships, taxation rates. The distribution of experimental crops silver birch (Betula pendula Roth.) Thickness of the stairs at the various levels of anthropogenic impact and soil pollution. It is found that the number of trees with a diameter smaller than the average in areas of contamination is higher than the control. In the control group the figure is 49%, in a weak contamination zone – 65%, in the middle zone of contamination – 76%, in an area of heavy contamination – 55%. Loss of this indicator in the area of heavy contamination of the general pattern can be explained by a lack of closeness stand here. Analysis of the data shows that the higher the stress level, the more curves deviate from normal distribution curve in the direction of reducing the diameter. The closer to the source of contamination current value of the index increases the acidity of the soil. In the area of heavy contamination pH_{H_2O} in layers in comparison with control increased in 2005 to 1,3 in the average zone of contamination increase of 0,9 units. pH.

Keywords: agrotechnogenic emissions, distribution of trees, actual acidity, soil, content of metals

В 1980–1983 гг. на Южном Урале в районе г. Сатка в различных зонах магнезитового загрязнения были созданы опытные культуры березы повислой (*Betula pendula* Roth.). В зоне сильного загрязнения находится ОУ № 2 (в 1 км от источника загрязнения), в зоне среднего загрязнения – ОУ № 5 (в 3 км), в зоне слабого загрязнения – ОУ № 3 (в 5 км), в условно контрольной зоне – ОУ № 4 (в 10 км). Все обследованные участки размещены на северо-восток от источника выбросов и, согласно розе ветров, находятся в зоне основного сноса газов и пыли [11]. В 20 км к северо-западу и 25 км к югу от источника выбросов расположены постоянные пробные площади – ППП-6К (район п. Сулея) и К1 (район п. Сибирка), выбранные в качестве фоновых условий и условного контроля соответственно. В условиях магнезитового загрязнения нами ранее проводились исследования по состоянию [2], надземной фитомассы [3], морфологиии химического состава листьев опытных культур *Betula pendula* Roth. [5], рост опытных культур *Pínus sylvéstris* L., *Betula Pendula* Roth., *Larix sukaczewii* Dyl. [4], состояние естественных сосновых древостоев [6], репродукция [13, 14], качество семян и семенных потомств [10] опытных культур *Pinus silvestris* L.

Цель и методика исследований. Целью работы была оценка дифференциации деревьев опытных культур березы повислой (*Betula pendula* Roth.) по ступеням толщины при различном уровне загрязнения почвы. Диаметр опытных культур на высоте 1,3 м определялся через окружность дерева, которая измерялась мерной лентой с точностью до 0,1 см. Почвенные образцы отбирали

(ГОСТ 17.4.4.02.84) по слоям на ОУ, так как горизонты при посадке в 1980-х гг. были перемешаны, а на ППП и в условном контроле (К1) закладывали разрезы. В лабораторных условиях определяли актуальную кислотность (ГОСТ 26423–85) на ионометре pH-340. Металлы из почвы экстрагировали ацетатно-аммонийным буферным раствором. Концентрации определяли на атомно-абсорбционном спектрометре nov AA 300 (Analitik Jena, Германия).

В процессе роста древостоев в условиях постоянного воздействия внешних неблагоприятных факторов, например техногенного загрязнения воздуха и почвы, большое значение имеет оценка дифференциации деревьев и взаимосвязей таксационных показателей. Распределение числа деревьев по ступеням толщины является одним из основных показателей в строении древостоев. На различия в условиях среды деревья, прежде всего, реагируют изменением величины диаметра. Дифференциация древесных растений как эколого-биологический процесс и возрастная динамика строения древостоев определяется их состоянием, ростом и развитием [16].

В одновозрастных насаждениях распределение деревьев по ступеням толщины стремится к эталонной модели строения древостоев, описываемой кривой нормального распределения [15]. На ОУ нами изучалось распределение деревьев по ступеням толщины в зависимости от уровня загрязнения. Установлено, что на загрязненных участках распределение по данному показателю существенно отличается от древостоев контрольного участка. Подобная закономерность отмечается во многих научных работах [8, 9, 17]. Авторы указывают, что под влиянием процессов деградации, спровоцированных влиянием поллютантов, происходит изменение многих показателей строения древостоев (в том числе в строении по диаметру). В общих чертах изменение структуры древостоев идет в направлении упрощения их организации.

Некоторые авторы считают, что под влиянием эмиссий токсичных веществ ускоряются процессы старения организмов и сообществ. Характер перестройки рядов распределения под влиянием усиливающейся дигрессии практически имитирует возрастную перестройку древостоев [18].

Число деревьев с диаметром меньше среднего в зонах загрязнения, выше, чем в контроле. В контроле данный показатель составляет 49%, в зоне слабого загрязнения – 65%, в зоне среднего загрязнения – 76%, в зоне сильного загрязнения – 55%. Выпадение данного показателя в зоне сильного загрязнения из общей закономерности можно объяснить отсутствием здесь сомкнутого древостоя (рис. 1). Установлено, что чем выше уровень нагрузки, тем сильнее отклоняются кривые распределения от нормальных кривых в сторону снижения диаметра.

На рис. 2 видно, как изменяются объёмы выбросов с 1980 по 2013 г. Пиком для твердых стал 1995 г., а увеличение газообразных выбросов в период с 2002 по 2011 г. произошло в 4 раза, по сравнению с предыдущими годами [7].

Длительное воздействие аэропромвыбросов в виде пыли и газов приводит к повреждению деревьев, как непосредственно воздействуя на ассимиляционный аппарат, так и опосредованно через почву. По мере приближения к источнику загрязнения, показатель актуальной кислотности $\left(pH_{H_2O}\right)$ в почве увеличивается (табл. 1). В 2005 г. в зоне сильного воздействия в послойном анализе выявлено увеличение актуальной кислотности почвы на 1,3 по сравнению с контролем, в зоне среднего загрязнения – на 0,9 ед. pH.

Анализ полученных данных за период наблюдений показал, что с 1983 по 1990 г. показатель pH_{H_2O} несколько уменьшался, а в 2005 г. опять увеличился. С 1978 по 1983 г. количество годовых аэропромвыбросов (после установки электрофильтров) находилось в объеме 30 тыс. т в год. С 1985 по 1990 гг. объемы выбросов уменьшились до 26 тыс. т в год. С 1999 по 2001 г. количество выбросов составляло 18 тыс. т в год, а в 2002 г. 16 тыс. т в год. Снижение показателя pH_{H_2O} в почве при снижении выбросов промышленных предприятий отмечено во многих работах [1, 9, 12]. В результате исследований, проведенных нами с 1983 по 2010 г. выявлено снижение актуальной кислотности почвы в верхних горизонтах в зонах среднего и слабого воздействия на 0,2–0,5 ед. pH. На опытных участках в зоне сильного загрязнения снижение данного показателя не обнаружено. Самоочищение почвы в зоне сильного загрязнения происходит крайне медленно, даже при снижении или полном прекращении выбросов в результате низкой подвижности металлов в щелочной среде [19]. Возможно, самоочищение почв в зонах среднего и слабого воздействия произойдёт интенсивнее при условии более значительного сокращения объемов газообразных выбросов (пары щелочей, серный ангидрид и фтор), определяющих токсическую нагрузку на почвы и растения.

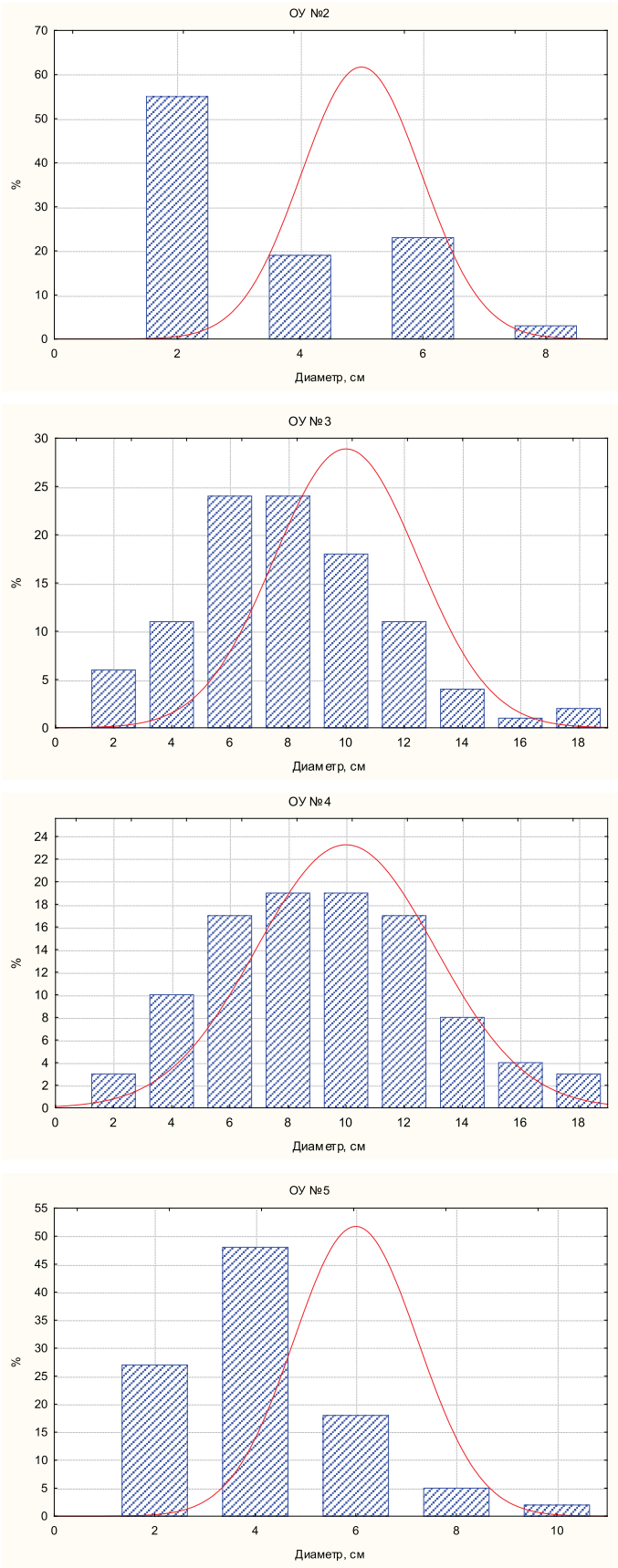


Рис. 1. Распределение деревьев по ступеням толщины на ОУ (линией показана кривая нормального распределения)

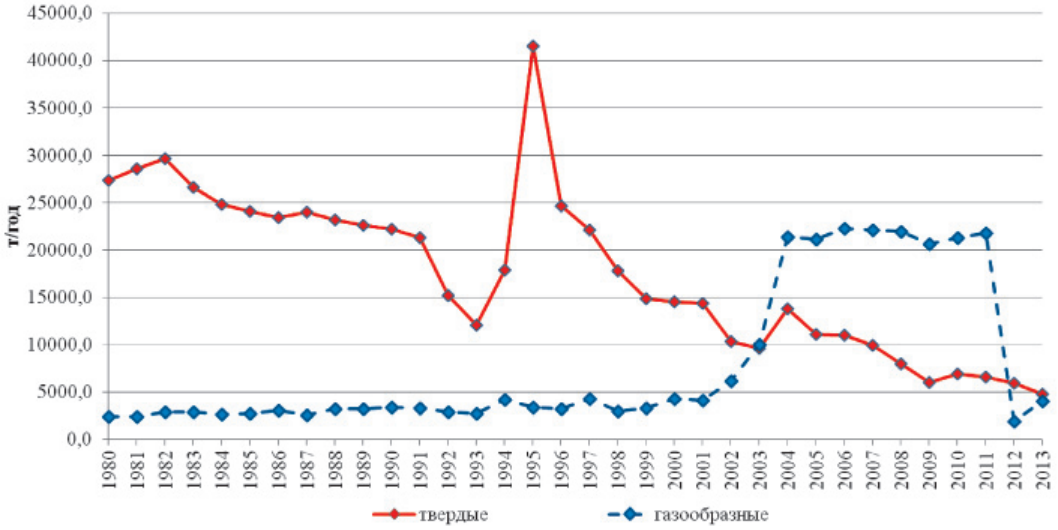


Рис. 2. Выбросы в атмосферу ОАО «Комбинат "Магнезит"» (т/г)

Таблица 1

Изменение актуальной кислотности в различных зонах магнезитового загрязнения в верхнем (0–10 см) слое почвы в разные годы

№ ОУ	pH_{H_2O} по годам				
	1983	1990	2005	2009	2010
Зона сильного загрязнения					
2	8,9	8,2	8,9	8,8	8,9
Зона среднего загрязнения					
5	8,8	8,0	8,5	8,0	8,3
Зона слабого загрязнения					
3	7,8	7,3	7,4	7,8	7,6
Условный контроль (близкие к фоновым)					
4	7,7	7,0	7,6	7,4	7,3

В исследуемой почве по зонам загрязнения анализ на содержание тяжелых металлов (Pb, Co, Ni) показал, что содержание тяжелых металлов вверх по профилю почвы увеличивается, что указывает на их аккумуляцию в верхних почвенных горизонтах с поверхности (табл. 2).

Известно, что в условиях загрязнения подстилка является одним из основных источников аккумуляции поллютантов в процессе вымывания осадками и оседания в виде пыли из атмосферы. Содержание всех анализируемых элементов в подстилке выше на 60–80 % в условиях сильного воздействия, чем в зоне слабого воздействия выбросов комбината. Ранее нами отмечалось повышенное содержание железа и марганца в снеговой воде в фоновых условиях [9]. Биогенность марганца в почве в слое (0–10) эквивалентна в зоне сильного воздействия и в фоновых условиях, однако в фоновых условиях прослеживается снижение содержания металла вниз по профилю (табл. 2). Эмиссия в атмосферный воздух соединений марганца и железа по всем ОУ обусловлена выбросами не только комбината, но и ОАО «Саткинский чугуноплавильный завод».

Кадмий встречается в зоне сильного и среднего загрязнения в верхнем слое и в подстилке. Кларковый уровень содержания данного элемента в почве составляет 0,01 $n \cdot 10^{-3}$ %. В зоне сильного загрязнения (ОУ-2) содержание кадмия в верхнем слое почвы выше условного контроля в 15 раз. Известно, что кадмий примерно в 10 раз токсичнее свинца.

Таблица 2

Содержание металлов в почве на ОУ, n·10^{-3} %, 2010 г.

Название участка	Глубина взятия образца	Элементы, $n \cdot 10^{-3}$ %							
		Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Cu	Fe	Mn
ОУ – 2/1	0–10	4,4	1,1	0,15	2,3	0,6	0,1	18,4	46,3
	10–20	2,4	0,3	0,005	1,6	0,3	0,1	11,0	25,7
	20–30	0,4	0,02	0,003	1,7	0,2	0,05	19,7	11,7
ОУ – 5/3	0–10	4,6	1,1	0,05	0,7	0,3	0,09	5,0	18,9
	10–20	0,4	0,3	не обнаружены	0,6	0,1	не обнаружены	5,6	13,5
	20–30	0,3	не обнаружены	не обнаружены	0,5	0,08	0,02	2,1	3,6
	30–40	0,2	0,06	не обнаружены	0,7	0,1	0,01	1,2	2,7
	40–50	0,2	0,1	не обнаружены	0,9	0,1	0,02	0,4	24,6
ОУ – 3/5	0–10	1,1	0,5	0,02	1,0	0,3	0,06	4,8	17,0
	10–20	0,2	не обнаружены	0,05	1,1	0,04	0,01	1,0	59,4
	20–30	0,06	не обнаружены	не обнаружены	1,2	0,1	не обнаружены	0,4	3,0
	30 – 40	0,06	0,6	не обнаружены	0,5	0,02	не обнаружены	1,0	1,9
	40–50	0,2	0,01	не обнаружены	0,7	0,09	0,01	1,5	0,6
	50–60	0,2	не обнаружены	не обнаружены	0,7	0,1	0,02	2,8	0,8
	60–70	0,05	0,3	не обнаружены	2,3	0,2	0,02	3,8	36,5
ОУ – 4/10	0–10	1,4	не обнаружены	0,03	0,6	0,3	0,07	3,5	14,8
	10–20	0,2	0,4	не обнаружены	0,7	0,1	0,04	1,2	2,3
	20–30	0,09	0,2	не обнаружены	1,4	0,2	не обнаружены	0,8	4,7
	30–40	0,08	0,5	не обнаружены	0,6	0,2	0,01	не обнаружены	не обнаружены
	40–50	0,04	0,3	не обнаружены	0,7	0,07	0,00	0,8	3,4
	50–60	0,05	0,2	не обнаружены	0,8	0,1	0,02	2,4	2,7
	60–70	0,06	0,2	не обнаружены	2,1	0,1	0,01	2,4	19,1
ППП-6К/20	0–2	2,4	0,1	0,02	1,1	0,4	0,06	5,6	47,1
	2,1–8	1,0	0,4	0,02	1,2	0,5	0,09	19,3	40,0
	8,1–13	0,2	0,4	0,02	1,1	0,7	0,2	39,2	5,0
	13,1–42	0,1	0,3	не обнаружены	0,5	0,6	0,1	20,6	2,4
	42,1–55	0,19	0,3	0,003	0,5	0,70	0,1	15,8	7,2
К1/25	0–1	2,9	0,4	0,01	0,02	не обнаружены	0,05	1,0	41,2
	1,1–11	0,6	0,2	не обнаружены	не обнаружены	0,08	0,09	0,3	36,2
	11,1–17	0,2	0,02	не обнаружены	не обнаружены	0,07	0,07	0,4	13,0
	17,1–34	0,04	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	0,08	0,1	0,6	6,5
	34,1–60	0,03	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	0,10	0,08	0,9	6,6

Таким образом, по содержанию металлов в почве на загрязненной территории можно построить следующий ряд (по мере убывания): Mn > Fe > Zn > Co > Pb > Ni > Cd > Cu.

По результатам наших исследований при снижении выбросов комбината за 26-летний период происходит частичное самоочищение почвы в результате снижения содержания обменного магния по отношению к кальцию на фоне высокой актуальной кислотности почвы. В зоне сильного загрязнения (ОУ-2) с 1983 г. по 2009 г. произошло снижение соотношения обменного магния к кальцию с 7,5 до 2,0, а в зоне среднего (ОУ-5) – с 5,1 до 2,0 соответственно.

Выводы

1. Установлено, что на загрязненных участках распределение деревьев по ступеням толщины существенно отличаются от древостоев контрольного участка: чем выше уровень техногенной нагрузки, тем сильнее отклоняются кривые распределения от нормальных кривых в сторону снижения диаметра.

2. По содержанию металлов в почве на загрязненной территории можно построить следующий ряд (по мере убывания): Mn > Fe > Zn > Co > Pb > Ni > Cd > Cu.

3. Содержание анализируемых элементов (кроме марганца и железа) в подстилке выше на 60–80 % в условиях сильного воздействия, чем в зоне слабого воздействия комбината.

Список литературы

1. Воробейчик Е.Л. Многолетняя динамика лесной растительности в период сокращения выбросов Среднеуральского медеплавильного завода / Е.Л. Воробейчик, М.Р. Трубина, Е.В. Хантемирова, И.Е. Бергман // Экология. – 2014. – № 6. – С. 448–458.

2. Завьялов К.Е. Состояние березовых культур в условиях магнезитового загрязнения / К.Е. Завьялов, С.Л. Менщиков // Аграрная Россия. Специальный выпуск. – 2009. – С. 60–61.

3. Завьялов К.Е., Менщиков С.Л. Надземная фитомасса опытных культур берёзы повислой в условиях загрязнения магнезитовой пылью / К.Е. Завьялов, С.Л. Менщиков // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2010. – № 4(28). – С. 27–30.

4. Завьялов К.Е. Динамика роста опытных культур *(Pínus sylvéstris L., Betula Pendula Roth, Larix sukaczewii D y l.)* в условиях аэротехногенных выбросов магнезитового производства // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2012. – № 5(37). – С. 20–22.

5. Завьялов К.Е. Морфология и химический состав листьев опытных культур берёзы повислой (*Betula Pendula Roth)* в условиях магнезитового загрязнения // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2013. – № 3(41). – С. 230–232.

6. Завьялов К.Е. Состояние сосновых древостоев зелёной зоны г. Сатка, подверженных аэротехногенным выбросам магнезитового производства // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2015. – № 6 (56). – С. 57–59.

7. Комплексные доклады 2003-2012 г.г. [Электронный ресурс] / URL: http://mineco174.ru/media/kompleksnye-doklady (дата обращения 07.02.2015).

8. Коротков С.А. Особенности формирования ельников в условиях антропогенного стресса (на примере лесов Клинско-Дмитриевской гряды): автореф. дис. … канд. биол. наук. – М.. 1998. – 24 с.

9. Кузьмина Н.А. Влияние аэротехногенных выбросов магнезитового производства на химический состав снеговой воды и почвы в динамике / Н.А. Кузьмина, С.Л. Менщиков // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2015. – № 6(56). – С. 192–195.

10. Махнева С.Г., Мохначев П.Е., Менщиков С.Л. Влияние почвенных условий и происхождения семян сосны обыкновенной на их лабораторную и грунтовую всхожесть / С.Г. Махнева, П.Е. Мохначев, С.Л. Менщиков // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2013. – № 3(41). – С. 10–12.

11. Менщиков С.Л. Особенности химизма почв и анатомо-морфологического строения ассимиляционного аппарата сосны и березы в условиях магнезитового запыления // Экология. – 1987. – № 5. – С. 84–87.

12. Менщиков С.Л. Воздействие атмосферных выбросов магнезитового производства на почвы и снеговой покров / С.Л. Менщиков, Н.А. Кузьмина, П.Е. Мохначев // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2012. – № 5(37). – С. 221–224.

13. Мохначев П.Е. Особенности репродукции сосны обыкновенной (Pinus silvestris L.) в условиях загрязнения магнезитовой пылью / П.Е. Мохначев, С.Г. Махнева, С.Л. Менщиков // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2013. – № 3(41). – С. 8–9.

14. Мохначев П.Е. Женская генеративная сфера сосны обыкновенной в условиях магнезитового загрязнения // Лесные биогеоценозы Бореальной зоны: география, структура, функции, динамика: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 70-летию создания Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН. – Красноярск, 2014. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. – С. 348–351.

15. Свалов С.Н. Применение статистических методов в лесоводстве // Итоги науки и техники. – М.: ВИНИТИ, 1985. – 164 с.

16. Соловьев В.М. Способы изучения роста и дифференциации древесных растений при совместном произрастании // Леса Урала и хозяйство в них. – Екатеринбург, 2003. – Вып. 3. – С. 85–89.

17. Смит У.Х. Лес и атмосфера. – М.: Прогресс, 1985. – 429 с.

18. Цветков В.Ф., Цветков И.В. Лес в условиях аэротехногенного загрязнения. – Архангельск: ОГУП «Соломбальская типография», 2003. – 354 с.

19. Barcan V. Leaching of nickel and copper from soil contaminated by metallurgical dust // Environ. Int. – 2002. – Vol. 28, № 1–2. – P. 63–68.

УДК 630*165.7: 631.96

ВЫДЕЛЕНИЕ ЗАСУХОУСТОЙЧИВЫХ СОРТОВ ПОПУЛЯЦИЙ ДУБА ЧЕРЕШЧАТОГО ПУТЕМ МОРФОФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В УСЛОВИЯХ СУХОЙ СТЕПИ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

Морозова Е.В., Иозус А.П.

Камышинский технологический институт (филиал), ГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Камышин, e-mail: end@kti.ru

При отборе перспективного селекционного материала для защитного лесоразведения в аридных условиях сухой степи Нижнего Поволжья наряду с наблюдением за ростом и развитием их потомства, устойчивости к засухе, вредителям и болезням необходимо детальное изучение физиологии и процессов онтогенеза. Сравнительные морфофизиологические наблюдения являются надежным инструментом для выявления перспективных видов и форм древесных растений. Объектом исследований был дуб черешчатый, представленный двумя популяциями: Чапурниковской и Арчединской – которые относятся к немногочисленным естественным дубравам сухой степи Нижнего Поволжья. В условиях сухой степи Нижнего Поволжья проведенный морфогенетический анализ не выявил существенных различий в прохождении онтогенеза между различными популяциями дуба черешчатого, что является результатом воздействия тяжелейших почвенно-климатических условий.

Ключевые слова: морфогенетический анализ, дуб черешчатый, онтогенез, сухая степь, популяция

THE SELECTION OF DROUGHT-RESISTANT VARIETIES OF POPULATIONS OF PEDUNCULATE OAK WITH THE HELP OF MORPHOPHYSIOLOGICAL RESEARCHES IN THE CONDITIONS OF DRY STEPPES OF THE LOWER VOLGA REGION

Morozova E.V., Iozus A.P.

Kamyshin Tecnological Institut (branch) of Volgograd State Technical University, Kamyshin, e-mail: end@kti.ru

In the selection of promising breeding material for protective afforestation in arid conditions of the dry steppe of the Lower Volga region along with the observation of the growth and development of their offspring, resistance to drought, pests and diseases, needed a detailed study of the physiology and of the ontogeny. Comparatively morphological observation are a reliable tool for identifying promising types and forms of woody plants. The object of research was the English oak, represented by two populations: Chapurnikovskoy and Archedinskoy that belong to the not numerous natural oak-groves in dry steppe Lower Volga region. Under the conditions of the dry steppe of the Lower Volga region conducted morphogenetic analysis revealed no significant differences in the passage of ontogeny between different populations of English oak. What is the result of exposure of heavy soil and climatic conditions.

Keywords: morphogenetic analysis, English oak, ontogeny, dry steppe, population

Известно, что основными объектами защитного лесоразведения являются районы с чрезвычайно жёсткими лесорастительными условиями. Недостаток влаги, часто повторяющиеся засухи, суховеи, морозные зимы, засоленность и солонцеватость почв, подверженность древостоев болезням и нападениям вредителей создают трудности выращивания долговечных насаждений. Поэтому дуб является одним из перспективных объектов для использования в защитном лесоразведении.

При отборе перспективного селекционного материала для защитного лесоразведения в сухой степи наряду с наблюдением за ростом и развитием потомства отобранного селекционного материала на устойчивость к засухе, вредителям и болезням необходимо детальное изучение физиологии и процессов органообразования. Сравнительно-морфологические наблюдения являются надежным инструментом для выявления эволюционных отношений у растений. Экспериментальное получение форм – это тот же эволюционный процесс, сжатый во времени [1, 5].

Одной из основных задач селекционеров в условиях сухой степи является отбор селекционного материала по устойчивости, долговечности и производительности путем сочетания естественного и искусственного отбора.

Морфологические и морфогенетические наблюдения позволяют более полно анализировать направления и результаты совместного действия естественного и искусственного отбора [2, 3].

Метод морфогенетического анализа базируется на представлении, что в морфогенезе растения выделяются два процесса – процесс формирования зачаточного

главного побега и процесс развертывания элементов метамеров (зачатка листа, бокового конуса нарастания и узла с междоузлием) в функционирующие органы растения. В основе метода лежит деление жизненного цикла растений на этапы органогенеза, установленные на основании исследования морфологических и цитологических изменений, происходящих в клетках верхушечных меристем побегов, а также в образовательных тканях генеративных органов. При всех специфических различиях все высшие покрытосеменные проходят 12 основных этапов органогенеза, на каждом из которых происходит формирование характерных для данного этапа одноименных органов. Подробная характеристика этапов и обоснование предложенной схемы органообразовательных процессов дана Ф.М. Куперман [1, 5, 6].

Морфогенетический анализ позволяет обнаружить черты сходства и отличия в морфогенетическом цикле сравниваемых форм, выявить сбалансированность процесса морфогенеза на отдельных этапах онтогенеза, составить представление о типе растения каждой формы. Анализ сортовой популяции позволяет выявить имеющееся у растений в посеве разнообразие соотношений процессов роста и развития, выявить в пределах формы морфофизиологические группы, различающиеся по интенсивности ростовых и биометрических процессов, дает возможность получить более полную характеристику как исходного материала для отбора, так и самих отборов. Морфогенетические наблюдения дают возможность очень тонко различать состояния растений при различном сочетании факторов среды и состояние сортов и селекционных форм при одинаковых условиях выращивания, а также установить наиболее чувствительные этапы органогенеза к изменению условий.

Особую актуальность морфогенетические наблюдения имеют в специфических аридных условиях сухой степи Нижнего Поволжья [2, 4].

Методика морфологических наблюдений

Берутся пробы растений, фиксируется их структура, анализируются доступные невооруженному глазу макроморфологические признаки, а при изучении внутрипочечной фазы развития побегов используется лупа или бинокулярный микроскоп. Исследования проводятся на свежем материале. Для получения информации о сортовых особенностях вегетативной и генеративной сфер растений достаточна выборка в 25–50 экземпляров растений. Для выявления структуры сортовой популяции выборка должна быть больше. Анализ почек проводится через каждые 3–5 дней в период интенсивного развития их весной и 1–2 раза в летне-осенние месяцы. При проведении морфофизиологических исследований необходимо соблюдение некоторых принципов:

1. При отборе проб учитывать принцип репрезентативности, то есть в пробу должна входить вся совокупность растений.

2. Количество растений для анализа должно быть достаточным, чтобы при анализе каждый раз 5–10 растений их хватило до конца опыта.

3. Частота наблюдений зависит от задачи исследований и количества растений.

4. При сравнении различных объектов под бинокулярной лупой измерения необходимо проводить при одном и том же увеличении.

Объектом исследований был дуб черешчатый, представленный двумя популяциями: Чапурниковской и Арчединской. Чапурниковская байрачная популяция относится к естественным дубравам Чапурниковской балки, расположенной в южной оконечности г. Волгограда в аридных условиях на границе сухой степи и полупустыни. Арчединская популяция относится к естественным дубравам надпойменной террасы Арчединского лесхоза, занимающего территорию примерно в 200 км к северо-западу от Волгограда. На момент исследования возраст этих естественных популяций составлял 100–200 лет [4].

Результаты исследования и их обсуждение

В мае 2005 г. желуди исследуемых популяций были высеяны на одну грядку опытного питомника Нижневолжской станции ВНИАЛМИ (г. Камышин). Первый морфогенетический анализ проростков был проведен 2 июля. Всего за вегетационный период было проанализировано 39 побегов Чапурниковской популяции и 41 – Арчединской. 6% желудей Арчединской популяции были повреждены долгоносиком и гнилью, у желудей Чапурниковской популяции – 19%.

Работа с вегетирующими растениями при морфогенетическом анализе имеет два этапа:

1) фиксация структуры отдельных растений;

2) выявление специфики морфогенетических процессов.

Фиксация структуры – это составление карты схем растений. Анализ полученных данных карт схем растений дает возможность выявлять присущую популяции биоритмику и потенциальные возможности побегообразования, позволяет учесть популяционную вариабельность морфологических показателей растений.

Анализируемые растения условно были разбиты на 4 группы. Растения первой группы в момент анализа находились в стадии спящей почки. При рассмотрении зародыша семени под бинокулярной лупой были различимы только кроющие чешуи почки. Вторая группа растений отнесена к стадии проростка, когда кроме почечных кроющих

чешуй вполне различимы неразвернувшиеся листочки. К третьей группе отнесены растения, имеющие в момент анализа хорошо развитый стебель с развернувшимися листьями и сформированной верхушечной почкой – максимально развитые растения во второй половине июня. В четвертую группу вошли растения, анализ которых проводился в середине августа. К этому времени сеянцы дали по два, а некоторые по три прироста.

Для выявления биоритмики развертывания побегов и листьев с учетом их популяционной вариабельности из карт схем растений в специальные таблицы были сведены данные по состоянию листового аппарата на главном побеге. Для этого у всех растений последовательно просматривались главные побеги и листья каждого побега по номерам метамеров. Отсчет листьев велся снизу. Отдельно отмечались развернувшиеся и неразвернувшиеся листья.

Таким образом, анализируя биоритмику развертывания листьев на главном побеге растений, отмечаем, что кроющие чешуи встречаются на главном побеге во всех группах обеих популяций до 9 и 11 метамера. Основная масса растений имеет кроющие чешуи по 7 метамер. Нераспустившиеся листья у растений II группы начинаются у растений Арчединской популяции с 7, а Чапурниковской популяции с 5 метамеров. Основная масса их у обеих популяций приходится на 10 и 11 метамер, заканчиваются на 15 и 16 метамере. Кроющие чешуи первой верхушечной почки появляются у Арчединской популяции с 12, а у Чапурниковской популяции с 9 метамера. Колебания незначительные. На ранних этапах развития растений различных популяций дифференциация проростков может выражаться лишь в различной интенсивности роста их и в различном числе развернутых на главном побеге листьев. Приходим к выводу: в стадии проростка значительных отличий между растениями двух популяций не обнаружено.

Растения II группы, имеющие развернутые листья и сформированную почку к моменту анализа, имеют кроющие чешуи до 10 метамера. Развернувшиеся листья начинаются у растений Арчединской популяции с 6, а у Чапурниковской популяции с 7 метамера, заканчиваются по 19 и 17 метамер соответственно. Основная масса развернувшихся листьев у обеих популяций приходится на 11 и 12 метамер. Процесс разворачивания листьев Арчединской популяции несколько растянут от метамера к метамеру. В среднем на одно растение Арчединской популяции приходится 7,1 листа, Чапурниковской популяции – 6,1. Однако с 13 метамера начинаются неразвернувшиеся листья, а с 15 – кроющие чешуи первой верхушечной почки. Несколько растянута встречаемость неразвернувшихся листьев – до 21 метамера – у растений Арчединской популяции, а у Чапурниковской – до 18, также кроющие чешуи верхушечной почки – по 22 и 19 соответственно.

У растений IV группы имеются незначительные отличия встречаемости развернувшихся листьев: у Арчединской популяции до 17, а у Чапурниковской популяции до 19 метамера. Несколько растянута встречаемость кроющих чешуй первой верхушечной почки у растений Чапурниковской популяции – с 13 по 25 метамер, в отличие от Арчединской – с 15 по 23. Сильно растянута встречаемость развернувшихся листьев второго элементарного побега у сеянцев Чапурниковской популяции – с 19 по 35, а у Арчединской – с 20 по 31. Но основная масса их находится на 26 и 27 метамере как у той, так и у другой популяции. Незначительна разница по остальным показателям.

Таким образом, выявление биоритмики развертывания листьев на главном побеге с учетом популяционной вариабельности по числу их позволило обнаружить некоторые отличия процессов органообразования Арчединской и Чапурниковской популяций, но незначительные.

Максимально возможная реализация морфогенеза в данных условиях выращивания проявилась у Арчединской популяции. Растения этой популяции имели небольшую среднюю высоту и количество видимых метамеров главного побега (таблица).

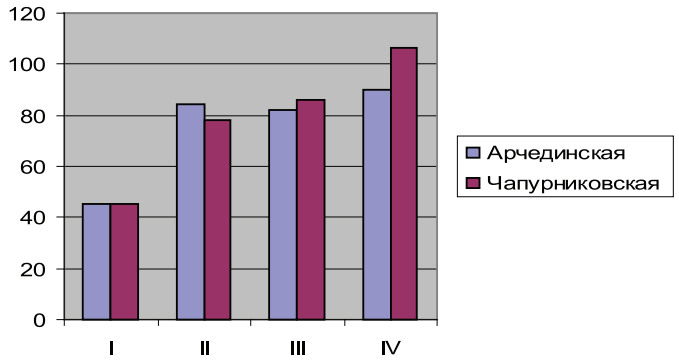
Минимальные и максимальные значения показателей Арчединской популяции также превосходили те же показатели Чапурниковской популяции.

Учет размеров и внешнего вида конусов нарастания пазушных почек и зачаточных междоузлий, включающий морфогенетический анализ апикальной меристемы зародышевой почки, дает представление о потенциально возможной в конкретных условиях вегетации структурной основе растений. Исследования отчетного года проводились при помощи бинокуляра Лейца, при этом удалось промерить динамику изменения размеров конусов нарастания без их зарисовки (рисунок).

Биометрические показатели сеянцев дуба черешчатого Арчединской и Чапурниковской популяций по группам развития

Показатели количества	Арчединская			Чапурниковская		
	min	среднее	max	min	среднее	max
I группа КЧ	7,0	11,3	15,0	4,0	7,5	12,0
II группа КЧ НЛ	6,0 4,0	7,6 6,3	9,0 9,0	4,0 1,0	13,0 4,4	10,0 7,0
III группа	5,0	8,0	10,0	7,0	8,4	10,0
РЛ	5,0	7,0	9,0	5,0	6,5	8,0
НЛ	2,0	2,7	6,0	1,0	2,2	4,0
$КЧ_1$	9,0	10,0	12,0	9,0	10,8	14,0
$НЛ_1$	2,0	3,3	4,0	2,0	2,4	4,0
Высота, см	12,9	14,1	15,7	8,1	11,3	15,3
Количество видимых метамеров	14	17	21	14	16,6	18
IV группа КЧ	8	8,8	11,0	8,0	9,0	11,0
РЛ	6	7,0	8,0	5,0	7,8	9,0
НЛ	1					
$КЧ_1$	5	5,8	7,0	6,0	6,5	8,0
$РЛ_1$	5	7,2	9,0	5,0	7,5	10,0
$НЛ_1$	4	4,8	7,0	2,0	3,7	5,0
$КЧ_2$	5	9,2	13,0	8,0	13,0	18,0
$НЛ_2$	4	4,8	6,0	4,0	5,6	8,0
Высота, см	17,2	21,0	25,6	16,0	20,3	25,3
Количество видимых метамеров	32,0	36,6	46,0	28,0	32,8	40,0
Количество метамеров верхушечной почки	9,0	13,0	19,0	12,0	20,8	28,0

Примечание. КЧ – кроющая чешуя спящей почки; РЛ – развернувшийся лист первого элементарного побега; НЛ – неразвернувшийся лист первого элементарного побега; $КЧ_1$ – кроющая чешуя первой верхушечной почки; $РЛ_1$ – развернувшийся лист второго элементарного побега; $НЛ_1$ – неразвернувшийся лист второго элементарного побега; $КЧ_2$ – кроющая чешуя второй верхушечной почки; $НЛ_2$ – неразвернувшийся лист третьего элементарного побега.



Размеры конусов нарастания растений дуба черешчатого Арчединской и Чапурниковской популяций по группам, мм

Разница между размерами конусов нарастания по группам между популяциями могла возникнуть, прежде всего, при измерении под бинокулярной лупой Лейца, имеющей грубую наводку. При подобных измерениях для увеличения точности измерений необходимо как можно большее количество наблюдений.

Проведенный ряд морфофизиологических исследований в 2005 г. на предмет

выделения перспективных засухоустойчивых форм дуба не выявили отличий процессов органообразования у Арчединской и Чапурниковской популяций. Одно из положений органогенеза заключается в том, что типичный морфогенез определяется степенью оптимизации условий, необходимых для прохождения определенных этапов органогенеза. Отклонения от оптимума неизбежно приводят к появлению онтогенетических изменений морфогенеза, таких как изменение размеров метамеров, их количества, появление мутантов. В наиболее отрицательных условиях выращивания индивиды, имеющие показатели роста и развития близкие показателям морфогенеза растений, выращенных при оптимальных условиях, можно выделить как устойчивые к данному экстремуму. Таким образом, по результатам морфогенетических исследований можно сделать предварительный вывод, что Арчединская и Чапурниковская популяции достаточно устойчивы к экстремальным тяжелым почвенно-климатическим условиям сухой степи Нижнего Поволжья.

Выводы

Морфогенетический анализ, как метод морфофизиологических исследований, не выявил существенных различий в прохождении онтогенеза между различными популяциями дуба черешчатого в условиях сухой степи Нижнего Поволжья, что является результатом воздействия тяжелейших почвенно-климатических условий. Это, возможно, и приводит к нивелированию онтогенетических процессов.

Таким образом, при экстремальном ухудшении климатических характеристик региона в результате глобального потепления потомства как Чапурниковской, так и Арчединской популяций можно рекомендовать для введения в различные типы защитных лесных насаждений Нижнего Поволжья.

Список литературы

1. Биология развития культурных растений / Ф.М. Куперман, Е.И. Ржанова, В.В. Мурашев и др. / под ред. Ф.М. Куперман. – М.: Высшая школа, 1982. – 343 с.

2. Иозус А.П. Искусственный и естественный отбор в защитных насаждениях сосны Нижнего Поволжья // Фундаментальные исследования. – 2006. – № 8. – С. 46–47.

3. Макаров В.М., Иозус А.П., Морозова Е.В. Оценка наследуемости отобранного селекционного материала по скорости роста семенного потомства в условиях сухой степи Нижнего Поволжья // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4. – URL: http://science-education.ru/ru/article/view?id=14317 .

4. Маттис Г.Я., Крючков С.Н. Лесоразведение в засушливых условиях. – Волгоград: изд. ВНИАЛМИ, 2003. – 292 с.

5. Морозова Е.В., Иозус А.П. Использование морфогенетического анализа для выделения перспективных форм дуба черешчатого в условиях сухой степи Нижнего Поволжья // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 5. – URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=22710.

6. Морфофизиология растений: морфофизиологический анализ этапов органогенеза различных жизненных форм покрытосеменных растений: учеб. пособие для студ. биол. спец. ун-тов / Ф.М. Куперман. – М.: Высшая школа, 1984. – 240 с.

УДК 581.5

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОСЕВА НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН ДВУХ ВИДОВ ПОДОРОЖНИКОВ

Попова Е.И.

Тобольская комплексная научная станция УрО РАН, Тобольск, e-mail: popova-3456@mail.ru

Существование любого фитоценоза обеспечивается процессом воспроизводства. Преимущественное значение в природе имеет семенное воспроизведение. Субпопуляция семян – важнейший компонент каждой ценопопуляции, обеспечивающий ее непрерывное обновление в сообществе. В лабораторных условиях проведены несколько серий экспериментов по проращиванию семян *Plantago media* L. и *Plantago major* L. в различных условиях. Исследовалось влияние удаления проросших семян, изменения плотности посева и минеральной подкормки на процесс прорастания семян. При проращивании семян наблюдали энергию прорастания и лабораторную всхожесть. Результаты опытов показали, что в лабораторных условиях можно оценить норму реакции меняющихся условий среды на самых первых этапах онтогенеза. Исследуемые показатели *P. media* L. при этом более информативны, чем у *P. major* L. Стимулирующее действие на всхожесть семян оказывала минеральная подкормка и одновременное удаление проростков.

Ключевые слова: P. media L., P. major L., энергия прорастания, лабораторная всхожесть, минеральная подкормка, плотность посева

THE INFLUENCE OF SEEDING DENSITY ON THE SEEDS GERMINATION OF TWO TYPES OF PLANTAIN

Popova E.I.

Tobolsk Complex Scientific Station UD RAS, Tobolsk, e-mail: popova-3456@mail.ru

The existence of any plant community is provided by reproduction process. The seeds reproduction prevails in nature. Seeds subpopulation is a vital component of each cenopopulation that provides its non-stop regeneration in the community. In the laboratory conditions we have carried out several experiments of *Plantago media* L. and *Plantago major L* seeds germination. We have checked the influence of germinated seeds removal, the changes in the density of seeding and mineral feeding on the process of seeds germination. During the seeds germination we have monitored the germinating energy and laboratory germination. The results of the research have shown that in the laboratory conditions it is possible to evaluate the reaction norm of changeable environmental conditions on the first ontogenesis stages. The parameters of *P. media* L. are more informative than the parameters of *P. major* L. The stimulating effect on seeds germination has been created with the mineral feeding and the simultaneous removal of germinates.

Keywords: P. media L., P. major L., germinating energy, laboratory germination, mineral feeding, seeding density

Процесс воспроизведения вида в сообществе не сводится к продуцированию зрелых семян, а фактически включает в себя все стадии развития растения с момента попадания семени в почву до начала генерации, так как какие-либо факторы, лимитирующие хотя бы одну из фаз, будут определять и интенсивность процесса в целом.

Один из «критических» периодов в этой цепи – прорастание семян и приживание появившихся всходов, поэтому проблемами прорастания и покоя, как предшествующего прорастанию состояния семян, занимались многие исследователи [4, 5, 6].

Из растительных объектов удобно использовать ценопопуляции подорожника большого (*Plantago major* L.) и подорожника среднего (*Plantago media* L.) как антропотолерантных видов с широким географическим распространением и преимущественно семенным размножением.

