

Двухлетний импакт-фактор РИНЦ – 0,653

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ – 0,322

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» – 70878

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМ. ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

Чернева Ирина Николаевна, к.с.-х.н.

Ответственный секретарь редакции

Бизенкова Мария Николаевна, к.м.н.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

д.с.-х.н., доцент Абдулвалеев Р.Р. (Уфа); д.г.-м.н., проф., Абиляхасимов Х.Б. (Астатна); д.т.н., проф. Айдосов А. (Алматы); д.с.-х.н., проф. Алабушев А.В. (Зерноград); д.г.-м.н., проф., Алексеев С.В. (Иркутск); д.х.н., проф., Алоев В.З. (Нальчик); д.г.н., проф. Андреев С.С. (Ростов-на-Дону); д.г.н., доцент, Андреева Е.С. (Ростов-на-Дону); д.с.-х.н., доцент Анищенко Л.Н. (Брянск); д.с.-х.н., проф. Байрамбеков Ш.Б. (Камызяк); д.т.н., проф. Бейсембаев К.М. (Караганда); д.т.н., проф. Белозеров В.В. (Ростов-на-Дону); д.б.н., доцент Белоус О.Г. (Сочи); д.с.-х.н., проф. Берсон Г.З. (Великий Новгород); д.г.-м.н., проф. Бондарев В.И. (Екатеринбург); д.г.-м.н., проф. Гавришин А.И. (Новочеркасск); д.с.-х.н., Горбачева А.Г. (Пятигорск); д.с.-х.н., Горянин О.И. (Самара); д.г.-м.н., проф. Гусев А.И. (Бийск); д.с.-х.н., проф. Данилин И.М. (Красноярск); д.б.н., доцент Долгов А.В. (Мурманск); д.э.н., проф. Долятовский В.А. (Ростов-на-Дону); д.х.н., проф. Дресвянников А.Ф. (Казань); д.г.н., проф. Егорина А.В. (Усть-Каменогорск); д.т.н., проф. Ерофеев В.И. (Томск); д.с.-х.н., проф. Залесов С.В. (Екатеринбург); д.с.-х.н., доцент Захарченко А.В. (Томск); д.с.-х.н., проф. Зволинский В.П. (Волгоград); д.х.н., проф. Ивашкевич А.Н. (Москва); д.б.н., доцент Кавцевич Н.Н. (Мурманск); д.т.н., проф. Калякин С.А. (Донецк); д.с.-х.н., проф. Караев М.К. (Махачкала); д.г.-м.н., проф. Кашаев А.А. (Иркутск); д.ф.-м.н., проф. Кобрунов А.И. (Ухта); д.г.-м.н., доцент Копылов И.С. (Пермь); д.г.-м.н., проф. Костицын В.И. (Пермь); д.с.-х.н., проф. Костылев П.И. (Зерноград); д.э.н., проф. Косякова И.В. (Самара); д.с.-х.н., Коцарева Н.В. (Белгород); д.т.н., доцент Кузьяков О.Н. (Тюмень); д.г.-м.н., проф. Кучеренко И.В. (Томск); д.б.н., проф. Ларионов М.В. (Саратов); д.г.-м.н., проф. Лебедев В.И. (Кызыл); д.ф.-м.н., проф. Лерер А.М. (Ростов-на-Дону); д.г.н., проф. Луговской А.М. (Москва); д.г.-м.н., проф. Мельников А.И. (Иркутск); д.т.н., проф. Мусаев В.К. (Москва); д.т.н., доцент Нехорошева А.В. (Ханты-Мансийск); д.с.-х.н., Никитин С.Н. (Ульяновск); д.с.-х.н., Оказова З.П. (Владикавказ); д.с.-х.н., проф. Партоев К. (Душанбе); д.с.-х.н., проф. Петелько А.И. (Мценск); д.т.н., проф. Петров М.Н. (Красноярск); д.т.н., проф. Пирумян Г.П. (Ереван); д.с.-х.н., проф. Проездов П.Н. (Саратов); д.г.-м.н., проф. Сакиев К.С. (Бишкек); д.б.н. Сибикеев С.Н. (Саратов); д.с.-х.н., доцент Сокольская О.Б. (Саратов); д.т.н., проф. Степанов В.В. (Санкт-Петербург); д.т.н., проф. Тарасенко А.А. (Тюмень); д.т.н. Теплухин В.К. (Октябрьский); д.э.н., проф. Титов В.А. (Москва); д.с.-х.н., проф. Титов В.Н. (Саратов); д.с.-х.н., проф. Тихановский А.Н. (Салехард); д.г.-м.н., проф. Трофименко С.В. (Нерюнгри); д.т.н., проф. Ульрих Е.В. (Кемерово); д.г.н., проф. Чодураев Т.М. (Бишкек); д.с.-х.н., проф. Шамшиев Б.Н. (Ош); д.т.н., проф. Шантарин В.Д. (Тюмень); д.т.н., проф. Шатов А.А. (Уфа); д.ф.-м.н., проф. Ширапов Д.Ш. (Улан-Удэ); д.т.н., проф. Шишелова Т.И. (Иркутск); д.ф.-м.н., проф. Шугунов Л.Ж. (Нальчик); д.г.-м.н., проф. Юргенсон Г.А. (Чита); д.г.н., проф. Яковенко Н.В. (Воронеж); д.т.н., проф. Ямалетдинова К.Ш. (Челябинск)

Журнал «УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ» зарегистрирован
Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций.

Свидетельство – **ПН № ФС 77-63398.**

Все публикации рецензируются. Доступ к электронной версии журнала бесплатен.

Двухлетний импакт-фактор РИНЦ