Виды рода *Plantago* L. – достаточно широко представленные в природе и играющие специфическую роль в тех растительных сообществах, где они встречаются. К тому же представители этого рода используются в медицине и ветеринарии. Подорожник большой (*Plantago major* L.) во многих странах вводится в культуру.

Исходя из определенной практической значимости подорожников Plantago major L. и *Plantago media* L. могут быть чуткими маркерами при оценке качества среды обитания.

С семенами подорожников экспериментировали многие учёные, что свидетельствует об интересе к розеточным растениям вообще, а также к их наиболее широко распространённым и важным в практическом отношении представителям. Семена являются основной единицей распространения и размножения растений [7, 8, 9].

Цель исследования – изучить влияние различных условий на субпопуляции семян подорожников на этапе прорастания семян и первоначального развития всходов.

Материалы и методы исследования

Семена *Plantago major* L. и *Plantago media* L. были собраны и хранились в бумажных пакетах. Опыты проводились по обычной методике [1, 3]. При проращивании наблюдалась энергия прорастания и лабораторная всхожесть семян.

При выявлении эффекта плотности (36 серий опыта) семена подорожника большого и подорожника среднего проращивались в чашках Петри на фильтровальной бумаге при температуре 18–20 °С с ежедневным подсчетом числа проросших семян. Вся партия делилась на четыре части соответственно по 25, 50, 100, 200 штук равномерно размещенных семян на одну чашку Петри. Каждая из этих частей подразделялась на две группы, одна из которых проращивалась на дистиллированной воде, другая на полной минеральной подкормке (раствор Кнопа). Это позволило оценить влияние минеральных веществ на динамику прорастания и проявление «плотностного стресса».

В состав раствора Кнопа входят (на 1 л): 1 г кальциевой селитры (нитрат кальция) Ca $(HO_3)_2$; 0,25 г фосфата калия однозамещенного KH_2PO_4; 0,25 г сульфата магния MgSO4; 0,125 г хлорида калия (калийная соль) KCl; 0,0125 г хлорида железа $FeCl_3$ [2].

В ходе исследований было использовано 20250 семян *Plantago major* L. и *Plantago media* L.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты наблюдений показали, что семена разных видов подорожников прорастали с разной интенсивностью.

Для выявления эффекта плотности проводили ряд наблюдений с семенами *Plantago major* L. и *Plantago media* L.

Первоначально провели сравнение энергии прорастания и всхожести семян разных видов подорожников. Опыты проводились с разными «плотностями посева» (50, 100, 200).

Выяснилось, что в силу видовой специфики семена разных видов подорожников без какой-либо предварительной обработки или дополнительного воздействия прорастают в лабораторных условиях с разной интенсивностью. *Plantago major* L. и *Plantago media* L. прорастают дружно и достаточно быстро, демонстрируя и общую достаточно высокую всхожесть, при этом установлен эффект угнетения при увеличении плотности посадки. Поэтому густота посевов сильно влияет на всхожесть семян. Опыты показали, что очень важна плотность посева для дальнейшего развития растений (табл. 1).

Таблица 1

Контрольное проращивание семян *P. major* L. и *P. media* L., %

Варианты опыта	Энергия прорастания, $X \pm m_x$		Лабораторная всхожесть, $X \pm m_x$	
	P. major L.	*P. media* L.	*P. major* L.	*P. media* L.
n = 50				
1	15,00 ± 1,15*	11,00 ± 0,58*	32,33 ± 2,03*	25,67 ± 0,88*
2	16,67 ± 1,20	12,33 ± 1,33*	29,67 ± 1,45*	28,67 ± 0,89*
3	18,00 ± 0,58	16,63 ± 0,33	37,67 ± 0,88	39,00 ± 1,15
4	16,00 ± 1,73	14,33 ± 0,89	33,60 ± 1,20*	27,00 ± 0,58*
5	16,00 ± 1,15	13,00 ± 0,57	30,00 ± 1,15*	29,67 ± 1,45*
Среднее	16,67 ± 0,33	18,33 ± 0,88	29,67 ± 0,33*	35,33 ± 2,02
n = 100				
1	35,60 ± 1,76*	29,33 ± 1,45*	65,00 ± 1,73*	65,67 ± 1,45*
2	35,67 ± 1,45*	33,33 ± 1,33	67,68 ± 1,76	74,00 ± 1,15*
3	39,00 ± 1,15	35,11 ± 1,25	70,00 ± 1,15	80,00 ± 0,58
4	35,33 ± 2,03*	30,67 ± 0,89*	66,33 ± 1,45*	70,33 ± 0,88*
5	38,34 ± 1,45	33,78 ± 0,91	70,34 ± 1,45	68,00 ± 0,57*
Среднее	31,67 ± 0,33*	37,67 ± 0,88	67,33 ± 1,20	72,33 ± 1,45*
n = 200				
1	68,30 ± 1,75*	70,33 ± 1,45*	130,33 ± 2,03*	137,00 ± 1,15*
2	70,33 ± 0,88*	70,33 ± 0,88*	134,67 ± 2,03*	139,00 ± 1,45
3	75,34 ± 0,78	74,00 ± 0,57	139,67 ± 0,88	142,00 ± 1,15
4	72,33 ± 1,45*	72,00 ± 1,15	139,67 ± 1,76	140,00 ± 0,88
5	72,67 ± 1,48*	72,67 ± 1,45	138,33 ± 1,45	140,00 ± 1,45
Среднее	72,33 ± 1,45	72,69 ± 0,33	141,67 ± 0,33*	142,00 ± 1,73

Примечание. * – различия с контролем достоверны на уровне $P < 0,005$.

В дальнейшем исследовалось влияние удаления проросших семян, при этом также фиксировались энергия прорастания и лабораторная всхожесть. Семена *Plantago major* L. и *Plantago media* L. не показали никого существенного эффекта, опытные варианты по существу не отличались от контрольных (табл. 2).

Смысл этого эффекта заключается в стимулировании прорастания семян в процессе конкуренции.

Очевидно, что исходя из характера постановки опытов, можем в данном случае говорить о «лабораторной экологии» прорастания, т.е. о некотором имитировании отдельных экологических условий, которые могли бы действовать на семена в естественном сообществе. Таким образом, лабораторные опыты играют роль необходимой модели для понимания процессов, происходящих в природных условиях.

Минеральная подкормка раствором Кнопа стимулирует прорастание семян и снимает эффект угнетения. В данной работе растение *P. media* L. проявляло высокую энергию прорастания и лабораторную всхожесть (табл. 3).

Стимулирующее действие на всхожесть семян оказывала подкормка раствором Кнопа и одновременное удаление проростков. Слабая энергия прорастания и лабораторная всхожесть *Plantago media* L. и *Plantago major* L. проявлялась у семян, собранных с растений, произраставших на участках с наибольшей антропогенной нагрузкой (табл. 4).

На протяжении лабораторных опытов во всех этапах *Plantago media* L. был более приспособлен к меняющимся условия среды, чем *Plantago major* L., что выражается в высокой энергии прорастания и лабораторной всхожести (рисунок).

Таким образом, среднее значение энергии прорастания на этапе удаления проростков варьировало: *P. major* L. (15,33–72,33 %). *P. media* L. (17,00–72,69 %), лабораторная всхожесть *P. major* L. (30,00–141,67 %), *P. media* L. (36,33–142,00 %).

Энергия прорастания на этапе минеральной подкормки имела следующие значения: *P. major* L. (15,67–74,33 %), *P. media* L. (17,67–74,00 %), лабораторная всхожесть *P. major* L. (33,67–139,63 %), *P. media* L. (38,33–144,00 %).

Таблица 2

Зависимость прорастания семян *P. major* L. и *P. media* L. от объема пробы и удаления проростков, %

Варианты опыта	Энергия прорастания, $X \pm m_x$		Лабораторная всхожесть, $X \pm m_x$	
	P. major L.	*P. media* L.	*P. major* L.	*P. media* L.
		$n = 50$		
1	14,67 ± 0,88*	14,33 ± 0,85	29,60 ± 1,20*	26,33 ± 1,45*
2	17,33 ± 1,45	12,33 ± 0,33*	28,00 ± 1,15*	29,00 ± 0,58*
3	19,00 ± 0,57	16,33 ± 0,33	32,60 ± 1,76	38,67 ± 0,89
4	18,00 ± 0,58	13,67 ± 0,88*	30,00 ± 1,73	29,67 ± 1,20*
5	16,67 ± 1,20*	13,00 ± 2,52*	31,67 ± 1,45	26,00 ± 1,73*
Среднее	15,33 ± 1,20	17,00 ± 1,15	30,00 ± 1,73	36,33 ± 0,33
		$n = 100$		
1	34,00 ± 1,73*	29,00 ± 2,08*	67,33 ± 2,03*	68,00 ± 1,15*
2	36,79 ± 1,34	32,33 ± 1,86	67,67 ± 1,46*	74,00 ± 1,73*
3	37,00 ± 1,15	35,33 ± 0,33	72,00 ± 1,14	80,00 ± 0,57
4	36,67 ± 0,88	31,66 ± 0,87*	65,60 ± 1,76*	72,33 ± 1,45*
5	35,67 ± 1,76	34,45 ± 0,79	68,33 ± 1,75*	68,67 ± 0,33*
Среднее	34,00 ± 1,15	35,68 ± 1,45	70,34 ± 1,45	71,67 ± 0,78*
		$n = 200$		
1	69,33 ± 1,45	72,33 ± 1,45	135,67 ± 1,76	139,00 ± 0,58*
2	69,67 ± 1,44	71,67 ± 0,33	135,00 ± 1,73	142,00 ± 1,15*
3	76,33 ± 0,88	73,69 ± 0,34	144,33 ± 1,20	145,00 ± 0,58
4	72,00 ± 2,31	73,00 ± 0,58	137,67 ± 1,45	142,33 ± 1,45*
5	73,67 ± 0,85	73,66 ± 0,88	140,33 ± 1,45	140,34 ± 1,45*
Среднее	72,33 ± 1,45	72,69 ± 0,33	141,67 ± 0,33*	142,00 ± 1,73

Примечание. * – различия с контролем достоверны на уровне $P < 0,005$.

Таблица 3

Зависимость прорастания семян *P. major* L. и *P. media* L.
от объема пробы и минеральной подкормки, %

Варианты опыта	Энергия прорастания, $X \pm m_x$		Лабораторная всхожесть, $X \pm m_x$	
	P. major L.	*P. media* L.	*P. major* L.	*P. media* L.
n = 50				
1	16,05 ± 1,20*	12,66 ± 1,45*	32,00 ± 1,73*	30,33 ± 0,87*
2	17,00 ± 1,73*	14,00 ± 1,15*	28,67 ± 0,88*	29,33 ± 0,88*
3	20,00 ± 0,15	19,00 ± 2,08	38,33 ± 0,88	40,00 ± 1,15
4	19,00 ± 1,53	14,67 ± 0,67*	30,00 ± 1,73*	29,33 ± 1,20*
5	17,00 ± 1,15*	12,00 ± 1,00*	34,00 ± 1,73*	26,00 ± 1,15*
Среднее	15,67 ± 0,88*	17,67 ± 0,88*	33,67 ± 2,03*	38,33 ± 0,33
n = 100				
1	36,33 ± 1,45	31,67 ± 1,45*	67,33 ± 1,44*	73,67 ± 1,45*
2	38,34 ± 2,02	33,67 ± 0,33	68,67 ± 1,45*	72,00 ± 1,15*
3	38,33 ± 1,45	35,00 ± 0,58	74,67 ± 1,76	81,67 ± 0,88
4	37,00 ± 1,15	32,67 ± 0,33	66,33 ± 2,03*	73,67 ± 1,45*
5	35,67 ± 0,89*	34,33 ± 0,88	67,67 ± 1,48*	70,00 ± 0,58*
Среднее	34,67 ± 0,33	36,67 ± 1,45	69,63 ± 1,20*	72,33 ± 1,45*
n = 200				
1	71,00 ± 1,73*	72,00 ± 1,44*	137,67 ± 2,03*	141,00 ± 0,58*
2	72,00 ± 1,74*	75,00 ± 1,15	138,67 ± 2,03*	142,00 ± 1,15*
3	76,67 ± 1,76	78,00 ± 0,58	148,67 ± 1,45	147,67 ± 0,33
4	76,33 ± 2,19	72,68 ± 0,33*	139,67 ± 1,76*	143,00 ± 0,57*
5	72,67 ± 1,45	75,67 ± 0,88	140,33 ± 2,02*	145,00 ± 1,15
Среднее	74,33 ± 1,86	74,00 ± 0,57*	139,63 ± 1,76*	144,00 ± 0,58

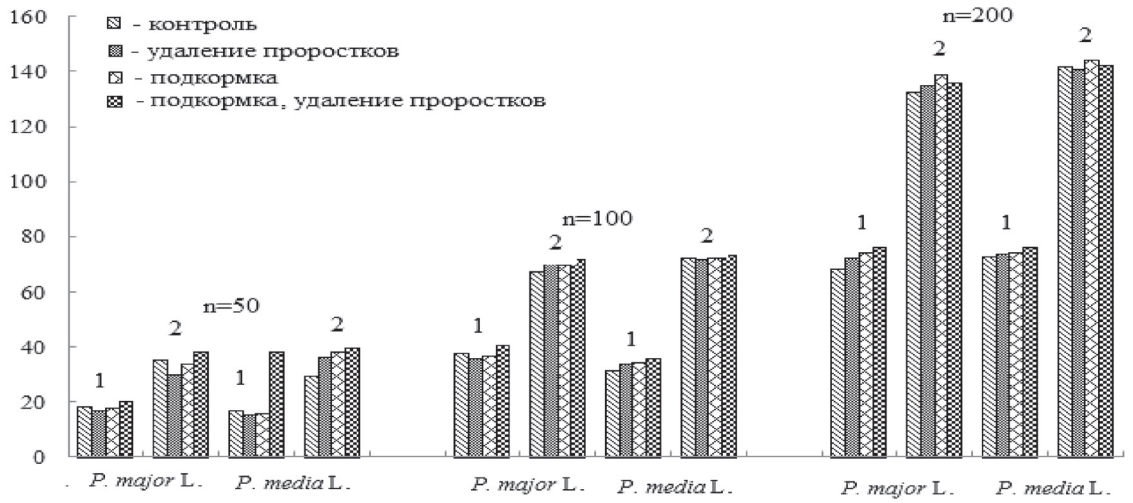
Примечание. * – различия с контролем достоверны на уровне $P < 0,005$.

Таблица 4

Зависимость прорастания семян *P. major* L. и *P. media* L.
от объема пробы, минеральной подкормки и удаления проростков, %

Варианты опыта	Энергия прорастания, $X \pm m_x$		Лабораторная всхожесть, $X \pm m_x$	
	P. major L.	*P. media* L.	*P. major* L.	*P. media* L.
n = 50				
1	18,33 ± 1,45	14,67 ± 1,67	35,60 ± 1,20*	32,33 ± 1,45*
2	19,00 ± 0,58	12,33 ± 0,33*	30,33 ± 2,02*	31,67 ± 0,33*
3	20,67 ± 1,45	17,67 ± 0,78	40,00 ± 1,15	40,00 ± 0,58
4	17,60 ± 1,20*	15,67 ± 0,89	33,67 ± 2,02*	33,00 ± 1,73*
5	19,00 ± 1,73	13,00 ± 0,58*	35,67 ± 1,45*	28,00 ± 0,58*
Среднее	16,67 ± 1,45	20,33 ± 1,45	38,33 ± 0,88	39,67 ± 0,33
n = 100				
1	37,33 ± 1,45	31,67 ± 0,88*	68,33 ± 1,45*	71,67 ± 0,33*
2	38,34 ± 1,43	34,00 ± 1,15	68,00 ± 1,15*	75,67 ± 1,45*
3	40,33 ± 0,88	36,67 ± 0,33	75,67 ± 0,88	82,00 ± 0,58
4	41,34 ± 1,44	34,67 ± 1,45	66,67 ± 1,76*	75,67 ± 0,88*
5	39,33 ± 1,45	34,33 ± 0,88	67,67 ± 0,89*	72,00 ± 1,15*
Среднее	36,00 ± 0,58	40,67 ± 0,87	72,00 ± 1,73*	73,33 ± 0,98*
n = 200				
1	72,33 ± 1,45*	72,68 ± 0,88*	141,00 ± 2,31*	143,33 ± 1,45*
2	71,67 ± 2,03*	75,00 ± 1,15	142,67 ± 1,45*	141,69 ± 0,33*
3	78,33 ± 1,45	78,00 ± 0,58	152,67 ± 1,76	152,00 ± 0,58
4	74,33 ± 0,88	76,00 ± 0,58	141,67 ± 1,20*	142,00 ± 1,45*
5	75,00 ± 1,00	75,33 ± 1,45	141,67 ± 1,45*	141,67 ± 0,33*
Среднее	76,00 ± 0,58	76,33 ± 1,45	142,00 ± 0,58*	142,33 ± 1,45*

Примечание. * – различия с контролем достоверны на уровне $P < 0,005$.



Влияние плотности посева и минеральной подкормки на прорастание семян двух видов подорожников: 1 – энергия прорастания; 2 – лабораторная всхожесть

В опыте с минеральной подкормкой и удалением проростков энергия прорастания варьировала: *P. media* L (16,67–76,00 %), *P. major* L. (20,33–76,33), лабораторная всхожесть *P. major* L. (38,33–142,00 %), *P. media* L. (39,67–142,33 %).

Выводы

Лабораторные опыты играют роль необходимой модели для понимания процессов, происходящих в природных условиях, и очень важны, поскольку, взяв для исследования полную совокупность природных факторов, как экологических, так и тесно переплетающихся с ними ценотических, эдафических и других, мы смогли бы при реальном объёме опытов получить какие-либо конкретные результаты.

В целом различия реакций субпопуляций прорастающих семян разных видов подорожников, выявленные в опытах, соответствуют их разной приспособленности к прорастанию в различающихся условиях местообитаний с разными экологическими режимами и степенью нарушенности сообществ.

Результаты опытов показали, что в лабораторных условиях можно оценить норму реакции меняющихся условий среды на самых первых этапах онтогенеза. Исследуемые показатели *P. media* L. при этом более информативны, чем у *P. major* L. Стимулирующее действие на всхожесть семян оказывала минеральная подкормка и одновременное удаление проростков.

Список литературы

1. Веллингтон П. Методика оценки проростков семян. – М.: Колос, 1973. – 175 с. ГОСТ 12038-66, 1973.

2. Жукова Л.А. Морфологические и физиологические особенности онтогенеза в посевах разной плотности / Л.А. Жукова, О.Л. Воскресенкая, Н.П. Грошева // Экология. – 1996. – № 2. – С. 104–110.

3. Котт С.А. Методика определения всхожести семян сорных растений. – М.: Сельхозиздат, 1937. – 116 с.

4. Любарский С.Е. Некоторые особенности экологии прорастания семян подорожников. // Структура и организация популяций. – Казань: Изд-во Казан, ун-та, 1985. – С. 64–72.

5. Николаева М.Г. Справочник по проращиванию покоящихся семян / М.Г. Николаева, М.В. Разумова, В.Н. Гладкова. – Л.: Наука, 1985. – 347 с.

6. Попова Е.И. Оценка экологического состояния растительности в районе промышленного комплекса Тобольского нефтехимического комбината // Научные ведомости БелГУ. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2013. – № 7 (160) Вып. 24. – С. 102–107.

7. Уранов А.А. Классификация и основные черты развития популяций многолетних растений / А.А. Уранов, О.В. Смирнова // бюлл. МОИП. Отд. Биол. – 1969. – Т. 74, Вып. 1. – С. 110–134.

8. Ibanez J.J. Future of soil science // The future of soil science / Ed. A.E. Har-temink. – Wageningen: IUSS, 2006. – P. 60–62.

9. Popova E.I. The ecological status of forest phytocenoses in the area of TPCP // In the World of Scientific Discoveries, Series B. – 2013. – T. 1. № 1. – P. 120–127.

УДК 630*165.7: 631.96

ОЦЕНКА СЕМЕННОГО И ИНТРОДУКЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ВИДА PSEUDOTSUGA MENZIESII В УСЛОВИЯХ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

[1]Сапронова Д.В., [2]Морозова Е.В., [2]Иозус А.П.

[1]ФГБНУ «Нижневолжская станция по селекции древесных пород» Всероссийский НИИ агролесомелиорации, Камышин;

[2]Камышинский технологический институт (филиал), ГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Камышин, e-mail: end@kti.ru

Почти все хвойные породы, используемые в озеленительных и защитных насаждениях Нижнего Поволжья, являются интродуцентами. Поэтому разработка вопросов семеноведения и выращивания посадочного материала видов и форм, не получивших пока широкого распространения, весьма актуальна. В статье изложены результаты исследований биологических особенностей разновидностей псевдотсуги Мензиса, интродуцента из Северной Америки, в условиях Нижнего Поволжья. Приведены данные роста, развития и плодоношения разновидностей (зеленая – *var. viridis*, сизая – *var. glauca*, серая – *var. caesia*). Дана сравнительная оценка качества семян, плодоношения и семенного размножения в условиях каштановых почв. Закладываются опыты: влияние норм высева семян на рост и развитие и выход посадочного материала с единицы площади, влияние полимерных плёнок на развитие сеянцев, разработка оптимального режима питания. Показана возможность широкого введения разновидностей псевдотсуги Мензиса в озеленение и защитное лесоразведение региона.

Ключевые слова: формовое разнообразие, плодоношение, семена, норма высева, режим питания, приживаемость, внедрение в агроландшафты

ASSESSMENT OF SEED AND INTRODUCTION OF POTENTIAL OF SPECIE OF PSEUDOTSUGA MENZIESII IN THE LOWER VOLGA REGION

[1]Sapronova D.V., [2]Morozova E.V., [2]Iozus A.P.

[1]ALL-Russian Research Institut of Agroforest Melioration, Volgograd;

[2]Kamyshin Tecnological Institut (branch) of Volgograd State Technical University, Kamyshin, e-mail: end@kti.ru

The vast majority of softwood, explotable in the planting of greenery and protective plantings lower Volga region, are introduced species. Therefore, the development of the cultivation of seed and planting material types and forms not yet wide spread is highly relevant. The results of research into the biological characteristics of the species pseudotsuga Menzies, introducenta from North America in the lower Volga region. Shows the growth development and fruiting of varieties (green-var. viridis, grey-var. glauca, grey-var. caesia). Comparative estimation of quality of seeds, fruit-bearing and seed breeding of chestnut soils. Are experiments: the influence of seeding on growth and development and yield of seedlings per unit area, the impact of plastic films on the development of the seedlings, development of optimal nutrition. The possibility of broader uses of the species pseudotsuga Menzies in gardening and protective afforestation in the region.

Keywords: diversity of forms, fruiting, seeds, seeding rate, diet, survival, introduction in agricultural landscapes

Многолетний опыт по лесоразведению в условиях сухих степей на каштановых почвах показал, что в тяжелых лесорастительных условиях многие впервые введенные древесные породы оказались перспективными. Они не только без каких-либо повреждений хорошо растут, но и цветут и плодоносят доброкачественными семенами. Одной из таких пород является *Pseudotsuga menziesii* [2, 3, 4, 5, 6].

Цель исследования – выделить наиболее перспективные разновидности псевдотсуги Мензиса для выращивания в условиях сухой степи Нижнего Поволжья и разработать эффективные способы их семенного и вегетативного размножения.

Материалы и методы исследования

На Нижневолжской станции по селекции древесных пород псевдотсуга Мензиса была выращена из семян, полученных с родины, в 1936 и 1939 г. была высажена на постоянное место на трех участках: в дендросаду; на питомнике № 1 на погребенных каштановых почвах и на каштановой суглинистой почве, всего высажено 67 деревьев. А в 1976 г. саженцами, выращенными из собственных семян, на территории дендрария станции были заложены аллеи, высажено 60 деревьев. Выпадов в посадках не наблюдалось.

Результаты исследования и их обсуждение

Климатические условия года обеспечивают получение большого количества тепла, показателем которого служит температурный режим воздуха. Среднегодовая температура воздуха составляет от +8,7 °С. Абсолютный годовой максимум температуры равен +47,3 °С, минимум –15 °С.

Продолжительность вегетационного периода в Нижнем Поволжье 140–190 дней. Дождливых дней с мая по август всего 7.

Сумма осадков – 96,1 мм. Следовательно, район исследований характеризуется большой амплитудой колебания температур, составляющей в течение года 75–90 °С, что свидетельствует о резкой континентальности климата. Эти показатели позволяют сделать заключение об обилии тепла, которого вполне достаточно для роста и развития растений. Тем не менее высокие температуры в летний период ведут к интенсивному расходу влаги почвой и растениями, а поздние весенние и ранние осенние заморозки пагубно сказываются на их росте, цветении и формировании урожая. Резкая континентальность климата характеризуется и значительно выраженным недостатком поступающей влаги. Распределение осадков в течение года крайне неравномерно (табл. 1).

На сроки пыления и цветения прямое влияние оказывает температура воздуха. В 2015 г. весна была затяжная, поэтому были более поздние сроки цветения, по сравнению с предыдущими 2012–2014 гг., где в среднем продолжительность пыления наблюдалась с 23 по 30 апреля. Сроки пыления не оказывают существенного влияния на созревание шишек и семян, которые ежегодно созревают и дают жизнеспособное потомство.

Произведены исследования за сезонным развитием псевдотсуги Мензиса методом фенологических наблюдений. Кроме установления сроков наступления отдельных фенофаз, возникает необходимость одновременного изучения биологических особенностей цветения и плодоношения, наблюдения за цветением проводились ежедневно (рис. 1).

Таблица 1

Погодные условия в г. Камышин (Волгоградская обл.) в 2015 г.

Месяц	Средняя температура днем, °С	Средняя температура ночью, °С	Количество осадков, мм	Количество дождливых дней	Количество солнечных дней
Январь	–6,9	–9,9	30,7	0	3
Февраль	–6,5	–11,0	22,0	0	4
Март	0,0	–4,9	28,2	1	6
Апрель	14,4	7,5	25,0	3	15
Май	24,7	15,5	31,6	2	21
Июнь	27,5	18,5	21,2	1	23
Июль	28,7	19,4	26,4	2	24
Август	28,8	19,8	16,9	2	25
Сентябрь	20,8	13,1	27,0	2	19
Октябрь	10,8	5,3	25,3	2	15
Ноябрь	3,6	–0,3	29,3	3	12
Декабрь	–3,7	–6,7	29,5	0	8
Сумма			313,1	18	175

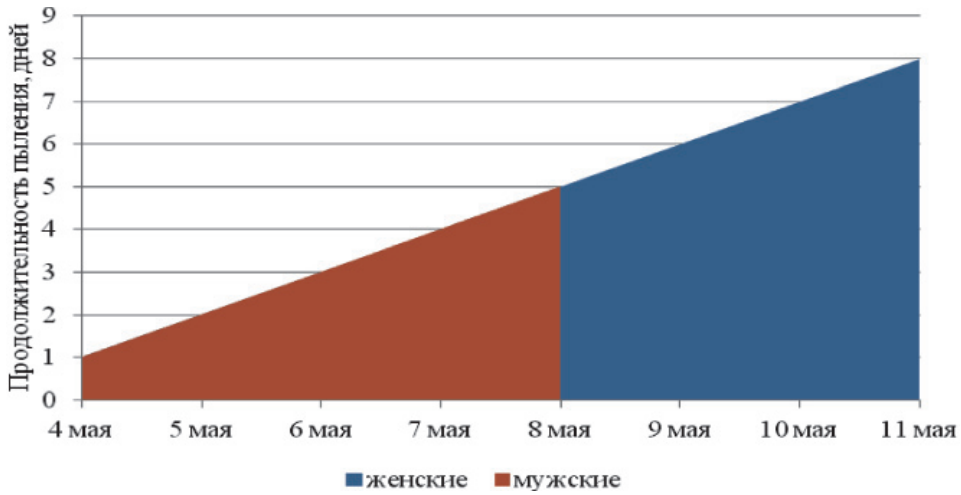


Рис. 1. Календарь цветения псевдотсуги Мензиса

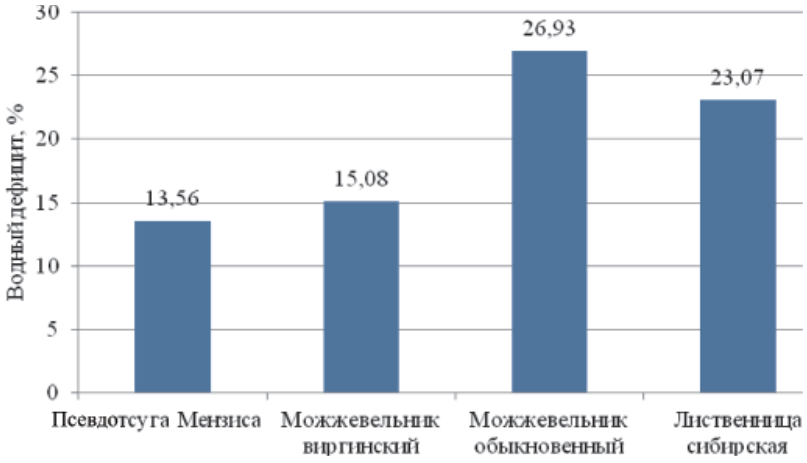


Рис. 2. Водный дефицит хвойных пород в % от общего содержания воды в состоянии полного насыщения, относительная влажность воздуха – 40 %, t = 30 °C

Было проведено определение водного дефицита у 4 видов хвойных пород. Дефицит воды у псевдотсуги Мензиса составляет 13,56 %, он является самым минимальным. Максимальное количество у можжевельника обыкновенного – 26,93 % (рис. 2).

Всхожесть семян определялась в лабораторных условиях [1] (табл. 2). Энергия прорастания и всхожесть семян *Pseudotsuga menziesii taxifolia* составила 35 и 72 % соответственно, что превышает эти показатели у других видов псевдотсуги.

Была установлена взаимозависимость основных показателей качества семян (масса 1000 шт., энергия прорастания, всхожесть, полнозернистость) между собой (табл. 3).

Оценка интродукционного потенциала родового комплекса (табл. 4) проводилась на основе разработанной ранее шкалы [4, 5], которая включает показатели по зимостойкости, засухоустойчивости, побегообразовательной способности, прироста в высоту, генеративного развития, возможного способа размножения в культуре: I – наиболее перспективные (максимально возможный уровень) – 1,00; II – перспективные (очень хороший уровень) – 0,80–1,00; III – менее перспективные (хороший уровень) – 0,63–0,79; IV – малоперспективные (допустимый уровень) – 0,37–0,62; V – неперспективные (плохой уровень) – 0,20–0,36; VI – непригодные (полностью недопустимый уровень) – 0,00-0,19.

По результатам оценки интродукционного потенциала древесных видов множество показателей обобщается в единый количественный признак и по его уровню определяется перспективность интродукции для лесомелиоративных комплексов

Таблица 2

Всхожесть семян псевдотсуги в лабораторных условиях

Вид, номер дерева	Масса семян, г/1000 шт.	Энергия прорастания, %	Всхожесть семян, %
Pseudotsuga menziesii taxifolia	9,0	35/40	72/85
Pseudotsuga menziesii glauca	6,2	28/35	65/74
Pseudotsuga menziesii caesia	4,9	25/29	55/63

Таблица 3

Коэффициенты корреляции взаимозависимости между основными показателями качества семян (значимые на уровне $p < 0,05$ %)

Показатели качества семян	Полнозернистость, %	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Масса, г/1000 шт.
Полнозернистость, %	1,00	0,85	0,96	0,76
Энергия прорастания, %	0,85	1,00	0,90	0,75
Всхожесть, %	0,96	0,90	1,00	0,76
Масса 1000 шт., г	0,76	0,75	0,76	1

Таблица 4

Оценка интродукционного потенциала

Показатели	*Pseudotsuga menziesii taxifolia*	*Pseudotsuga menziesii glauca*	*Pseudotsuga menziesii caesia*
Зимостойкость	0,20	0,20	0,20
Засухоустойчивость по устойчивости к обезвоживанию коллоидно-осмотических свойств протоплазмы клеток (электролитический метод)	0,25	0,25	0,15
Жизненность	0,10	0,10	0,05
Побегообразовательная способность по визуальной оценке	0,05	0,05	0,05
Прирост в высоту	0,05	0,05	0,05
Генеративное развитие	0,25	0,25	0,25
Возможный способ размножения в культуре	0,10	0,03	0,03
ИТОГО	1,00	0,93	0,78

на деградированных землях Нижнего Поволжья. Из представленных трёх видов псевдотсуги Мензиса наиболее перспективной является *Pseudotsuga menziesii taxifolia c* суммой баллов 1,0, перспективной – *Pseudotsuga menziesii glauca* (0,93), менее перспективной – *Pseudotsuga menziesii caesia* – 0,78 балла. Вид *Pseudotsuga menziesii taxifolia* рекомендуется для защитного лесоразведения и озеленения. *Pseudotsuga menziesii glauca и Pseudotsuga menziesii caesia* представляют наибольший интерес для аллейных и групповых посадок в озеленении (табл. 4).

Разработка эффективной технологии семенного и вегетативного размножения псевдотсуги Мензиса является важнейшей частью ее интродукции в сухую степь Нижнего Поволжья.

В 2012 г. с деревьев 76-летнего возраста были собраны шишки. Полнозернистость семян составила 63 %. Всхожесть была 100 %.

Заложены следующие опыты: влияние норм высева семян на рост, развитие и выход посадочного материала с единицы площади, влияние полимерных плёнок на развитие сеянцев, разработка оптимального режима питания. Посев семян был проведён снегованными и затем погретыми наклюнувшимися семенами 30 апреля во временное плёночное укрытие и в открытый грунт по пятистрочной схеме 30–5–15–5–15–5–15–5–15–5–30, где 30 – ширина межленточного пространства, 5 – ширина строчки, 15 – межстрочное расстояние в сантиметрах. Эта схема обеспечивает 34480 погонных метров посевной строчки на 1 га.

Однолетние сеянцы псевдотсуги, выращенные с применением временных плёночных укрытий, имеют высоту 7,0–7,6 см. и в 1,4 раза превышают сеянцы открытого грунта. Высота сеянцев в вариантах 3 и 4 г под временным плёночным укрытием достоверно превышает вариант с нормой высева 2 г (табл. 5). Все сеянцы вариантов в однолетнем возрасте нестандартные и по высоте значительно уступают лиственнице (18,6 см), сосне (13,4 см).

Таблица 5

Влияние норм высева на размеры, массу и выход сеянцев

Варианты опыта	Размеры сеянцев		Абсолютно сухая масса 100 шт. сеянцев, г			Выход сеянцев с 1 пог. м стр., шт.	Выход сеянцев тыс. шт. с 1 га
	высота, см	диаметр корневой шейки, мм	надземная часть	корни	итого		
Временное плёночное укрытие							
2 г.	7,0 ± 0,1	1,6	2,7	5,3	30,0	58	2010
3 г.	7,6 ± 0,2	2,0	31,7	6,7	38,4	87	3015
4 г.	7,4 ± 0,1	1,1	21,0	6,3	27,3	41	1425
Открытый грунт							
2 г.	5,0 ± 0,1	1,0	13,3	3,3	16,6	68	2345
3 г.	5,4 ± 0,2	1,2	13,3	5,0	18,3	80	2760
4 г.	5,2 ± 0,2	1,0	12,3	4,7	17,0	95	3270

Результаты опыта 2013 г. позволяют выделить как лучший вариант выращивания сеянцев во временных плёночных укрытиях с нормой высева 3 г на 1 пог. м строчки: увеличение роста в высоту на 8 %, диаметра на 82 %, абсолютно сухой массы на 22 %, выхода сеянцев в 2,1 раза.

Применение полимерного материала «Санбелт» увеличивает абсолютно сухую массу надземной и корневой части сеянца, в сравнении с контролем в 1,9–2,0 раза. Сеянцы с большей массой, а следовательно, и запасом питательных веществ при дальнейшей их высадке в защитные лесные насаждения будут отличаться более высокой приживаемостью и ростом. На выход посадочного материала применение полимера «Санбелт» не оказывает существенного влияния. Варианты под временным плёночным укрытием в сравнении с открытым грунтом также отличаются ускоренным ростом, развитием и выходом сеянцев с единицы площади, превышающим контроль на 10 %.

Органическое удобрение «Бишаль» не способствует накоплению большей биологической массы сеянца. По вариантам «перегной», «NPK+перегной» под временными плёночными укрытиями и в открытом грунте отмечается положительное влияние внесения удобрений на накопление биомассы растения. Обработка семян препаратом «Бишаль» способствует сохранности растений и увеличению выхода сеянцев с единицы площади на 17 % в плёночном укрытии, на 24 % и достигает в лучших вариантах опыта выхода 3517 тыс. шт. с 1 га.

Существуют два направления методов вегетативного размножения псевдотсуги. Первое – черенкование побеговыми черенками и второе – прививка черенками (копулировка).

Черенки длиной 15 см заготавливают на молодых деревьях 5–10-летнего возраста. Черенки, взятые от более старых деревьев, укореняются очень слабо или совсем не укореняются. Время заготовки черенков – вторая половина зимы и ранняя весна. В нижней части черенка удаляется хвоя, после чего заготовленные черенки замачиваются в растворе «Корневина» из расчёта 1 г на 1 л воды на 1 сутки. Перед посадкой «пяточка» дополнительно опудривается «Корневином».

Почва готовится следующим образом – грунт для хвойников смешивался с «Вермикулитом», в соотношении 5:1, верхний слой состоял из речного песка 5 см. Общая толщина плодородного слоя для черенкования составляет 15 см. После посадки черенки накрываются полиэтиленовой плёнкой. Проводится опрыскивание два раза в день, для поддержания влажности воздуха. Полив рекомендуется проводить каждые три дня. Через неделю необходима подкормка «Эпином» для корнеобразования. Далее в течение последующих месяцев каждые 2 недели полив органическими удобрениями. Плёнка снимается в конце мая. Пересаживать укорененные черенки рекомендуется в августе-сентябре в контейнеры с выносом в открытые теплицы. Приживаемость составляет 62 % [3].

Заключение

Таким образом, псевдотсуга Мензиса в условиях сухих степей Нижнего Поволжья является весьма перспективной древесной породой, заслуживающей исключительного внимания для испытания в защитных лесопосадках и большую ценность представляет в озеленении для групповых и аллейных насаждений в парках и садах. Дальнейшие исследования, эколого-биологического потенциала псевдотсуги, разработка технологии ускоренного выращивания сеянцев, саженцев и внедрение этой породы в производство позволят расширить биоразнообразие в озеленительных насаждениях и агроландшафтах суровых условий юга России.

Список литературы

1. Абрарова А.Р. Псевдотсуга Мензиса в Башкирском Предуралье. Биологические и лесоводственные особенности / А.Р. Абрарова, Р.В. Вафин, В.П. Путенихин. – Уфа: Гилем, 2011. – 188 с.

2. Балашов П.К. Шестидесятилетие интродукции и акклиматизации растений на Камышинском опорном пункте: Научный отчёт. – Камышин,1964. – С. 122–126.

3. Вехов Н.К., Вехов В.Н. Хвойные породы лесостепной станции (итоги интродукции). – М.: Изд-во Мин-ва коммунального хозяйства РСФСР, 1962. – 118 с.

4. Сапронова Д.В., Иозус А.П., Зеленяк А.К. Семеноведение и выращивание посадочного материала Pseudotsuga menziesii для защитного лесоразведения и озеленения в условиях Нижнего Поволжья // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4; URL: http://science-education.ru/ru/article/view?id=14296.

Сапронова Д.В., Иозус А.П., Зеленяк А.К., Морозова Е.В. Интродукция и выращивание посадочного материала Pseudotsuga menziessi в условиях каштановых почв Нижнего Поволжья // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2–1; URL: http://science-education.ru/ru/article/view?id=20572.

5. Хижняк Н.И., Семенютина А.В., Шутилов В.А. Рекомендации по ассортименту интродуцированных древесных и кустарниковых видов для озеленения городов и поселков Волгоградской области. – Волгоград, 1987. – 104 с.

УДК 581.5:582.29

НАЧАЛЬНЫЙ ЭТАП ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭПИФИТНОГО ЛИШАЙНИКОВОГО ПОКРОВА НА СТВОЛАХ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (PINUS SYLVESTRIS L.) ПОСЛЕ НИЗОВОГО ПОЖАРА В СОСНЯКЕ ЗЕЛЕНОМОШНОМ В УСЛОВИЯХ СРЕДНЕЙ ТАЙГИ (ЗАПОВЕДНИК «КИВАЧ», РЕСПУБЛИКА КАРЕЛИЯ)

[1]Тарасова В.Н., [2]Горшков В.В., [1]Калачёва Л.А., [1]Швецова В.О., [1]Жулай И.А.

[1]ФГБОУ «Петрозаводский государственный университет», Петрозаводск, e-mail: vika18@sampo.ru;

[2]ФГБУН «Ботанический институт им. В.Л. Комарова» Российской академии наук, Санкт-Петербург, e-mail: vadim-v-gorshkov@yandex.ru

Изучено восстановление эпифитного лишайникового покрова на стволах живых деревьев сосны в сосняке брусничном зеленомошном после низового пожара. Работа выполнена на основе повторных описаний стационарной пробной площади в течение 15 лет и охватывает послепожарный период от 4 до 19 лет. Эпифитный лишайниковый покров изучали на 20 учетных деревьях сосны при помощи рамки 10×20 см у основания ствола и на высоте 130 см от земли с четырех сторон света. В описаниях вели учет биоразнообразия и покрытия отдельных видов лишайников. Скорость восстановления характеристик эпифитного покрова определяли на основе сравнения соответствующих показателей в стационарном сообществе с давностью последнего пожара 100 лет. Показано, что восстановление значений показателей биоразнообразия (общее и среднее число видов в описании) происходит быстрее, чем величины покрытия лишайников. Скорость восстановления характеристик эпифитного покрова у основания ствола выше, чем на высоте 130 см от земли, вследствие более благоприятных условий обитания. Эпифитный лишайниковый покров в изученных условиях обитания, вопреки ожиданиям, обладает довольно высокой скоростью восстановления. Так, у основания ствола число видов восстанавливается в 15 лет после пожара, а общее покрытие лишайников спустя 19 лет восстанавливается на 50%.

Ключевые слова: лесные пожары, динамика, эпифитные лишайники, сосновые леса, Карелия

THE INITIAL STAGE OF RECOVERY OF THE EPIPHYTIC LICHEN COVER ON THE TRUNKS OF SCOTCH PINE (PINUS SYLVESTRIS L.) AFTER A GROUND FIRE IN A GREEN MOSS PINE FOREST IN THE MIDDLE TAIGA (THE KIVACH RESERVE, KARELIA REPUBLIC)

[1]Tarasova V.N., [2]Gorshkov V.V., [1]Kalacheva L.A., [1]Shvetzova V.O., [1]Zhulay I.A.

[1]Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, e-mail: vika18@sampo.ru;

[2]Komarov Botanical Institute of the Russian Academic Science, Saint-Petersburg, e-mail: vadim-v-gorshkov@yandex.ru

The recovery of the epiphytic lichen cover after a ground fire on the trunks of alive pine trees in *Vaccinium vitis-idaea* green moss pine forest has been studied. The work is based on the direct repeated observations of a permanent sample plot during 15 years, including post-fire period from 4 to 19 years. The research of epiphytic lichen cover has been carried out using a 10×20 cm frame on twenty pine trees at the base of the trunk and at a height of 130 cm from the ground on four exposures. The species diversity and cover of lichens in descriptions were measured. The recovering rate of the characteristics of the epiphytic cover has been defined in comparison to the appropriate parameters of the static community where the last fire was 100 years ago. We found out that biodiversity recovery (total and average of number species) progresses faster than the total lichens cover. The rate of recovering of characteristics of the epiphytic cover at the base of the trunk is much higher than at the height of 130 cm from the ground, due to favorable habitat conditions. Apparently, the epiphytic lichens cover in the studied forest communities has a high recovery rate after disturbance, contrary to our expectations. Thus, the number of species at the base of the trunk recovers during 15 years after fire; the total lichen cover recovers after 19 years to 50%

Keywords: forest fire, dynamics, epiphytic lichens, pine forest, Karelia Republic

В настоящее время лесные пожары являются одним из самых распространенных типов нарушений растительных сообществ таежной зоны. Современная периодичность возникновения пожаров на Северо-Западе России составляет в среднем 20–70 лет [3]. Изучению послепожарной динамики растительных сообществ посвящено большое количество работ [3], однако в литературе мало внимания уделяется такому компоненту лесных экосистем, как эпифитные лишайники [7]. Многолетние исследования на стационарных пробных площадях дают более детальное представление о начальных стадиях восстановления лишайников и роли этих организмов в экосистемах.

Материалы и методы исследования

Заповедник «Кивач» (62°16′02″ с.ш., 33°58′56″ в.д.) основан в 1931 году, имеет площадь 10,45 тыс. га. Согласно орографическому районированию Карелии, заповедник расположен в западной части Заонежского сельгового района, для которого характерна выраженная ориентированность форм рельефа с северо-запада на юго-восток и преобладание длинных, узких гряд – сельг [9]. Гряды относительно пологие – с перепадами высот от 5 до 20–30 м; оголенные или покрыты четвертичными отложениями; разделенные заболоченными понижениями. Климат умеренный, переходный от морского к континентальному, с коротким, прохладным летом и продолжительной зимой. Среднегодовая температура воздуха составляет +2°, среднегодовое количество осадков – 600 мм. На выходах пород фундамента распространены примитивные почвы, на песках, супесях, суглинках и глинах – гумусовые (среднемощные и маломощные иллювиально-железистые подзолы), в понижениях рельефа – болотно-подзолистые и болотные [9]. Леса в заповеднике занимают около 90 % территории и представляют собой типичные среднетаежные сообщества. В составе лесов преобладают хвойные, при этом сосновые леса составляют 42 %, еловые – 32 %. Среди сосновых лесов преобладают сосняки зеленомошные – черничные и брусничные, реже встречаются лишайниковые каменистые и лишайниковые [8].

На территории Сопохского Бора заповедника в сосняке брусничном лишайниково-зеленомошном (кв. № 25) в 1994 г. возник локальный низовой пожар сильной интенсивности (с высотой пламени 1,5–2 м) на площади около 0,1 га, который вскоре был потушен. Древесный ярус, на 100 % представленный сосной (*Pinus sylvestris* L.) возрастом 144–188 лет, полностью сохранился живым. Как известно, сосна обыкновенная отличается высокой пожароустойчивостью: выживаемость деревьев данной породы возрастом более 100 лет при низовых пожарах составляет 85–100 % [5, 1]. В результате пожара были полностью уничтожены подчиненные ярусы и компоненты сообщества: лесная подстилка, мохово-лишайниковый и травяно-кустарничковый ярусы, подрост сосны, а также – эпифитные лишайники на стволах деревьев до верхней границы пламени. На месте пожара в 1998 г. заложена постоянная пробная площадь (ПП № 29а) 25×25 м и выполнено её полное описание (табл. 1), включающее в себя регистрацию общих характеристик сообщества, характеристик древесного яруса, эпифитного и напочвенного покрова [6]. Эпифитный лишайниковый покров стволов сосны изучали на обгоревших живых деревьях при помощи рамки 10×20 см у основания ствола и на высоте 130 см с четырех сторон света (север, восток, юг, запад). Всего было выполнено 160 описаний на 20 деревьях. В описаниях регистрировали видовое разнообразие и покрытие лишайников. Впоследствии, в 2005, 2009 и в 2013 гг., были выполнены повторные описания данной пробной площади и эпифитного покрова на тех же деревьях. В 2010 г. в этом же типе леса, в 10–30 м от ПП № 29а, но за пределами контура пожара 1994 г., была заложена контрольная пробная площадь (ПП № 29б) и выполнено её описание аналогичным способом (табл. 1). Давность последнего пожара, определенная на основе кернов, взятых с деревьев, имеющих послепожарные подсушины, составила 100 лет. Как было показано в предыдущей работе, восстановление большинства характеристик эпифитного покрова на стволах сосны условиях южной Карелии наступает через 40 лет после пожара у основания дерева и через 70 лет на высоте 130 см от земли [2]. Поэтому данное сообщество можно принять за условно стационарное, в котором лишайниковый покров и его характеристики находятся в относительно устойчивом состоянии.

В работе анализируется начальный этап восстановления эпифитного лишайникового покрова на обгоревших стволах живых деревьев после пожара. Сравнение выборок выполнено на основе непараметрического критерия Манна – Уитни (U) [4]. Названия видов лишайников даны в соответствии с последними сводками [10].

Результаты исследований и их обсуждение

Согласно полученным результатам, спустя 4 года после пожара на обугленных стволах деревьев сосны встречаются мелкие, размером 1–2 мм, молодые талломы всего двух видов лишайников: это листоватые, широко распространённые виды – *Hypogymnia physodes* и *Parmeliopsis ambiqua*. Их покрытие очень мало и не превышает в сумме 0,01 % (табл. 2, 3).

Таблица 1

Основные характеристики изученных сосновых сообществ заповедника «Кивач»

Характеристики	ПП № 29а	ПП № 29б
Тип леса	Сосняк брусничный лишайниково-зеленомошный	
Давность последнего пожара	19	100
Сомкнутость крон, %	57	55
Сумма сечений стволов древостоя, $м^2га^{-1}$	31	28
Сумма сечений стволов сухостоя, $м^2га^{-1}$	5,5	3,8
Формула древостоя	100С	100С
Среднее проективное покрытие травяно-кустарничкового яруса, %	19,0 ± 4,3	30,8 ± 4,4
Среднее проективное покрытие мохово-лишайникового яруса, %	21,2 ± 5,5	87,1 ± 1,7
Возраст деревьев, число лет	135–188	157–178
Высота деревьев, м	23,2 ± 0,5	27,5 ± 0,5
Диаметр ствола на высоте 130 см от земли, см	32,8 ± 1,5	35,8 ± 1,3

Таблица 2

Средние значения характеристик эпифитного лишайникового покрова у основания ствола сосны в сообществах с различной давностью последнего пожара

Характеристики	Давность последнего пожара, число лет					U-test[1]
	4	11	15	19	100	
Общее число видов, ед.	2	12	24	24	23	
Среднее число видов в описании, ед.	0,71 ± 0,06	2,8 ± 0,13	5,05 ± 0,24	5,28 ± 0,22	4,93 ± 0,22	–
Общее покрытие, %	0,01 ± 0,002	2,3 ± 0,28	6,15 ± 0,46	11,03 ± 0,75	21,98 ± 1,1	***
Сумма накипных	0	1,13 ± 0,4	2,79 ± 0,6	3,62 ± 0,37	12,7 ± 1,25	***
Сумма листоватых	0,01 ± 0,002	1,06 ± 0,17	1,74 ± 0,29	3,99 ± 0,43	3,46 ± 0,8	–
Сумма кустистых	0	0,40 ± 0,14	1,64 ± 0,17	3,42 ± 0,40	5,88 ± 1,4	**
Проективное покрытие отдельных таксонов, %						
Hypogymnia physodes (L.) Nyl.	0,01 ± 0,002	0,64 ± 0,11	0,56 ± 0,1	0,78 ± 0,15	0,97 ± 0,24	–
Parmeliopsis ambiqua (Wulfen.) Nyl.	< 0,01	0,39 ± 0,06	1,07 ± 0,12	2,95 ± 0,37	1,21 ± 0,21	***
Сумма *Cladonia spp.*	0	0,40 ± 0,14	1,64 ± 0,17	3,42 ± 0,40	5,88 ± 1,4	**
Cladonia coniocraea (Flörke) Spreng.	0	0,03 ± 0,02	0,09 ± 0,05	0,06 ± 0,04	0,16 ± 0,07	–
Cladonia crispata (Ach.) Flot.	0	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,06 ± 0,03	0,49 ± 0,17	*
Hypocenomyce scalaris (Ach.) M. Choisy	0	0,29 ± 0,11	0,85 ± 0,11	2,72 ± 0,32	11,88 ± 0,94	***
Trapeliopsis flexuosa (Fr.) Coppins et P. James	0	0,56 ± 0,15	0,74 ± 0,17	0,28 ± 0,1	0,08 ± 0,05	*
Vulpicida pinastri (Scop.) J.-E. Mattsson et M.J. Lai	0	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,09 ± 0,02	0	***
Cladonia bacilliformis (Nyl.) Glück.	0	0	0,05 ± 0,03	0,21 ± 0,07	0,44 ± 0,11	–
Cladonia botrytes (K.G. Hagen) Willd.	0	0	0,06 ± 0,03	0,15 ± 0,05	0,03 ± 0,02	***
Cladonia cenotea (Ach.) Schaer.	0	0	0,21 ± 0,07	0,89 ± 0,15	1,94 ± 0,28	*
Cladonia cornuta (L.) Hoffm.	0	0	0,08 ± 0,05	0,02 ± 0,02	0,06 ± 0,04	–
Cladonia deformis (L.) Hoffm.	0	0	0,43 ± 0,13	0,60 ± 0,15	1,96 ± 0,43	***
Cladonia digitata (L.) Hoffm.	0	0	0,01 ± 0,01	0,29 ± 0,11	0,59 ± 0,18	–
Cladonia rangiferina (L.) F.H. Wigg.	0	0	0,13 ± 0,04	0,47 ± 0,09	0,03 ± 0,02	***
Micarea melaena (Nyl.) Hedl.	0	0	0,02 ± 0,02	0	0,13 ± 0,05	**
Ochrolechia sp.	0	0	0,01 ± 0,009	0,03 ± 0,02	0,13 ± 0,08	–
Parmeliopsis hyperopta (Ach.) Arnold	0	0	0,03 ± 0,01	0,17 ± 0,04	1,06 ± 0,29	*
Placynthiella icmalea (Ach.) Coppins et P. James	0	0	1,16 ± 0,23	0,58 ± 0,17	0	***
Cladonia arbuscula (Wallr.) Flot.	0	0	0	0,10 ± 0,03	0,01 ± 0,01	***
Cladonia macilenta Genth	0	0	0	0,35 ± 0,17	0	*
Lepraria sp.	0	0	0	0,01 ± 0,01	0,41 ± 0,12	***

Примечания: [1]результаты попарного сравнения выборок значений характеристик эпифитного лишайникового покрова в сосновых лесах с давностью последнего пожара 19 и 100 лет при помощи критерия Манна – Уитни (U); *, **, *** – уровни значимости здесь и в табл. 3 соответствуют p = 0,05; 0,01 и 0,001.

Таблица 3

Средние значения характеристик эпифитного лишайникового покрова на стволах сосны на высоте 130–150 см от земли в сообществах с различной давностью последнего пожара

Характеристики	Давность последнего пожара, число лет					U-test
	4	11	15	19	100	
Общее число видов, ед.	2	4	11	8	21	
Среднее число видов в описании, ед.	0,20 ± 0,01	0,83 ± 0,11	1,42 ± 0,14	1,89 ± 0,15	3,88 ± 0,17	***
Общее покрытие, %	< 0,01	0,57 ± 0,18	0,53 ± 0,11	1,48 ± 0,29	14,04 ± 1,40	***
Сумма накипных	0	0,09 ± 0,05	0,20 ± 0,08	0,35 ± 0,14	1,45 ± 0,38	***
Сумма листоватых	< 0,01	0,48 ± 0,20	0,33 ± 0,11	1,02 ± 0,20	11,35 ± 1,18	***
Сумма кустистых	0	0	0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,04	1,24 ± 0,29	***
Проективное покрытие отдельных таксонов, %						
Hypogymnia physodes (L.) Nyl.	< 0,01	0,24 ± 0,09	0,22 ± 0,06	0,69 ± 0,15	4,98 ± 0,64	***
Parmeliopsis ambiqua (Wulfen.) Nyl.	< 0,01	0,21 ± 0,10	0,09 ± 0,04	0,26 ± 0,10	4,07 ± 0,55	***
Hypocenomyce scalaris (Ach.) M. Choisy	0	0,09 ± 0,05	0,20 ± 0,10	0,35 ± 0,14	1,14 ± 0,36	*
Imshaugia aleurites (Ach.) S.L.F. Meyer	0	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,07 ± 0,01	1,36 ± 0,20	***
Loxospora elatina (Ach.) A. Massal.	0	0	0	0	0,06 ± 0,04	–
Bryoria capillaris (Ach.) Brodo et D. Hawksw.	0	0	0	0	0,04 ± 0,03	–
Bryoria fremontii (Tuck.) Brodo et D. Hawksw.	0	0	0	0	0,02 ± 0,02	–
Bryoria furcellata (Fr.) Brodo et D. Hawksw.	0	0	0	0	0,40 ± 0,16	***
Bryoria fuscescens (Gyeln.) Brodo et D. Hawksw.	0	0	0	0	0,50 ± 0,12	***
Chaenotheca ferruginea (Turner ex Sm.) Mig.	0	0	0	0	0,02 ± 0,01	–
Ochrolechia sp.	0	0	0	0	0,10 ± 0,05	**
Platismatia glauca (L.) W.L. Culb. et C.F. Culb.	0	0	0	0	0,90 ± 0,35	***
Usnea subfloridana Stirt.	0	0	0	0	0,29 ± 0,12	**

При дальнейшем увеличении послепожарного времени видовое разнообразие и покрытие лишайников закономерно возрастают (табл. 2–3). При этом скорость восстановления основных характеристик эпифитного покрова тесно связана с высотой расположения анализируемого участка ствола над землей. Очевидно, что основание дерева и участки ствола на высоте 130 см являются принципиально различными местообитаниями эпифитов, что объясняется различиями в условиях увлажнения, освещенности и характеристиками субстрата. У основания дерева, по сравнению с остальной частью ствола, складываются более благоприятные условия для лишайников, вследствие высокой влажности, обусловленной близостью почвы, и лучшего снабжения осадками, благодаря более высоким значениям угла наклона поверхности ствола. К тому же на положительно наклоненных поверхностях лучше закрепляются диаспоры, задерживаются частички пыли и почвы, что повышает трофность субстрата и его влагоёмкость [2]. Поэтому восстановление эпифитного покрова у основания ствола происходит значительно быстрее. Так, общее покрытие лишайников на данной высоте за 19 лет после пожара восстанавливается на 50%, а на высоте 130 см – лишь на 10%. Показатели биоразнообразия (общее и среднее число видов) восстанавливаются с большей скоростью, чем покрытие. У основания ствола уже через 15 лет после пожара общее число видов составляет 24, а среднее число видов в описании – 5, что соответствует значениям этих показателей в стационарном сообществе. Среди

морфологических групп наибольшей скоростью восстановления обладают листоватые лишайники: спустя 19 лет после пожара у основания ствола их покрытие полностью восстанавливается. Покрытие же кустистых биоморф в послепожарный период увеличивается гораздо медленнее: так, у основания ствола за 19 лет после пожара общее покрытие восстанавливается на 58 %, а на высоте 130 см – всего на 4 %.

Если на высоте 130 см от земли покрытие отдельных видов закономерно возрастает с увеличением давности пожара, то у основания ствола оно не всегда изменяется прямолинейно. Имеется группа лишайников, максимальное покрытие которых приходится на период от 11 до 19 лет после пожара, а в стационарном сообществе они либо не встречаются, либо их покрытие значимо меньше. Вероятно, отчасти это объясняется ценотическими взаимодействиями между видами, прежде всего – конкуренцией, усиливающейся в более благоприятных условиях местообитания. Так, покрытие листоватого вида *Parmeliopsis ambiqua* спустя 19 лет после пожара в 2,5 раза выше стационарного значения, что может быть вызвано тем, что на более ранних стадиях этот вид занимает нишу кустистых лишайников рода *Cladonia*, покрытие которых восстанавливается гораздо медленнее. Другие виды, по-видимому, обладают требовательностью к определенным свойствам (прежде всего – химическим) измененного в ходе пожара субстрата. Видами – индикаторами ранних стадий восстановления могут служить *Placynthiella icmalea, Trapeliopsis flexuosa, Vulpicida pinastri, Cladonia botrytes, C. rangiferina, C. arbuscula.* Первые два из них известны как «виды обгоревших субстратов», два других (*Vulpicida pinastri, Cladonia botrytes*) – характерны для молодых деревьев сосны, а два последних являются эпигейными видами, доминирующими в мохово-лишайниковом ярусе сосновых сообществ, имеющих давность пожара свыше 50 лет. Интересно отметить, что покрытие такого известного индикатора горевших деревьев, как *Hypocenomyce scalaris*, восстанавливается довольно медленно: вид появляется на корке обгоревших деревьев лишь спустя 11 лет после пожара, а спустя 19 лет его покрытие в 4,3 раза меньше, чем в стационарном сообществе. С другой стороны, имеется большая группа видов, покрытие которых восстанавливается крайне медленно, и их присутствие или высокое обилие может быть показателем большой давности нарушения. К таким видам относятся *Micarea melaena*, *Parmeliopsis hyperopta*, *Loxospora elatina*, *Platismatia glauca*, виды родов *Bryoria*, *Usnea*, *Lepraria* и *Ochrolechia*. Одним из них требуется больше времени для роста в условиях высокой скорости облетания пластин корки на высоте 130 см от земли (*Bryoria*, *Usnea*), другим – более высокий уровень увлажнения, характерный для сообществ с большой давностью нарушения (*Lepraria sp.*, *Ochrolechia sp.*, *Parmeliopsis hyperopta*, *Loxospora elatina*).

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о высоком потенциале восстановления эпифитного лишайникового покрова после низовых пожаров в сосновых лесах при условии наличия готового субстрата для заселения (стволы деревьев) и источников диаспор (как извне, так и с необгоревших участков с сохранившимся эпифитным покровом, расположенных выше по стволу). Эпифитный покров в благоприятных условиях среды на начальных стадиях восстановления обладает высокой степенью динамичности, выражающейся в быстром изменении значений характеристик видового разнообразия, а также абсолютного и относительного покрытий отдельных видов лишайников.

Список литературы

1. Горшков В.В., Ставрова Н.И., Тарасова В.Н. Повреждение деревьев сосны обыкновенной и древесного яруса сосновых лесов Европейского севера в результате пожаров // Лесоведение. – 2004. – № 5. – С. 10–19.

2. Горшков В.В., Тарасова В.Н. Влияние лесных пожаров на эпифитный лишайниковый покров сосновых лесов южной Карелии // Раст. ресурсы. – 2000. – Т.36. – № 1. – С. 18–29.

3. Громцев А.Н. Динамика коренных таежных лесов в европейской части России при естественных нарушениях // Актуальные проблемы геоботаники. III Всероссийская школа-конференция. Лекции. – Петрозаводск: Изд-во КНЦ РАН, 2007. – С. 283–301.

4. Ивантер Э.В., Коросов А.В. Элементарная биометрия: учебное пособие. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2013. – 110 с.

5. Корчагин А.А. Условия возникновения пожаров и горимость лесов европейского Севера // Ученые записки ЛГУ. – 1954. – Вып. 9. – № 166. – С. 183–322.

6. Методы изучения лесных сообществ / под ред. Ярмишко, И.В. Лянгузовой. – СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 2002. – 240 с.

7. Тарасова В.Н., Сонина А. В., Андросова В.И. Участие лишайников в сукцессионных сменах растительности // Лишайники: физиология, экология, лихеноиндикация. Часть 2: учебное пособие. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2012. – С. 133–145.

8. Тихомиров А.А. Растительность и флора заповедника «Кивач» // Флористические исследования в Карелии. – Петрозаводск, 1988. – С. 62–95.

9. Херманссон Я., Тарасова В.Н., Степанова В.И., Сонина А.В. Лишайники заповедника «Кивач» // Флора и фауна заповедников России. – Вып. 101. – М., 2002. – 35 с.

10. Nordin A., Moberg R., Tønsberg T., Vitikainen O., Dalsätt Å., Myrdal M., Snitting D., Ekman S. Santesson›s Checklist of Lichen-forming and Lichenicolous Fungi. 2011. Version 29 April 2011. [электронный ресурс]. – URL: http://130.238.83.220/santesson/home.php (дата обращения: 10.09.2016).

УДК 543.3:556:53(282.25)

СРЕДНЯЯ ПЛОТНОСТЬ ЗАПАСОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК БАССЕЙНА ВЕРХНЕЙ ОБИ – САМСОНОВСКАЯ, ЛЕВ И ВАНДРАС

Алимова Г.С., Земцова Е.С., Токарева А.Ю.

ФГБУН «Тобольская комплексная научная станция» Уральского отделения Российской академии наук (ТКНС УрО РАН), Тобольск, e-mail: gulsem76@mail.ru

Расчет кларков концентраций тяжелых металлов (Zn, Pb, Ni, Cu, Sr, Cr, Mn), выявленных атомно-эмиссионным анализом в донных отложениях малых рек бассейна Верхней Оби – Самсоновская, Лев, Вандрас, показал превышение кларка по свинцу в 2–5 раз. На основе ранее установленных уравнений полинома второй степени, характеризующих пространственное распределение тяжелых металлов на протяженном участке рек Самсоновская – Лев – Вандрас, проведен расчет интегральных запасов тяжелых металлов в донных отложениях. Интегральная оценка запасов металлов показала, что средняя плотность запасов металлов в границах рек Самсоновская и Лев выше по сравнению с р. Вандрас. Распределение средней плотности запасов меди, цинка и никеля в донных отложениях исследуемых рек подчиняется правилу Оддо – Гаркинса. Максимальные значения концентраций тяжелых металлов наблюдаются на участках рек с гранулометрическим составом донных отложений, в которых преобладают частицы размером менее 0,005 мм.

Ключевые слова: донные отложения, бассейн Верхней Оби, тяжелые металлы, кларк концентрации, средняя плотность запасов тяжелых металлов, гранулометрический состав

MEDIUM DENSITY OF HEAVY METALS STOCKS IN BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL RIVERS THE BASIN OF THE UPPER OB – SAMSONOVSKAYA, THE LEV AND THE VANDRAS

Alimova G.S., Zemtsova E.S., Tokareva A.Yu.

Tobolsk complex Scietific Station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Tobolsk, e-mail: gulsem76@mail.ru

The calculation of the Clark concentrations of heavy metals (Zn, Pb, Ni, Cu, Sr, Cr, Mn) detected atomic emission analysis in the bottom sediments of small rivers in the basin of the Upper Ob – Samsonovskaya, Lev, Vandras showed exceeding Clark on lead by 2–5 times. On the basis of previously established equations of the second degree polynomial describing the spatial distribution of heavy metals in the long section of the rivers Samsonovskaya – Lev – Vandras, the calculation of the integral reserves of heavy metals in the sediments. Integrated stock assessment of metals have shown that the average density of metal reserves within the borders of the rivers the Samsonovskaya and the Lev higher compared to river the Vandras. The distribution of the average density of reserves of copper, zinc and nickel in the bottom sediments of the studied rivers is subject to the rule Oddo-Harkins. The maximum concentrations of heavy metals observed in the river sections with the granulometric composition of bottom sediments, which are dominated by particles smaller than 0,005 mm.

Keywords: bottom sediments, the basin of the Upper Ob, heavy metals, clarke of concentration, the average density of the stocks of heavy metals, particle size distribution

Бассейн Верхней Оби расположен на территории Западной Сибири, где активно развивается нефтегазодобывающая отрасль промышленности. Побочным последствием технического роста региона является загрязнение водоемов, почв различными химическими поллютантами, в том числе и тяжелыми металлами (ТМ). Река Обь относится к числу крупнейших рек Западной Сибири. Площадь бассейна Оби составляет 2990 тыс. кв. км. По этому показателю река занимает первое место в России [9]. Бассейн реки Оби изобилует малыми и крупными реками, озерами и болотами. Они способствуют активной миграции химических загрязнений (тяжелых металлов, нефтепродуктов и т.п.), поступающих в реку Обь, которая выносит их в Обскую губу и далее в Ледовитый океан, подвергая опасности разрушения экосистем, удаленных от районов нефтегазового комплекса.

Реки Самсоновская, Лев, Вандрас находятся в бассейне Верхней Оби, в южной части Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО) Тюменской области. Воды рек Самсоновская, Лев, Вандрас через реку Большой Салым впадают в реку Обь. Река Самсоновская является правым притоком реки Лев, река Лев – правый приток реки Вандрас, река Вандрас – правый приток реки Большой Салым. Исследуемые притоки бассейна Верхней Оби относят к малым рекам, так, протяженность реки Лев составляет 77 км, реки Самсоновская – 74 км, реки Вандрас – 113 км [1].

Донные отложения (ДО) малых рек в данном регионе недостаточно изучены [1].

ДО, вследствие малой скорости перемещения по сравнению с водными массами, могут сохранять достоверную информацию о внешнем воздействии в конкретном районе [3]. Содержание ТМ в ДО зависит от гранулометрического состава грунтов и может отличаться не только в разных водных объектах, но и на отдельных участках одного водоема [2, 3, 6].

Ранее авторами впервые было изучено пространственное распределение тяжелых металлов (ТМ) в донных отложениях (ДО) малых рек Самсоновская, Лев, Вандрас. Атомно-эмиссионным методом на спектрометре OPTIMA-7000 DV определено валовое содержание ТМ (Zn, Pb, Ni, Cu, Sr, Cr, Mn). В результате регрессионного анализа получены математические уравнения полинома второй степени, характеризующие пространственное распределение выявленных ТМ на протяженном участке рек Самсоновская – Лев – Вандрас, общей длиною 86 км от места слияния рек Большой Салым и Вандрас. Величина достоверности аппроксимации составила $R^2 = 0,59…0,89$. Количественное определение ТМ в течение 2012–2014 гг. показало превышение регионального фона по соединениям свинца в донных отложениях исследуемых рек. Для соединений свинца (фон – 20 мг/кг): в р. Самсоновская – в 2,6…3,8 раза, в р. Лев – в 2 раза, в р. Вандрас – в 1,7…3,1 раза [1].

Целью работы является определение кларков концентраций и оценка интегральных запасов выявленных ТМ в ДО на участках рек Самсоновская, Лев и Вандрас с разным гранулометрическим составом.

Материалы и методы исследования

В июле 2012–2014 гг. проведены экспедиционные работы по отбору проб ДО в реках Самсоновская, Лев, Вандрас в ХМАО. Географические координаты станций отбора проб ДО определены при помощи спутниковой навигационной системы GPSMAP 62s и приведены в табл. 1 [1].

Методы отбора и количественный химический анализ проб ДО, статистическая обработка данных описаны в [1]. Количественное определение фракций песчаной, глинистой и пылеватой частиц в гранулометрическом составе ДО выполнено по методу Рутковского, а классификация грунтов – по В.В. Охотину [4]. Расчет средней плотности запасов ТМ пойменных почв и ДО рек проведен путем интегрирования уравнения зависимости средней концентрации металла от протяженного участка реки по формуле в соответствии с [6]:

$$Q = b \cdot \rho_{ДО} \cdot \int_{L_1}^{L_2} y(l)dl, \qquad (*)$$

где Q – средняя плотность запасов металла на участке от L_2 до L_1, г/м^2; L_1 и L_2 – линейное расстояние между двумя последовательными станциями отбора проб (в зависимости от линейного расстояния от места слияния рек Большой Салым и Вандрас – данная точка принята за условную нулевую отметку по табл. 1), км; b – усредненная ширина русла реки, для линейного расстояния между станциями отбора проб В2 – В1 – b = 34 м, Л2 – В1 – b = 30 м, Л1 – Л2 – b = 25 м, С1 – Л1 – b = 27 м, С2 – С1 – b = 29 м. Определение b проведено экспериментально при помощи **спутниковой навигационной системы** GPS навигации и компьютерной программы «Google Earth»; $\rho_{ДО}$ – усредненное значение плотности исследуемых проб ДО на участке от L_2 до L_1, г/см^3, $\rho_{ДО}$ определена экспериментально [1] для расстояния между станциями отбора проб:

В2 – В1 – $\rho_{(ДО)}$ = 1,05;
Л2 – В1 – $\rho_{(ДО)}$ = 1,26;
Л1 – Л2 – $\rho_{(ДО)}$ = 1,31;
С1 – Л1 – $\rho_{(ДО)}$ = 1,29;
С2 – С1 – $\rho_{(ДО)}$ = 1,07;

$y(l)$ – математическое уравнение зависимости концентрации металла (в мг/кг) от протяженного участка реки, получено в результате регрессионного анализа (табл. 2 и [1]).

Результаты исследования и их обсуждение

Кларк концентрации относится к экогеологическим коэффициентам, позволяющим осуществлять оценку негативного воздействия на ДО водоемов [5]. Данный коэффициент рассчитывался как отношение содержания химического элемента в ДО к его кларку в земной коре [5, 8]. В табл. 2 представлены рассчитанные кларки концентраций (КК) ТМ в ДО исследуемого протяженного участка рек Самсоновская, Лев и Вандрас.

Таблица 1

Географические координаты станций отбора проб ДО

Водоем	Станция отбора проб ДО	Географические координаты	Линейное расстояние от места слияния рек Большой Салым и Вандрас, км [1]
р. Вандрас	В2	N60°04,125′; E071°28,729′	28
	В1	N60°04,120′; E071°28,956′	28,3
р. Лев	Л2	N60°01,344′; E071°21,974′	71
	Л1	N60°00,730′; E071°20,229′	72
р. Самсоновская	С1	N59°38,171′; E071°17,701′	85
	С2	N59°58,117′; E071°17,689′	86

Таблица 2

Содержание ТМ (в мг/кг) в донных отложениях рек Самсоновская, Лев и Вандрас (здесь в числителе – *X* – среднее значение, в знаменателе – кларк концентрации; σ – стандартное отклонение, в скобках – величина кларка в земной коре по Виноградову)

Станция отбора	Cr (83)		Cu (47)		Mn (1000)		Ni (58)		Pb (15)		Sr (340)		Zn (83)	
	X	σ	*X*	σ	*X*	σ	*X*	σ	*X*	σ	*X*	σ	*X*	σ
В2	19,9 / 0,2	0,4	4,6 / 0,1	0,1	118 / 0,1	0,2	6,5 / 0,1	0,0	61,8 / 4,1	0,0	9,2 / 0,03	0,4	16,7 / 0,2	0,2
В1	16,4 / 0,2	0,3	4,2 / 0,1	0,2	85 / 0,1	0,2	5,8 / 0,2	0,1	34,4 / 2,3	0,1	7,6 / 0,02	0,3	17,1 / 0,2	0,2
Л2	13 / 0,2	0,2	2,5 / 0,1	0,0	166 / 0,2	0,2	11 / 0,2	0,1	12 / 0,8	0,1	8,1 / 0,02	0,2	7,8 / 0,1	0,3
Л1	20,1 / 0,2	0,2	1,4 / 0,03	0,1	222 / 0,2	0,2	7,5 / 0,1	0,0	44,4 / 3,0	0,1	9,3 / 0,03	0,2	24,4 / 0,3	0,2
С1	25,9 / 0,3	0,2	3,6 / 0,1	0,1	214 / 0,2	0,2	8,0 / 0,1	0,1	52,3 / 3,5	0,2	6,5 / 0,02	0,2	25,6 / 0,3	0,3
С2	32,2 / 0,4	0,5	3,3 / 0,1	0,1	341 / 0,3	0,2	9,5 / 0,2	0,1	75,5 / 5,0	0,2	5,7 / 0,02	0,2	32,5 / 0,4	0,2

Таблица 3

Гранулометрический состав ДО рек: Самсоновская, Вандрас и Лев

Наименование водоема	Содержание фракций (минимальное значение... максимальное значение), %			Классификация грунтов (по В.В. Охотину)			
	песчаной (частицы 0,25...2 мм)	глинистой (частицы < 0,005 мм)	пылеватой (частицы 0,005... 0,25 мм)	песок, %	легкая супесь, %	тяжелая супесь, %	легкий суглинок, %
Река Вандрас	50...85	3,4...6,8	10,5...45,5	–	67	33	–
Река Лев	72,5...92,5	2,3...6,8	3,2...21,8	16,5	16,5	67	–
Река Самсоновская	62,5...85	4,5...13,6	3,7...28,4	–	16,5	16,5	67

Кларки концентраций металлов – Zn, Ni, Cu, Sr, Cr, Mn не превышают среднего содержания в земной коре (КК << 1), поэтому можно предположить, что они рассеиваются в ДО [8]. Исключение составляет свинец, его концентрации выше значения кларка в ДО исследуемых рек в 2–5 раз.

Гранулометрический состав ДО исследуемых рек (Самсоновская, Лев, Вандрас) различается в зависимости от линейного расстояния от места слияния рек Большой Салым и Вандрас. ДО р. Вандрас – это легкая супесь и тяжелая супесь в соотношении 2:1. ДО р. Лев были представлены тяжелой супесью, легкой супесью и песком в соотношении 4:1:1.

В ДО р. Самсоновская наблюдается увеличение объема глинистой фракции до 13,6 %, то есть содержания частиц размером менее 0,005 мм, преобладает легкий суглинок до 67 % (табл. 3).

Известно, что размер частиц грунтов – один из наиболее важных факторов накопления химических элементов в ДО. Чем меньше размер частиц, тем больше их аккумулирующая емкость в отношении ТМ [2, 3]. Так анализ данных по средней плотности запасов ТМ в ДО исследуемых рек, полученных в пересчете на 1 метр исследуемого участка рек, выявил в ДО реки Самсоновская максимальные значения средней плотности запасов марганца – до 8,72 г/м^2 (табл. 4). Средняя плотность запасов соединений свинца в ДО уменьшается от участка реки Самсоновская до участка реки Вандрас – от 2,36 до 1,78 г/м^2. Минимальные значения *Q* выявлены для соединений меди на всем исследуемом протяженном участке рек – не превышают 0,16 г/м^2. Значения средней плотности запасов соединений никеля и стронция находятся в одном диапазоне 0,23…0,39 г/м^2. Средняя плотность запасов цинка и хрома в 2,5–3,5 раза выше средней плотности запасов никеля и стронция и находится в пределах 0,60…1,41 г/м^2.

Таким образом, на участках исследуемых рек, где ДО представлены легкой и тяжелой супесью, средняя плотность запасов ТМ ниже, чем в ДО, в которых преобладает легкий суглинок.

Следует отметить, что для рядом стоящих элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева распределение в ДО водоемов соответствует правилу Оддо – Гаркинса [7]. Согласно данному правилу, валовая концентрация элемента, имеющего четный

Таблица 4

Средняя плотность запасов (г/м²) ТМ (Mn, Cu, Ni, Sr, Zn, Pb, Cr) в ДО рек Самсоновская, Вандрас и Лев (R^2 – коэффициент аппроксимации; в 1 колонке – значения, полученные по формуле (*) на участке от L_2 до L_1, во 2 колонке – значения, полученные в пересчете на 1 метр исследуемого участка рек)

ТМ	Уравнение зависимости концентрации металла от протяженного участка реки, $y(l)$	R^2	Средняя плотность запасов ТМ между станциями отбора (($L_2 – L_1$), км), г/м²									
			В1 – В2		Л2 – В1		Л1 – Л2		С1 – Л1		С2 – С1	
			28,3 – 28 = 0,3 км	на 1 м	71 – 28,3 = 42,7 км	на 1 м	72 – 71 = 1 км	на 1 м	85 – 72 = 13 км	на 1 м	86 – 85 = 1 км	на 1 м
Mn	[Mn] = $0{,}077x^2 – 5{,}61x + 199{,}3$	0,78	1100	3,67	200786	4,70	5494	5,49	91777	7,06	8716	8,72
Cu	[Cu] = $0{,}003x^2 – 0{,}34x + 11{,}6$	0,89	47,8	0,16	3523	0,08	73,6	0,07	1316	0,10	135	0,14
Ni	[Ni] = $–0{,}001x^2 + 0{,}21x + 1{,}40$	0,62	70,7	0,24	12982	0,30	331	0,33	4716	0,36	385	0,39
Sr	[Sr] = $–0{,}003x^2 + 0{,}33x + 1{,}64$	0,76	91,4	0,30	13945	0,32	277	0,28	3449	0,27	229	0,23
Zn	[Zn] = $0{,}017x^2 – 1{,}75x + 52{,}5$	0,62	180	0,60	42411	0,99	1408	1,41	7923	0,61	854	0,85
Pb	[Pb] = $0{,}056x^2 – 5{,}99x + 173$	0,59	534	1,78	34631	0,81	1031	1,03	21280	1,64	2364	2,36
Cr	[Cr] = $0{,}017x^2 – 1{,}72x + 53{,}3$	0,83	197	0,66	47801	1,12	497	0,50	9142	0,70	943	0,94

порядковый номер, выше, чем у рядом стоящего элемента с нечетным порядковым номером. Например, валовая концентрация, а следовательно, и средняя плотность запасов у элемента с порядковым номером 28 (Ni) выше, чем у элемента с порядковым номером 29 (Cu). Также для элемента – 30 (Zn) средняя плотность запасов выше, чем у элемента с порядковым номером 29 (Cu) (табл. 4). Такое распределение ТМ в ДО поверхностных вод определено и в других работах [7].

Заключение

Расчет интегральных запасов ТМ в ДО показал, что средняя плотность запасов ТМ в границах рек Самсоновская и Лев выше по сравнению с р. Вандрас.

Распределение средней плотности запасов меди, цинка и никеля в ДО исследуемых рек происходит по правилу Оддо – Гаркинса. Таким образом, средняя плотность запасов элемента, имеющего четный порядковый номер, выше, чем у рядом стоящего элемента с нечетным порядковым номером. Превышение значения кларка выявлено у соединений свинца в ДО на каждом исследуемом участке рек Самсоновская, Лев и Вандрас.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллегам – с.н.с., к.б.н. Е.И. Поповой, м.н.с., к.б.н. И.А. Дударевой, н.с., к.б.н. А.А. Чемагину за участие в отборе проб ДО.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. по теме: «Миграционные процессы радионуклидов и химических поллютантов в экосистеме водоемов Обь-Иртышского бассейна» (№ государственной регистрации 116020510088).

Список литературы

1. Алимова Г.С. Особенности накопления тяжелых металлов в пойме малых рек Самсоновская, Лев, Вандрас / Г.С. Алимова, А.В. Коржавин, Е.С. Земцова, И.А. Дударева, А.Ю. Токарева, Е.И. Попова, Р.М. Сулкарнаева // В мире научных открытий. – 2014. – № 12.1 (60). – С. 233–247.

2. Земцова Е.С. Способ оценки загрязнения водных объектов тяжелыми металлами / Е.С. Земцова, Г.С. Алимова, А.Ю. Токарева, Е.И. Попова // Международный журнал экспериментального образования. – 2015 – № 11–1. – С. 71–72.

3. Земцова Е.С. Сравнительный анализ содержания металлов в донных отложениях некоторых рек Тюменской области / Е.С. Земцова, Г.С. Алимова, А.Ю. Токарева, И.А. Дударева // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–26. – С. 5798–5802.

4. Определение гранулометрического состава грунтов (методические указания) / Сост. В.В. Фурсов, М.В. Балюра. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2007. – 21 с.

5. Основы экогеологии, биоиндикации и биотестирования водных экосистем: учеб. пособие / под. ред. В.В. Куриленко. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 448 с.

6. Трапезников А.В. Радиоэкологическое исследование реки Обь и Иртыш в границах Ханты-Мансийского автономного округа / А.В. Трапезников, В.И. Мигунов, В.Н. Трапезникова, А.В. Коржавин, В.Н. Николкин // Проблемы радиоэкологии и пограничных дисциплин: сборник науч. трудов: Вып. 6 / под ред. к.б.н. В.И. Мигунова, д.б.н. А.В. Трапезникова. – Екатеринбург: ООО «Бизнес-проспект», 2005. – С. 24–42.

7. Фокин Д.П. Геоэкологическая оценка распределения тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных осадках восточной части Финского залива Балтийского моря: автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – СПб., 2011. – 18 с.

8. Шигабаева Г.Н. Корреляционный анализ содержания тяжелых металлов в донных отложениях / Г.Н. Шигабаева, Е.О. Ахтырская // Известия МГТУ «МАМИ». – 2014. – Т. 3. – № 2 (20). – С. 55–59.

9. Экология рыб Обь-Иртышского бассейна / под науч. ред. акад. Д.С. Павлова, д.б.н. А.Д. Мочека. – М.: Т-во научных изданий КМК, 2006. – 596 с.

УДК 532.685

К ВОПРОСУ О ВЫТЕСНЕНИИ НЕФТИ ИЗ АНОМАЛЬНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Грачев С.И., Коротенко В.А., Кушакова Н.П., Зотова О.П.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: gracgevsi@tsogu.ru

В данной работе авторами рассмотрены процессы фильтрации флюидов в аномальных, нетрадиционных коллекторах, представлены особенности фильтрации в данных коллекторах. Получено уравнение пьезопроводности воды при нарушении нижнего предела применимости закона линейной фильтрации Дарси, учитывающее фильтрацию флюида вдоль и поперек напластования. Приводятся частные случаи определения радиуса зоны заводнения. Представлена зависимость фронта вытеснения нефти водой от времени. Показано, что радиус зоны заводнения изменяется по толщине пласта и зависит от фазовой проницаемости коллектора по воде. Выявлено, что введение начального градиента давления, характеризующего фильтрационные особенности пласта и физические свойства нефти, позволяет определить радиус зоны вытеснения, следовательно, время начала обводнения добывающих скважин.

Ключевые слова: низкопроницаемые коллекторы, вязкопластичные нефти, начальный градиент давления, радиус фронта вытеснения

THE QUESTION OF THE DISPLACEMENT OF OIL FROM THE ANOMALOUS COLLECTORS

Grachev S.I., Korotenko V.A., Kushakova N.P., Zotova O.P.

Federal Budget Educational Institution of Higher Education «Tyumen Industrial University», Tyumen, e-mail: gracgevsi@tsogu.ru

In this paper, the authors consider the processes of filtration of anomalous fluids in unconventional reservoirs, the peculiarities of filtration in these reservoirs. The resulting equation piezoconductivity of water in violation lower limit of applicability of Darcy's law, taking into account the filtration of fluid along and across the strata. Special cases are given for determining the radius of the zone of flooding. Shows the dependence of the displacement front of oil by water from time to time. It is shown that the radius of the zone of flooding varies through the thickness of the reservoir and depends on permeability of the reservoir through the water. Revealed that the introduction of the initial pressure gradient that characterize the filtration characteristics of the reservoir and the physical properties of the oil, allows to determine the radius of the zone of displacement, therefore, the start time of the watering of producing wells.

Keywords: low permeability reservoir, non-Newtonian oil, the initial pressure gradient, the radius of the displacement front

К аномальным, нетрадиционным коллекторам относятся залежи с низкими фильтрационными свойствами и пласты, содержащие высоковязкие нефти (ВВН). Запасы углеводородов в таких залежах, по разным источникам, весьма значительны. Извлечение углеводородов осложняется геологическими особенностями строения коллекторов, фильтрационно-емкостными свойствами, физическими свойствами нефти. Так, залежи высоковязкой нефти обладают достаточно высокой проницаемостью. Несмотря на это, движение флюидов в нетрадиционных коллекторах обладает общими свойствами – классический закон фильтрации Дарси не выполняется. Для низкопроницаемых коллекторов нарушается нижний предел применимости закона Дарси [6], для высокопроницаемых залежей ВВН основную роль в нарушении закона Дарси играет низкая подвижность флюидов. Для описания фильтрации флюидов вводится понятие начального градиента давления g, обобщенный закон фильтрации имеет вид:

$$\overline{v}_i = -\frac{k_0 k_i^*(s)}{\mu_i}\left(gradp_i - g\right), \qquad (1)$$

где $i = b, n$ соответствуют воде или нефти; k_0 – абсолютная проницаемость; k_i^* – относительная проницаемость i фазы (ОФП); s – коэффициент водонасыщенности; μ_i – коэффициент динамической вязкости i фазы; $gradp_i$ – текущий градиент давления i фазы; g – начальный градиент давления. Фильтрация флюида наступает при условии превышения текущего градиента давления над начальным градиентом давления. В общем случае начальный градиент давления является функцией давления и температуры

$$g = g_0 f(\Delta p, \Delta T), \qquad (2)$$

где Δp, ΔT – изменения пластовых давления и температуры соответственно; g_0 – начальный градиент давления в пластовых

условиях при $\Delta p = \Delta T = 0$. Отметим, что зависимости g от давления изучены недостаточно. Зависимости g от ΔT приводятся в литературе, посвященной применению тепловых методов увеличения нефтеотдачи (МУН) в залежах ВВН. Поэтому для низкопроницаемых коллекторов, где тепловые МУН пока не используются, примем $g = g_0$. Значения g_0 определяются либо в лабораторных условиях, либо по данным интерпретации гидродинамических исследований скважин, причем результаты могут отличаться в десятки раз. Так, по результатам обработки гидродинамических исследований скважин Русского месторождения [7] интервал изменений от 0,021 до 0,45 1/МПа. На наш взгляд, результаты интерпретации гидродинамических исследований являются более достоверными. В работе [1] установлено, что начальный градиент давления обратно пропорционален корню квадратному из коэффициента абсолютной проницаемости $g_0 \sim \frac{1}{\sqrt{k_0}}$, чем меньше проницаемость, тем больше начальный градиент давления. Следовательно, для низкопроницаемых пропластков, насыщенных маловязкими нефтями, на первый план выступают физические свойства коллектора. Для залежей ВВН g_0 пропорционален вязкости нефти, для высокопроницаемых пропластков его величина в основном определяется составом и физическими свойствами нефти.

Рентабельный дебит обеспечивается путем создания в нетрадиционных коллекторах трещин – гидравлический разрыв пласта (ГРП) – и эксплуатации скважин с горизонтальным окончанием за счет создания гораздо большей площади фильтрации по сравнению с вертикальной или наклонной скважин, несмотря на малые скорости фильтрации.

Дебит скважины Q определяется как произведение скорости фильтрации v на площадь фильтрации S

$$Q = vS = \frac{k_0 k_i^*(s)}{\mu_i}\left(grad p_i - g\right)S. \qquad (3)$$

Для горизонтальной части скважины площадь $S = \pi dL$, где d и L – диаметр и длина горизонтальной части ствола. Для ГРП величина $S = 4s$, где s – боковая площадь полутрещины.

При разработке нефтяных месторождений на естественных режимах с последующим воздействием на пласт посредством закачки холодной воды или теплоносителя вытеснение нефти зависит от характера продвижения фронта вытеснения от забоев нагнетательных скважин к добывающим. Процесс вытеснения нефти с применением теплоносителя в залежах с вязкопластичными нефтями рассмотрен в работах [5, 4].

В низкопроницаемых коллекторах вытеснение нефти будет происходить гораздо медленнее, нежели в коллекторах со средней или высокой проницаемостью. Это обусловлено нарушением классического закона Дарси. Поэтому, несмотря на то, что система ППД введена в работу, в начальный период эксплуатации добывающих скважин осуществляются естественные режимы разработки.

Для определения зоны, охваченной заводнением, построим уравнение пьезопроводности воды. Для этого используем уравнение движения (1) и уравнение неразрывности в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(m\rho_b s\right) + div\left(\rho_b \overline{v}_b\right) = 0, \qquad (4)$$

где m – коэффициент открытой пористости; ρ_b – плотность закачиваемой воды, и реологическими уравнениями

$$m = m_0 \exp\left(\beta_{por}\Delta p_b\right); \quad \mu_b = \mu_{b0}\exp\left(\beta_\mu \Delta p_b\right);$$

$$\rho_b = \rho_{b0}\exp\left(\beta_b \Delta p_b\right); \quad s = f\left(s_0, \Delta\beta, \Delta p_b\right);$$

$$g = g_o \exp\left(\beta_g \Delta p_b\right), \qquad (5)$$

где m_0, μ_{b0}, ρ_{b0}, g_0 – начальные значения коэффициентов пористости, вязкости воды, плотности и начального градиента; β_{po}, β_b, β_n, $\Delta\beta = \beta_n - \beta_b$, β_μ, β_g – коэффициенты сжимаемости порового пространства, сжимаемости воды и нефти, изменения вязкости от давления, изменения начального градиента от давления соответственно; $\Delta p_b = p_b - p_0$ – репрессия на пласт при закачке воды; p_b – текущее давление закачиваемой воды; p_0 – начальное пластовое давление; s_0 – начальная, остаточная водонасыщенность.

Зависимость относительной фазовой проницаемости коллектора по воде $k_b^*(s)$ от водонасыщенности определяется соотношением, построенным по результатам лабораторных исследований керна [2], зависимость коэффициента водонасыщенности s от давления (четвертое уравнение (5)) приведена в [7]. Используя результаты [2] и [3], получим зависимость ОФП по воде

$$k_b^*(s) = H = \sum_{i=0}^{3} a_{bi} s_o^i \left[1 + (1 - s_0)\Delta\beta\Delta p_b\right]^i. \qquad (6)$$

Здесь a_{bi} – коэффициенты, определяемые обработкой результатов лабораторных исследований.

Подставив (1), (5), (6) в (4), получим уравнение пьезопроводности воды, которое в цилиндрических координатах имеет вид

$$r\frac{\partial p_b}{\partial t}=\chi_b H\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial p_b}{\partial r}+rg\right)+r\left(\frac{\partial^2 p_b}{\partial z^2}-\frac{\partial g}{\partial z}\right)\right]. \quad (7)$$

Начало координат выбрано на забое нагнетательной скважины, ось z – нейтральная линия совпадает с серединой нефтенасыщенного пласта, h –толщина пласта от нейтральной линии (оси z) до кровли, коэффициент пьезопроводности воды

$$\chi_b=\frac{k_0}{\mu_0 m_0\left(\beta_{por}+\beta_b\right)}.$$

Отметим, что уравнение (7) справедливо не только для нетрадиционных, аномальных коллекторов, о которых шла речь выше, но и для коллекторов, в которых влиянием начального градиента давления g можно пренебречь. В отличие от плоскорадиальной фильтрации в (7) учитывается изменение давления по оси z, перпендикулярно напластованию.

Для определения радиуса фронта вытеснения нефти водой $R(t)$ воспользуемся методом интегральных соотношений Г.И. Баренблатта. Краевые условия зададим следующим образом:

$$p_b(0,r)=p_0;\quad \left.\frac{\partial p_b}{\partial r}\right|_{r=rc}=(-q-g(r_c)\,r_c);$$

$$\left.\frac{\partial p_b}{\partial r}\right|_{r=R_b(t)}=-g_0;\quad \left.\left(v_z+h\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)\right|_{z=h}=0;$$

$$q=\left.\frac{Q}{4\pi\varepsilon}\right|_{r=rc};\quad \varepsilon=\frac{k_0 k_b^* h}{\mu}. \quad (8)$$

К известным краевым условиям [4] следует добавить четвертое – граничное условие на кровле пласта, обусловленное непроницаемостью покрышки.

Давление в зоне заводнения определяется следующими соотношениями:

$$p_b=p_0-a_m\varphi+f(r)\varphi(z);$$

$$f(r)=a_0\ln\frac{r}{R_b(t)}+a_m\frac{r^m}{R_b{}^m(t)};$$

$$\varphi(z)=1+b_k\frac{z^k}{h^k};$$

$$a_0=-(q+g_0 r_c);$$

$$a_m=\frac{q-g_0(R_b(t)-r_c)}{m};\qquad b_k=\frac{mhg_0}{qk^2}, \quad (9)$$

где m, k – выбираются из сопоставления расчетных и промысловых данных.

Интегрируя уравнение (7) по r в интервале от r_c до $R_b(t)$ – фронта вытеснения нефти водой, получим дифференциальное уравнение для определения $R_b(t)$:

$$\left(C_1R_b+C_2R_b^2\right)\frac{dR_b}{dt}=$$
$$=-\chi_b\left(D_0+D_2R_b^2+D_3R_b^3\right), \quad (10)$$

где

$$C_1=\varphi\frac{\left[2q-(m+2)(q+g_0r_c)\right]}{2(m+2)};$$

$$C_2=-\varphi\frac{3g_0}{2(m+2)};\quad D_0=(q+g_0r_c)D;$$

$$D=\sum_{i=0}^{3}a_{bi}s_0^i\left\{\left[1-(1-s_0)4{,}5\Delta\beta\varphi q\right]^i\right\};$$

$$D_2=-\frac{d^2\varphi}{dz^2}\frac{q(m^2+2m+4)}{4m(m+2)};$$

$$D_3=-\frac{d^2\varphi}{dz^2}\frac{g_0}{m(m+2)}, \quad (11)$$

где $\frac{dR_b}{dt}$ – есть скорость продвижения фронта вытеснения. Параметр D учитывает зависимость ОФП коллектора по воде. При $i=0$ D – const. Параметры D_2 и D_3 будут содержать слагаемые, зависящие от φ.

Рассмотрим два частных случая.

А) Плоскорадиальная фильтрация. $\varphi=1$, $D=1$, $g_0=0$, $D_0=q$, $C_{20}=0$, $C_{10}=-\frac{mq}{2(m+2)}$, $D_2=D_3=0$. Интегрируя (10), получим $R_b(t)=\sqrt{\frac{4(m+2)}{m}\chi_b t}$, $\frac{dR_b}{dt}=\frac{2\chi_b(m+2)}{R_b m}$. При $m=1$ первого соотношения получим формулу Баренблатта, $R_b(t)=\sqrt{12\chi_b t}$. Из второго соотношения следует, что скорость распространения фронта вытеснения убывает обратно пропорционально корню квадратному времени работы нагнетательной скважины.

Б) Пусть $g_0 = \text{const}$, $k = 1$, $m = 1$, $\varphi(z) = 1 + b_k \frac{z}{h}$ – линейная функция переменной z, $D = 0{,}29$; $D_0 = (q + g_0 r_c)D$; $D_2 = D_3 = 0$, $= 1$. После интегрирования (10), получим кубическое уравнение

$$g_0 \varphi R^3 + \frac{q + 3g_0 r_c}{2} R_b^2 \varphi = 6\chi_b (q + g_0 r_c) Dt. \quad (12)$$

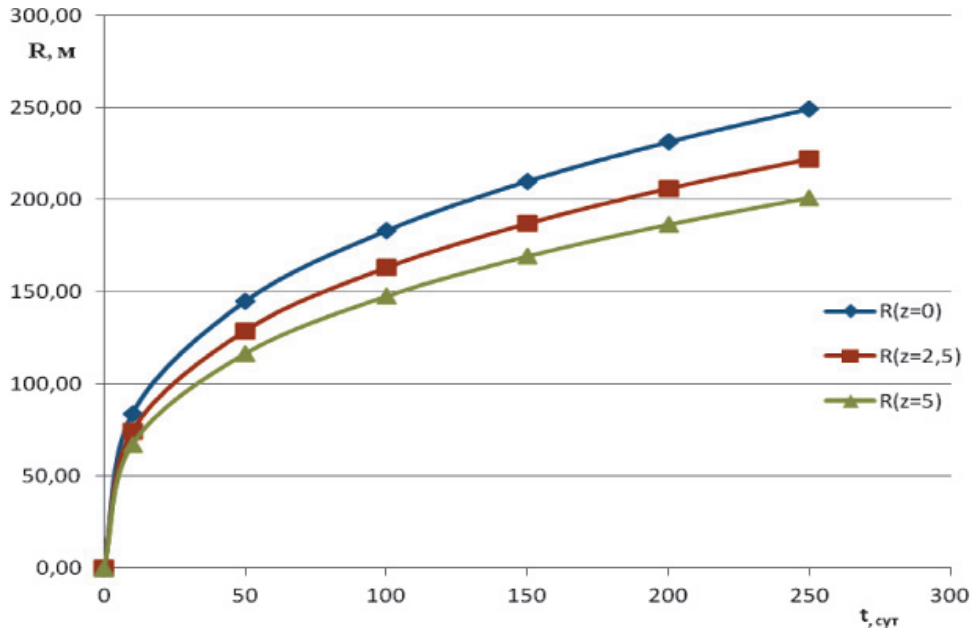
Примем, что $k_0 = 5$ мД $= 5 \cdot 10^{-15}$ м^2; $g_0 = 0{,}04$ МПа/м; $Q_b = 18$ м^3/сут – приемистость, приходящаяся на верхнюю часть пласта толщина, которой равна $h = 5$ м; $\mu_0 = 1$ мПас; $r_c = 0{,}1$ м; $\beta_{por} = 6 \cdot 10^{-4}$ 1/МПа; $\beta_b = 2 \cdot 10^{-4}$ 1/МПа; $\beta_n = 10 \cdot 10^{-4}$ 1/МПа; $\beta_\mu = 0$; $\beta_g = 0$.

Поскольку φ является функцией z, то в отличие от плоскорадиальной фильтрации, значения радиуса фронта вытеснения на середине пласта и кровли будут разные. Зависимость $R_b(t)$ по высоте пласта от нейтральной линии до кровли приведена на рисунке.

Из рисунка видно, что вытеснение нефти водой идет не равномерно, с ростом времени отставание фронта вытеснения на кровле ($z = h$) возрастает по сравнению с плоскорадиальной фильтрацией z = 0. Причем с продолжительностью времени закачки разница $R(z = 0) - R(z = h)$ возрастает, и для $t = 250$ сут составляет около 50 м. Такая же картина наблюдается и для нижней части пласта $-5 \le z \le 0$. Это справедливо для изотропного по проницаемости пласта, в противном случае в уравнение (7) ко второму слагаемому правой части следует добавить сомножителем коэффициент анизотропии. Отметим, что если ОФП воды не учитывать, $D = 1$; $k_b^* = 1$, то значение $R_b(t)$ для тех же t будет больше. Так, для $t = 100$ сут $R_b(t) = 276$ м, а не 183 м, для $t = 200$ сут $R_b(t) = 349$ м, а не 231 м. Таким образом, на значение радиуса зоны вытеснения заметное влияние оказывает выбор коэффициента проницаемости. Если взять абсолютную проницаемость, то $R_b(t)$ – радиус зоны вытеснения значительно больше, чем при учете фазовой проницаемости воды.

В качестве второго примера рассмотрим влияние величины начального градиента g_0 на продвижение фронта вытеснения. Пусть $g_0 = 0$; 0,05; 0,1 МПа/м.

Во втором столбце таблицы приведены значения R_b при $g_0 = 0$ (случай А). $R_b(t)$ пропорционален корню квадратному от времени. В столбцах третьем, четвертом и пятом приведены значения $R_b(t)$ соответствующие рисунку. В трех последних столбцах приведены значения $R_b(t)$ при $g_0 = 0{,}1$ МПа/м. С увеличением начального градиента радиус зоны вытеснения уменьшается как на нейтральной линии, так и на кровле пласта. В зависимости от расположения добывающих скважин из рисунка или из таблицы определяется время начала обводнения продукции.



Зависимость фронта вытеснения $R_b(t)$ от времени на нейтральной линии $z = 0$, $z = 2{,}5$ м, на кровле пласта $z = 5$ м

Зависимость фронта вытеснения $R_b(t)$ от величины начального градиента g_0

	R_b, м						
	$g_0 = 0$	$g_0 = 0{,}05$, МПа/м			$g_0 = 0{,}1$, МПа/м		
t, сут		$z = 0$	$z = 2{,}5$	$z = 5$	$z = 0$	$z = 2{,}5$	$z = 5$
0	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
10	97,66	83,85	74,49	67,32	67,33	54,18	45,93
50	690,51	144,92	128,91	116,65	115,93	93,44	79,34
100	976,53	183,15	162,99	147,53	146,36	118,02	100,25
150	1196,01	209,98	186,89	169,20	167,71	135,26	114,92
200	1381,03	231,34	205,92	186,45	184,70	148,99	126,60
250	1544,04	249,37	221,99	201,02	199,05	160,58	136,46
300	1691,41	265,13	236,04	213,75	211,60	170,71	145,09

Если низкопроницаемый пласт состоит из нескольких прослоев с примерно одинаковой проницаемостью, то для расчетов их следует объединить в один с суммарной толщиной и средней по толщине проницаемостью. Если в пласте имеется высокопроницаемый прослой (ВП) с гораздо большей проницаемостью и гидродинамически связанный с низкопроницаемыми, то в этом случае следует учитывать переток флюида из низкопроницаемого пропластка (НП) в высокопроницаемый. Обводнение продукции будет проходить посредством преобладающей фильтрации воды по ВП, поэтому основная часть запасов нефти останется невыработанной, несмотря на высокую обводненность добываемой продукции.

Отметим, что для описания фильтрации нефти в зоне заводнения $r_c \le r \le R_b(t)$ можно записать уравнение аналогичное (7), заменяя в параметрах индекс b на n, но q попрежнему относится к закачиваемой воде. Другим способом определения характеристик фильтрации нефти в зоне совместной фильтрации служит хорошо известное соотношение

$$p_b - p_n = p_k,$$

где p_k – капиллярное давление. Следует отметить, что капиллярное давление зависит от коэффициента водонасыщенности, который по мере удаления от забоя нагнетательной скважины, с одной стороны убывает, с другой, при постоянной приемистости увеличивается. Для расчета показателей добывающей нефтяной скважины, по аналогии с вышеизложенным, можно составить соответствующее уравнение пьезопроводности, а начало координат рекомендуется совместить с забоем добывающей скважины.

Таким образом, для описания вытеснения нефти из нетрадиционных коллекторов получено уравнение пьезопроводности воды, вытесняющей нефть с учетом изменения коэффициента водонасыщенности. Особенностью вытеснения флюидов является нарушение классического закона Дарси. При низкой проницаемости коллектора нарушен нижний предел его применения. Введение начального градиента давления, характеризующего фильтрационные особенности пласта и физические свойства нефти, позволяет определить радиус зоны вытеснения, следовательно, время начала обводнения добывающих скважин.

Список литературы

1. Алишаев М.Г., Розенберг М.Д., Теслюк Е.В. Неизотермическая фильтрация при разработке нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1985. – 275 с.

2. Грачев С.И., Хайруллин А.А., Хайруллин Аз.А. Аппроксимация относительных фазовых проницаемостей кубической параболой // Известия вузов. Нефть и газ. – 2012. – № 2. – С. 37–43.

3. Коротенко В.А., Ягафаров А.К., Александров М.А., Сумин А.Н. Зависимость коэффициентов водонасыщенности от пластового давления в сложнопостроенных залежах // Новые технологии для ТЭК Западной Сибири: сб. науч. тр.; под ред. С.И. Грачева. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2010. – С. 69–73.

4. Коротенко В.А., Грачев С.И., Кушакова Н.П., Сабитов Р.Р. Физические модели вытеснения вязкопластичных нефтей // Нефтепромысловое дело, 2014. – № 5. – С. 5–10.

5. Коротенко В.А., Кушакова Н.П., Сидоров И.В., Сабитов Р.Р. Особенности вытеснения вязкопластичной нефти водой // Нефтегазовое дело. – 2013. – № 5. – С. 190–196.

6. Мирзаджанзаде А.Х. О возможном влиянии начального градиента на разработку многопластовых газовых и газоконденсатных месторождений при водонапорном режиме / А.Х. Мирзаджанзаде, Г.И. Баренблатт, В.М. Ентов, Ю.В. Желтов, Г.Д. Маргулов, Г.В. Рассохин, В.М. Рыжик // Известия высших учебных заведения. Нефть и газ. – 1970. – № 1. – С. 39–45.

7. Ягафаров А.К. Модели фильтрации вязкопластических флюидов и критические (начальные) градиенты давления / А.К. Ягафаров, Н.П. Кушакова В.А. Коротенко, А.Н. Сумин // Наука и ТЭК. – Тюмень: ООО «Сити-пресс», 2012. – № 5. – С. 18–20.

УДК 504.06: 911.2(571.5)

ИЗМЕНЕНИЕ НАРУШЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ ПРИ ОТКРЫТОЙ ДОБЫЧЕ УГЛЯ НА ТЕРРИТОРИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ СИБИРИ

Дубынина С.С.

Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, Иркутск, e-mail: Dubynina@irigs.irk.ru

В работе обобщены результаты исследований биологической продуктивности нарушенных земель Азейского угольного разреза Тулунского района Иркутской области (2009–2013 гг.). Установлен ход развития сингенетических сукцессий от пионерной до переходно-восстановительной группировки природной среды. Участие и заселение отвалов травянистыми видами пионерной группировки происходит пятнами. Доминантом является – *Epilobium angustifolium*, а содоминантами – *Melilotus albus u Sonchus arvensis*. Дана характеристика объектов исследования (местоположение, почвенный покров, состав травостоя, высота травостоя), а также дана оценка жизненности растений и проективное покрытие отвалов, показана степень участия видов в горизонтальном строении. Выявлено долевое участие зеленой массы, мортмассы исследуемых сообществ. Проанализированы и обобщены материалы по запасам фитомассы растительных сообществ отвалов угольных разрезов.

Ключевые слова: растительный покров, сукцессии, продуктивность фитомассы экосистем, объекты исследования, Иркутская область

CHANGE OF DISTURBED LANDS IN OPEN COAL MINING IN THE INDUSTRIAL DEVELOPMENT OF SIBERIA

Dubynina S.S.

Institute of geography V.B. Sochava SB RAS, Irkutsk, e-mail: Dubynina@irigs.irk.ru

The article summarizes the results of studies of the biological productivity of disturbed lands «Azeysky coal cut» Tulunsky district of Irkutsk region (2009–2013) years. Installed the development of syngenetic succession from pioneer to transition and recovery force of the natural environment. Participation and settling of dumps grassy types of pioneer group happens spots. Dominat is – Epilobium angustifolium, and sodominantoam of Melilotus albus and Sonchus arvensis. The characteristic objects of study (location, soil cover, composition of grass, height of grass), as well as the assessment of vitality of plants and the projective cover of the dumps shows degree of involvement of types of in a horizontal structure. Identified equity of green mass, mortmass of these communities. Analyzed and summarized materials reserves of phytomass of plant communities of the coal mines dumps.

Keywords: plant cover, succession, productivity of the phytomass of the ecosystems, the objects of study in the Irkutsk oblast

В работе приводятся результаты исследования по изучению состояния растительного покрова нарушенных земель. Эти нарушения земель вызваны угледобывающим производством. Основным богатством территорий Сибири являются угли. Уголь – самый распространенный в мире энергетический ресурс. Добыча угля идет открытым способом и в то же время сопровождается огромным экологическим ущербом. Природные экосистемы – системы динамичные. Нарушенные экосистемы после снятия внешнего воздействия способны возвращаться в исходное состояние, проходя ряд последовательных стадий (сукцессий). Четко выделяются четыре стадии восстановления: пионерная, простая, переходно-восстановительная и сложно-лесная группировка. Жизненное состояние группировок определяется эдафическими факторами и почвенно-климатическими условиями района.

Цель исследования – оценка состояния растительного покрова нарушенных земель после угледобычи. В связи с этим решался ряд задач: выявление жизненности растений, определение участия видов в горизонтальном строении почвы, а также долевое участие и запасы фитомассы растительного покрова отвалов.

Материалы и методы исследования

Угольный разрез «Азейский» находится в пределах Иркутско-Черемховской равнины, территория представляет собой всхолмленную возвышенность с преобладанием высот порядка 550–600 м над уровнем моря.

Климат района характеризуется резкой континентальностью. Здесь наблюдаются отрицательные среднегодовые температуры воздуха и сильные перепады их в течение суток, неравномерное выпадение осадков по годам и сезонам года, контрастный радиационный режим зимних и летних месяцев. Таким образом, суровые природные факторы способствовали тому, что господствующим типом растительности здесь являются хвойно-лиственничные леса. Согласно карте растительности юга Восточной Сибири [1] на исследуемой территории преобладают среднесибирские растительные формации, относящиеся к Урало-Сибирской фратрии. Поэтому при изучении растительного покрова в окружении угольного разреза

«Азейский» мы стремились, по возможности, составить представление о видовой насыщенности, дать оценку жизненности растений и продуктивности. В окружении угольного разреза «Азейский» были выбраны 3 экспериментальных участка [2]. Остановимся на первом участке «Заазейский». Изученные сообщества участка «Заазейский» представляют собой разные стадии восстановительных сукцессий. Они идут от пионерной стадии к длительно-производной луговой растительности и до восстановления коренных светлохвойных травяных лесов, т.е. через ряд их переменных состояний: сорняковую, березовую, осиновую к сосновой восстановительной серии. Почвообразующими породами являются грунтосмеси с содержанием перегноя и минеральных питательных веществ. Породы вскрыши представлены: аргиллитами, алевролитами, песчаниками и четвертичными покровными суглинками различной мощности. Породы отвалов имеют высокую водопроницаемость за счет щебнисто-каменистых фракций аргиллитов и мелкозема глинистых пород. В результате этого создается довольно стабильный водный режим.

Изучение биологической продуктивности проводили путем учета надземной массы. В пределах каждой площадки размером 0,25 м^2 проводились укосы в трехкратной повторности, где учитывался запас зеленой массы и мортмассы (ветошь, подстила и опад) [4]. Геоботанические описания проводились по стандартной методике. На исследуемых площадках учитывался видовой состав, средняя высота по ярусам и общее проективное покрытие. Для оценки степени покрытия видами и оценки жизненности (виталитета) растений, использовали шкалу проективного покрытия Браун-Бланке, выраженную в баллах: 5 – покрыто больше 3/4 площадки (75 %); 4 – покрыто от 1/2 до 3/4 площадки (50–75 %); 3 – покрыто от 1/4 до 1/2 площадки (25–50 %); 2 – покрыто от 1/20 до 1/4 (5–25 %); 1 – индивидуумы многочисленны, но покрывают менее 1/20 (менее 5 %); + – разреженны или покрывают лишь небольшую часть площадки.

Для оценки жизненности: 1 – прорастание, но отсутствие развития вегетативных органов; 2 – ослабление с недостаточным вегетативным развитием и непрохождением всего жизненного цикла; 3 – хорошее вегетативное развитие, но непрохождение всего жизненного цикла; 4 – хорошее вегетативное развитие и прохождение всего жизненного цикла [6].

Результаты исследования и их обсуждение

Растительный покров является первым экраном при зарастании отвалов, он обладает высокой жизненной силой приспосабливаться к неблагоприятным условиям среды и быстро занимать свободные пространства.

Для изучения структуры растительного покрова участка «Заазейский» (годы наблюдений 2009–2013) был заложен экологический профиль, который представлен сообществами разных группировок, сменяющих друг друга, начиная с вершины отвала пионерной стадии, переходя к длительно-производной луговой растительности и заканчивая березово-сосновым лесом с вейниково-высокотравной растительностью.

Распределение растений на вершине отвала неравномерное, основу пионерной группировки составляют широко распространенные виды сорных растений, из которых формируются бурьянистые сообщества. Растения находятся на значительном расстоянии друг от друга. Сегетально-рудеральные растения способны быстро захватывать свободные территории, их можно объединить в группу эксплерентов [3]. Доминантами являются: донник желтый – *Melilotus albus;* Иван-чай узколистный – *Epilobium angustifolium;* осот полевой – *Sonchus arvensis* (табл. 1).

Одним из показателей жизненности видов в сообществе является численность [5]. В изучаемом сообществе численность вегетирующих особей очень динамична. Отрицательными факторами являются каменистость поверхности, низкое плодородие техногенных элювиев вскрышных пород, крутые, постоянно действующие эрозионные потоки, которые смывают семена и всходы растений. Все эти факторы отрицательно сказываются на численности биогеоценозов. По зарисовке

Таблица 1

Видовой состав, жизненное состояние и проективное покрытие пионерной группировки на вершине отвала, участок «Заазейский»

Название видов	Проективное покрытие, балл	Жизненность, балл
Травянистый ярус, проективное покрытие 10–30 %, средняя высота 60 см		
Донник желтый – *Melilotus albus*	3	4
Пырей ползучий – *Elytrigia repens*	1	4
Горошек приятный – *Vicia amoena*	1	4
Иван-чай узколистный – *Epilobium angustifolium*	2	4
Полынь замещающая – *Artemisia commutata*	1	4
Полынь Сиверса – *Artemisia siversiana*	1	4
Льнянка обыкновенная – *Linaria vulgaris*	1	4
Осот полевой – *Sonchus arvensis*	2	4

горизонтальной проекции пионерной группировки растительный покров крайне разрежен и распределение растений по площади участка неравномерное (рис. 1). Растения находятся на значительном расстоянии друг от друга, проективное покрытие составляет 15% и на площадке (0,25 м^2) выявлено всего 3 вида. На рис. 2 (склон отвала) растительный покров представлен злаково-восстановительной смешанной группировкой.

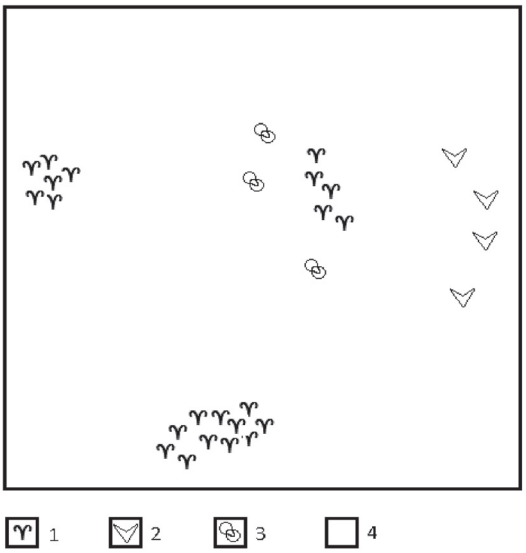


Рис. 1. Горизонтальная проекция на вершине отвала, занятая основаниями сорной растительности (эксплеренты). Пионерная группировка, площадка 0,25 м^2: 1 – полынь Сиверса; 2 – Иван-чай; 3 – льнянка обыкновенная; 4 – незаселенная видами почва (2009 г.)

На площадке (рис. 2) наблюдается отсутствие сомкнутости надземного полога. Общее проективное покрытие травостоем по-сравнению с предыдущим сообществом значительно выше – 45%, происходит образование (многовидовых) смешанных группировок из разнотравья и злаков, с господством корнеотпрысковых видов – *Elytrigia repens – пырея ползучего* и глубокостержнекорневых растений – *Sonchus arvensis – осота полевого, Epilobium angustifolium – Иван-чая*. По склону отвала происходит заселение кустарниковыми видами растений: *Hippophae rhamnoides – облепиха крушиновая, Salix caprea L. – ива козья. В* напочвенный покров включаются *Melilotus albus – донник желтый, Trifolium repens, arvense – клевер ползучий и полевой*, *Linaria vulgaris – льнянка обыкновенная*. У подножья отвала отмечено появление подроста *Pinus sylvestris – сосны лесной*.

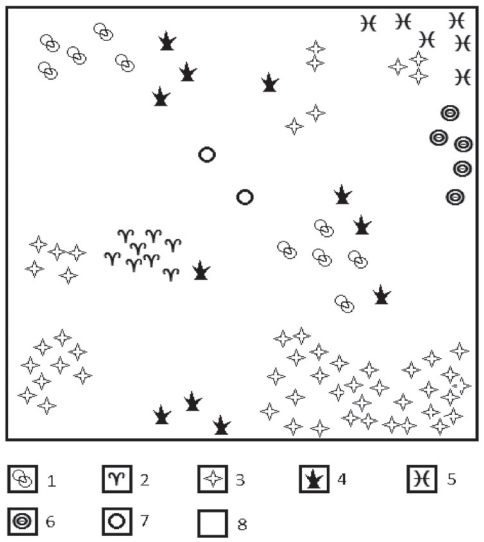


Рис. 2. Горизонтальная проекция восстановительной группировки злаково-смешанного сообщества (склон отвала, площадка 0,25 м^2): 1 – льнянка обыкновенная; 2 – полынь Сиверса; 3 – пырей ползучий; 4 – осот полевой; 5 – ива козья; 6 – облепиха крушиновая; 7 – донник желтый; 8 – незаселенная видами почва (2009 г.)

Разнотравно-кострецовый луг у подножия отвала имеет выровненную поверхность, где происходит смена растительных сообществ. Смешанные группировки меняются на длиннокорневищно-злаково-разнотравные с большим участием луговых видов. Общее проективное покрытие 80–90%, что примерно в два раза выше показателя проективного покрытия предыдущей простой смешанной группировки (рис. 3).

В изучаемом сообществе доминируют злаки: *Bromus inemis – кострец безостый*, *Elytrigia repens – пырей ползучий*. Велик процент растений с ползучими и стержневыми корневищами – это растения высокотравные: *Sonchus arvensis – осот полевой*, *Hieracium umbellatum – ястребинка зонтичная*, низкотравные виды представлены: *Linaria vulgaris – льнянкой обыкновенной*, *Acyillea asiatica – тысячелистником азиатским*, *Taraxacum officinale – одуванчиком лекарственным*, *Plantago major, media – подорожником большим и средним*. В растительном сообществе сохраняется большой процент сорняков, которые произрастают куртинами. Обращает на себя внимание появление бобовых: *Medicago sativa – люцерны посевной*, *Melilotus – донника и клевера – Trifolium*. Разнотравно-кострецовый луг представляет собой практически сформированное луговое сообщество, которое близко к естественному фитоценозу.

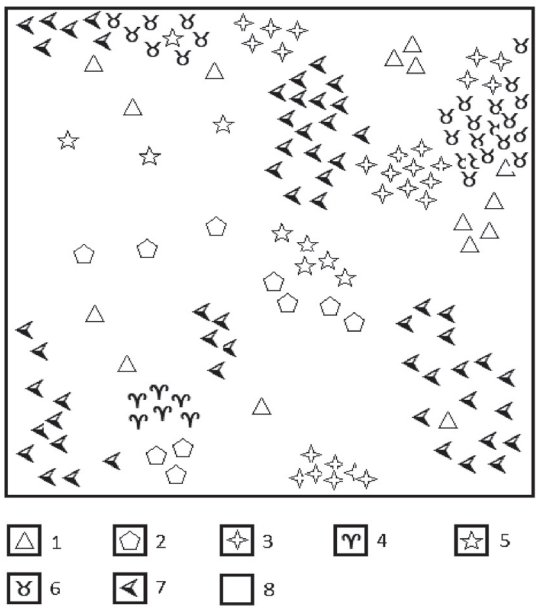


Рис. 3. Горизонтальная проекция основаниями растений разнотравно-кострецового луга (площадка 0,25 м²):
1 – кострец безостый; 2 – тысячелистник азиатский; 3 – пырей ползучий;
4 – полынь Сиверса; 5 – хвощ полевой;
6 – горошек мышиный; 7 – донник душистый,
8 – незаселенная растениями почва (2009 г.)

В окружении угольного разреза «Азейский» весьма широко распространены сосново-березовые и березово-осиновые разнотравные леса. Леса на отвалах имеют преимущественно неэксплуатационное, а защитное значение, возобновление можно считать удовлетворительным. Зарастание отвалов травянистой растительностью происходит интенсивно.

Рассмотрим вейниково-разнотравную группировку в березово-осиновом лесу (с участием сосны). Из древесной растительности в естественном зарастании I ярус составляют одиноко стоящие деревья сосны лесной высотой до 15 м, во II ярусе доминирует осина, ее высота не превышает 12 м, такой же высоты береза пушистая (табл. 2).

Сомкнутость крон до 90 %, что свидетельствует об интенсивных процессах восстановления растительности. Под пологом леса встречаются редкими кустами *шиповник иглистый – Rosa acicularis* и *черемуха обыкновенная – Padus avium*. В травяном покрове общее проективное покрытие составляет 80 %, местами 40–50 %. Здесь доминирует лесное разнотравье – *василистник малый – Thalictrum minus, костяника – Rubus saxatilis*, *герань*

Таблица 2

Видовой состав, жизненное состояние и проективное покрытие в лесных сообществах на отвалах угольного разреза участка «Заазейский» 2009 г.

Название растения	Проективное покрытие, балл	Жизненность, балл
Древесный ярус, средняя высота 20 м, средний диаметр 20 см, сомкнутость 70 %		
Береза плосколистная – *Betula playphylla*	4	4
Сосна обыкновенная – *Pinus sylvestris*	3	4
Осина – *Populus tremula*	2	4
Кустарниковый ярус, средняя высота 1,0–1,5 м		
Черемуха обыкновенная – *Padus avium*	+	4
Шиповник иглистый – *Rosa acicularis*	1	4
Травянистый ярус, проективное покрытие 70–80 %, средняя высота 60 см		
Василистник малый – *Thalictrum minus*	1	4
Дудник лесной – *Angelica sylvestris*	1	4
Зопник клубненосный – *Phlomis tuberosa*	1	4
Орляк обыкновенный – *Pteridium aguilinum*	2	4
Подорожник обыкновенный – *Plantago media*	2	4
Клевер люпиновый – *Lupinaster pentaphyllus*	1	4
Горошек однопарный – *Vicia unijuga*	2	4
Хвощ луговой – *Equisetum pratense*	1	4
Осока большехвостая – *Carex macroura*	2	4
Вейник наземный – *Calamagrostis epigeios*	2	4
Тимофеевка луговая – *Phleum phleoides*	1	4
Ежа сборная – *Dactylis glomerata*	1	4
Живой напочвенный покров, проективное покрытие 5–20 %		
Мхи	2	4

сибирская – Geranium sibiricum, дудник лесной – Angelica sylvestris. Из бобовых видов: *чина луговая – Lathyrus pratensis*, *горошек однопарный – Vicia unijuga*, *Клевер люпиновый – Trifolium Lupinaster.* Доминируют рыхлокустовые злаки: *ежа сборная – Dactylis glomerata*, *тимофеевка луговая – Phleum phleoides*. На изученном участке заметна сильная антропогенная деятельность – вырублены деревья, разбросаны сучья, ветки, присутствуют следы техники.

Наши исследования показали, что продуктивность растительного покрова надземной массы различна. В ходе исследований запасы общего растительного вещества всех исследуемых площадок демонстрируют высокие и низкие значения в соответствии с погодной обстановкой и внутренними ритмами развития растительных сообществ (табл. 3).

и мортмасса) в 2010 г. для разных сообществ колеблется в пределах от пионерной группировки до восстановительной стадии разнотравно-кострецового луга (463–1384 г/м^2), и от восстановительной стадии разнотравно-кострецового луга до восстановительной стадии березово-соснового леса (1494–2372 г/м^2). Отношение мортмассы к запасам зеленой массы в 2013 г. колеблется от 0,2 до 3 раз. По средним запасам общей надземной массы (2010–2013 гг.) исследуемые группировки выстраиваются в следующий ряд: восстановительная стадия березово-соснового леса с высокотравной растительностью > восстановительной группировки березово-осинового леса с участием сосны > пионерной группировки на молодых почвах вершины отвала > восстановительной стадии разнотравно-кострецового луга > группировки

Таблица 3

Долевое участие и запасы растительного вещества на нарушенных землях отвалов угольного разреза «Заазейский»

Название группировок	Фракции фитомассы	2010 г.		2011 г.		2012 г.		2013 г.	
		%	г/м^2	%	г/м^2	%	г/м^2	%	г/м^2
Пионерная стадия на вершине отвала	Зелень	78	361	66	465	22	357	39	467
	Мортмасса	22	102	34	239	78	123	61	720
Смешанная стадия на склоне отвала	Зелень	62	670	87	492	78	453	73	538
	Мортмасса	38	411	13	72	22	127	27	203
Восстановительная стадия – луговая	Зелень	35	484	75	471	77	733	75	714
	Мортмасса	65	900	25	161	23	214	25	235
Восстановительная стадия березово-осиновый лес	Зелень	62	686	28	343	42	581	24	362
	Мортмасса	38	421	72	888	58	803	76	1132
Восстановительная стадия березово-сосновый лес	Зелень	59	1401	35	691	26	527	29	790
	Мортмасса	41	974	65	1435	74	1485	71	1945

Разброс значений общих запасов растительного вещества внутри каждой группы огромен. В 2010 г. доля зеленой массы пионерного сообщества (несмотря на небольшую численность видов) составляет 78 %. Это происходит вследствие большого удельного веса бурьянистой растительности – Иван-чая *(Epilobium angustifolium)* и полыни Сиверса (*Artemisia siversiana).* Величина общей надземной массы (зелень злаково-восстановительной смешанной на склоне отвала и, соответственно, в числовом значении имеют следующий вид:

2312 > 1304 > 985 > 979 > 741 г/м^2.

Выводы

Результаты многолетних исследований с 2009 по 2013 гг. показали следующие особенности.

1. Зарастание отвалов проходит удовлетворительно. Состояние и прирост поселившихся на отвалах древесных пород мало отличается от пород зональных почв.

2. Плохое возобновление древесными породами и травянистой растительностью на вершинах отвалов объясняется малым налетом семян вследствие возвышенного положения отвалов над относительно ровной поверхностью окружающей территории, а также жесткими условиями температурного режима, недостатком влаги и физическими свойствами поверхностного слоя породы.

3. Участие и заселение отвалов травянистыми видами пионерной группировки происходит пятнами. Доминантом является – *Epilobium angustifolium*, а содоминантами *Melilotus albus* и *Sonchus arvensis*.

4. При зарастании отвалов травянистой растительностью выявлены значительные флуктуации жизненного состояния видов и их проективного покрытия. В этот период большая поверхность покрывается злаками: *Elytrigia repens* и *Dactylis glomerata*, т.е. формируется новое луговое сообщество, которое по запасам надземной массы приближено к зональному фитоценозу.

Список литературы

1. Атлас Иркутской области. – М.; Иркутск: ГУГК, 1962.

2. Дубынина С.С. Состояние растительного покрова природно-техногенных экосистем на территориях промышленного освоения Сибири // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – 2013. – № 8(1). – С. 46–49.

3. Кандрашин Е.Р. Сингенез и продуктивность естественной растительности и полукультурфитоценозов на отвалах угольных разрезов Кузбасса // Почвообразование в техногенных ландшафтах. – Новосибирск: Наука, 1979. – С. 163–172.

4. Методы изучения биологического круговорота в различных природных зонах. – М.: Мысль, 1987. – 182 с.

5. Понятовская В.М. Учет обилия и особенности размещения видов в естественных растительных сообществах // Полевая геоботаника. – М.; Л., 1964. – Т. 3. – С. 200–289.

6. Шенников А.П. Введение в геоботанику. – Л., 1964. – С. 108–112.

УДК 658.567.1:667.621.3:372.862

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ. ИНЖЕНЕРНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Егорова Г.И., Егоров А.Н.

Тобольский индустриальный институт (филиал),
ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тобольск, e-mail: egorovagi@list.ru

Показаны перспективные направления утилизации отходов нефтегазоперерабатывающей отрасли как необходимого компонента устойчивого развития современной цивилизации и профессиональной подготовки бакалавров. Раскрыта методика эксперимента и инженерные основы по получению битумного лака из отхода процесса дегидрирования методом окислительной термодеструкции с учетом методики полного факторного эксперимента. Отмечена важность решения ключевой проблемы с двух позиций. С позиции инженерных решений отходы рассматриваются как сырье для ресурсосберегающих технологий» и интегрированная проблема. С позиции методических аспектов информация об отходах встраивается в ключевые дисциплины и образовательный процесс в вузе. Определены ключевые темы базовых и специальных дисциплин, которые рекомендованы при выполнении научно-исследовательских проектов, выпускных квалификационных работ для студентов направлений подготовки: 18.03.01 – «Химическая технология», 18.03.02. – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии, биотехнологии». Показана значимость научного исследования, инноваций в области утилизации отходов, обогащающих систему профессиональных знаний с учетом их системности, динамичности, инновационности. Показана рациональность использования технологий, включающих изучение прогрессивных методов утилизации отходов, в том числе и через расширение направлений НИРС, УИРС, создание проектов, что обеспечивает качество вузовской подготовки в условиях реализации ФГОС нового поколения.

Ключевые слова: отходы, утилизация отходов, получение товарных продуктов, профессиональная подготовка бакалавров

FUTURE DIRECTIONS OF WASTE MANAGEMENT OIL AND GAS INDUSTRY. ENGINEERING-METHODICAL ASPECT

Egorova G.I., Egorov A.N.

Tobolsk industrial Institute (branch) Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education «Tyumen Industrial University», Tobolsk, e-mail: egorovagi@list.ru

Shown future directions of waste management oil and gas industry as a necessary component of sustainable development of modern civilization and the training of bachelors. Disclosed experimental technique and engineering principles for obtaining a bituminous varnish waste from the process of dehydrogenation method of oxidizing thermal degradation with the method of full factorial experiment. Noted the importance of addressing key issues from two perspectives. From the position of engineering solutions waste is treated as raw material for energy saving technologies and integrated problem. From the position of methodological aspects information on waste embedded in the core disciplines and educational process at the University. Identified key topics of basic and special disciplines, which are recommended when performing research projects, final qualifying works of students of the training directions: 18.03.01 – «Chemical technology», 18.03.02. – «Energy and resource saving processes in chemical technology, petrochemistry», biotechnology. Shows the importance of research and innovation in the field of waste management, enriching the system of professional knowledge with regard to their consistency, dynamism, innovation. Shows the rationality of the use of technology including study of advanced methods of waste management, including through the expansion of NIRS, weirs, creation of projects, which ensures the quality of University training in the implementation of the FSES of new generation.

Keywords: waste, waste disposal, obtaining commodity products, training bachelors

Проблема утилизации отходов нефтегазоперерабатывающей отрасли получила большое распространение в XXI веке. Современные приоритеты утилизации сделаны в сторону развития безотходных технологий, обеспечивающих новое качество жизни, сохранение окружающей среды, устойчивое развитие цивилизации (рис. 1).

Значительная часть отходов нефтегазоперерабатывающей отрасли представляет собой экологически агрессивные образования, техногенное обезвреживание которых до настоящего времени не получило комплексного решения. Сегодня получает развитие кластерный подход в управлении отходами, экологические аспекты которого ориентированы на устойчивое развитие цивилизации и сохранение здоровья каждого человека. Следует отметить многообразие существующих отходов (рис. 2), при утилизации которых следует учитывать объем извлеченного сырья и создание на их основе новых технологий нового века [1]. Сегодня нет секретов в том плане, что утилизация

отходов нефтегазоперерабатывающей отрасли – это необходимый компонент устойчивого развития современной цивилизации и профессиональной подготовки современного бакалавра. С этих позиций следует делать уклон и на изучение методики эксперимента, инженерных основ по получению новых товарных продуктов, обосновать, моделировать технологические схемы процессов. С позиции методических аспектов информация об отходах должна встраиваться в ключевые дисциплины образовательного процесса в вузе, а также в научно-исследовательские виды деятельности [2].

Отметим значимость утилизации отходов, обогащающих систему развивающихся компетенций студентов (знаний, умений, навыков) не только в области состава и строения отхода, химического состава, но и с учетом их перспективности и рациональности.

Приведем краткий пример перспективного направления утилизации отработанного масла процесса дегидрирования для получения битумного лака. Данная проблема решалась нами в разных направлениях. С одной стороны – это ключевое научное направление, которое встраивалось в учебный процесс через проведение лабораторного практикума, спецпрактикума. С другой стороны – это и научно-исследовательский процесс, так как тематика утилизации отходов включалась в научные проекты, конкурсы, гранты с участием студентов химического направления.

Раскроем некоторые особенности химического эксперимента. Эксперимент по получению битумного лака из отхода процесса дегидрирования проводили с использованием метода окислительной термодеструкции [3]. Первым этапом эксперимента было получение битумной смолы и сравнение ее с требованиями ГОСТ 21822-76, (марка Б). Далее синтез битумной лаковой смолы осуществлялся смешением полученной смолы с растворителем. Полученный битумный лак отвечал требованиям ГОСТ 5631-79 (табл. 1).

Рис. 1. Основные приоритеты утилизации отходов

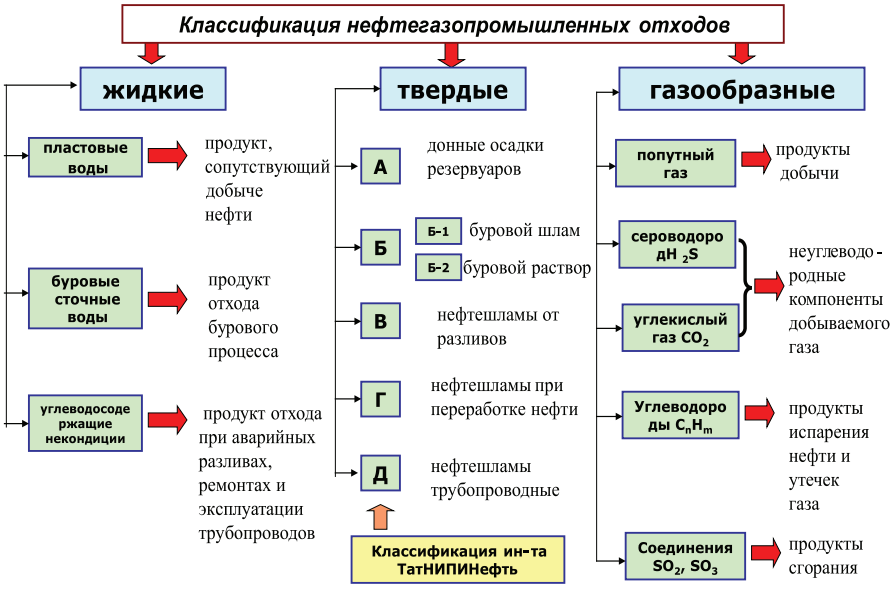


Рис. 2. Нефтегазопромышленные отходы (ТатНИПИнефть)

Таблица 1

Результаты эксперимента

Показатели	ГОСТ 5631-79	Результаты эксперимента 1	Результаты эксперимента 2
Внешний вид плёнки	Глянцевая, чёрная	Глянцевая, чёрная	Глянцевая, чёрная
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 (или ВЗ-4) при 20,0 ± 0,5 °С, °ВУ	18–35	20	21
Содержание нелетучих веществ, % мас.	39	38	37
Время высыхания плёнки до степени 3 при 20 ± 2 °С, ч, не более	24	24	24
Эластичность плёнки при изгибе, мм, не более	1	1	1
Стойкость плёнки к статическому воздействию воды при 20 ± 2°С, ч, не менее	48	48	48
Стойкость плёнки к статическому воздействию 3 %-ного раствора NaCl при 20 ± 2°С, ч, не менее	3	3	3

Таблица 2

Факторы и уровни их варьирования

Уровни	Факторы		
	Расход воздуха (m), ед. изм. м^3/ч	Температура (W), °С	Время (v), с
	Обозначение		
	X_1	X_2	X_3
Верхний (+1)	2,0	280	4,0
Основной (0)	1,5	240	3,0
Нижний (–1)	1,0	200	2,0

Работа строилась с учетом методики полного факторного эксперимента [4]. Факторами получения битумной смолы были выбраны: расход воздуха (m), температура (W) и время (v), которые имели три уровня варьирования (табл. 2). Результирующая функция – выход битумной смолы.

Поиск коэффициентов полинома осуществлялся на основе ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка. Получены математические зависимости с результирующей функцией получения битумной смолы, зависящей от трёх факторов (получены уравнения второго порядка). Достоверность коэффициентов регрессии проверена по критерию Стьюдента (2,77), адекватность – по критерию Фишера (19,14), что доказывает точность и достоверность подобранной зависимости получения битумной смолы.

При построении поверхности отклика и сечения поверхности отклика использовали программу SigmaPlot 11.0. Выход смолы стремится к максимуму при следующих значениях факторов: расход воздуха 1,8–2,0 л/мин на 300 см^3 загруженного сырья, температура 255–280 °С, время 3,5–4 ч. На основании полученных экспериментальных данных получения битумной смолы и битумного лака на его основе разработана принципиальная технологическая схема процесса и выбраны оптимальные технологические параметры процесса (рис. 3).

Охлаждающее масло загружается в реактор (300 °С), воздух через распределительную решетку (1000–1500 м^3/ч), проходит в течение пяти часов. Лаковая смола охлаждается до температуры 120–130 °С, затем перекачивается насосом в смеситель (продувка идет азотом). Часть растворителя заливается через дозатор в реактор, где происходит смешение лаковой смолы с оставшимся растворителем и сиккативом при температуре 15–25 °С в течение 1 часа. Полученный лак подают на фильтрацию в патронный фильтр, откуда лак самостоятельно поступает в емкость для готовой продукции, далее на фасовку. Легкие углеводороды конденсируются в холодильнике-конденсаторе и могут быть использованы в составе легких бензиновых фракций.

Таким образом, утилизацию охлаждающего масла мы связываем с получением новых товарных продуктов, востребованных в жизнедеятельности человека. Это лишь один краткий пример, где налицо решение проблемы энерго- и ресурсосбережения [5].

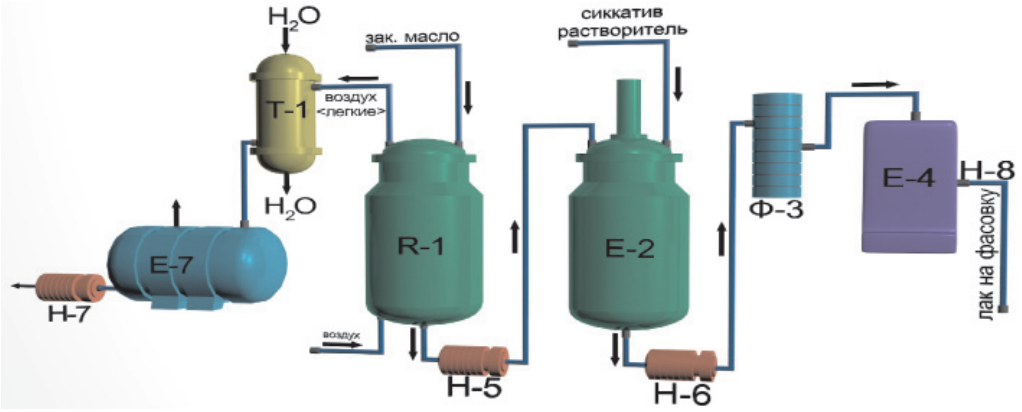


Рис. 3. Схема производства битумного лака:
Т1 – теплообменник; R1 – реактор; Е2 – емкость для смешения; Ф3 – фильтр «Куно»;
Е4 – емкость для продукции; Н5 – Н8 – насосы; Е7 – емкость для сбора «легких» углеводородов

Такая информация востребована не только в научном направлении, но и в организации образовательной деятельности студентов высшей технической школы.

Отметим значимость научного исследования, инноваций в области утилизации отходов, обогащающих систему профессиональных знаний с учетом их системности, динамичности, инновационности. Раскрывая рациональность использования прогрессивных методов утилизации отходов, делаем уклон и на расширение поля научно-исследовательской, учебно-исследовательской деятельности студентов, через создание проектов, что обеспечивает качество вузовской подготовки в условиях реализации ФГОС нового поколения.

Разработанные нами инженерные решения методически встраиваются в изучение вопросов промышленной экологии, химии и технологии органических веществ, что позволяет развивать у студента целостное восприятие об отходах нефтехимических производств и рациональных способах их утилизации. Показывая тесную связь возникающих проблем по утилизации отходов на производствах и их влияние на социум, экономику, жизнедеятельность человека, студент профессионально оценивает широкий класс отходов нефтехимии и нефтепереработки (жидкие, твердые, газообразные), выявляет их роль как вторичных ресурсов для получения новых продуктов для современной промышленности. Ключевая основа для студента – выявление диалектической взаимосвязи и взаимозависимости «отход производства – новый ресурс – рациональные способы утилизации – рост эффективности нефтехимического производства» обеспечивает будущему инженеру видение совокупности социально-экономических задач современной промышленности и в регионе в том числе.

Отходы нефтехимических производств – сырьё для ресурсосберегающих технологий – это прежде всего интегрированная проблема, востребованная при выполнении научно-исследовательских проектов, выпускных квалификационных работ для студентов направлений подготовки: 18.03.01 – «Химическая технология», 18.03.02. – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии, биотехнологии», изучающих дисциплины: «Химия и технология органических веществ», «Химическая технология нефти и органических веществ» и др. При этом в соответствии с требованиями ФГОС в основу положены следующие принципы:

- систематическое изложение теоретического, практического материала о проблемах утилизации отходов с учетом принципов: научности, доступности, познавательности, связи с жизнью;
- систематизация представлений о современных отходах нефтехимических предприятий, востребованных для прохождения производственной практики;
- тесная взаимосвязь науки и производства по проблемам рациональной утилизации отходов нефтехимии – как вторичных ресурсов.

Зная основные инженерные особенности, студент осмысливает и понимает ведущие принципы утилизации отходов. Следует отметить и творческие задания, что дает возможность студенту после изучения проверить себя и убедиться в понимании существующей проблемы и эффективных путей ее решения.

В рамках нашего исследования отразим наиболее значимые темы и проблемы по утилизации отходов нефтехимической отрасли регионального направления, используемые в образовательной деятельности на лекциях, практических занятиях. Тема «Проблема безопасной утилизации и рационального использования отходов нефтехимических производств» включает вопросы концептуального характера, основные понятия, важнейшие определения, классификацию отходов нефтехимических производств; особенности рециклинга и логистики отходов – как новых ресурсов для нефтехимических производств. Приоритетные принципы утилизации отходов.

Тема «Проблема выбора методов обезвреживания токсичных нефтепромышленных отходов» показывает особенности проведения жидкофазного окисления токсичных отходов, гетерогенного катализа, пиролиза, огневой, плазменной переработки и утилизации отходов нефтегазохимии.

Тема «Утилизация жидких отходов нефтехимических производств» раскрывает особенности технологии утилизации кислых гудронов, минерального масла, нефте- и маслошламов, смазочно-охлаждающих жидкостей, растворителей, лакокрасочных материалов, отходов подготовки природных вод. В теме «Утилизация газообразных отходов нефтехимических производств» делается акцент на утилизацию факельного, попутного газа, паров органических растворителей, диоксида серы, сероводорода, оксида азота, углекислого газа. В теме «Утилизация твердых отходов нефтехимических производств» проводится анализ эффективных технологий утилизации твердых отходов нефтехимических производств: отработанных алюмохромовых катализаторов, полимерных материалов и пластмасс на их основе. В теме «Утилизация тяжелых смолисто-асфальтеновых нефтей» исследованы вопросы получения нефтяных битумов из тяжелых нефтяных фракций. Разнообразие тем включает научные, теоретические и практические разработки и параметры процессов безопасности и экологичности на предприятиях нефтегазовой отрасли, востребованных для получения товарных продуктов. Объем, содержание и уровень изложения перспективных направлений утилизации отходов нефтехимической отрасли рекомендован нами в системе учебных пособий и методических указаний, выставленных в электронную систему поддержки для студентов «EDUKON».

Список литературы

1. Бондалетова Л.И. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе: Методическое пособие по выполнению практических заданий / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: ТПУ, 2002. – 41 с.

2. Егоров А.Н. Алюмохромовые катализаторы – пути утилизации с целью получения товарных продуктов / А.Н. Егоров, Г.И. Егорова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 3. – С. 91–99.

3. Егоров А.Н. Отходы нефтехимии – эффективные пути применения // Инновации. Интеллект. Культура: материалы XX Всероссийской научно-практич. конф. – Новосибирск: СИБПРИНТ, 2013. – С 35–38.

4. Егоров А.Н. Технология производства битумного лака из охлаждающего масла – отхода процесса дегидрирования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 6. – С. 83–89.

5. Егоров А.Н., Егорова Г.И. Отходы нефтехимических производств – сырьё для ресурсосберегающих технологий: учебное пособие для студентов направлений: 18.03.01. «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2016. – С. 27.

УДК 332.362:556.3

УВЕЛИЧЕНИЕ ЗЕМЕЛЬНОЙ РЕНТЫ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГРУНТОВЫХ ВОД СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫМИ КУЛЬТУРАМИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕЕ ИЗЪЯТИЯ СОБСТВЕННИКОМ ЗЕМЕЛЬНОГО УЧАСТКА (НА ПРИМЕРЕ КБР)

Казиев В.М.

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В М. Кокова», Нальчик, e-mail:квgsha@rambler.ru

Близость грунтовых вод к поверхности почвы при стандартных агротехнических мероприятиях, создает предпосылки для увеличения продуктивности в растениеводческой отрасли сельскохозяйственного производства, которая в определенных условиях повышается на треть, и, как следствие, увеличивается земельная рента на дисконт, который будет недополучать собственник земли, так как при кадастровой оценке сельскохозяйственных угодий, проходившей в несколько туров, вопрос близости и влияния грунтовых вод на урожайность сельскохозяйственных культур не рассматривался и, соответственно, не введен в критерии интегральных показателей кадастровой оценки сельскохозяйственных угодий, но этот вопрос может тщательно быть рассмотрен и введен в критерии при определении рыночной стоимости сельскохозяйственных земель, для того, чтобы с этой стороны возместить потери собственника но для этого необходимо иметь развитый, открытый, совершенный рынок земель сельскохозяйственного назначения.

Ключевые слова: грунтовые воды, земельная рента, кадастровая оценка земель, продуктивность

THE INCREASE OF LAND RENT DUE TO THE USE OF GROUNDWATER BY CROP GROWING AND THE POSSIBILITY OF ITS WITHDRAWAL BY THE LANDOWNER (ON THE EXAMPLE OF KBR)

Kaziev V.M.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Nalchik, e-mail: квgsha@rambler.ru

The closeness of groundwater to the soil surface, under standard agritechnical activities, creates prerequisites for increasing the productivity in crop sector of agricultural production, which, in certain circumstances, is increased by the third, and in its turn, increase land rent on discount, for which the landowner will not get a cadastral estimation of agricultural lands, holding in several stages, the question of the proximity and influence of ground water on crop yields was not considered and therefore do not enter into the criteria of integrated indicators of cadastral valuation of agricultural land, but this matter may be considered well and put into criteria in determining the market value of agricultural land, so that from this point of view in order to compensate the loss of the owner but for this purpose it is necessary to have a developed, open, perfect market of agricultural lands.

Keywords: ground water, land rent, cadastral valuation of land, productivity

В настоящее время кадастровая оценка сельскохозяйственных угодий – это система агрономических характеристик почв, слагающаяся из совокупности непрерывно происходящих в почве биологических режимов, водных, пищевых и солевых процессов с учётом технической вооруженности хозяйства и применяющихся способов обработки и удобрения почвы, уделяя большое внимание составлению карт полей и изучению их истории, однако при этом вопрос близости и влияния грунтовых вод на урожайность сельскохозяйственных культур не рассматривался и, соответственно, не введен в критерии интегральных показателей кадастровой оценки сельскохозяйственных угодий.

Результаты исследования и их обсуждение

Кадастровая оценка сельскохозяйственных угодий Кабардино-Балкарской Республики проведена на фундаменте базовых оценочных показателей продуктивности и затрат, установленных на 1-м этапе кадастровой оценки земель, выполненном Росземкадастром. Данные о продуктивности пастбищ (в ц.к.е.) приняты по материалам геоботанического обследования (1980–1989 гг.).

В соответствии с природно-сельскохозяйственным районированием в республике выделены три земельно-оценочных района, характеризующих степную, лесостепную и горную зоны.

Базовые оценочные показатели по продуктивности сельскохозяйственных угодий и затратам на их использование, рассчитанные в среднем по КБР на 1-м этапе кадастровой оценки, продифференцированы по земельно-оценочным районам, а внутри земельно-оценочных районов – по объектам оценки.

По земельно-оценочным районам рассчитаны коэффициенты дифференциации базовых оценочных показателей продуктивности и затрат, установленных для КБР по результатам I-го этапа кадастровой оценки, путем отнесения указанных показателей продуктивности и затрат по земельно-оценочным районам к аналогичным показателям, сложившимся по Кабардино-Балкарской Республике.

Базовые оценочные показатели продуктивности и затрат по земельно-оценочным районам определены умножением аналогичных базовых оценочных показателей, установленных по КБР на I этапе кадастровой оценки, на коэффициенты дифференциации продуктивности и затрат, рассчитанные по земельно-оценочным районам и в целом по Кабардино-Балкарской Республике.

На основании письма Росземкадастра № АО-367 от 01.09.2000 г., ввиду ограниченности материальных ресурсов, кадастровая оценка проведена в границах бывших сельскохозяйственных предприятий, по которым проводился IV тур оценки земель (1989 г.).

Кадастровая оценка включает в себя определение интегральных характеристик земельных участков по плодородию почв, технологическим свойствам и местоположению и определение расчетного рентного дохода и кадастровой стоимости объектов кадастровой оценки.

Были определены интегральные значения показателей объектов оценки по плодородию почв, технологическим свойствам и местоположению.

Интегральными показателями являются шкалы:

– по плодородию почв – балл бонитета (совокупный почвенный балл);

– по технологическим свойствам – индекс технологических свойств земельных участков;

– по местоположению – эквивалентное расстояние до пунктов реализации сельскохозяйственной продукции и баз снабжения материально-техническими ресурсами,

В КБР со времени предыдущего тура оценки земель проведено переобследование почв на 40 % территории, в связи с этим были выполнены работы по уточнению баллов бонитета почв, в результате чего по каждой оценочной группе почв получены средние показатели свойств и признаков [6].

По шкале, использованной при четвертом туре оценки земель, рассчитан среднегеометрический балл по совокупности признаков и свойств оценочных групп почв.

Совокупный почвенный балл получен путем корректировки среднегеометрического балла на негативные свойства, снижающие плодородие почв (переувлажненность, эродированность, засоленность и т.п.).

Интегральный показатель плодородия почв или балл бонитета объекта определен на основе экспликаций площадей оценочных групп почв и баллов их бонитета. Одновременно с бонитировкой плодородия почв проведена оценка их энергоемкости. Энергоемкость почв оценивается по сравнительным затратам энергии на основную обработку почв [6, с. 10–11].

Балл бонитета определен взвешиванием баллов бонитета почвенных разновидностей данного участка.

Валовая продуктивность определяется путем дифференцирования базовой оценочной продуктивности сельскохозяйственных угодий по земельно-оценочному району пропорционально баллам бонитете почв.

Анализ проведенной кадастровой оценки показал, что уровень грунтовых вод при оценке земель не определялся и не учитывался, что влечет за собой недоучет влияния грунтовых вод на продуктивность гектара и, как следствие, занижение земельной ренты.

При различном содержании влаги в почве (несмотря на одинаковый запас питательных веществ) создается разное осмотическое давление почвенного раствора, определяющее поглотительную способность корней. Растение, произрастающее при повышенных концентрациях почвенного раствора, повышает сосущую силу корней. В результате усиливается поступление солей в растение, активизируются процессы обмена, т.е. до определенного предела повышение осмотического давления почвенного раствора является стимулирующим фактором роста растений. Предел, при котором наблюдается угнетение растений, зависит от вида культуры, фазы ее развития, интенсивности воздействия повышенной концентрацией.

Далее, небольшое торможение роста, вызываемое стрессом (недостатком влаги), может способствовать получению плодов с повышенным содержанием сахара без снижения урожайности и более компактных побегов с повышенной механической прочностью [5, 14]. По данным

Ф.Д. Сказкина (1968 г.), незначительный дефицит воды в почве при непродолжительной засухе может не оказать существенного отрицательного воздействия на растение. Таким образом, исследования показали благоприятное воздействие недостатка влаги в определенные фазы роста (некритические) на последующую урожайность сельскохозяйственных культур [11].

Многочисленные исследования [4; 10; 11] свидетельствуют о возможности использования грунтовых вод сельскохозяйственными культурами. Однако при определении базовых оценочных показателей сельскохозяйственных угодий этот фактор не учитывается.

Использование грунтовых вод культурами в растениеводстве с начала вегетационного периода (май) возрастает и достигает максимума в июне-августе, а в конце вегетации опять снижается. За вегетационный период максимальное количество (до 2800 м^3/га) грунтовых вод может быть использовано при глубине залегания 1,5 м, а минимальное (770 м^3/га) – при 3 м. Использование грунтовых вод зависит от особенностей развития корневой системы растений, осенне-весенних влагозапасов и дифференцированного режима орошения.

В КБР уровни грунтовых вод располагаются на глубине «от 0,1 до 2 м и более, увеличиваясь в северо-восточном направлении» [8, с. 10]. При глубине грунтовых вод $H_{гр}$ = 2,5 м капиллярная кайма $h_{кк}$ над уровнем грунтовых вод (УГВ), по результатам исследований на черноземах [9] находится примерно посередине глубины до УГВ.

$$h_{кк} = 0{,}5\ H_{гр} = 1{,}25 - 1{,}3, \qquad (1)$$

где $h_{кк}$ – капиллярная кайма, м; $H_{гр}$ – глубина грунтовых вод, м.

Для среднемноголетнего года зона естественного увлажнения (80–85% НВ) составляет примерно 0,8 м. Влажность почвы в капиллярной кайме значительно выше нормы влажности (НВ). Таким образом, между капиллярной каймой и зоной естественного увлажнения формируется зона пониженной влажности, которая вычисляется по формуле [9, с. 23]

$$h_{пв} = H_{гр} - h_{кк} - h_{вл}, \qquad (2)$$

где $h_{пв}$ – зона пониженной влажности, м; $h_{вл}$ – зона естественного увлажнения.

Так, опыт с озимой пшеницей [9] показал, что после использования влаги из зоны естественного увлажнения ($h_{вл}$ = 0,8 м) ее корневая система проникает в зону пониженной влажности $h_{пв}$, используя имеющуюся там влагу, пронизывает ее и достигает капиллярной каймы.

Максимальное (до 1490 м^3/га) использование грунтовых вод будет при глубине 1,5 м, при глубине 2 м – 870 м^3/га, при 2,5 м – 510 м^3/га, а при 3 м – 100 м^3/га, т.е. грунтовые воды почти не используются [3]. Практически это значит, что пропорционально, в зависимости от технологий возделывания, на эти величины будет увеличиваться урожайность.

Близость грунтовых вод к поверхности земли создает условия для повышения естественного плодородия почвы и, как следствие для повышения базовых оценочных показателей сельскохозяйственных угодий, за счет возможности растения более полно обеспечивать себя водой.

Для КБР базовые оценочные показатели сельскохозяйственных угодий, такие как оценочная продуктивность и земельная рента, составляют 16,3 к.ед./га и 594 руб./га [7].

Если средняя прибавка урожая (на удобренном фоне) при средних оросительных нормах 2100 м^3/га составляет 11,7 ц/га [2, с. 1938], а среднее возможное использование грунтовых вод растениями доходит до 585 м^3/га (таблица), а это составляет около 30% оросительной нормы, которые и создают прибавку урожая, увеличивая оценочную продуктивность.

Значит, средняя урожайность на землях площадью 47448 гектар (таблица), где растения используют грунтовые воды, может доходить до 28,0 к.ед./га, а это увеличивает земельную ренту до 772 руб./га, что на 180 руб./га больше базовых показателей земельной ренты, что составляет недополученный доход собственника земли.

Заключение

Данный вопрос остается открытым и требует дальнейшей детальной проработки в очередном туре кадастровой переоценки сельскохозяйственных угодий. Конечно, его можно перенести и в плоскость рыночной стоимости, введя критерии, определяющие влияние грунтовых вод на продуктивность сельскохозяйственных угодий, для того, чтобы при совершении сделки купли-продажи компенсировать потери, но и в этом случае надо не забывать, что в целом РФ и в частности в КБР рынок сельскохозяйственных земель как таковой отсутствует.

Средние уровни грунтовых вод сельскохозяйственных угодий, категории пашня, с апреля по август, по КБР [1, 9, 12, 13]

№ п/п	Показатели	Количество гектаров пашни, га/%	Средние оросительные нормы, м³/га/руб.	Уровни грунтовых вод, м	Возможное использование грунтовых вод, м³/га	Скорректированное водопотребление, м³/га	Экономия	
							руб.	%
1.	Майский район	12408 / 100	2100 / 546					
	скв. 952, Новополтавка			3,4–3,2	100	2000	26	4,8
	скв. 570, Майский в/3 Юго-Запад			3,2–3,0	100	2000	26	4,8
	скв. 496, ст. Котляревское			2,7–2,6	910	1990	132	24,3
	скв. 019. хут. Пришибино-Малкинский			1,4–1,5	1490	610	387	70,9
1.1.	Средние показатели			2,6–2,7	550	1550	143	26,2
1.2.	Средняя экономия водного ресурса, тыс. руб.*						1774,3	
2.	Баксанский район	7334 / 40	2100 / 546					
	скв. 507, Алтуд			2,0–2,2	870	1230	226	41,4
	скв. 521, Алтуд			2,2–2,2	690	1410	179	32,8
2.1.	Средние показатели			2,1–2,2	780	1320	202	31,7
2.2.	Средняя экономия водного ресурса, тыс. руб.	1481,5						
3.	Прохладненский район	12768 / 30	2100 / 546					
	скв. 971, Грабовец			2,7–2,8	310	1790	81	14,8
	скв. 754, Прохладное			2,4–1,5	1095	1005	285	52,2
3.1.	Средние показатели			2,6–2,2	702	1397	183	33,5
3.2.	Средняя экономия водного ресурса, тыс. руб.						2336,5	
4.	Чегемский район	2466 / 20	2100 / 546					
	скв. 011, Герменчик			2,2–2,2	690	1410	179	32,8
4.1.	Средние показатели			2,2–2,2	690	1410	179	32,8
4.2.	Средняя экономия водного ресурса, тыс. руб.						441,4	
5.	Терский район	12472 / 50	2100 / 546					
	скв. 1165, Арик			2,8–2,5	310	1790	81	14,8
	скв. 210, Дейское			3,2–3,0	100	2000	26	4,8
	скв. 1205, Белоглинка			3,2–2,8	100	2000	26	4,8
	скв. 790, ст. Александровское			2,8–2,5	310	1790	81	14,8
5.1.	Средние показатели			3,0–2,6	205	1890	53	20,6
5.2.	Средняя экономия водного ресурса, тыс. руб.						661,1	
	Итого: по КБР	47448			585		6694,8	29,0

Примечание. * – исследования проводились на материалах КБР в базовых ценах 2000–2003 гг., к расчету принято 1000 м³ воды – 260 руб. [1].

Список литературы

1. Государственный доклад о состоянии и использовании водных ресурсов в КБР в 2002. – Нальчик, 2003. – 226 с.

2. Казиев В.М. Земельный вопрос. Преобразования в орошаемом земледелии // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–9. – С. 1936–1941.

3. Казиев В.М. Региональные аспекты управления водно-земельными ресурсами: автореф. дис. ... по теме «Региональные аспекты управления водно-земельными ресурсами». – Нальчик, 2005. – 26 с.

4. Костяков А.Н., Фаворин Н.Н., Аверьянов С.Ф. Влияние оросительных систем на режимы грунтовых вод. – М.; Издательство Академии наук СССР, 1956. – 452 с.

5. Метлякова А.Д. Анатомо-морфологическая структура растений капусты белокочанной при различных режимах выращивания рассады // Сельскохозяйственная биология. – 1985. – № 1. – С. 77–81.

6. Отчет о результатах государственной кадастровой оценки сельскохозяйственных угодий КБР. ОАО «СевкавНИИГипрозем». – Нальчик, 2002. – 247 с.

7. Отчет о результатах государственной кадастровой оценки сельскохозяйственных угодий КБР / Исходная информация, книга 2 // ОАО «СевкавНИИгипрозем». – Нальчик, 2002. – 292 с.

8. Сохроков А.Х. Современное эколого-мелиоративное состояние орошаемых земель Кабардино-Балкарской Республики // Мелиорация и водное хозяйство. – 1998. – № 4. – С. 10–12.

9. Трулев В.В. Использование грунтовых вод сельскохозяйственными культурами // Мелиорация и водное хозяйство. – 2001. – № 5. – С. 23.

10. Штаковский А.В. Система нормирования водопользования в орошаемом земледелии // Мелиорация и водное хозяйство. – 1992. – № 1. – С. 15–18.

11. Шумакова К.Б. Экологически обоснованные (дифференцированные) режимы орошения сельскохозяйственных культур // Мелиорация и водное хозяйство. – № 6. – 2000. – С. 35–36.

12. Уровни грунтовых вод. СКПО «Кабардино-Балкарская геологоразведочная экспедиция». – Нальчик, 2003. – 120 с.

13. Федеральная опорная наблюдательная сеть гидрологических пунктов СКПО «Кабардино-Балкарская геологоразведочная экспедиция».

14. Stegman E. Irrigation Option to Avoic Critical I Stress: Irrigation Sheduling – Some Applied Concepts. – Limitations of EfficientWater Use, 1983. – P. 49–506.

УДК 911.37

ЭКОЛОГО-ТУРИСТСКОЕ РАЗВИТИЕ МАРГИНАЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ МОСКОВСКОГО РЕГИОНА

Лядкина Ю.В., Луговской А.М.

ГАОУ ВО «Московский городской педагогический университет», Институт математики, информатики и естественных наук, Москва, e-mail: alug1961@yandex.ru

Московский регион является одним из крупнейших регионов нашей страны. Его территории различаются по своему развитию, где наравне с развитыми территориями присутствуют территории, находящиеся в пограничном состоянии, получившие название «маргинальных территорий». Экологическое и туристическое развитие этих территорий является одной из главных задач в работе с московским регионом. Проблемы развития данных зон заключаются в том, что на данных территориях высок экологический риск. Если же на данных территориях всё же происходит строительство жилья, то необходимо, прежде всего, провести оценку уровня загрязнения почв, а затем выделяют участки, где необходимо провести обезвреживание грунтов от химического загрязнения. В ходе исследования выяснено, что реорганизация маргинальных территорий является важной частью в развитии Московской агломерации.

Ключевые слова: маргинальные территории, московский регион

ECO-TOURIST DEVELOPMENT OF MARGINAL TERRITORIES IN THE MOSCOW REGION

Lyadkina Yu.V., Lugovskoy A.M.

Moscow city pedagogical University, Institute of Mathematics, Informatics and Natural Sciences, Moscow, e-mail: alug1961@yandex.ru

Moscow region is one of the largest regions of our country. His areas vary in their development, where on a par with the developed areas there are areas in the border state, called «marginal areas». Ecological and tourist development of these territories is one of the main objectives in working with Moscow region. Problems of development of these areas lies in the fact that in these areas of high environmental risk. If in these areas occurs the construction of housing, it is necessary first to assess the contamination level of the soil, and the idea of isolated areas where it is necessary to conduct disarmament of the soil from chemical contamination. The study found that the restructuring of marginal areas is an important part in the development of the Moscow agglomeration.

Keywords: marginal areas, the Moscow region

Разнообразие применяемых понятий в описании различных районов привило к тому, что возникла необходимость в конкретизации термина «маргинальная территория». Словосочетание «столица – провинция» имеет глубокие корни управления территорией, сформировавшиеся в Римской империи. Данная система демонстрирует неравенство в государственно-правовой и управленческой структурах, а также присутствие региональных хозяйственных различий. В западных исследованиях часто применяется схема «центральный регион – окраина», когда идёт противопоставление хозяйственно лучших регионов государств регионам со слабым развитием.

Угнетенные регионы противополагаются главным или улучшенным, их часто приравнивают к маргинальным, что можно пояснить сходством большого количества признаков, но очевидно вследствие каких-либо иных основ для систематики. Маргинальные регионы имеют возможные ресурсы, еще не используемые в результате характерных черт географического расположения и вследствие устоявшегося порядка регионального руководства. Само понятие «маргинальный» происходит от латинского Margo – край, граница или от французского Marginal – побочный, второстепенный, в российской науке оно появилось сравнительно в недалёком прошлом. В науке о Земле маргинальные территории определяются как земли, имеющие внутреннее или периферийное местоположение в государстве (районе). В народном хозяйстве данный термин применяется для определения недоходной компании. Исходя из этого можно сказать, что маргинальными территориями называются крайние, пограничные, малодоступные, частично замкнутые, малообжитые, малозаселенные. Такое определение, зафиксировавшееся за маргинальными землями, как «хозяйственно ущербные», в какой-то степени неверно. Низкий уровень развития оказывается результатом суммы сформировавшихся на данный момент обстоятельств, возможно,

они имеют кратковременные особенности и существенно модифицирующиеся со сменой главных задач в деятельности региональных органов власти. Одной из главных особенностей данных территорий является временное неиспользование их в социальных, хозяйственных и промышленных отношениях. В трудах зарубежных исследователей особо выделяется то, что районы друг с другом соревнуются для наиболее выгодной эксплуатации их хозяйственного положения. В результате возможно повышение противопоставления центра за счёт увеличения его благосостояния и периферии, где идёт обнищание населения [5].

Одним из приоритетных направлений научно-исследовательской деятельности на туристско-рекреационных территориях согласно «Основным направлениями государственной политики по развитию системы государственных природных заповедников и национальных парков в Российской Федерации на период до 2015 года» является выявление причин неблагоприятных тенденций в динамике природных комплексов и прогноз их последствий на основе разработки методов экологического мониторинга. Мониторинг как элемент территориального управления имеет практический характер на уровне контроля изменений состояния среды для принятия управленческих решений.

Мониторинг рекреационных ресурсов в настоящее время актуален из-за нерациональной организации их использования. Благодаря организации системы мониторинга возможен эффективный механизм районирования территории, в итоге один и тот же регион может обеспечивать туристическую привлекательность одному контингенту туристов при многократном посещении. Важным направлением в развитии туристско-рекреационной системы маргинальной территории является выявление объектов мониторинга, что обеспечивает стандартизацию методик исследования как самих объектов, так и изменяющихся природно-климатических условий среды. Безусловно, необходим физико-химический мониторинг, применяющийся государственными органами при определении вклада предприятий в загрязнение среды, для наложения штрафов на нарушителей природопользования. Однако необходимо оценить состояние и объектов растительного и животного мира под влиянием всей совокупности факторов различного происхождения с учетом большого количества пользователей. Для этой цели биологическая индикация как метод оценки среды крайне эффективна.

Управление рекреационными ресурсами на маргинальных территориях – комплексная задача, решаемая органами местного самоуправления путем реализации полномочий по планированию развития территории, градостроительному зонированию, планировке территории, распоряжению земельными участками. Сложность решения этих вопросов заключается в масштабе задач правового, административного и экономического регулирования, полноценного финансового обеспечения, распределения полномочий между разными органами местного самоуправления и государственной власти. Управление рекреационными ресурсами состоит в вовлечении в систему общественных, экономических, производственных, а в нашем исследовании, рекреационных отношений – это комплексная задача, решаемая путем привлечения инвестиций в процесс развития маргинальных территорий [6].

Но в нашем случае в основу понятия маргинальных территорий положен принцип соединения несопредельных элементов и пограничного положения территорий. В Москве и Московском регионе намного ощутимее присутствие посторонних и чужеродных элементов, взаимодействие, как правило, несоединимых элементов, что присуще как раз маргинальным территориям. Как бы ни были противоречивы положение и признаки столичного региона и приграничных территорий, маргинальных зон, Московскому региону это удается соединить.

Московский регион соединяет в себе, чем дальше, тем больше (но для людей незаметнее), семантические противоречия пространства ведения, в частности относительно центральных и приграничных зон. Столица – сердце России, Москва – и рубеж нашей родины; урбанистическая среда и жизненные процессы мегаполиса обладают маргинальными, пограничными чертами в гораздо большей степени, чем любой другой регион нашей родины, находящийся на границе [3, 7].

Практические каждый крупный город или регион сталкивается с проблемой маргинальных территорий – районы, не включённые в хозяйственно-административные процессы, а также с низким уровнем жизни населения. Данные районы чаще всего являются рассадником преступности, источником заболевания и смертности, также и от

употребления алкоголя и наркотиков. Пожелание населения этих городов избавиться от данных элементов вполне объяснимо [7, 8].

Развитие данных территорий является одной из приоритетных задач. Но повышение уровня жизни данных территорий происходит за счёт изгнания с данных территорий коренного населения и замену его жителями с более высоким социальным статусом.

Казалось бы, что положительные изменения, связанные с улучшением качества данных территорий является бесспорным – территории начинают активно использоваться, снижаются процессы по разрушению жилого фонда, уменьшается количество преступлений. Также к положительным изменениям следует отнести увеличение цен на недвижимость и покупательской способности населения. Отрицательные черты таких изменений не всегда заметны, но от этого они не теряют своей важности. В качестве примера таких отрицательных качеств можно привести снижения количества коренных жителе данных районов, по средства увеличения цен на проживание, стычки между коренным населением и вновь прибывшим средним классом, снижение числа предприятий и увеличение развлекательных заведений. Один из основных результатов является дискриминация прав исконного населения данных районов. Нельзя думать, что маргинальные районы можно спрятать за яркой вывеской или же полностью искоренить. Данные территории являются такой же часть города, как и другие районы, и нуждаются в чётко спланированном восстановлении [1, 2, 4].

Для того чтобы снизить отрицательные проявления развития этих территорий необходимо проводить активную общественную и экономическую политику. Увеличение качества школьного и дошкольного образования, увеличение количества организаций для проведения досуга, это дома творчества, и спортивные секции, кинотеатры и клуб по интересам. Ещё один главный критерий развития данных территорий это то, что средний класс населения должен вырасти здесь, а не переселится сюда извне. Также необходимо развивать промышленность этих районов для повышения занятости населения этих территорий.

К маргинальным территориям Московского региона можно отнести территории промышленных зон заводов «ЗИЛ», «Серп и Молот», «Нагатинский затон» и «Соколиная гора», вследствие того, что земли, на которых они располагаются, имеют характерные особенности, эти местности имеют элементы характерные для сопредельных территорий.

Данные промышленные зоны подлежат реорганизации, здесь может возникнуть качественно новая городская среда.

1. На териитории промышленной зоны завода «ЗИЛ» должен быть построен город в городе. На данной территории должны быть созданы зелёные зоны и жилая инфраструктура, а также построен крупный спортивный комплекс и многофункциональный комплекс «Планета ЗИЛ».

2. На территории промышленной зоны завода «Серп и молот» будет выстроен жилой комплекс со всей социальной инфраструктурой (школы, детские сады и больницы), а также будут созданы зелёные зоны. Будут выстроены дом культуры и музыки и стадион. Главным негативным фактором будущего жилого района является экология.

3. Территория завода «Нагатинский затон» будет реорганизована в жилой квартал в котором будут построены жилые дома с социальной инфраструктурой и офисноделовые центры.

4. Северная часть промышленной зоны «Соколиная гора» будет застроена жилыми домами, офисно-деловыми центрами, а также здесь появится здание Росреестра.

Проблемы развития данных зон заключаются в том, что на данных территориях высок экологический риск. Строительство на данных территориях жилой инфраструктуры является опасным, т.к. почва на этих территория загрязнена, пропитана токсичными отходами тяжёлой промышленности. Гораздо выгодней организовывать здесь безопасные для окружающей среды промышленные предприятия. Строительство подобных предприятий даст возможность увеличить занятость населения на этих территориях, не принесет большого вреда окружающей среде и здоровью людей. Если же на данных территориях всё же происходит строительство жилья, то необходимо, прежде всего, провести оценку уровня загрязнения почв, а затем на выделенных участках осуществить обезоруживание грунтов.

К маргинальным территориям также можно отнести:

1. Мемориальный комплекс воинской Славы в селе Кузовлёво, расположенного в Новой Москве, потому что местность, на которой он находится, имеет показатели, по которым её можно отнести к маргинальной, такие как обособленность территории, расположенной на периферии.

2. Мемориальный дом-музей К.И. Чуковского и Мемориальный дом-музей Б.Л. Пастернака во Внуково, т.к. располагаются они на землях, имеющих маргинальные признаки, это идущие активно процессы субурбанизации, при низком уровне инфраструктуры и среднем уровне плотности.

Важным направлением в развитии туристско-рекреационной системы маргинальных территорий является оценка выявленных объектов туризма. Многообразие ресурсной базы маргинальных территорий является ценным рекреационным качеством с позиции развития туризма, определяя потребительское, эмоциональное и информационное содержание досуга рекреантов. Для оценки потенциала маргинальных территорий при формировании структуры туристско-рекреационных систем необходим анализ транспортных потоков и оценка обеспеченности их сервисными зонами обслуживания. Ключевым моментом в формировании кластерной структуры является соотношение официально организованных зон (туристические и охотничье-рыболовные базы, базы отдыха и др.) и мест неорганизованного отдыха. Если к первым можно предъявлять требования санитарно-гигиенических норм и осуществлять контроль за состоянием природной среды, то вторые, не являлась контролируемыми, оказывают дестабилизирующее воздействие на среду – отсутствие организации сервисного обслуживания автотуристов ухудшает качество отдыха, приводит к загрязнению неутилизированными отходами и нарушению первозданности природы. При этом маргинальные зоны имеют огромный потенциал для формирования самоорганизующихся туристско-рекреационных кластеров.

Развитие данных территорий тесно связано с развитием туризма, который, в свою очередь, позволяет повысить уровень социально-экономического и культурного развития. За счёт увеличения туристического потока появляются средства на поддержание и реставрацию памятников архитектуры и искусства.

Потенциал туристских ресурсов маргинальных территорий при формировании кластерной структуры может быть оценен по следующим видам:

1. Экономический – по оценке затрат на организацию и скорости их самоокупаемости.

2. Технологический – по функциональной используемости ресурсов для определенного типа рекреационной деятельности.

3. Физиологический – по степени комфортности для организации отдыха.

4. Эстетический – по внешней привлекательности в зависимости от эстетических качеств.

5. Ценностный – с учетом его уникальности, ограниченности ресурса в регионе или планете, его потребительского качества.

6. Экологический – по степени удовлетворения экологических потребностей, уровню природной составляющей в сочетании с техногенными факторами среды, удовлетворяющих запросам общения с природой в целом и с ее компонентами в частности.

7. Степени самодостаточности – предполагает оценку способности конкретного целевого вида ресурса независимо от других целевых ресурсов обеспечить привлекательность туристского потока или, при создании соответствующей инфраструктуры, он представляет интерес только в сочетании с другими ресурсами.

8. Уровень комплексности туристских ресурсов – состоит в оценке применительно к конкретной маргинальной территории в пределах которой различные туристские объекты и рекреационные ресурсы доступны с различными затратами времени и финансовыми средствами на перемещение.

9. Туристской емкости ресурса – по оценке плотности транспортного потока в единицу времени и определение нагрузки в расчете на единицу площади, которую способен выдержать данный ресурс без ущерба для себя.

Экономическая оценка туристских ресурсов маргинальных территорий при формировании кластерной структуры является важнейшим компонентом, осуществляемым по достаточно разнообразным методикам, оцениваемая по вкладу в основные показатели экономического развития. Однако она не может быть ограничена только ими в связи с перспективными социальными последствиями вовлечения новых территорий в использование и является предметом самостоятельного исследования.

С точки зрения повышения привлекательности маргинальных территорий при формировании структуры туристско-рекреационных систем в качестве параметров оценки и дальнейшего использования для оптимизации логистической структуры могут быть использованы компоненты ландшафтной и литогенной основы и гидрографической сети; эстетическая пейзажность ландшафта по результатам оценки ключевых точек по психолого-эмоциональным

параметрам; фитоценологические и фаунистические ресурсы для осуществления рекреации; историко-культурное наследие территории; культурно-этнические традиции; уровень развития инфраструктуры и экологические ограничения и риски для развития туризма и рекреации.

В ходе исследования было выяснено, что реорганизация маргинальных территорий Московского региона является важной частью в развитии Московской агломерации. Были выявлены положительные стороны и проблемы, связанные с развитием данных зон. Маргинальные территории обладают оригинальными и еще не вовлеченными в использование ресурсами, на основе которых возможно формирование туристско-рекреационных кластеров. Так как туристско-рекреационная деятельность, являясь для Российской Федерации перспективным направлением развития регионального хозяйства, требует освоения новых туристских ресурсов, формирование на маргинальных территориях туристско-рекреационных кластеров требует учета и оценки их ресурсного потенциала. Результаты этой оценки необходимы для принятия управленческих решений и более эффективного использования потенциала этих территорий.

Исследование проведено при финансовой поддержке РГНФ в рамках научно-исследовательского проекта № 14-02-00472 «Экономическая оценка потенциала при формировании кластерно-логистической структуры туристско-рекреационной системы маргинальных территорий урбанизированных районов».

Список литературы

1. Зырянов А.И. Маргинальные территории // Географический вестник. – 2008. – № 2. – С. 9–21.

2. Зырянов А.И. Регион: Пространственные отношения природы и общества. Диссертация канд.геогр.наук: 25.00.24. – Пермь, 2007.

3. Каганский В. Противоречивая Москва // Русский журнал: сетевой журнал. – 2004. – URL: http://old.russ.ru/culture/20040913_kag.html.

4. Луговской А.М., Межова Л.А. Экономическая оценка потенциала при формировании кластерно-логистической структуры туристско-рекреационной системы // Вестник ассоциации вузов туризма и сервиса/Социально-экономические исследования в туризме в России и за рубежом. – 2014. – № 3 т. 8. – С. 4–8.

5. Луговской А.М., Плисецкий Е.Л. Мониторинг состояния окружающей среды маргинальных территорий для оценки потенциала развития туристско-рекреационных систем // Экономика. Налоги. Право. – 2014. – № 6. – С. 61–64.

6. Луговской А.М и др.. Экономическая оценка инвестиций в маргинальные территории при формировании туристско-рекреационных систем / А.М. Луговской, В.Т. Дмитриева, Г.М. Майнашева, Л.А. Межова, Л.А. Луговская // Проблемы региональной экологии. – 2015. – № 4. – С. 101–105.

7. Ряпосов И.А. Развитие маргинальных территорий города // Молодежь и наука: сборник материалов X Юбилейной Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края. – Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2014. – URL: http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2014/pdf/d03/s22/s22_036.pdf.

8. Сапегина О.П. Роль кластеризации в развитии региональной экономики: теория и практика // Электронный журнал: наука, техника и образование. Опубликовано 06.04.2015. – URL: http://nto-journal.ru/ catalog/ ekonomika-promyshlennosti/27.

УДК 556.3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НОРМИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕВЕРА РУССКОЙ ПЛИТЫ И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

[1,2]Полякова Е.В., [1]Мырцева Е.А.

[1]Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, Архангельск, e-mail: lenpo26@yandex.ru;

[2]Центр космического мониторинга Арктики Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова, Архангельск

На Севере достаточно много факторов, негативно влияющих на здоровье человека. Одним из таких факторов является использование некондиционной воды. Качество подземных питьевых вод из-за специфического положения их в окружающей среде определяется главным образом химическим составом. Поэтому крайне важным является исследование минерального состава пресных подземных вод с целью определения причин возникновения заболеваний биогеохимической природы. В статье авторами проведен анализ микрокомпонентного состава пресных подземных вод севера Русской плиты. Область развития пресных подземных вод включает в себя водоносные комплексы падунской свиты венда, среднего-верхнего карбона и ассельского яруса нижней перми, сакмарского яруса нижней перми, уфимского яруса верхней перми, казанского яруса верхней перми, четвертичной системы. По водоносным комплексам выявлено превышение таких нормируемых элементов, как стронций, железо, кальций, магний. Показаны особенности их распределения в подземных водах, а также влияние на организм человека. Так, стронций в питьевых водах может стать причиной возникновения Уровской эндемии, кальций и магний – вызывать сердечно-сосудистые заболевания, в том числе гипертонию, хлориды и сульфаты – различные нарушения пищеварительной системы.

Ключевые слова: подземные воды, химический состав, Русская плита, заболевания биогеохимической природы

THE DISTRIBUTION SOME NORMALIZED COMPONENTS IN GROUNDWATER IN THE NORTHERN PART OF RUSSIAN PLATE AND THEIR EFFECTS ON HUMAN HEALTH

[1,2]Polyakova E.V., [1]Myrtseva E.A.

[1]Federal Center for Integrated Arctic Research RAS, Arkhangelsk, e-mail: lenpo26@yandex.ru;

[2]Space Monitoring Center of the Arctic NARFU, Arkhangelsk

In the North a lot of factors that negatively affect human health. One such factor is the use of substandard water. The quality of underground drinking water because of the specific situation of the environment is mainly determined by their chemical composition. Therefore, it is important to study the mineral composition of fresh groundwater to determine the causes of the biogeochemical nature of the disease. In article, the authors analyzed the chemical composition of fresh groundwater in the northern part of the Russian Plate. Field of fresh groundwater includes the aquifers Padun formation of Vendian system of the Neoproterozoic, Middle and Upper series of the Carboniferous system and Asselian stage of the Permian system, Sakmarian stage of the Permian system, Ufimskian stage of the Permian system, Kazan stage of the Permian system, Quaternary system. There are revealed excess of normalized elements such as strontium, iron, calcium, magnesium in aquifers. The features of the distribution of components in the groundwater and the impact on human health are shown. So, strontium in drinking water can cause Urovskaya endemic, calcium and magnesium cause cardiovascular disease, including hypertension, chlorides and sulfates – various disorders of the digestive system.

Keywords: groundwater, the chemical composition, Russian Plate, the biogeochemical nature of the disease

Основу хозяйственно-питьевого водоснабжения России составляют подземные воды. Доля их в общем балансе водоснабжения составляет 55–60 %. Соответственно, роль подземных питьевых вод в формировании экологического состояния среды является значительной, поскольку химический состав этих вод самым непосредственным образом влияет на физиологические функции человека и его здоровье. Около 50 % населения России потребляют некондиционную воду, и этому же числу соответствует количество населения, страдающего заболеваниями, связанными с различными экологическими причинами [6]. С.Р. Крайнов и В.П. Закутин, рассматривая проблему геохимико-экологического состояния подземных вод, отмечают два важных положения, определяющих качество этих вод и уровень их экологической безопасности: «Формирование некондиционных и экологически опасных подземных вод нельзя рассматривать только как результат их загрязнений промышленными, сельскохозяйственными, коммунально-бытовыми отходами и средствами. Причины формирования таких вод

гораздо более обширны. Прежде всего, некондиционные подземные воды могут формироваться и часто формируются в результате естественных геохимических процессов, ведущих к образованию определенных геохимических типов подземных вод, благоприятных для миграции и накопления в них различных нормируемых химических элементов и веществ» [5, p. 312].

На Севере достаточно много факторов, негативно влияющих на здоровье человека. Одним из таких факторов является использование некондиционной воды. Качество подземных питьевых вод из-за специфического положения их в окружающей среде определяется главным образом химическим составом. Поэтому крайне важным является исследование минерального состава пресных подземных вод с целью определения причин возникновения заболеваний биогеохимической природы [3].

Цель исследования: выявить основные особенности распределения Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-}, Cl^{-} в подземных водах севера Русской плиты, а также показать их влияние на организм человека.

Характеристика района исследования

В гидрогеологическом плане север Русской плиты приурочен к Северо-Двинскому артезианскому бассейну. В пределах изучаемой территории подземные воды бассейна дренируются реками Северная Двина, Мезень, Кулой, Пинега и их притоками.

Область развития пресных подземных вод в пределах Северо-Двинского артезианского бассейна включает в себя следующие водоносные комплексы: песчаников и алевролитов падунской свиты венда, карбонатных пород среднего-верхнего карбона и ассельского яруса нижней перми, гипсов и ангидритов с прослоями песчаников и алевролитов сакмарского яруса нижней перми, песчаников и алевролитов уфимского яруса верхней перми, карбонатных пород казанского яруса верхней перми, песчаников четвертичной системы [8]. Основные геологические границы севера Русской плиты приведены на рис. 1.

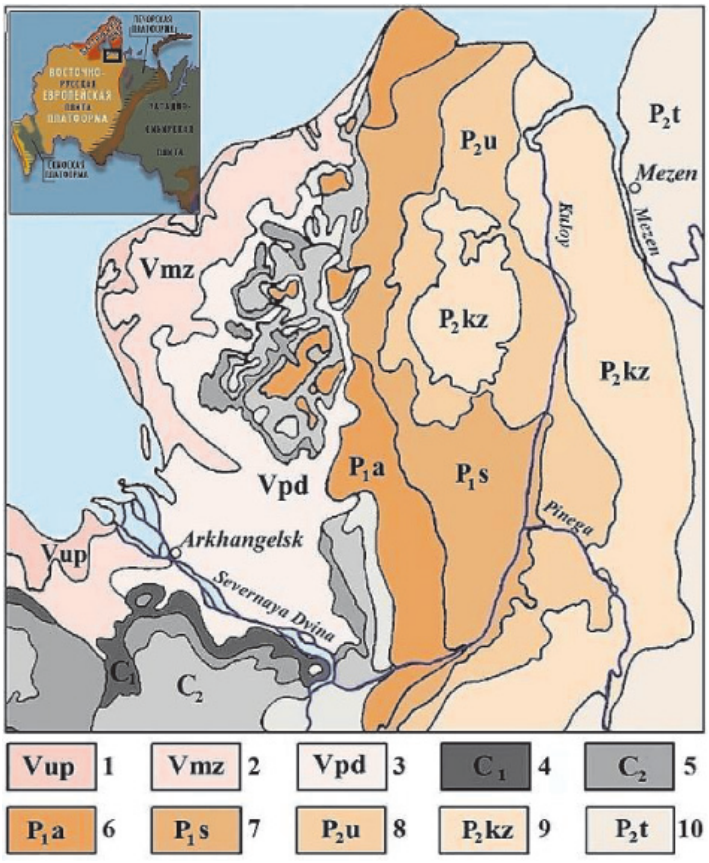


Рис. 1. Геологическое строение севера Русской плиты:
1 – усть-пинежская свита венда; 2 – мезенская свита венда; 3 – падунская свита венда;
4 – нижний карбон; 5 – средний карбон; 6 – ассельский ярус нижней перми;
7 – сакмарский ярус нижней перми; 8 – уфимский ярус верхней перми;
9 – казанский ярус верхней перми; 10 – татарский ярус верхней перми

Материалы и методы исследования

Для изучения содержания Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-}, Cl^{-} в подземных водах в ходе проведения полевых работ были опробованы скважины, источники, колодцы на исследуемой территории. Химический анализ проб производился в химико-аналитическом центре ОАО «Архангельскгеолдобыча» методом атомной абсорбции. Также использовались данные из отчетов Архангельского филиала Территориальных фондов геологической информации (ФБУ «ТФГИ по СЗФО»).

Результаты исследования и их обсуждение

В СанПиН 2.1.4.1074-01 приводятся нормируемые элементы и компоненты подземных вод, используемых для водоснабжения населения, а также приводятся категории их токсичности. В табл. 1 приведены показатели для некоторых нормируемых компонентов. Выделяется 4 класса опасности веществ: 1 – чрезвычайно опасные химические элементы; 2 – высоко опасные; 3 – опасные; 4 – умеренно опасные.

Таблица 1

Некоторые нормируемые компоненты для эксплуатируемых пресных подземных вод

Компоненты	Нормативы (ПДК), мг/л	Класс опасности
Общая минерализация (сухой остаток)	1000 (1500)	–
Жесткость общая	7,0 (10)	–
Железо (суммарно)	0,3 (1,0)	3
Сульфаты (SO_4^{2-})	500,0	4
Хлориды (Cl^{-})	350,0	4
Стронций стабильный (Sr^{2+})	7,0	2
Натрий (Na^{+})	200,0	2
Кальций (Ca^{2+})*	100,0	–
Магний (Mg^{2+})*	50,0	–
pH	6,0–9,0	–

Примечание. *Нормируются Европейским сообществом (European Community, EC) «Директивой по питьевой воде» (Drinking Water Directive).

Жесткость. Имеются данные об обратной корреляции между показателями смертности от сердечно-сосудистых заболеваний и жесткостью воды. Также с высокой жесткостью напрямую связывают образование камней в почках, отмечено, что связь имеет местный экзогенный характер [7].

Стронций. Стронций является биологически активным элементов. Попадая в организм человека, он включается в обмен веществ, изоморфно замещая кальций костной ткани. Это может привести к изменению структурной организации костной системы в целом. Поскольку содержание стронция в суточном рационе населения предполагается незначительным, возможность повышенного поступления этого элемента в организм людей практически определяется его концентрацией в питьевой воде [4].

Кальций и магний. Ионы кальция и магния определяют жесткость питьевой воды. Им принадлежит важная роль в регуляции артериального давления. Дефицит и дисбаланс этих элементов способствует формированию заболеваний сердечно-сосудистой системы, в том числе и гипертонической болезни [2].

Натрий. Ионы натрия активируют ферментативный обмен в организме человека. Избыточное содержание натрия в воде приводит к гипертензии и гипертонии [9]. В подземных водах концентрация натрия определяется в основном глубиной их залегания.

Хлориды и сульфаты. Наличие в воде хлоридов природного происхождения более 350 мг/л и сульфатов более 500 мг/л придает ей солоноватый привкус и приводит к нарушению пищеварительной системы у людей. Высокое содержание сульфатов в питьевой воде определяет повышенный уровень заболеваемости желче- и мочекаменной болезнью, заболеваемости сердечно-сосудистой системы [11].

Состав подземных вод зависит от состава водовмещающих пород. При растворении карбонатных пород (либо при растворении карбонатного цемента в песчано-глинистых отложениях) формируются гидрокарбонатные воды, при растворении сульфатных пород (либо при растворении значительных включений гипса и ангидрита в карбонатных породах) – сульфатные воды. Концентрации нормируемых компонентов по водоносным комплексам на исследуемой территории приведены на рис. 2.

Для пресных подземных вод песчаников и алевролитов падунской свиты венда характерен гидрокарбонатный натриево-магниево-кальциевый состав при минерализации 0,2–0,5 г/л. С повышением минерализации пресных вод на первое место среди катионов может выходить натрий (до 490 мг/л), анионов – хлор (до 892 мг/л). В целом превышения по основным нормируемым элементам в таких водах не отмечается, воды вполне пригодны для потребления.

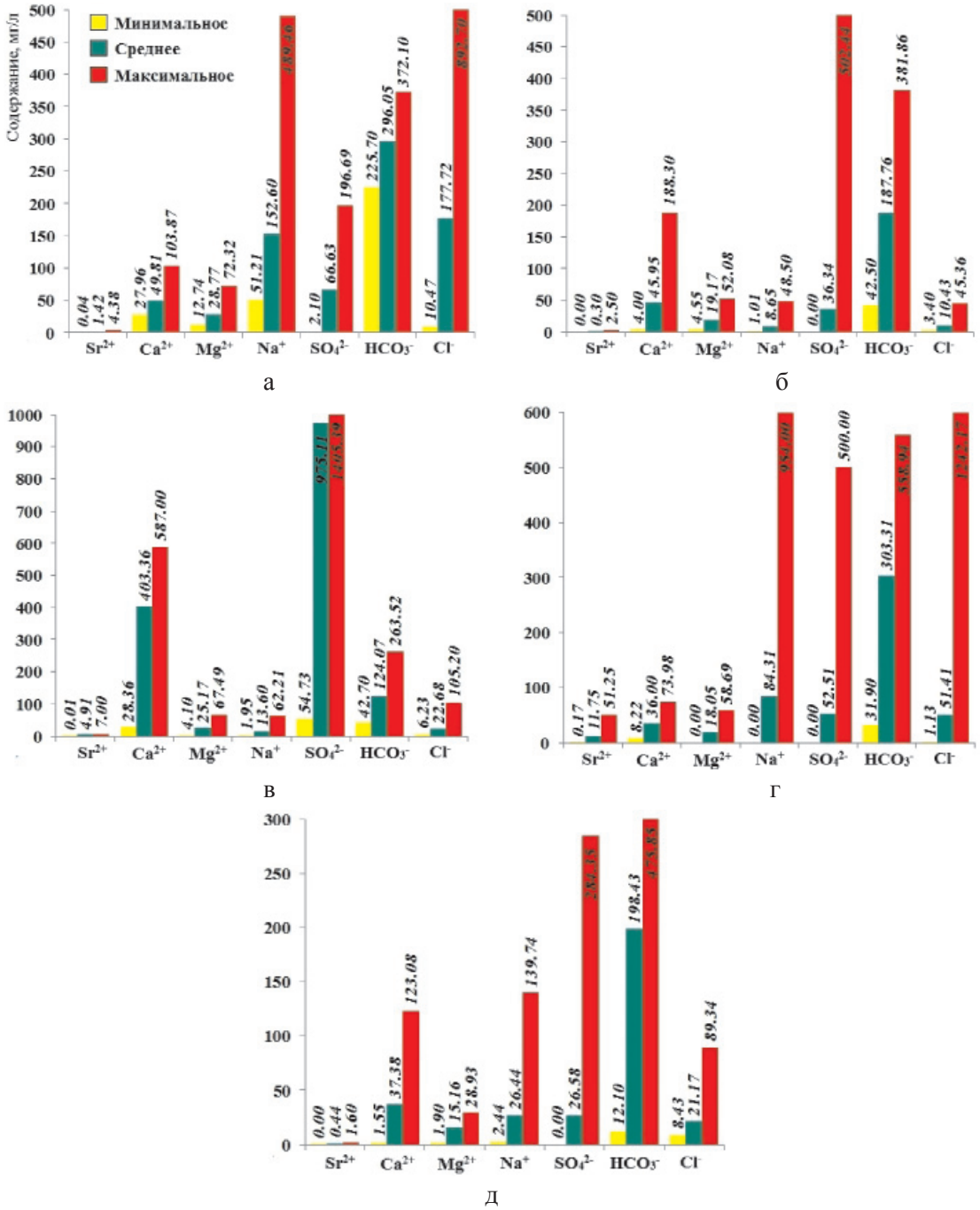


Рис. 2. Концентрации некоторых нормируемых компонентов в водоносных комплексах севера Русской плиты. Водоносные комплексы: а – падунской свиты венда (Vpd); б – среднего-верхнего карбона и ассельского яруса нижней перми (C_{2-3}–P_{1a}); в – сакмарского яруса нижней перми и уфимского яруса верхней перми (P_{1s}–P_{2u}); г – казанского яруса верхней перми (P_{2kz}); д – четвертичных отложений (Q)

Для водоносного комплекса карбонатных пород среднего-верхнего карбона и ассельского яруса нижней перми характерен гидрокарбонатный магниево-кальциевый состав при минерализации 0,3 г/л. Подземные воды также соответствуют нормируемым характеристикам. Отмечаются незначительные единичные превышения по кальцию (до 188,3 мг/л) и магнию (до 52 мг/л), что в целом не сказывается на качестве вод.

На площадях развития отложений сакмарского яруса нижней перми и уфимского яруса верхней перми формируются слабосолоноватые воды с минерализацией

до 2 г/л и сульфатно-кальциевым составом. Соответственно отмечаются повышенные относительно ПДК концентрации кальция (до 587 мг/л) и сульфатов (до 1,5 г/л). Кроме того, наличие в разрезе водоносной толщи уфимских отложений рудопроявлений целестина предполагает присутствие в подземных водах повышенных концентраций стронция, в связи с чем эта площадь выделена в качестве области пресных некондиционных вод.

Верхнепермский водоносный комплекс является одним из наиболее эксплуатируемых. Однако карбонатные породы казанского яруса верхней перми являются наиболее обогащенными стронциевым минералом целестином. Поэтому при невысокой минерализации (до 1 г/л) в подземных водах успевают сформироваться концентрации стронция до 51 мг/л. Распределение стронция в подземных водах казанского водоносного комплекса связано с выщелачиванием включений целестина из известняков и доломитов. Воды этой группы наиболее опасны для потребления, т.к. в них, помимо содержания стронция выше ПДК как для пресных, так и для минеральных вод, наблюдается и отношение Ca/Sr < 100, что может стать причиной проявления Уровской эндемии, или болезни Кашина – Бека [10].

Четвертичный водоносный комплекс широко развит на территории Северо-Двинского артезианского бассейна. Воды гидрокарбонатно-кальциевые, умеренно жесткие, имеется незначительное единичное превышение ПДК в подземных водах по кальцию (до 123 мг/л). В целом воды кондиционные, вполне пригодны для употребления.

В настоящее время накоплен обширный материал о миграции химических элементов по различным биологическим цепочкам, об уровнях всасывания, распределения, кинетике накопления и выведения их из организма человека. Появились новые исследования биологов и медиков, подтвердивших отрицательную роль не только высоких, но и низких значений в пищевом рационе ряда элементов. М.В. Барвиш и А.А. Шварц [1] предложили ввести термин «биологически значимая концентрация» (БЗК) для того, чтобы определить содержание, начиная с которого элементы, входящие в состав воды, необходимо учитывать при ее характеристике. БЗК – это концентрация, при которой поступление элемента в организм с водой может сказываться на общем микроэлементном балансе человека. За нижний предел биологически значимой концентрации (НПБЗК) авторами принимается величина, при которой поступление элемента в организм с питьевой водой составляет 5 % от общего среднестатистического поступления. Ежесуточное потребление питьевой воды принято равным 2 л. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Среднесуточное потребление человеком некоторых элементов и НПБЗК для питьевой воды

Элемент	Среднесуточное потребление, мг	НПБЗК, мг/л
Кальций	1100	27,5
Магний	300	7,5
Натрий	4500	112,5
Стронций	2	0,05
Хлор	4000	100

Выводы

Поскольку качество подземных питьевых вод определяется главным образом их химическим составом, формирующимся под воздействием как природных, так и антропогенных факторов, контроль за содержанием нормируемых компонентов должен носить систематический характер.

На Севере Русской плиты в пределах Северо-Двинского артезианского бассейна наиболее перспективными являются средне-верхнекаменноугольный-нижнепермский, верхнепермский и четвертичный водоносные комплексы. Однако для централизованного водоснабжения могут использоваться только подземные воды четвертичного и средне-верхнекаменноугольный-нижнепермского водоносных комплексов Некондиция верхнепермского водоносного комплекса связана, прежде всего, с повышенными концентрациями стронция (до 7 ПДК). Потребление этих вод в питьевых целях может приводить к аккумуляции стронция в организме человека, развитию экологозависимых патологий и эндемических заболеваний. Эксплуатация данных подземных вод возможна только после предварительной очистки и водоподготовки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО России в рамках проекта № 0410-2014-0024 «Разработка комплексной физико-геоэкологической количественной модели взаимодействия (литосфера, гидросфера, биосфера, атмосфера и, частично, ионосфера) в районах тектонических узлов севера Русской плиты и оценка их влияния на окружающую среду».

Список литературы

1. Барвиш М.В., Шварц А.А. Новый подход к оценке микрокомпонентного состава подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2000. – № 5. – С. 467–473.

2. Гичев Ю.Ю. Руководство по биологически активным пищевым добавкам. – М.: Триада-Х, 2001. – 232 с.

3. Горбачев А.Л., Добродеева Л.К., Теддер Ю.Р., Шацова Е.Н. Биогеохимическая характеристика северных регионов. Микроэлементный статус населения Архангельской области и прогноз развития эндемических заболеваний // Экология человека. – 2007. – № 1. – С. 4–11.

4. Книжников В.А., Новикова Н.Я. К вопросу о санитарном значении стронция в питьевой воде // Гигиена и санитария. – 1964. – № 8. – С. 93–95.

5. Крайнов С.Р., Закутин В.П. Геохимико-экологическое состояние подземных вод России (причины и тенденции изменения химического состава подземных вод) // Геохимия. – М.: РАН, 1994. – Вып. 3. – С. 312–329.

6. Куренной В.В., Шпак А.А. Экологическое состояние подземных вод Европейской части России // Разведка и охрана недр. – 2000. – № 5. – С. 34–38.

7. Мазаев В.Т. Контроль качества воды / В.Т. Мазаев, Т.Г. Шлепнина, В.И. Мандрыгин. – М.: Колос, 1999. – С. 21–41.

8. Малов А.И. Подземные воды Юго-Восточного Беломорья: формирование, роль в геологических процессах. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 234 с.

9. Питьевая вода и здоровье населения. Вып. 1. Влияние химического состава питьевой воды на здоровье человека / под ред. Е.Н. Беляева. – М.: Минздрав РФ, 2002. – 63 с.

10. Полякова Е.В. Стронций в источниках водоснабжения Архангельской области и его влияние на организм человека // Экология человека. – Архангельск: СГМУ, 2012. – № 2. – С. 9–14.

11. Рылова Н.В. Влияние минерального состава питьевой воды на здоровье детей // Гигиена и санитария. – 2005. – № 1. – С. 45–46.

УДК 549.283 (571.52)

ТИПОМОРФНЫЕ ПРИЗНАКИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА РОССЫПЕЙ ТУВЫ И ПРИЛЕГАЮЩИХ РАЙОНОВ ЗАПАДНОГО САЯНА

Прудников С.Г., Хертек Ч.М.

Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл, e-mail: prudnikov_s@inbox.ru

В статье впервые обобщена разнообразная информация о крупности, морфологии, степени окатанности, пробности самородного золота из россыпей Тувы и прилегающих районов Западного Саяна. Наименьшей крупностью обладает золото Систигхемского района, где преобладает весьма мелкое золото размером 0,25–0,1 мм. Наибольшей крупностью обладает золото россыпей Эмийского района, где отмечается присутствие большого количества крупных самородков. По степени окатанности в россыпях Тувы в основном преобладает полуокатанное золото (от 40 до 82%). По морфологическим особенностям выделяются 5 морфологических типов россыпного золота: комковидное, пластинчатое, кристаллическое, удлиненное, дендриты, с резким преобладанием золота комковидной и пластинчатой форм. Данные по пробности, внутренней структуре и характеру вторичных изменений золота говорят о том, что золото современных (долинных) россыпей в основной своей массе прошло несколько промежуточных коллекторов: наряду со слабо корродированным золотом отмечается большое количество сильно преобразованного золота. Это свидетельствует о разновременном поступлении его в россыпь: относительно недавнем, несколько разобщенном по времени (за счет размыва средне-верхнеплейстоценовых террас) и более раннем, эоплейстоцен-нижнеплейстоценовом, возможно, за счет переотложения из коры выветривания или древних неогеновых россыпей.

Ключевые слова: типоморфные особенности самородного золота, россыпи, морфология, пробность золота, Тува

TYPOMORPHIC CHARACTERISTICS OF NATIVE GOLD OF PLACERS IN TUVA AND ADJACENT DISTRICTS OF THE WESTERN SAYAN

Prudnikov S.G., Khertek Ch.M.

Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources of Siberian Branch of the RAS, Kyzyl, e-mail: prudnikov_s@inbox.ru

The article summarized for the first time various data on particle size, morphology, degree of abrasion, and fineness of native gold from placers of Tuva and adjacent districtss of the Western Sayan. The smallest particle size is of the Sistigkhem gold with quite fine gold 0,25–0,1 mm in size. The largest size characterizes the Emi placer gold. By the degree of abrasion, subrounded gold is most frequent (40–80%) in placers of Tuva. There are 5 morphological types of placer gold: cloddy, platy, crystalline, elongate, arborescent crystals, with prevalence of cloddy and platy forms. Data on the fineness, internal structure, and character of secondary alterations show that, for the most part, gold of the recent (valley) placers passed several intermediate collectors: along with slightly corroded gold, we note a great number of largely transformed gold. It demonstrates diachronous input of gold into the placer: relatively recent input, slightly separated in time (due to washing away of the middle–upper Pleistocene terrace), and earlier one, Eopleistocene–lower Pleistocene, probably due to redeposition from the crust of weathering or from ancient Neogene placers.

Keywords: typomorphic characteristics of native gold, placers, morphology, fineness of gold, Tuva

В статье выполнена первая систематизация самородного золота из россыпей Тувы и прилегающих районов Западного Саяна по крупности, степени окатанности, морфологии, пробности. Это позволило выявить важнейшие геоиндикационные признаки россыпных месторождений, которые могут служить для оценки формационной принадлежности коренных источников россыпей, установления условий концентрации и рассеяния золота, дальности его транспортировки, характера питания россыпей (коренные источники, промежуточные коллекторы, смешанные).

Исходным материалом послужили данные геолого-разведочных работ и тематических исследований на россыпи золота (С.С. Кальниченко [1]; Р.Т. Уссар, Б.Д. Васильев, 1973; К.М. Кильчичаков, В.А. Меткин, 1986; А.В. Русанов, 1987; О.Н. Домрачев, 1990; В.М. Крупник, 1992; С.В. Порожневский и др., 1991; В.Г. Вареник, 1992; С.Г. Прудников и др., 1993; Г.И. Добрянский, 1994; О.Г. Чернышева, 1994; В.С. Горшков, 1996; В.В. Михайлов, С.Г. Прудников, 1996–2000; Н.Б. Кононенко, 2002 и др.), а также собственные материалы авторов за 1996–2016 гг. [2–5]. Авторами впервые выработана единая классификация типоморфных особенностей самородного золота для региона, в которую были сведены все имеющиеся разрозненные материалы различных авторов-исполнителей.

Детально изучены типоморфные свойства самородного золота из россыпей

Систигхемского (Билелиг, Алгияк, Систиг-Хем, Черная, Шет-Хем), Эйлигхемского (Эйлиг-Хем), Ойна-Харальского (Демиржи, Хадын, Харал), Тапса-Каахемского (О-Хем, Ортакы-Ой, Копто, Бажалык, Правый), Байсютского (Бай-Сют, Соруглуг-Хем), Элегест-Межегейского (Кызыл-Эрик) и Эмийского (Эми, Оттуг-Даш, Уленой) золотоносных районов.

Гранулометрические особенности золота изучались с помощью ситового анализа. Расситовка производилась по шести гранулометрическим классам: более 2,0; 2,0–1,0; 1,0–0,5; 0,5–0,25; 0,25–0,1; менее 0,1 мм и отражает общую тенденцию распределения золота по классам крупности. Распределение золотин по этим классам показано на рис. 1. Из приведенных графиков видно, что наименьшей крупностью обладает золото Систигхемского района, где преобладает весьма мелкое золото размером 0,25–0,1 мм, составляя в россыпи Б. Билелиг 36%, М. Алгияк (пойма) 36%, М. Алгияк (1 н. т.) 31%, М. Алгияк (2 н. т.) 31%, Систиг-Хем 47%, Черная 24%. Среднее золото размером 2–1 мм составляет от 5 до 17%. Самородков в россыпях Систигхемского района почти не наблюдается. Несколько повышенной крупностью золота в районе отличается россыпь Шет-Хем. Доля среднего золота размером 2–1 мм здесь составляет 51%.

Относительно большая крупность присуща золоту из россыпи Эйлиг-Хем, где преобладает среднее золото размером 2–1 мм – 67%.

В россыпях Ойна-Харальского района преобладает среднее и крупное золото. Доля золота размером 2–1 мм в россыпи Демиржи составляет 74%, Хадын – 29%, Харал – 22%. В россыпи Харал крупное золото размером 5–2 мм составляет 23,3% и весьма крупное до 31%. При отработке россыпей Ойна, Демиржи, Харал, ключа Сумасшедшего встречалось много самородков весом 20–60 г.

Относительно большой крупностью отличается золото россыпей Тапса-Каахемского района. Крупное золото размером более 2 мм в россыпи О-Хем составляет 70%, Ортакы-Ой – 47%, Копто – 12%. Среднее золото размером 2–1 мм составляет в россыпи О-Хем – 21%, Ортакы-Ой – 29%, Копто – 32%, Бажалык – 49%, Правый – 64%. В россыпи Кара-Хем при отработке отмечалось присутствие значительного количества крупных самородков. Здесь был обнаружен самородок весом 2986 г.

Меньшая крупность присуща золоту из россыпей Бай-Сютского и Элегест-Межегейского районов. Золото размером 2–1 мм в россыпи Бай-Сют составляет 34%, Кызыл-Эрик – 56,5%. Золото размером 1,0–0,5 мм в россыпи Бай-Сют составляет 15%, Соруглуг-Хем – 37%. Кызыл-Эрик – 15%.

Наибольшей крупностью обладает золото россыпей Эмийского района, где отмечается присутствие большого количества крупных самородков. В 1952 г. при отработке россыпи Эми был поднят самородок чистого золота весом 1200 г. В 1995 г. при отработке россыпи Кудурга-Хем (левый приток Эми) был найден самородок золота в сростке с кварцем общим весом 965 г. Среднее золото размером 2–1 мм составляет: в россыпи Эми (нижний участок) – 42%, Эми (верхний участок) – 89%, Эми (терраса) – 23%, Оттуг-Даш (нижний участок) –

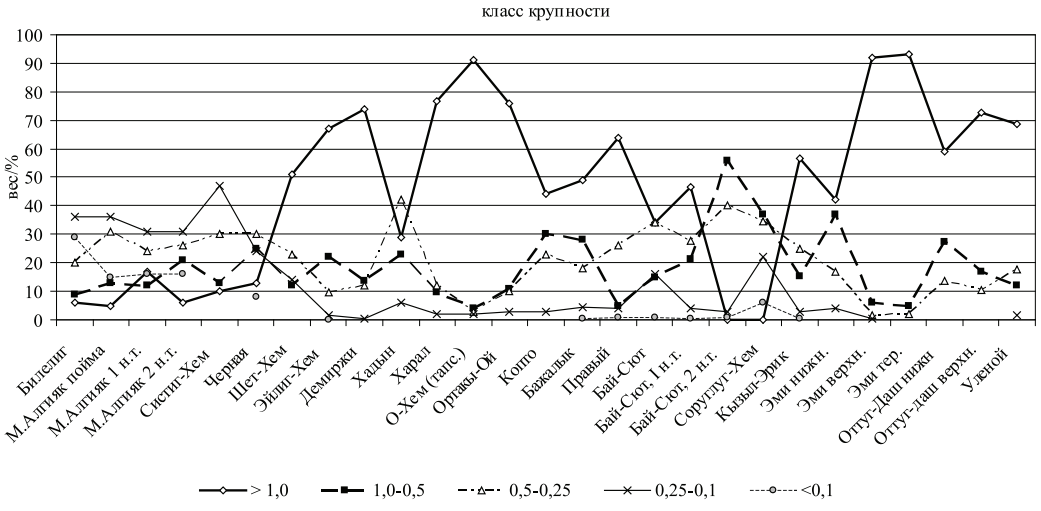


Рис. 1. Гранулометрическая характеристика золота россыпей Тувы

44 %, Уленой – 28 %. Крупное золото размером более 2 мм составляет: в россыпи Эми (терраса) – 70 %, в россыпи Оттуг-Даш – 15–44 %, Уленой – 41 %.

Окатанность золота является показателем продолжительности нахождения самородного золота в россыпеобразующем процессе и дальности сноса металла от рудного источника. В процессе образования россыпи происходит механическое и химическое преобразование экзогенного золота. Эти два тесно взаимосвязанных процесса выражаются в освобождении золотин от сростков, их окатывании, истирании, скатывании и развитии высокопробных кайм. Окатанность золотин определялась по четырем классам: хорошоокатанное, окатанное, полуокатанное, неокатанное золото. В россыпях Тувы в основном преобладает полуокатанное золото (от 40 до 82 %). Хорошоокатанное золото преобладает в россыпях Демиржи (52 %) и Харал (50 %). Большая доля хорошоокатанного золота отмечается в россыпях Систиг-Хем – 39 %, Черная – 31 % и О-Хем – 26 %. Неокатанное золото преобладает в россыпи Правый (54 %), присутствует во всех россыпях с наиболее высокими содержаниями в россыпях: Б. Билелиг – 20 %, М. Алгияк (пойма) – 24 %, М. Алгияк (1 надп. т.) – 35 %, О-Хем – 32 %, Ортакы-Ой – 48 %, Копто – 24 %, Бажалык – 23 %, Правый – 54 %, Соруглуг-Хем – 25 %, Кызыл-Эрик – 21 %, Бай-Сют (2 надп. т.) – 22 % (рис. 2).

Морфология золотин. В изученных россыпях выделяются 5 морфологических типов россыпного золота: комковидное, пластинчатое, кристаллическое, удлиненное, дендриты. Характер распределения морфологических типов золота приведен на рис. 3. Как видно из графика, по морфологическим особенностям золота россыпи разделяются на две группы: россыпи, в которых преобладает золото комковидной формы – Шет-Хем, Демиржи, О-Хем (тапсинский), Копто, Бажалык, Правый, Бай-Сют, Соруглуг-Хем, Эми; россыпи, в которых преобладает золото пластинчатой формы – Б. Билелиг, М. Алгияк, Систиг-Хем, Эйлиг-Хем, Кызыл-Эрик, Ортакы-Ой. По мнению С.С. Кальниченко [1], в россыпях, коренные источники которых представлены кварцевыми жилами и оруденелыми скарнами, связанными с позднедокембрийскими малыми интрузиями и таннуольскими гранитоидами, преобладает массивное золото, тогда как для россыпей, питающихся за счет разрушения кварцевожильных тел, связанных с субвулканическими малыми интрузиями нижнего кембрия и габбродиоритами девона, более характерно золото пластинчатой формы.

Кристаллы золота встречаются в россыпях Б. Билелиг, Систиг-Хем, Шет-Хем, Правый (16 %), Бай-Сют, Соруглуг-Хем, Кызыл-Эрик, Ортакы-Ой с преобладающей октаэдрической формой кристаллов.

Золото россыпей Тувы характеризуется весьма разнообразной **химической чистотой.** По результатам многочисленных определений пробности золота россыпи можно разделить на четыре группы (таблица): 1 – россыпи с преобладанием низкопробного золота со средними значениями 751–791 ‰: Хадын, Кара-Бельдир, Чинге; 2 – россыпи с преобладанием золота средней пробы со средними значениями 808–896 ‰: М. Алгияк, Черная, М. Билелиг,

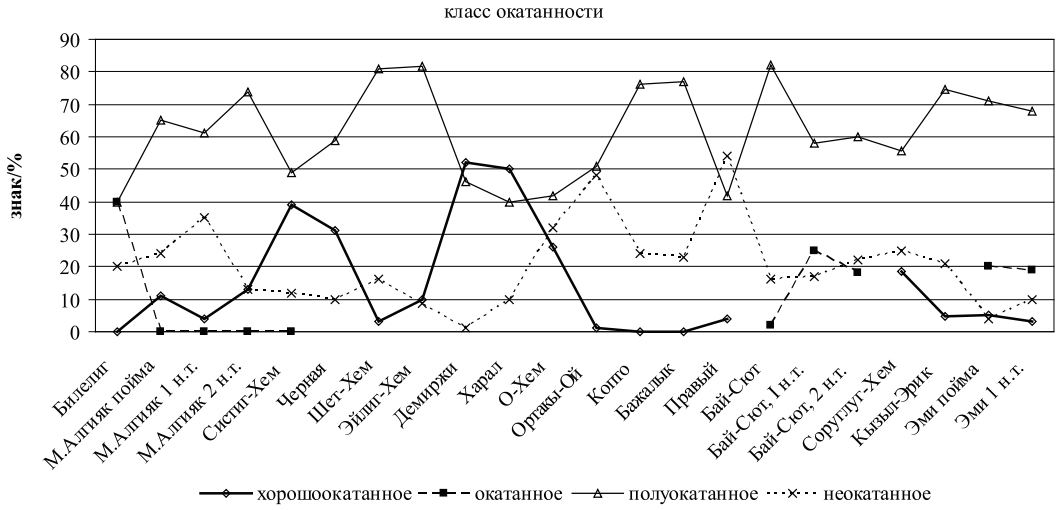


Рис. 2. Характеристика степени окатанности золота россыпей Тувы

Березовая, Хут, Кара-Хем, Туран, Коярд, Золотая, Урбун, Ак-Хем, Узю, Харал, Ойна, Шенелиг, Демиржи, Хина, Сумасшедший, Кара-Хем (тапсинский), Тапса, О-Хем, Ортакы-Ой, Бажалык, Кундус-Кудрук, Бай-Сют, Соруглуг-Хем, Кызыл-Эрик, Нарын, Изинзюль; 3 – россыпи с преобладанием золота высокой пробы со средними значениями 900–950‰: Черная, Б. Алгияк, Эйлиг-Хем, Кукшин, Чежи, Ожу, Стерлиг, Теплая, Кызыл-Хая, Проездной, Безымянный, Копто, Неожиданный, Кагжирба, Эми; 4 – россыпи с преобладанием весьма высокопробного золота со средними значениями 955–980 ‰: Систиг-Хем, Эйлиг-Хем, Каптагай.

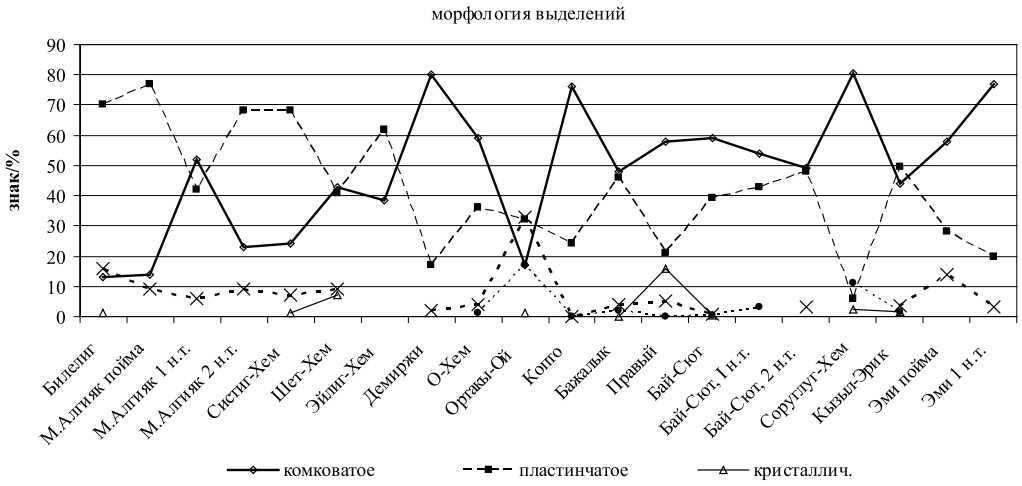


Рис. 3. Морфология золота россыпей Тувы

Распределение средней пробы золота по россыпям Тувы

Золотоносные районы	Россыпи	Относительно низкопробное, 700–799 ‰	Средней пробы, 800–899 ‰	Высокой пробы, 900–950 ‰	Весьма высокой пробы, 951–998 ‰
1	2	3	4	5	6
Амыло-Систигхемский	Билелиг[1]		870		
	М. Алгияк[1]		890		
	Б. Алгияк[1]			940	
	Систиг-Хем[2]				955
	Черная[1]		880		
	Кукшин[3]			920	
	Изинзюль[1]		861		
Туран-Ожу-Хутинский	Чежи[3]			950	
	Хут[3]		895		
	Кара-Хем[3]		870		
	Ожу[1]			914	
	Стерлиг[3]			950	
	Коярд[1]		896		
	Туран[3]		880		
Эйлиг-Хемский	Золотая[1]		880		
	Урбун[3]		850		
	Эйлиг-Хем[1]			918	
	Теплая[3]			925	
Казасс-Чавашский	Кызыл-Хая[1]			916	
	Ак-Хем[1]		833		
	Узю[1]		884		
Ойна-Харальский	Ойна[1]		849		
	Демиржи[1]		858		
	Хадын[1]	751			
	Харал[1]		822		
	Хина[1]		867		
	Сумасшедший[1]		828		

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6
Тапса-Каахемский	Кара-Хем[1] Проездной[1] О-Хем[1] Ортакы-Ой[1] Копто[1] Бажалык[1]		875 894 896 897	902 913	
Кагжирба-Ужепский	Кагжирба[1] Кундус-Кудрук[1]		 808	922	
Карабельдирский	Кара-Бельдир[1] Чинге[1] Каптагай[1]	791 764			 962
Байсютский	Бай-Сют[1] Соруглуг-Хем[1]		868 807		
Элегест-Межегейский	Кызыл-Эрик[1]		834		
Нарынский	Нарын[1]		886		
Эмийский	Эми[1]			921	

Примечание. Определение пробности золота по данным: [1] – С.Г. Прудников, [2] – ТувГРЭ, [3] – В.М. Крупник (1992).

Пробность золота варьирует в широких пределах на всех участках [3]. На многих из них характер ее распределения имеет полимодальный характер. Отмеченные колебания пробы россыпного золота объясняются, во-первых, изменением пробы золота в коренных источниках [1], а во-вторых, характером вторичных изменений, которое претерпело золото в зоне гипергенеза в основном в процессе электрохимической коррозии.

Вторичное изменение золота в россыпях проявлено повсеместно, однако интенсивность этих процессов, выражающихся в изменении внутренней структуры, рекристаллизации, образовании высокопробной оболочки различной мощности, в различных районах неравнозначна. Выявленная различная степень вторичных изменений золота, в разной степени окатанного и деформированного, в россыпях района позволяет говорить о неодновременности его поступления из коренных источников. Вторичные преобразования отличаются разной степенью интенсивности, что позволяет выделить: 1 – золото с прерывистой, слабо развитой корродированной оболочкой, 2 – золото с отчетливо выраженной маломощной корродированной оболочкой, иногда с локальными раздувами переработанного слоя, занимающего до 20% объема золотин, 3 – золото с преобразованием 40–60% объема, 4 – золото почти нацело преобразованное (перекристаллизованное 70–100% объема золотин). Значительные вторичные изменения наблюдаются в россыпях правых притоков р. Систиг-Хем, в россыпях увала Степановка (Харал), рек Золотая, Кундус-Кудрук, Карабельдир, Каптагай, Кызыл-Эрик, древней неогеновой россыпи Бай-Сют. Интенсивно перекристаллизованное золото отмечается в россыпях рек Билелиг, Алгияк, особенно много его в россыпи р. Черной. В золоте россыпей Кара-Хем, Копто, Бай-Сют, руч. Проездного, О-Хем, Бажалык и др. вторичные изменения в золоте проявлены слабее.

Присутствие золота со следами интенсивного гипергенного преобразования в верхнеплейстоценовых-голоценовых россыпях позволяет считать, что формирование этих россыпей происходило за счет переотложения золота из более древних россыпей. По степени вторичных изменений самородного золота в россыпях можно судить об относительном времени поступления его в россыпь. Например, золото, отобранное из отложений лога Золотого (р. Кукшин), почти совсем не испытало коррозии, что свидетельствует о недавнем (верхнеплейстоценовом) возрасте поступления его из коренного источника. В россыпи р. М. Алгияк преобладает золото первых двух степеней преобразования, что может указывать на его относительно недавнее поступление (в средне- и верхнеплейстоценовое время). В россыпях рек Б. Алгияк и Б. Билелиг, наряду со слабо корродированным, отмечается большое количество сильно преобразованного золота (3 и 4 степени). Это

свидетельствует о разновременном поступлении его в россыпь: относительно недавнем, несколько разобщенном по времени (за счет размыва средне-верхнеплейстоценовых террас) и более раннем, эоплейстоцен-нижнеплейстоценовом, или даже более древнем, возможно, за счет переотложения из коры выветривания или древних неогеновых россыпей.

Заключение

В целом по всему региону распределение золота в продольном профиле россыпей по классам крупности в сочетании с другими морфометрическими показателями золота (степень окатанности и форма частиц) отражают некоторые общие черты временного соотношения россыпей с коренными источниками: максимальная крупность золота отмечается на участках пересечения долинами рудных зон; неокатанные частицы золота встречаются преимущественно в склоновых отложениях и в долинных россыпях, пространственно приуроченных к зоне оруденения; повышенная окатанность и сортировка золота в россыпях террас в сравнении с этими параметрами в пойменных россыпях (россыпь М. Алгияк) может свидетельствовать о различной степени связи россыпей с коренными источниками во время формирования этих россыпей. По-видимому, в аллювий террас привносился сортированный материал за счет перемыва более древних россыпей, а в аллювий поймы поступал, кроме того, менее сортированный металл из вновь вскрывающихся коренных источников; повышенная степень сортировки металла свидетельствует о большой древности россыпей и о переотложении в них тяжелых минералов из ранее существующих россыпей.

Данные по пробности, внутренней структуре и характеру вторичных изменений золота говорят о том, что золото современных (долинных) россыпей в основной своей массе прошло несколько промежуточных коллекторов: наряду со слабо корродированным золотом отмечается большое количество сильно преобразованного золота. Это свидетельствует о разновременном поступлении его в россыпь: относительно недавнем, несколько разобщенном по времени (за счет размыва средне-верхнеплейстоценовых террас) и более раннем, эоплейстоцен-нижнеплейстоценовом, или даже более древнем, возможно, за счет переотложения из коры выветривания или древних неогеновых россыпей. Это позволяет прогнозировать новые типы россыпных месторождений, ранее не известные в регионе, в частности неогеновые россыпи, связанные с отложениями долин древней гидросети.

Список литературы

1. Кальниченко С.С. Эндогенное золотое оруденение и россыпеобразующие рудные формации Восточной Тувы: автореф. канд. дис. – М., 1972. – 23 с.

2. Прудников С.Г. Закономерности размещения россыпей золота в морфоструктурах Тувы и Западного Саяна: автореф канд. дис. – Новосибирск, 2004. – 20 с.

3. Прудников С.Г., Кононенко Н.Б. Типоморфные признаки россыпного золота Тувы // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества (научные труды ТувИКОПР СО РАН). – Кызыл: Тув ИКОПР СО РАН, 2004. – С. 19–26.

4. Прудников С.Г., Кононенко Н.Б., Петрова Л.И. Условия образования россыпей Тапса-Каахемской золотоносной зоны Тувы и их связь с коренными источниками // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 243–260.

5. Прудников С.Г., Бутанаев Ю.В. Сравнительная характеристика россыпного и коренного золота для целей прогнозирования золотого оруденения на территории Ойна-Харальского золотоносного района (Тува) // Металлогения современных и древних океанов. – 2013. Рудоносность осадочных и вулканогенных комплексов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2013. – С. 184–188.

УДК 581.633.8: 546.59

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ШЛЕМНИКЕ БАЙКАЛЬСКОМ

[1]Пшеничкина Ю.А., [2]Пшеничкин А.Я.

[1]ФГБУН «Центральный сибирский ботанический сад» СО РАН, Новосибирск, e-mail: scutel@yandex.ru;

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: paya@tpu.ru

Проведено изучение содержания золота методом нейтронно-активационного анализа в почве, а также в лекарственном растении шлемник байкальский (*Scutellaria baicalensis* Georgi, Lamiaceae) (корни, стебель, листья, семена, чашечки), отобранном из естественных мест произрастания (Юго-Западное Приморье, Амурская и Читинская области) и интродуцированного в Центральном сибирском ботаническом саду СО РАН (г. Новосибирск). Содержание золота в почве в местах произрастания шлемника изменяется от 13,0 до 448,0 мг/т. Показано, что золото в тех или иных количествах постоянно накапливается в разных частях ш. байкальского в концентрациях от 1,4 до 46,9 мг/т. Прослеживается тенденция уменьшения содержания золота от корней к стеблям, листьям, семенам для ш. байкальского из естественных мест произрастания (возраст растений свыше 20 лет). А для шлемника, интродуцированного в ЦСБС (возраст растений до 7 лет), накопление золота происходит в наземной части растения, особенно в семенах и чашечках. При использовании растений в качестве лекарственных средств необходимо учитывать их микроэлементный состав.

Ключевые слова: Scutellaria baicalensis, Lamiaceae, лекарственные растения, золото, накопление

SOME REGULARITIES OF ACCUMULATION OF GOLD IN SCUTELLARIA BAICALENSIS

[1]Pshenichkina Yu.A., [2]Pshenichkin A.Ya.

[1]Central sibirian botanical garden SB RAS, Novosibirsk, e-mail: scutela@yandex.ru;

[2]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: paya@tpu.ru

The study of gold content in soil and in the medicinal plant Scutellaria baicalensis Georgi, Lamiaceae (roots, stem, leaves, seeds, cups) was carried out using neutron activation analysis. The plants for the study were selected from natural habitats (South-West Primorye, Amur and Chita region) and introduced in Central Siberian Botanical Garden, SB RAS (Novosibirsk). The gold content in the soil in the habitats of Scutellaria varied from 13,0 to 448,0 mg/t. It was shown that gold in various quantities constantly accumulated in different parts of S. baicalensis in concentrations from 1,4 to 46,9 mg/t. Gold content decreased from roots to stems, leaves and seeds of S. baicalensis from natural habitats (the age of the plant – more than 20 years). As for the Scutellaria plants introduced in CSBG (age of the plant – up to 7 years), the accumulation of gold took place in the ground part of the plant, especially in the seeds and cups. When using the plants for medicinal purposes, it is necessary to consider their microelement composition.

Keywords: Scutellaria baicalensis, Lamiaceae, medicinal plants, gold, accumulation

Микроэлементы в жизнедеятельности организмов могут играть как положительную, так и отрицательную роль. При использовании лекарственных растений важно знать не только количественный и качественный состав их действующих веществ, но и микроэлементный состав. Растения в процессе своего развития могут избирательно накапливать в повышенных концентрациях ряд элементов, в том числе и золото. Механизм воздействия золота на организм человека и его биологическая роль до конца не изучены. Благодаря уникальным физико-химическим, биологическим и биохимическим свойствам наночастицы золота могут быть использованы для доставки противоопухолевых, противовоспалительных, антимикробных средств в терапевтических и диагностических целях [10].

Знания об элементном составе растений могут быть также применены в геологии при поиске месторождений полезных ископаемых биогеохимическим методом и выявления антропогенно измененных территорий [3, 9]. При этом химический и микроэлементный состав растений позволяет вести поиски локальных объектов вплоть до отдельных рудных тел. Древесные и травянистые растения, произрастающие над золоторудными месторождениями и рудными зонами, могут накапливать золото, нередко даже в аномально высоких концентрациях (таблица).

Содержание золота в растениях, произрастающих на золоторудных месторождениях

Месторождение	Растение	Содержание золота, г/т	Литературный источник
Якутия, Куранахское золоторудное	Лиственница (побеги с хвоей) Берёза (корни, ствол, ветки) Сосна (ствол, побеги с хвоей) Осина (побеги) Ольха (побеги, семена) Багульник болотный Шиповник (побеги) Голубика (побеги, ягода) Брусника Черника Иван-чай Хвощ полевой Кукушкин лён	0,3–0,9 0,2–0,5 0,2–0,7 0,2–0,5 0,5 0,2–0,8 0,15 0,2–0,5 0,8 0,2 0,3 0,4 0,3	[6]
Срединный Тянь-Шань, Чаткало-Кураминский район, Шаугаз, золоторудное	Ирга (побеги, кора) Жимолость (кора, листья, семена) Арча (побеги, семена) Шиповник (листья)	0,008–0,024 0,009–0,075 0,007–0,074 0,120	[8]
Срединный Тянь-Шань, Чаткало-Кураминский район, Кочбулак, золоторудное	Боярка (побеги, плоды) Жимолость (кора, листья) Спирея (листья)	0,014–0,045 0,063–0,215 0,400	
Канада, р. Стиран Крик, россыпное	*Phacelia sericea* *Oxhytropis compestris* *Sedum Ianceolatum*	4,0–20,0 1,0–6,0 1,0–12,0	[4]
Австралия, Томакин Парк, золоторудное	Эвкалипт, акация (листья)	0,11	[4]

Сцинтилляционным эмиссионным спектральным анализом (с.э.с) было показано, что большинство золота в золе растений, отобранных над золоторудными месторождениями, находится в растениях в свободном состоянии [3]. Однако золото, находящееся в растениях в коллоидном состоянии, с.э.с.-анализом не регистрируется. Золото в ионной или коллоидной формах перемещается в почвах за счет циркуляции воды и в результате абсорбции усваивается корнями растений [4]. Было установлено, что скорость перемещения золота в растениях прямо пропорциональна скорости испарения влаги с их поверхности. При этом наибольшая скорость передвижения золота и его концентрация растениями наблюдается весной.

Цель исследования – изучить содержание золота в шлемнике байкальском (*Scutellaria baicalensis* Georgi, Lamiaceae) из естественных мест произрастания и при интродукции.

Шлемник байкальский – многолетнее травянистое лекарственное растение. Имеет монголо-даурско-маньчжурский тип ареала. В России встречается в Восточном Забайкалье, Среднем Приамурье, юго-западном Приморье. Основными действующими веществами растения являются флавоноиды. Настойки из корней шлемника издавна применяются в тибетской, китайской, дальневосточной народной и официальной медицине как гипотензивное, седативное средство, а также как антимутагенное, ингибирующее образование метастазов средство при лечении онкологических заболеваний [2, 7]. Установлено влияние ряда микроэлементов (алюминия, бария, кобальта, хрома, меди, железа, марганца, молибдена) на накопление флавоноидов в шлемнике байкальском [5]. Определено также, что надземная часть шлемника байкальского является умеренным накопителем алюминия, бария, хрома, меди, железа, марганца, реже ванадия, причем для железа и марганца наблюдаются случаи сверхконцентрирования.

Материалы и методы исследования

Материал отбирался из естественных мест произрастания: Приморский край (Чернятино, Пограничный, Комиссарово), Амурская область (Семеновка, Свободный, Благовещенск), Читинская область: Карымский район (Ключи, Бишигино, Матусово, Карымское), Борзинский и Приаргунский районы (Борзя, Ключевское, Тасуркой, Октябрьское), а также интродуцированный в Центральном сибирском ботаническом саду СО РАН (г. Новосибирск). Сбор материала производился во время цветения и после созревания семян. Отбор образцов растений и почвы

производился вне рудных месторождений и вдали от населенных пунктов, в местах, незагрязненных техногенными отходами.

Образцы растений промывались дистиллированной водой, высушивались при 80°С в течение двух суток, после чего истирались в агатовой ступке. Озоление материала не проводилось, т.к. при этом образуются комплексные легко летучие соединения золота с углеродом, что приводит к занижению результатов анализов. Определение золота (85 анализов) из почвы и различных частей растения производилось нейтронно-активационным методом в НИИ ЯФ при Томском политехническом университете (аналитик В.И. Резчиков) из навески 50 г воздушно-сухого сырья. Чувствительность НАА $n \cdot 10^{-9}$ мас.%.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследование уровней накопления золота в почвах и в разных частях шлемника из естественных мест произрастания и при интродукции показало, что золото в тех или иных количествах установлено во всех проанализированных пробах.

Содержание золота в почвах изменяется в широком диапазоне. Наименьшие средние содержания золота отмечены для Приморского края (16,6 мг/т) и ЦСБС (18,9 мг/т). Самое высокое среднее содержание золота в почвах отмечено в Карымском районе Читинской области (172,8 мг/т), здесь можно выделить д. Ключи – 302 мг/т и с. Матусово – 448,0 мг/т. В Амурской области и Борзя-Приаргунском районе Читинской области содержание золота в почвах составило 30,0 и 38,6 мг/т соответственно.

По уровням накопления золота в разных частях шлемника (корнях, стеблях, листьях, семенах, чашечках) можно отметить некоторые закономерности. Для растений из Приморского края, Амурской области, Борзя-Приаргунского района Читинской области наблюдается тенденция к несколько большему накоплению золота в корнях и коре корня. Для растений из Карымского района Читинской области содержания золота в коре корня и цветках близки. Содержание золота в шлемнике, интродуцированном в ЦСБС, в 2–3 раза выше в чашечках и цветках, чем в других частях растений. Не всегда большие содержания золота в почвах дают повышенные концентрации его в растении.

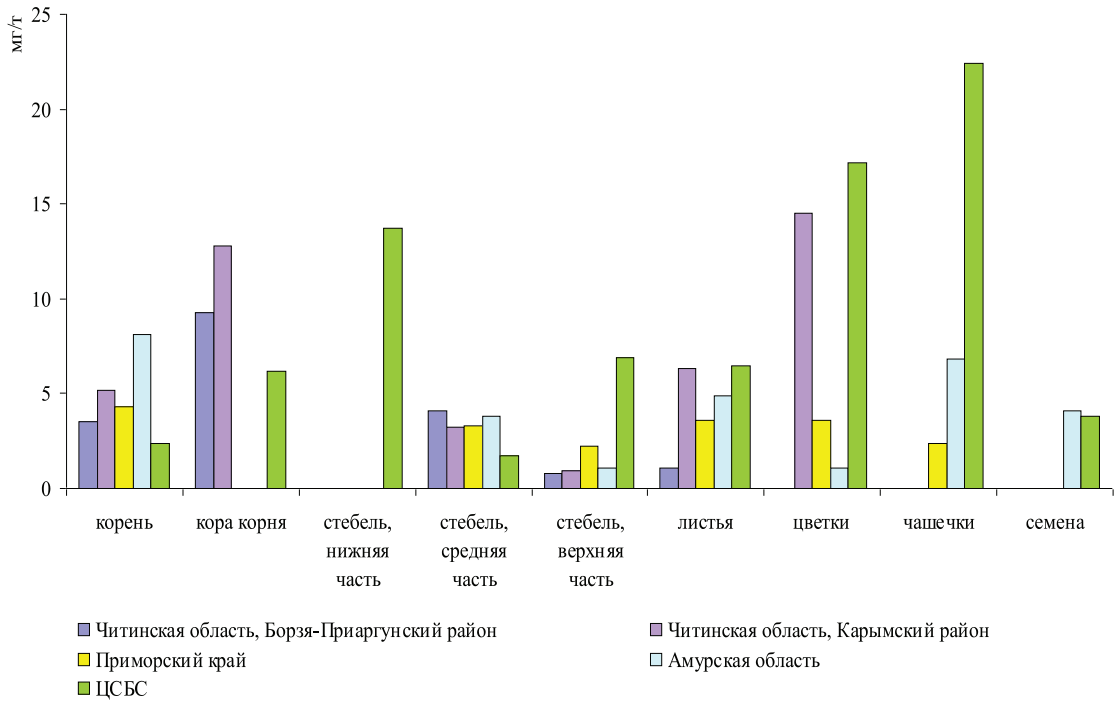
Для характеристики отношения содержания какого-либо элемента в организме к содержанию его в окружающей среде определяют коэффициент биологического накопления (КБН). В естественных местах произрастания шлемника КБН золота для разных частей растения много меньше единицы. Для Приморского края, Амурской области и Борзя-Приаргунского района самый низкий КБН отмечен для верхних частей стебля в пределах от (0,13; 0,44; 0,02 соответственно). Для корня КБН золота для этих местообитаний несколько выше (0,26; 0,27; 0,10 соответственно). Для коры корня растений Борзя-Приаргунского района КБН составил 0,24. Для растений из популяций шлемника Карымского района КБН на порядок ниже: 0,005 для верхней части стебля и не превышает 0,07 для остальных частей растения, кроме цветков, где он повышается до 0,38. И только для надземной части растений из ЦСБС КБН близок к единице и даже превышает её: нижняя часть стебля – 0,73, цветки – 0,92, чашечки – 1,19). Для остальных частей интродуцированных растений КБН золота изменяется в пределах от 0,09 для средней части стебля до 0,37 для верхней части стебля. КБН для корней растений из ЦСБС – 0,13, для коры корня – 0,33.

Низкие концентрации золота в шлемнике, возможно, свидетельствуют о том, что растение обладает антиконцентрационным барьером, не допускающим накопление элемента выше токсичных для данного растения концентраций [1, 3]. Также установлено, что кальций выполняет роль элемента-антагониста по отношению к золоту и другим элементам [8]. Аномальные концентрации кальция в почвенных водах уменьшают миграцию золота, что влияет на его накопление растениями.

Содержание золота в корнях шлемника изменяется в пределах 1,3 до 11,4 мг/т, и оно для природных местообитаний чаще несколько выше, чем для других частей растения (рисунок).

Нужно отметить, что исследованные особи шлемника из естественных мест произрастания имели возраст более 20 лет, растения, интродуцированные в ЦСБС, были более молодыми (возраст до 7 лет).

Корни шлемника из разных мест произрастания имеют близкие средние содержания золота – 3,5–8,1 мг/т. В молодых корнях интродуцированных в ЦСБС растениях концентрация золота в 2–3 раза ниже, чем в старых корнях растений природных местообитаний. Установлено, что золото накапливается в коре корня в 2–3 раза больше, чем в остальной части корня, средние содержания – 6,2–12,8 мг/т. При этом уровень накопления золота в корнях шлемника имеет, вероятно, определенный предел и не зависит от содержания его в почвах.



Содержание золота (мг/т) в шлемнике байкальском из разных мест произрастания

Уровни накопления золота в разных частях стебля шлемника различны (рисунок). Так, в нижней части стебля содержание золота у интродуцированных растений из ЦСБС достигает значений, близких к содержанию золота в почвах и в 5,7 раза выше, чем в корнях. В средних частях стебля концентрация золота несколько ниже, чем в корнях, и близка для разных мест произрастания (3,2–4,1 мг/т), кроме шлемника из ЦСБС, где его содержание в 1,5–2 раза ниже. В верхней части стебля из разных мест произрастания содержание золота уменьшается до 0,8–2,2 мг/т, кроме шлемника из ЦСБС, где содержание его увеличивается.

Концентрация золота в листьях шлемника из различных мест произрастания близка к содержаниям его в средних частях стебля, кроме шлемника из Борзя-Приаргунского района, где содержание его уменьшается до 1,1 мг/т, а для молодых растений из ЦСБС содержание золота повышается до 15,9 мг/т.

Содержание золота в цветках шлемника из разных мест произрастания изменяется в широких пределах от 3,6 до 17,2 мг/т. Наиболее высокие концентрации золота в цветках растений из п. Матусово Карымского района Читинской области (14,5 мг/т) и интродуцированного в ЦСБС (17,2 мг/т).

Самые высокие содержания золота для разных местообитаний и в разных частях растений установлены для чашечек шлемника интродуцированного в ЦСБС (до 22,4 мг/т, максимальные значения до 46,9 мг/т). Это в 9,4 раза больше, чем в корнях шлемника. Довольно высокое содержание золота около 6,8 мг/т в чашечках шлемника, произрастающего в районе п. Семеновка Амурской области. Семена шлемника также накапливают золото около 4 мг/т.

Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что золото в шлемнике байкальском (*Scutellaria baicalensis* Georgi, Lamiaceae) накапливается во всех частях растения. Его концентрация в растении не всегда зависит от уровня его содержания в почве.

Низкие концентрации золота в шлемнике, возможно, свидетельствуют о том, что растение обладает антиконцентрационным барьером, не допускающим накопление элемента выше токсичных для данного вида концентраций.

Не было выявлено общей закономерности в накоплении золота по разным частям растения. Наблюдается только тенденция к уменьшению содержания золота от корней к стеблям, листьям, семенам, чашечкам для шлемника из естественных мест произрастания (возраст растений свыше 20 лет). А для шлемника, интродуцированного в ЦСБС (возраст растений до 7 лет), накопление золота происходит в наземной части растения, особенно в цветках и чашечках. КБН для природных местообитаний ниже единицы. У молодых интродуцированных растений из ЦСБС КБН близок к единице и даже превышает ёе (цветки, чашечки).

При использовании растений в качестве лекарственных средств необходимо учитывать их микроэлементный состав. Дальнейшее изучение влияния микроэлементов, в том числе золота, на организм человека и интерпретация полученных данных требует всестороннего анализа и комплексного подхода.

Сведения об элементном составе, в том числе о золоте, шлемника байкальского могут использоваться в геологии при поиске месторождений полезных ископаемых биогеохимическим методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» № 3805.

Список литературы

1. Банаева Ю.А., Пшеничкин А.Я. Элементный состав Scutellaria baikalensis Georgi // Сибирский экологический журнал. – 1999. – № 3. – С. 271–275.

2. Гольберг Е.Д., Дыгай А.М., Литвиненко В.И., Попова Т.П., Суслов Н.И. Шлемник байкальский. Фитохимия и фармакологические свойства. – Томск: Изд-во Томского университета, 1994. – 224 с.

3. Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1991. – 288 с.

4. Меретуков М.А. Извлечение золота из поверхностных вод и почв растениями // Цветные металлы. – 2006. – № 7. – С. 35–41.

5. Оленников Д.Н., Чирикова Н.К., Танхаева Л.М. Химический состав шлемника байкальского (Scutellaria baicalensis Georgi) // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 77–84.

6. Разин Л.Н., Рожков И.С. Геохимия золота в коре выветривания и биосфере золоторудных месторождений куранахского типа. – М.: Наука, 1966. – 255 с.

7. Разина Т.Г., Пшеничкина Ю.А. Зависимость противоопухолевой активности препаратов из шлемника байкальского (Scutellaria baicalensis Georgi) от фазы вегитации и возраста растений // Растительные ресурсы. – 1989. – Т. 25. – Вып. 2. – С. 247–249.

8. Талибов Р.М., Глушенко В.М., Лежнёва Н.Д., Нишанов П.Х. О корреляции содержаний золота в растениях и водах некоторых рудных полей Кураминских гор // Узбекский геологический журнал. – 1975. – № 4. – С. 21–26.

9. Юсупов Д.В. Применение биогеохимического и минералого-геохимического методов поисков в золотоносных районах Верхнего Приамурья. – Благовещенск: АмГу, 2013. – 136 с.

10. Крутенко В.В. Близкий взгляд на роль микроэлемента золото в организме человека // Вестник проблем биологии и медицины. – 2013. – Т. 2. – Вып. 3. – С. 19–24.

УДК 548.734.32: 548.736.63

ДИФРАКЦИОННАЯ КАРТИНА ЧАРОИТА ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ПОРОШКОВЫМ ДАННЫМ

[1]Рождественская И.В., [2]Шишелова Т.И., [2]Шульга В.В.

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, e-mail: ivrozhdestvenska@mail.ru;

[2]Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, e-mail: tamara.shishelova@gmail.com; shulga@istu.edu

В работе рассматривается исследование порошковой дифракционной картины чароита. Чароит – уникальный самоцвет (сиреневое чудо Сибири), единственное в мире месторождение, открытое сибирскими геологами, является главным символом Сибири и всей России. В зоне развития чароитовой минерализации часто присутствуют новые, необычные минералы, вследствие этого минерал чароит представляет собой непростой объект для любого рода исследований. Поэтому получение надежных и достоверных результатов по порошковой дифракционной картине является необходимой и актуальной задачей. Электронномикроскопическое исследование тонкого среза образца чароита показало, что он представляет отдельные волокна около 200 нм в диаметре (азимутально разориентиорванные). В работе показано, что на XRPD картине чароита можно выделить два набора *hkl* рефлексов, имеющих различное диагностическое значение. Один из них содержит *hkl* рефлексы *c l* = 2*n,* которые не могут быть использованы для идентификации индивидуальных политипов или их смеси. Для решения этой задачи могут быть использованы hkl рефлексы с *l* = 2*n* + 1, если исследуемый образец содержит минимальное количество примесей.

Ключевые слова: чароит, порошковая рентгеновская дифракция, фазовый анализ

THE CHAROITE POWDER DIFFRACTION PATTERN

[1]Rozhdestvenskaya I.V., [2]Shishelova T.I., [2]Shulga V.V.

[1]St. Petersburg State University, St. Petersburg, e-mail: ivrozhdestvenska@mail.ru;

[2]Irkutsk national research technical university, Irkutsk, e-mail: tamara.shishelova@gmail.com; shulga@istu.edu

The paper deals with the study of powder diffraction pattern charoite. Charoite – a unique gem (purple miracle of Siberia), the world's only field discovered by Siberian geologists, is the main symbol of Siberia and Russia. In the zone of mineralization charoite often present new, unusual minerals, in consequence, mineral Charoite is a difficult subject for any kind of research. Therefore, to obtain reliable and accurate results in a powder diffraction pattern is a necessary and urgent task. Electron microscopic study of thin sections charoite sample. To show that it is the individual fibers, about 200 nm in diameter (azimuth razorientiorvannye). It is shown that in the XRPD pattern charoite two sets of hkl reflections can be identified with a different diagnostic value. One contains hkl reflections with *l* = 2*n*, which can not be used to identify individual polytypes or mixtures thereof. To solve this problem hkl reflections with *l* = may be used 2*n* + 1, if the sample contains the minimum amount of impurities.

Keywords: charoite, powder diffraction, phase analysis

В последние годы возрос интерес к трубчатым природным структурам, что связано с развитием науки о наноструктуре, которым прочат статус технологической революции. В работе [6] дано описание и систематика трубчатых фрагментов в структурах природных и синтетических силикатов. Чароит относится к минералам, в структуре которых выделяются трубчатые кремнекислородные радикалы – одномерные силикатные анионы, имеющие форму трубки и обладающие внутренними «каналами-стволами». Чароит – сиреневофиолетовый поделочный камень, широко известен среди минералогов, ювелиров и любителей камня. Он был открыт геологами Ю.Г. и В.П. Роговыми в середине 50-х годов XX в. на единственном в мире чароитовом месторождении Мурунского щелочного массива, на границе Якутии и Иркутской области [1; 2]. Чароит утвержден как новый минерал в 1978 г. [4].

Электронномикроскопические (ЭМ) исследования образца чароита показали, что образец представляет собой отдельные асбестоподобные волокна около 200 нм в диаметре, вытянутые вдоль оси *z*, но различно ориентированные в (*x* – *y*) плоскости [9; 10; 11]. Волокна скрепляются аморфноподобным и мелкокристаллическим материалом. В этой же работе показано, что чароит имеет несколько полиморфных модификаций, часто сросшихся или проросших друг в друга. Указанные выше особенности образцов чароита усложняют порошковую дифракционную картину, которая фактически не является монофазной.

В базе данных PDF-2 ICDD имеется несколько карточек с данными чароита (29-1040, 35-0470, 42-1402), полученными в разные годы по порошковым дифракционным спектрам. К сожалению, все они содержат неточные данные о параметрах элементарной ячейки, пространственной группе и кристаллохимической формуле. Кроме того, приведенные дифракционные картины содержат дополнительные линии примесных фаз.

Методами ЭМ была определена пространственная группа и решена структура двух политипных модификаций чароит-90 [10] и чароит-96 [10; 11]. Однако параметры элементарных ячеек определяются методами ЭМ довольно грубо. Уточнение параметров элементарных ячеек было проведено по данным синхротронной порошковой дифракционной картины высокого разрешения для тех же образцов чароита, которые исследовались методами ЭМ [5].

Поскольку чаще всего изучение порошковых дифракционных картин проводится с помощью рентгеновского излучения (XRPD), мы провели исследование образцов чароита методами XRPD с целью выяснения возможностей этого метода для исследования такого сложного объекта, как чароит.

Материалы и методы исследования

Дифракционные спектры XRPD были получены при изучении в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на дифрактометре Stoe STADI P, 20 кВ, 5 мА, $CuK_{\alpha 1}$ излучение, $\lambda = 1{,}5406$ Å, изогнутый Ge монохроматор (111), линейный PSD детектор, шаг 0,01° 2θ, время измерения на каждом шаге 630 с, в интервале углов $2{,}0 < 2\theta < 70°$ ($45{,}0 > d > 1{,}344$ Å). Обработку дифрактограммы, качественный анализ картины, индицирование и уточнение параметров проводили по комплексу программ PDWIN [5]. Для уточнения параметров использованы рефлексы в интервале углов $2{,}5 < 2\theta < 70°$ ($32{,}4 > d > 1{,}344$ Å), интенсивность которых $(I/I_0)_{эксп} \geq 2$ и разность углов $\Delta 2\theta = \left|2\theta_{эксп} - 2\theta_{расч}\right| \leq 0{,}04°$. Расчет параметров проведен по 53 рефлексам для чароита-90 и 56 рефлексам для чароита-96. Расчетные дифракционные картины получены по уточненным параметрам и структурным данным (координаты атомов, заселенности, изотропные параметры смещения атомов) для обоих политипов [5; 6; 9; 10] с помощью программы PowderCell [7]. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные XRPD данные двух политипов чароита для рефлексов с индексами hk_0 и hk_2

Эксперимент		Рассчитанные значения				
		Чароит-90			Чароит-96	
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	*hkl*	I/I_0	*hkl*	I/I_0
1	2	3	4	5	6	7
32,38	100	32,070	**1 0 0**	100	**1 0 0**	100
12,46	5	12,426	**2 1 0**	38	**2 1 0**	38
9,880	13	9,830	**0 2 0**	12,5	**0 2 0**	12,5
9,411	15	9,391	**3 1 0**	11,2	**3 1 0**	11,2
7,442	5	7,424	**4 1 0**	4,9	**4 1 0**	4,9
6,226	8	6,213	**4 2 0**	5,9	**4 2 0**	5,9
6,086	3	6,098	**5 1 0**	2,4	**5 1 0**	2,4
6,086	4	6,066	**2 3 0**	2,4	**2 3 0**	2,4
5,381	5	5,372	**5 2 0**	2,3	**5 2 0**	2,3
5,169	7	5,158	**6 1 0**	2,6	**6 1 0**	2,6
5,078	1	5,074	4 3 0	1	4 3 0	1
4,875	6	4,858	**1 4 0**	3,4	**1 4 0**	3,4
4,596	3	4,584	**5 3 0**	1,6	**5 3 0**	1,6
4,470	3	4,466	**3 4 0**	0,7	**3 4 0**	0,8
		4,462	7 1 0	0,6	7 1 0	0,6
4,155	3	4,142	**6 3 0**	1,2	**6 3 0**	1,2
3,753	2	3,755	**7 3 0**	1	**7 3 0**	1
3,720	3	3,712	**8 2 0**	0,7	**8 2 0**	0,7
3,627	7	3,618	**6 4 0**	2,8	**6 4 0**	2,9
*3,420***#	37	3,352	5 5 0	8,9	5 5 0	8,9
		3,350	**9 2 0**	1,6	**9 2 0**	1,6

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
3,270	5	3,277	**0 6 0**	1,4	**0 6 0**	1,4
3,212	62	3,207	**10 0 0**	2,6	**10 0 0**	2,6
		3,206	**3 2 2**	8,3	**2 2 2**	8,3
3,131	46	3,124	**1 3 2**	2,1	**0 3 2**	2,1
		3,124	5 0 2	4,5	4 0 2	4,4
3,105	3	3,100	4 2 2	0,7	3 2 2	0,7
3,085+	100	3,081	**2 3 2**	2,7	**1 3 2**	2,7
2,985	16	2,9844	**7 5 0**	2,7	**7 5 0**	2,7
		2,977	5 2 2	0,6	4 2 2	0,5
		2,972	6 0 2	1,4	5 0 2	1,3
2,821	14	2,820	**7 0 2**	1,6	**6 0 2**	1,6
2,807	7	2,807	**8 5 0**	2,4	**8 5 0**	2,4
		2,798	1 7 0	1,1	**1 7 0**	1,1
2,797	13	2,795	**11 2 0**	2,7	**11 2 0**	2,7
2,748	5	2,794	**6 6 0**	1,0	**6 6 0**	1,0
2,670**#	16	2,669	**8 0 2**	2,2	**7 0 2**	2,2
		2,665	**7 6 0**	0, 6	**7 6 0**	0, 6
2,640	19	2,637	**1 5 2**	1	**0 5 2**	0,9
		2,636	**5 4 2**	2,1	**4 4 2**	2,1
2,576	12	2,579	**12 2 0**	0,7	**12 2 0**	0,7
		2,576	8 2 2	1,2	**7 2 2**	1,5
		2,573	5 7 0	0,5	5 7 0	0,5
2,511	10	2,512	**4 5 2**	1,5	**3 5 2**	1,5
2,484**	7	2,485	**10 5 0**	1,0	**10 5 0**	1,0
2,411	5	2,395	**3 8 0**	0,9	**3 8 0**	0,9
		2,393	13 2 0	0,5	13 2 0	0,5
2,293+	42	2,292	**10 6 0**	1	**10 6 0**	1,0
		2,291	**14 0 0**	0,4	**14 0 0**	0,4
*2,2369**	17	2,2309	14 2 0	0,5	**14 2 0**	0,5
2,1813	9	2,1794	**1 9 0**	0,3	**1 9 0**	1
2,1634+	24	2,1632	**3 7 2**	0,7	**2 7 2**	0,7
2,1267*	34	2,1282	**12 1 2**	1,2	**11 1 2**	1,2
2,0710	7	2,0693	**8 6 2**	1,0	**7 6 2**	1,0
2,0087	11	2,0095	**2 8 2**	1,0	**1 8 2**	1,0
1,9781*#	20	1,9793	**14 5 0**	0,5	**14 5 0**	0,5
1,9639	1	1,9660	0 10 0	0,5	0 10 0	0,5
1,9547	1	1,9592	11 5 2	0,4	10 5 2	0,4
1,9386	7	1,9397	**13 3 2**	0,5	**12 3 2**	0,5
1,8770	5	1,8783	**15 5 0**	0,3	**15 5 0**	0,3
1,8590	3	1,8560	16 4 0	0,6	16 4 0	0,6
1,7865	38	1,7882	**0 0 4**	5,8	**2 0 4**	5,8
1,7754	7	1,7762	**2 11 0**	0,5	**2 11 0**	0,5
1,6889	6	1,6894	**16 3 2**	0,7	**15 3 2**	0,7
1,6623	1	1,6629	15 5 2	0,2	14 5 2	0,2
1,6452	5	1,6456	**13 7 2**	0,5	**12 7 2**	0,5
1,5365	4	1,5360	17 5 2	0,2	16 5 2	0,2
1,5259+	6	1,5271	**21 0 0**	0,4	**21 0 0**	0,4
1,5175	4				17 4 2	0,2
1,4865+	3				7 11 2	0,1
1,4036	3	1,4043	**0 14 0**	0,3	**0 14 0**	0,3
1,3889	3	1,3925	**20 7 0**	0,3	**20 7 0**	0,3

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные XRPD данные двух политипов чароита для рефлексов с индексами *hkl* ($l = 2n + 1$)

Эксперимент		Рассчитанные значения					
		Чароит-90			Чароит-96		
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	*hkl*	I/I_0	*d* (Å)	*hkl*	I/I_0
					7,111	0 0 1	1,1
7,012+	12	6,981	1 0 1	0,7	6,687	0 1 1	0,7
4,679+	2	4,640	5 1 1	1,1			
*4,470***	6				4,492	4 2 1	1
					4,492	–5 2 1	1
3,720	1				3,706	–4 4 1	1,1
3,627	7	3,616	4 4 1	1,4			
3,502+	30	3,497	**8 0 1**	0,7			
*3,175***	10	3,166	4 5 1	4,3			
3,155+	30	3,148	9 1 1	0,8			
2,985**	9				2,974	–9 3 1	0,9
2,921*	3	2,926	10 0 1	0,9			
		2,896	6 5 1	0,9			
2,809	7	2,805	10 2 1	1,0			
2,747+	7				2,750	–5 6 1	2,0
2,616+	3	2,614	–8 5 1	0,6	2,613	–1 7 1	0,9
2,575	3	2,581	–2 7 1	1,1	2,582	–11 3 1	1,2
2,413+#	8				2,416	11 3 1	1,0

Примечания. Обозначения в табл. 1 и 2:
* – рефлексы, совпадающие с рефлексами кварца;
** – рефлексы, совпадающие с рефлексами апофиллита;
+ – рефлексы, совпадающие с рефлексами пектолита;
# – рефлексы, совпадающие с рефлексами федорита.

Результаты исследований и их обсуждение

Так же, как и для эксперимента, полученного на синхротронном излучении, качественный анализ рентгеновской дифракционной картины показал, что кроме чароита образец содержит еще четыре фазы: кварц (в базе PDF-2 № 46-1045), апофиллит (№ 30-920), пектолит (№ 33-1223) и федорит (№ 19-466). Острые рефлексы принадлежат кварцу и хорошо прослеживаются во всем интервале углов 2θ. Рефлексы остальных минералов широкие и более слабые и пропадают к углам $2\theta \geq 70°$ ($d \approx 1{,}344$ Å). В качестве держателя образца использовалась плоская кювета, что не позволило получить полностью разориентированный образец.

В табл. 1 и 2 в первых двух столбцах даны экспериментальные данные: *d* (Å) и I/I_0 (самая сильная линия чароита принята за 100). В примечании к табл. 1 приведены значки, присвоенные линиям, совпадающим с другими фазами. Экспериментальные линии, не использованные при расчете параметров, выделены курсивом. В следующих столбцах приведены рассчитанные межплоскостные расстояния *d* (Å), индексы *hkl* и относительные интенсивности I/I_0 для чароита-90 и чароита-96. Жирным шрифтом выделены индексы рефлексов, использованные при уточнении параметров элементарной ячейки. В табл. 1 и 2 до $d = 2{,}292$ (Å) приведены рассчитанные межплоскостные расстояния лишь для тех рефлексов, интенсивность которых $(I/I_0)_{\text{расч}} \geq 0{,}5$. Для $d < 2{,}292$ (Å) приводятся данные так же для рефлексов с $(I/I_0)_{\text{расч}} < 0{,}5$, так как часто несколько рефлексов имеют одинаковые или близкие значения *d*, так что в сумме они дают $(I/I_0)_{\text{расч}} \geq 0{,}5$.

В результате уточнения получены следующие параметры элементарной ячейки для чароита-90: $a = 32{,}07$ (1); $b = 19{,}66$ (8); $c = 7{,}153$ (5) Å; $\beta = 90{,}01$ (7)°, для чароита-96: $a = 32{,}30$ (1); $b = 19{,}671$ (8); $c = 7{,}155$(5) Å; $\beta = 96{,}4$ (2).

Параметры элементарной ячейки, полученные по XRPD данным, в пределах 3σ совпадают с результатами, полученными по данным синхротронного порошкового эксперимента: $a = 32{,}072$ (2); $b = 19{,}671$ (1); $c = 7{,}155$ (1) Å; $\beta = 90{,}00$ (1)°, для чароита-96: $a = 32{,}271$ (1); $b = 19{,}671$ (2); $c = 7{,}155$ (1) Å; $\beta = 96{,}36$ (2)°. Меньшая точность полученных значений связана с тем, что XRPD имеет несколько худшее разрешение и содержит меньше рефлексов.

Как было отмечено выше, отдельные волокна чароита скрепляются мелкокристаллическими (размером менее 20 нм), почти аморфными образованиями. На исследованном образце показано, что мелкокристаллическая фаза представляет собой смесь четырех фаз: кварц, апофиллит, пектолит и федорит.

Особенности структуры политипов чароит-90 и чароит-96 [9] проявляются в особенностях их общей дифракционной картины. Следует отметить, что для обоих политипов рефлексы *hkl* с $l = 2n$ более сильные, чем рефлексы *hkl* с $l = 2n + 1$. На дифракционной картине рефлексы *hkl* с $l = 2n$ совпадают для обоих политипов, а рефлексы *hkl* с $l = 2n + 1$ одного политипа располагаются посредине между рефлексами другого политипа. Таким образом, рефлексы *hkl* с $l = 2n$ дополнительно усиливаются.

В табл. 1 представлены экспериментальные и расчетные данные для рефлексов *hkl* с $l = 2n$. Как можно видеть, d/n для обоих политипов совпадают, поэтому по рефлексам этого типа невозможно определить, какому политипу или их смеси соответствует образец чароита. В табл. 2 представлены экспериментальные и расчетные данные для рефлексов *hkl* с $l = 2n + 1$. В этом случае d/n для двух политипов имеют разные значения. По этим рефлексам можно идентифицировать политипы и использовать их для уточнения параметров в монофазных образцах чароита, при минимальном количестве примесей.

Заключение

Сравнение синхротронной и рентгеновской порошковой XRPD картин чароита показало, что последняя имеет несколько худшее разрешение и содержит меньше рефлексов. Несмотря на это, она позволяет выявить наиболее часто встречающиеся примесные фазы в образцах чароита, проиндицировать дифракционную картину, уточнить параметры элементарных ячеек двух политипных модификаций и рассчитать порошковые дифракционные картины.

В работе показано, что на XRPD картине чароита (как и на синхротронной) можно выделить два набора *hkl* рефлексов, имеющих различное диагностическое значение. Один из них содержит *hkl* рефлексы с $l = 2n$ (табл. 1), которые не могут быть использованы для идентификации политипов. Для решения этой задачи могут быть использованы *hkl* рефлексы с $l = 2n + 1$ (табл. 2), если исследуемый образец содержит минимальное количество примесей.

Работа поддержана внутренним грантом СПбГУ (3.38.243.2015).

Список литературы

1. Воробьев Е.И. Чароит. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 140 с.

2. Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. – Новосибирск: Научно-издательский центр Объединенного Института Геологии, Геофизики и Минералогии Сибирского отделения РАН, 1996. – 221 с.

3. Лазебник К.А. Все или почти все о чароите // Наука и образование. – 1997. – № 1; http://sitim.sitc.ru/E-books/Journals/sin_edu/st197-100.htm < /h4.

4. Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А. Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // Зап. ВМО. – 1978. – Вып. 1. – С. 94–100.

5. Рождественская И.В., Дриц В.А. Особенности порошковой дифракционной картины чароита // ЗРМО. – 2013. – Ч. CXLII, № 4. – С. 101–112.

6. Рождественская И.В., Кривовичев С.В.. Трубчатые фрагменты в структурах природных и синтетических силикатов // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, № 6. – С. 1076–1087.

7. Kraus W. and Nolze G. Powder Cell for Windows. Version 2.4. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000. – 78 pp.

8. PDWIN. Руководство оператора. – СПб.: НПП «Буревестик», 2009. – 205 с.

9. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A., Weirich T. The structure of charoite, (K, Sr, Ba, Mn)15–16(Ca, Na)32[(Si70(O, OH)180)](OH,F)4,0×nH2O, solved by conventional and automated electron diffraction // Mineral. Mag. – 2010. – Vol. 74. – № 1. – P. 159–177.

10. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Merlino S. Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // Mineral. Mag. – 2011. – Vol. 75. – № 6. – P. 2833–2846.

11. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U. Polytypes in charoite structure / Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals: Book of Abstracts of the XVII International Conference. – St. Petersburg, 2012. – P. 59–60.

УДК 551.24:550.34

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСЕЙСМ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ МИКРОЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО СЕГМЕНТА СИСТЕМЫ РАЗЛОМОВ ТАН-ЛУ

Рябинкин К.С., Пупатенко В.В.

ФГБУН «Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина»

Дальневосточного отделения Российской академии наук, Хабаровск, e-mail: kostya-rowan@mail.ru

Представлены результаты полевых высокоточных сейсмологических наблюдений на северо-восточном замыкании региональной системы разломов Тан-Лу. Для регистрации микроземлетрясений и исследования спектров сейсмических шумов выбран временный пункт наблюдений на большом удалении от промышленных источников шумов, оборудованный широкополосной сейсмической станцией REF TEK с частотой опроса 200 Гц. В течение 10 дней в радиусе 75–360 км от пункта наблюдений зарегистрировано 21 сейсмическое событие, при средней регистрации стационарной сетью сейсмологических станций ГС РАН 1–5 события в месяц. На основе математических методов статистики и корреляционного анализа определена умеренная корреляция уровня микросейсмических шумов и ветровой нагрузки, а также отсутствие значимой корреляции уровня шумов и других метеопараметров. На основе физической природы затухания сейсмических упругих волн построена предварительная модель сейсмической анизотропии среды.

Ключевые слова: высокоточные сейсмические наблюдения, слабые землетрясения, анизотропия среды, система разломов Тан-Лу, микросейсмический шум, спектрально-временной анализ

SPECTRAL ANALYSIS OF THE MICROSEISMIC NOISE AND MICROEARTHQUAKE SPATIAL MODEL ON THE NORTHEAST PART OF THE TANG LU FALT SYSTEM

Ryabinkin K.S., Pupatenko V.V.

Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, e-mail: kostya-rowan@mail.ru

In this paper the results of high-quality in situ seismic observations on the northeast part of Tang Lu regional fault system are presented. The temporal seismic station equipped with REF TEK broadband seismometer and 200 Hz data logger was installed far away from urban noise sources. 21 local earthquakes with 75–360 km epicentral distances were recorded in 10 days while stationary seismic network records only 1–5 events per month on the average. The moderate correlation between microseismic noise level and wind load was found using methods of mathematical statistics and correlation analysis, as well as absence of significant correlation between microseismic noise level and other meteorological parameters. The preliminary model of media seismic anisotropy based on the physical nature of seismic wave attenuation was developed.

Keywords: high-quality seismic observations, weak earthquakes, media anisotropy, Tang Lu fault system, seismic background noise, spectral-temporal analysis

Сейсмологические методы используют для регистрации упругие колебания, вызываемые землетрясениями и техногенными воздействиями на геологическую среду, и составляют основу контроля напряженно-деформированного состояния горных пород [4].

За инструментальный период наблюдений с 1963 г. (≈ 60 лет) на территории северо-восточного замыкания системы разломов Тан-Лу зарегистрировано около 650 землетрясений магнитудой $M \geq 2$, то есть ежегодно регистрируется около 10 событий, или одно событие в месяц, при которых выделяется энергия порядка 10^9 Дж.

Высокий сейсмический потенциал данной области определяется сильными землетрясениями, которые произошли здесь в конце XIX и начале XX веков: (23.08.1888 г., M 5,5, 134° В.Д., 50° С.Ш.; 23.12.1914 г., M 6, 139,8° В.Д., 52,5° С.Ш.; 11.03.1924 г., M 5,6, 139,7° В.Д., 51,2° С.Ш.). Имеются сведения о трех исторических землетрясениях с магнитудами M > 6 (900 г., M 6,3, 134,15° В.Д., 50,85° С.Ш.; 1490 г., M 6,5, 134,22° В.Д., 50,53° С.Ш.; 1500 г., M 6,1, 134,22° В.Д., 50,53° С.Ш.). За инструментальный период зарегистрировано также одно сейсмическое событие с магнитудой M = 5,5 и координатами эпицентра (135,1° В.Д.; 51,1° С.Ш.), произошедшее 29.08.1970 г.

Высокая сейсмическая активность в историческом прошлом на юго-западе области в виде 8-балльной зоны и современная активность на востоке, в виде 8–9-балльной меридиональной зоны, поставили ряд актуальных задач по определению реальной сейсмической опасности в ее центральной части. Согласно современным сейсмотектоническим представлениям северо-восточная область системы разломов Тан-Лу

относится к зоне 7–8-балльных сотрясений. Детальная схема активных разломов района исследований и прилегающих территорий, составленная коллективом авторов [1], показана на рис. 1, а.

За период наблюдений с 1970 г. за сейсмичностью региона данную область можно представить в виде области сейсмического затишья. Однако это может быть связано с достаточно редкой сетью стационарных сейсмических станций [3], расположением станций в населенных пунктах с высоким уровнем промышленных шумов, что приводит к многочисленным пропускам сейсмических событий.

Одним из способов преодоления указанных трудностей является организация сезонных полевых сейсмологических наблюдений в пунктах, удаленных от промышленных объектов, с использованием современной цифровой широкополосной аппаратуры.

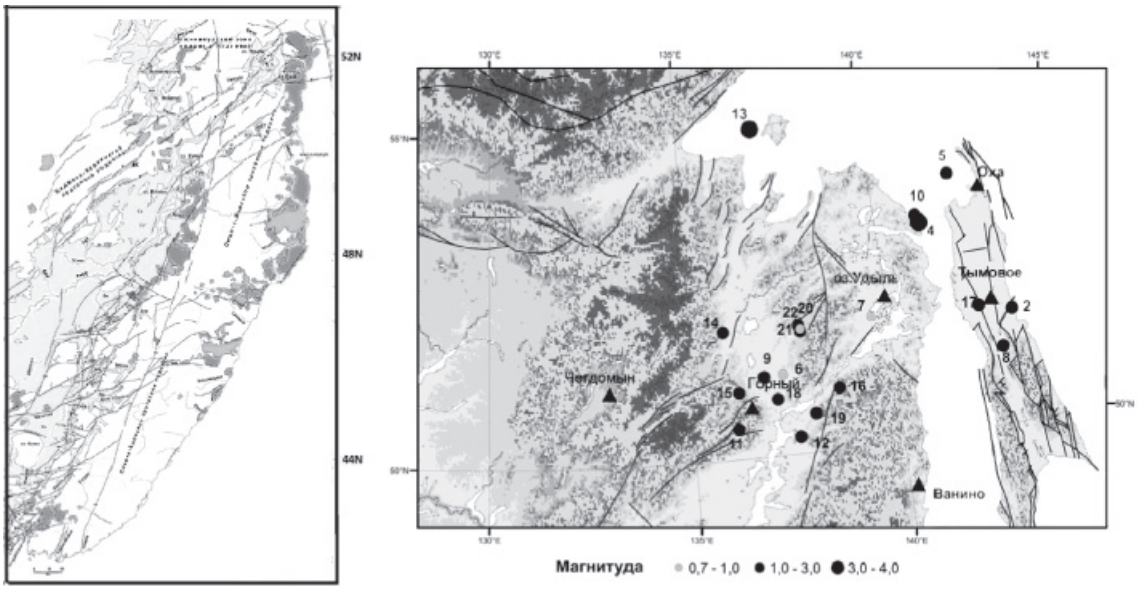
В данной работе для анализа использованы результаты регистрации слабых землетрясений вблизи озера Удыль [4], на северо-восточном замыкании системы разломов Тан-Лу. Выбор места регистрации и современной аппаратуры позволил получить новые данные о распределении эпицентров слабых землетрясений, на основании которых построена предварительная модель затухания упругих волн в системе активных разломов.

Сейсмические наблюдения проводились в течение 10 дней с 23 июля по 1 августа 2014 г. вблизи оз. Удыль (Ульчский р-н Хабаровского края). Используемое оборудование включало цифровой регистратор с непрерывной записью REF TEK-130 и широкополосный сейсмометр REF TEK 150-120.

За время наблюдений в радиусе 360 км было зафиксировано 21 землетрясение, из них 10 сейсмических событий в радиусе 200 км от пункта регистрации (рис. 1, б). Для всех землетрясений были определены значения локальной магнитуды, а для 20 из них также координаты эпицентра по данным одной станции. Для этого были определены значения эпицентрального расстояния и азимута. Четыре землетрясения были достаточно сильными и были уверенно зарегистрированы также на одной или двух стационарных сейсмических станциях, расположенных в п. Ванино, п. Чегдомын, г. Хабаровске и в п. Горный. Это позволило проверить точность определения координат эпицентра по одной станции, которая составила порядка 40 км, что может считаться приемлемым результатом.

Результаты сейсмологических наблюдений

Уровень микросейсмического шума в районе пункта наблюдений позволил регистрировать сейсмические события с магнитудой M < 2. На рис. 2 приведены кривые спектральной плотности мощности (СПМ) для X-канала (ориентированного на север), соответствующие значениям вероятности 5, 50 и 95 % за все время наблюдений.



а б

Рис. 1. а – схема активных разломов района исследований и прилегающих территорий; б – эпицентры зарегистрированных землетрясений и основные тектонические нарушения района исследования

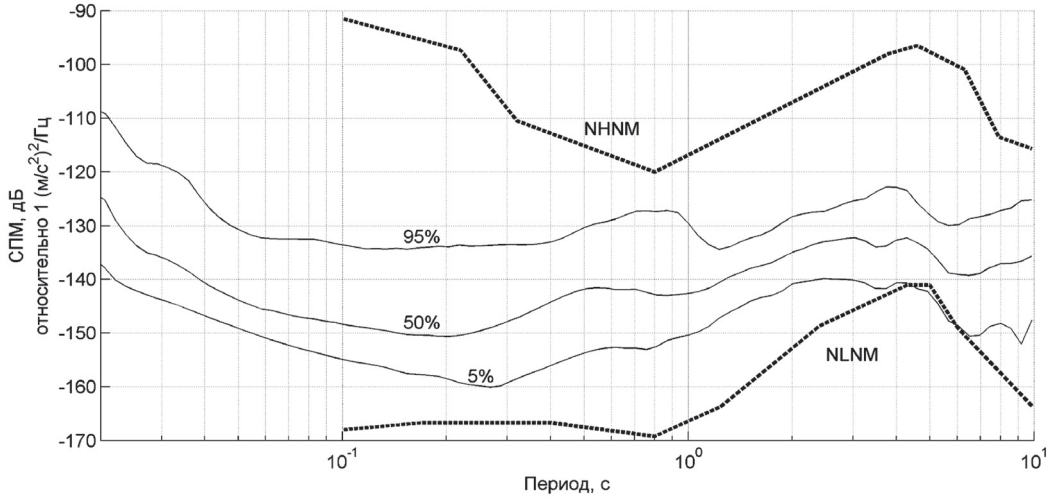


Рис. 2. Спектральные плотности мощности для X-канала, соответствующие значениям вероятности 5, 50 и 95%, а также модели шума NLNM и NHNM

Также на рис. 2 приведены модели низкого (NLNM) и высокого (NHNM) шума, согласно общепринятой в настоящее время модели из работы [9]. В диапазоне периодов регистрации слабых землетрясений (0,06–0,5 с, частоты 2–16 Гц) медианный уровень микросейсмического шума на 18–25 дБ выше модели NLNM и значительно ниже модели NHNM (необходимо отметить, что указанные модели ограничены минимальным периодом 0,1 с).

Из-за большой удаленности пункта наблюдений от промышленных и транспортных объектов, да и в целом от населенных пунктов, антропогенная составляющая в микросейсмическом шуме практически отсутствовала. В интересующем нас диапазоне периодов наиболее существенным фактором, влияющим на уровень шума, по-видимому, являлся ветер и вызванные им волновые явления на поверхности озера. Кроме того, влияние могут оказывать и другие метеорологические параметры. Метеорологических измерений непосредственно вблизи пункта наблюдений не велось, ближайшая метеостанция находилась в п. Богородское (40 км к северо-востоку). Данные по силе ветра, температуре воздуха и атмосферному давлению, полученные на этой метеостанции, были взяты из архива погоды в Богородском, с сайта http://rp5.ru/Архив_погоды_в_Богородском (01.08.2016) и приведены на рис. 3, б. Дискретность указанных измерений составляет 3 часа.

Было проанализировано изменение во времени среднего значения СПМ на частотах 2–16 Гц (рис. 3, а). Для этого были рассчитаны значения СПМ через каждые две минуты. Полученные значения для устранения коротких случайных флуктуаций, в т.ч. вызванных влиянием сейсмических волн слабых землетрясений, были отфильтрованы скользящим медианным фильтром. Каждый отсчет был заменен на медианное значение 41 соседнего отсчета (т.е. 20 до и 20 после текущего). Таким образом, из ряда значений были исключены вариации короче 80 минут.

Из рис. 3 следует, что некоторые временные отрезки повышенного уровня шума совпадали с повышением силы ветра. Наиболее ярко это проявляется в диапазонах 204,5–208,5 и 212–213 суток. Проведенный корреляционный анализ показал наличие в среднем умеренной корреляционной зависимости между средним значением СПМ и скоростью ветра. Нормализованный коэффициент корреляции составил 0,396, а вероятность, что эта корреляция случайна – 0,06%.

В то же время значимой корреляции между уровнем шума, с одной стороны, и температурой воздуха и атмосферным давлением, с другой стороны, не обнаружено. Полученные коэффициенты корреляции (от 0,11 до 0,16 по модулю) соответствуют очень низкому уровню корреляции, а их надёжность не слишком высока – от 64 до 83%.

На рис. 4 показана сейсмограмма одного из землетрясений с магнитудой M = 1,1.

Результаты исследования и их обсуждение

Одной из задач, решаемых высокоточной сейсмометрией, является определение затухания сейсмических волн в различных азимутах и определение анизотропии среды. Для определения анизотропии

применялся анализ отношений амплитуд P и S-волн. Подразумевалось, что на близких расстояниях (до 300 км) объемные волны от коровых землетрясений регистрируются как прямые, распространяющиеся по законам геометрической оптики. Затухание поперечной S-волны существенным образом зависит от того, вдоль или поперек разломных структур она распространяется. В первом случае затухание будет значительно меньше, чем во втором, поскольку поперечная волна вдоль разломов распространяется как в волноводе.

Соотношение амплитуд P и S-волн было определено для 19 землетрясений из 21. Амплитуды измерялись в смещениях, в частотном диапазоне 1–20 Гц или более узком, если на некоторых частотах интенсивность шума превышала интенсивность сейсмических колебаний. Полученные значения нанесены на радиальную диаграмму (рис. 5, а). Соотношения амплитуд, полученные в каждом квадранте, были усреднены, после чего был построен эллипс, проходящий через полученные четыре точки (рис. 5, б).

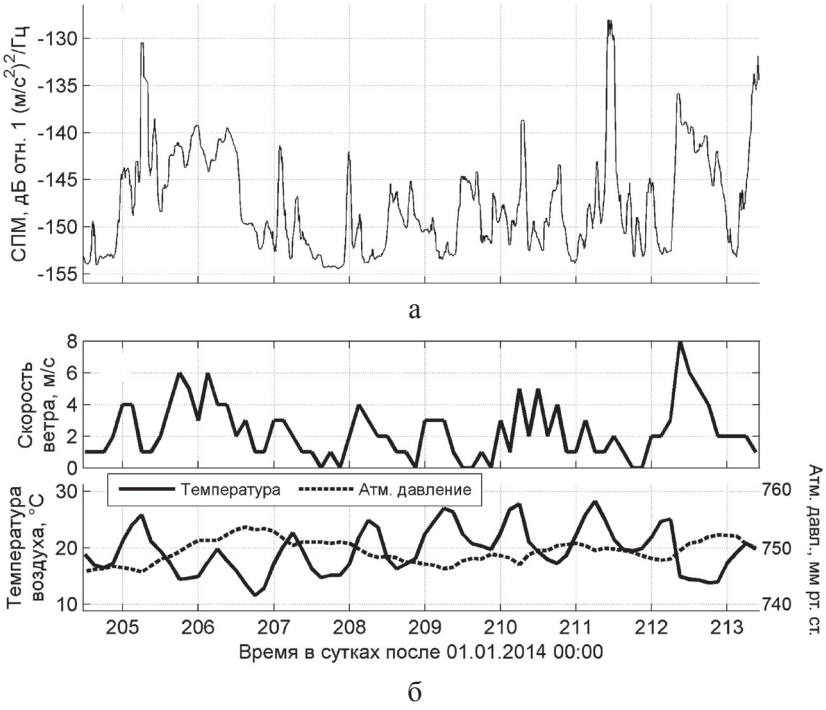


Рис. 3. а – изменение во времени среднего значения спектральной плотности мощности на частотах 2–16 Гц (X-канал); б – графики изменения скорости ветра, температуры воздуха и атмосферного давления на метеостанции в п. Богородское

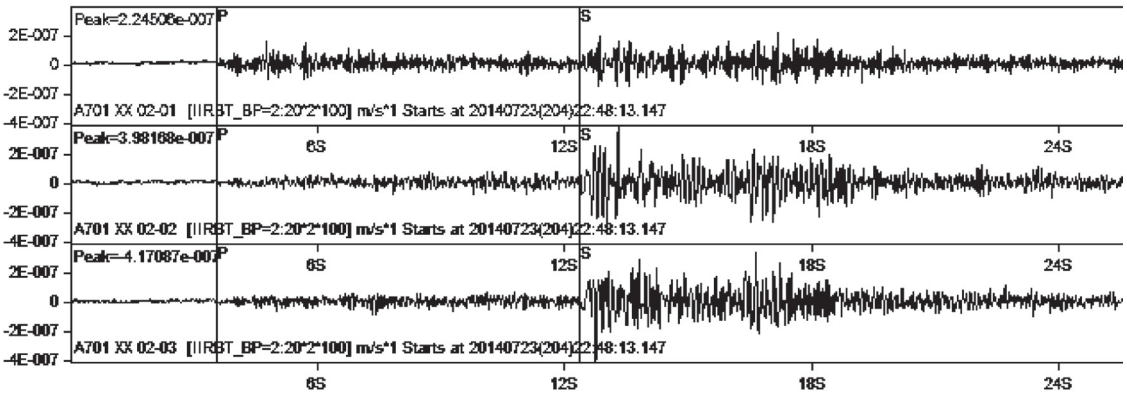


Рис. 4. Сейсмограмма землетрясения с магнитудой M = 1,1, произошедшего 23.07.2014 г. в 22:48:05 UTC. Сверху вниз показаны вертикальный, северный и восточный каналы. Вертикальными линиями отмечены вступления P и S-волн

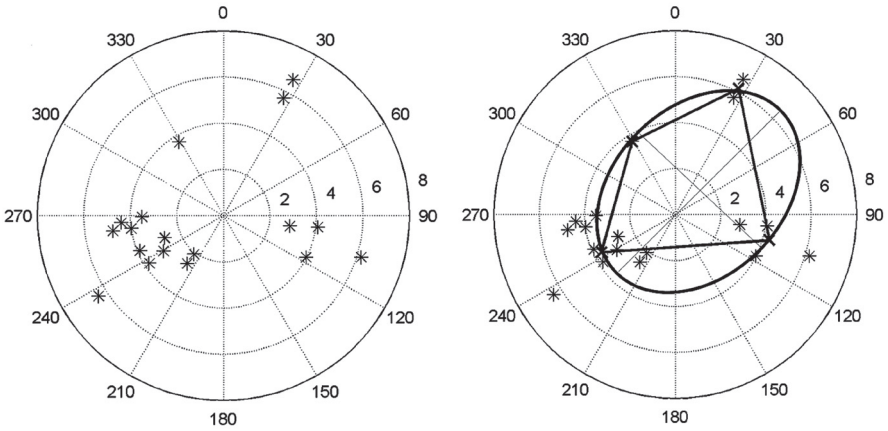


Рис. 5. Отношения амплитуд P и S-волн:
а – радиальная диаграмма; б – радиальная диаграмма с усреднением по квадрантам (звёздочки, соединенные прямыми линиями) и описанным вокруг полученного четырехугольника эллипсом

Ориентация большой оси полученного эллипса соответствует направлению ЮЗ-СВ. Это хорошо согласуется с пространственной ориентировкой активных разломов районе оз. Удыль (рис. 1, а). Основные тектонические нарушения в этом районе – Лимурчанский и Удыльский разломы характеризуются соответственно меридиональным и северо-восточным простиранием.

Привлечение материалов по блоковой структуре земной коры, распределению аномалий геофизических полей, сейсмотектоническим реконструкциям полей напряжений по фокальным механизмам и линеаментному анализу цифровых моделей рельефа показало, что северо-восточное простирание главной оси эллипса в среднем азимуте 45° согласуется с пространственной ориентацией сейсмоактивных границ доменов [6], азимутами максимальных деформаций [5], ориентацией оси главных напряжений сжатия [7] и направлением систем линеаментов [10]. Новые данные по ориентации осей сжатия-расширения [8] и разработанная тектоническая кластерная модель по распределению сильных землетрясений [10] позволяют сделать вывод, что применение описанной методики вполне допустимо для построения модели анизотропии на расстояниях эпицентров землетрясений до 300 км от пункта регистрации при достаточной представительности количества сейсмических событий. Проведение данных работ будет способствовать уточнению сейсмической опасности, что становится актуальным при интенсивном развитии инфраструктуры Дальневосточного региона [2].

Авторы благодарны д.г.-м.н. А.Н. Диденко за методическую помощь в организации полевых наблюдений. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-05-00097а.

Список литературы

1. Имаев В.С., Имаева Л.П., Смекалин О.П., Козьмин Б.М., Гриб Н.Н., Чипизубов А.В. Карта сейсмотектоники Восточной Сибири // Геодинамика и тектонофизика. – 2015. – № 6(3). – С. 275–287. DOI:10.5800/GT-2015-6-3-0182.

2. Квашук С.В., Колтун П.А. Влияние инженерно-геологических условий горных районов Дальнего Востока на эксплуатацию и реконструкцию транспортных сооружений (на примере жд линии Комсомольск – Советская Гавань) // Отдельный выпуск Горного информационно-аналитического бюллетеня (научно-технического журнала). Дальний Восток-1. – М.: Изд-во «Горная книга», 2009. – № 4. – С. 159–166.

3. Левин Б.В., Ким Чун Ун, Нагорных Т.В. Сейсмичность Приморья и Приамурья в 1888–2008 гг. // Вестник ДВО РАН. – 2008. – № 6. – С. 16–22.

4. Рябинкин К.С., Пупатенко В.В., Тютюник А.С. Наблюдения за слабыми землетрясениями вблизи оз. Удыль. Результаты и модели // Геодинамические процессы и природные катастрофы. Опыт Нефтегорска: Всероссийская научная конференция с международным участием, Южно-Сахалинск, 26–30 мая 2015 г. / под ред. Б.В. Левина, О.Н. Лихачевой. – Владивосток: Дальнаука, 2015. – Том 1. – С. 160–163.

5. Трофименко С.В., Гильманова Г.З., Никитин В.М., Колодезников И.И. Линеаментный анализ пространственного поля сейсмичности северного сегмента Амурской микроплиты // Наука и образование. – 2016. – № 2 (81). – С. 41–50.

6. Трофименко С.В. Тектоническая интерпретация статистической модели распределений азимутов аномалий гравимагнитных полей Алданского щита // Тихоокеанская геология. – 2010. – Т. 29. – № 3. – С. 64–77.

7. Трофименко С.В. Тектоническая модель сейсмичности северо-восточного сегмента Амурской плиты в двух фазах вращения Земли // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 6. – С. 38–45.

8. Barth A., Wenzel F. New constraints on the intraplate stress field of the Amurian plate deduced from light earthquake focal mechanisms // Tectonophysics. – 2010. – Vol. 482. – № 1. – P. 160–169.

9. Peterson J. Observations and modeling of seismic background noise. USGS Open-File Report 93-322 // Albuquerque: U.S. Geological Survey. – 1993. – 94 p.

10. Trofimenko S.V., Grib N.N, Melnikov A.A., Merkulova T.V. Systems of Lineaments of Magnetic and Gravity Anomalies in the Zone of Convergent Interaction of the Amur and the Eurasian Tectonic Plates // Modern Applied Science. – 2015. – Vol. 9. – № 8. – P. 195–203.

УДК 550.8:004.94

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ ДАВЛЕНИЯ В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ ПОСЛЕ ОПРЕССОВКИ

Хусаинов И.Г., Хусаинова Г.Я.

Стерлитамакский филиал, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Стерлитамак, e-mail: kig10@mail.ru

Для исследования параметров пористой среды вокруг полости предлагается использовать метод опрессовки с введением газа. Выполнено компьютерное моделирование исследуемого процесса. Построена математическая модель процесса опрессовки сферической полости. Для оценки параметров пористой среды используется период полувосстановления давления в опрессованной полости. Изменение массы газа в полости описывается с помощью уравнения сохранения. Поле давления в окружающей полость пористой среде описывается с помощью линеаризованного уравнения пьезопроводности. Для описания фильтрации газа в пористой среде вокруг полости используется закон Дарси. Система уравнений замыкается с помощью уравнения состояния газа, причем рассматривается случай, когда газ является калорически совершенным. Решение уравнения пьезопроводности найдено с использованием принципа Дюамеля. После некоторых преобразований исходной системы уравнений получено нелинейное интегральное уравнение, описывающее релаксацию давления в полости после опрессовки. С помощью численного метода выполнено исследование зависимости периода полувосстановления давления от параметров пористой среды.

Ключевые слова: релаксация давления, проницаемость, пористость, пористая среда

COMPUTER MODELLING OF PROCESS OF THE RELAXATION OF PRESSURE IN THE SPHERICAL CAVITY AFTER PRESSURE TESTS

Khusainov I.G., Khusainova G.Ya.

Sterlitamak branch «Bashkir State University», Sterlitamak, e-mail: kig10@mail.ru

For research of parameters of the porous environment around of a cavity it is offered to use a method pressure tests with introduction of gas. Computer modelling researched process is executed. The mathematical model pressure tests a spherical cavity is constructed. For an estimation of parameters of the porous environment the period half-relaxation pressure in pressure tests cavities is used. Change of weight of gas in a cavity is described by means of the equation of preservation. For the description of a field of pressure in the porous environment surrounding a cavity it is used linearization the equation of piezoconduction. For the description of a filtration of gas in the porous environment around of a cavity Darcy's law is used. The system of the equations becomes isolated by means of the equation of a condition of gas, and the case when gas is accomplished is considered. Applying Duhamel's principle, the decision of the equation of piezoconduction is found. After some transformations the nonlinear integrated equation describing a relaxation of pressure in a cavity after опрессовки is received. By means of a numerical method research of dependence of the period half-relaxation pressure from parameters of the porous environment is executed.

Keywords: a relaxation of pressure, permeability, porosity, the porous environment

Оперативный контроль коллекторских характеристик прискважинной зоны позволяет оптимизировать процессы эксплуатации нефтяных и газовых месторождений и тем самым увеличивать продолжительность и эффективность эксплуатации нефтегазовых скважин [2–7]. Для исследования коллекторских характеристик призабойной зоны пластов используются различные гидродинамические, геофизические, термогидродинамические методы [8–11]. В данной работе для оценки коллекторских характеристик призабойной зоны пласта рассматривается метод опрессовки с введением газа. Этот метод можно применить для скоростного определения параметров в разведочных скважинах во время их бурения, а также в эксплуатационных скважинах в период их кратковременного отключения. В работе в качестве модельного примера рассматривается полость сферической формы.

Метод опрессовки заключается в следующем. В исходном состоянии давление газа во всем пористом пласте вокруг полости постоянно и равно p_0', а сама полость заполнена газом. В начальный момент времени давление в полости мгновенно увеличивается до некоторого значения p_0. За счет фильтрации газа в окружающую пористую среду значение давления внутри полости будет восстанавливаться. Темп релаксации давления в полости зависит от коллекторских характеристик окружающей пористой породы. Поэтому по времени релаксации давления можно оценить параметры породы вокруг полости, например величину коэффициента проницаемости.

Для оценки коллекторских характеристик пористой среды в работе предлагается

использовать период полувосстановления давления в опрессованной полости. Периодом полувосстановления давления будем называть промежуток времени, в течение которого разница между значениями давлений в полости и пористой среде снижается в два раза от начальной разницы.

Основные уравнения

Пусть в исходном состоянии ($t < 0$) давление газа в пористой среде вокруг полости постоянно и равно p'_0, а сама полость заполнена газом. В момент времени $t = 0$ в полость дополнительно вводится газ и давление в ней мгновенно достигает значения p_0. Далее за счет фильтрации газа в окружающее пористое пространство давление в полости стремится к значению p'_0.

При описании исследуемого процесса скелет пористой среды будем считать несжимаемым и однородным, а коэффициент вязкости газа – не зависящим от температуры и давления. В рамках вышеизложенных допущений, учитывая, что изменение массы газа в полости происходит только за счет его фильтрации через стенки полости в окружающую пористую среду, запишем уравнение сохранения массы газа в следующем виде [1, 4, 12]:

$$\frac{d\rho_g}{dt} = -\frac{3}{a}\rho_g v\big|_{r=a}, \qquad (1)$$

где a – радиус полости; ρ_g – плотность газа; υ – скорость фильтрации газа через стенки полости.

Давление в окружающей полость пористой среде будем описывать с помощью нелинейного уравнения пьезопроводности:

$$\frac{\partial p'}{\partial t} = \frac{k}{\mu_g m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 p'\frac{\partial p'}{\partial r}\right), \quad a < r < \infty. \qquad (2)$$

Здесь μ_g – коэффициент динамической вязкости газа; p' – давление газа вокруг полости; m и k – коэффициенты пористости и проницаемости окружающей полость пористой среды.

Учитывая, что в исходном состоянии давление газа во всем пористом пласте вокруг полости постоянно и равно p'_0, начальное условие для уравнения (2) запишем в виде

$$p' = p'_0, \quad t = 0, r > a. \qquad (3)$$

На стенке полости ($r = a$) выполняется условие непрерывности давления

$$p' = p(t), \quad t > 0, \quad r = a, \qquad (4)$$

где $p(t)$ – давление газа внутри полости.

Второе граничное условие уравнения пьезопроводности имеет вид

$$p' = p'_0, \quad t > 0, \quad r \to \infty. \qquad (5)$$

Аналитическое решение нелинейного уравнения пьезопроводности общего вида для фильтрации газа (2) при условиях (3)–(5) не найдено. В работе это уравнение будем использовать в линеаризованном приближении. Для этого перепишем уравнение (2) в линеаризованном виде:

$$\frac{1}{p'}\frac{\partial (p')^2}{\partial t} = \frac{k}{\mu_g m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial (p')^2}{\partial r}\right). \qquad (6)$$

Заметим, что изменение p' мало относительно среднего значения этой величины, поэтому коэффициент при $\partial (p')^2/\partial t$ в левой части уравнения (6) можно считать постоянным.

Таким образом, если во всей области течения и для всех значений t величина p' мало отклоняется от своего начального значения, то уравнение (6) можно переписать в виде

$$\frac{\partial (p')^2}{\partial t} = \chi_g \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial (p')^2}{\partial r}\right), \qquad (7)$$

где χ_g – коэффициент пьезопроводности $\left(\chi_g = \dfrac{kp'_0}{\mu_g m}\right)$.

Для описания фильтрации газа в пористой среде вокруг полости используем закон Дарси:

$$\upsilon' = -\frac{k}{\mu_g}\frac{\partial p'}{\partial r}, \qquad (8)$$

где υ' – скорость фильтрации газа вокруг полости. Используя условие неразрывности среды на стенке полости, для скорости фильтрации можно записать:

$$\upsilon' = \upsilon \ (t > 0, r = a). \qquad (9)$$

Для замыкания системы уравнений (1), (7) и (8), считая, что газ является калорически совершенным, запишем уравнение, связывающее текущие значения плотности и давления в полости:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho_g}{\rho_{g0}}\right)^{\gamma}, \qquad (10)$$

где γ – показатель политропы; ρ_{g0} – начальное значение плотности газа в полости.

Подставляя в уравнение (1) величину ρ_g из (10), получим

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dt} = -\frac{3\gamma}{a}\upsilon\Big|_{r=a}. \qquad (11)$$

Уравнение (11) связывает давление внутри полости со скоростью фильтрации газа через ее стенки.

Применяя принцип Дюамеля, решение уравнения (7), удовлетворяющее условиям (3–-(5), можем записать в виде

$$\left(p'\right)^2 - p_0'^2 = \\ = \int_0^t \frac{\partial U\left(r, t-t'\right)}{\partial t}\left(\left(p(t')\right)^2 - p_0'^2\right)dt', \qquad (12)$$

где функция от двух переменных $U(r, t)$ определяется по формуле

$$U(r,t) = \frac{a}{r}\Phi\left(\frac{r-a}{2\sqrt{\chi_g t}}\right). \qquad (13)$$

Используя это решение, на основе уравнения (11) получим нелинейное интегральное уравнение

$$p = p_0 - \frac{3k\gamma}{2a^2\mu_g}\times \\ \times\int_0^t\left(1+\frac{1}{\sqrt{\pi(t-t')/t_{ag}}}\right)\left(\left(p(t')\right)^2 - p_0'^2\right)dt'. \qquad (14)$$

Результаты численных расчетов

Нелинейное интегральное уравнение (14) было исследовано численным методом. Рис. 1 иллюстрирует влияние величины пористости m на процесс релаксации давления в полости. Тонкая горизонтальная штриховая линия на рис. 1, 2 пересекает графики зависимости безразмерного давления от времени в точках достижения периода полувосстановления давления. В расчетах использовались следующие значения параметров: $\gamma = 1{,}4$, $a = 1$ м, $p_0' = 1$ МПа. Видно, что период полувосстановления давления слабо зависит от коэффициента пористости.

На рис. 2 показано влияние коэффициента проницаемости пористой среды на процесс релаксации давления. Период полувосстановления давления обратно пропорционален коэффициенту проницаемости. При уменьшении коэффициента проницаемости в десять раз период полувосстановления давления увеличивается также в десять раз.

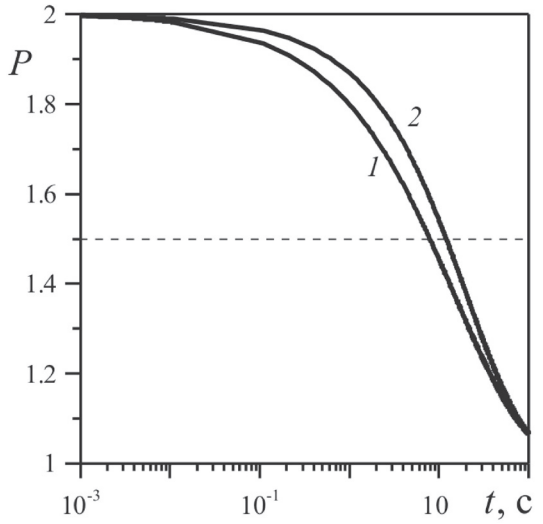


Рис. 1. Зависимости безразмерного давления от времени при различных значениях коэффициента пористости: 1 – m = 0,05; 2 – m = 0,2

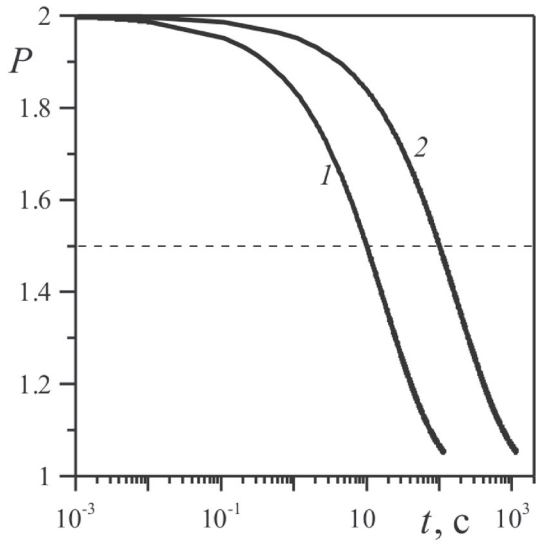


Рис. 2. Релаксация безразмерного давления при различных значениях коэффициента проницаемости: 1 – k = 10^{-13} м^2; 2 – k = 10^{-14} м^2

Зависимости периода полувосстановления давления от начального безразмерного давления в полости приведены на рис. 3. С увеличением значения начального безразмерного давления в полости период полувосстановления давления уменьшается. Это происходит из-за того, что чем больше значение перепада давления, тем больше скорость фильтрации газа через боковую поверхность полости при одинаковых

остальных условиях. Поэтому при большем значении начального перепада давления происходит быстрое снижение давления в полости относительно его начального значения и тем самым быстрое достижение периода полувосстановления давления. В то же время следует отметить, что общее время релаксации давления в полости тем больше, чем больше значение начального перепада давления.

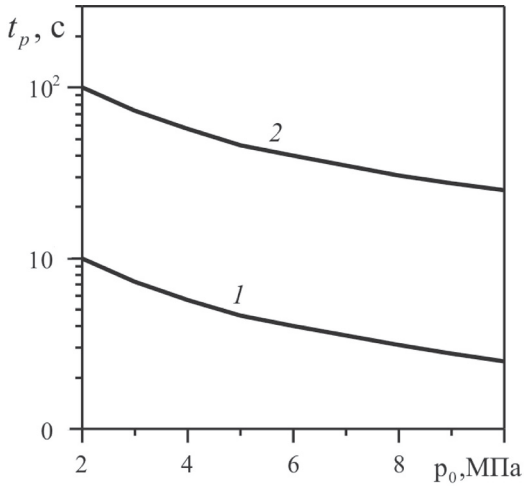


Рис. 3. Зависимости периода полувосстановления давления от значения начального безразмерного давления: 1 – $k = 10^{-13}$ м²; 2 – $k = 10^{-14}$ м²

Вывод

Предложенная методика и математическая модель, а также установленные зависимости периода полувосстановления давления в полости от коллекторских характеристик пористой среды могут быть использованы при определении параметров призабойной зоны газовых скважин и породы, окружающей газохранилище.

Список литературы

1. Хафизов Р.М., Хусаинов И.Г., Шагапов В.Ш. Динамика восстановления давления в «вакуумированной» скважине // Прикладная математика и механика. – 2009. – Т. 73, № 4. – С. 615–621.

2. Хусаинов И.Г. Акустическое зондирование перфорированных скважин короткими волнами // Прикладная механика и техническая физика. – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 86–93.

3. Хусаинов И.Г. Воздействие акустическим полем на насыщенную жидкостью пористую среду // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6; URL: http://www.science-education.ru/120-15160 (дата обращения: 31.10.2014).

4. Хусаинов И.Г. Динамика релаксации давления в полости с плоско-параллельными стенками после ее опрессовки // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5; URL: http://www.science-education.ru/119-15159 (дата обращения: 31.10.2014).

5. Хусаинов И.Г. Отражение акустических волн в цилиндрическом канале от перфорированного участка // Прикладная математика и механика. – 2013. – Т. 77, № 3. – С. 441–451.

6. Хусаинов И.Г. Оценка качества перфорации скважины акустическим методом // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5; URL: http://www.science-education.ru/119-14505 (дата обращения: 09.09.2014).

7. Хусаинов И.Г. Тепловые процессы при акустическом воздействии на насыщенную жидкостью пористую среду // Вестник Башкирского университета. – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 350–353.

8. Хусаинов И.Г., Хусаинова Г.Я. Исследование параметров пласта методом опрессовки // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3; URL: http://www.science-education.ru/117-13813 (дата обращения: 04.07.2014).

9. Хусаинов И.Г. Эволюция импульса давления при прохождении через пористую преграду, расположенную в воде // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11–12. – С. 2645–2649.

10. Шагапов В.Ш., Хусаинов И.Г., Дмитриев В.Л. Распространение линейных волн в насыщенных газом пористых средах с учетом межфазного теплообмена // Прикладная механика и техническая физика. – 2004. – Т. 45, № 4 (266). – С. 114–120.

11. Шагапов В.Ш., Хусаинов И.Г., Ишмухаметова А.А. О возможности определения качества перфорации скважины локальным акустическим зондированием // Прикладная механика и техническая физика. – 2009. – Т. 50, № 1 (293). – С. 44–48.

12. Шагапов В.Ш., Хусаинова Г.Я., Хусаинов И.Г., Хафизов Р.М. Релаксация давления в полости, окруженной пористой и проницаемой горной породой // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 106–112.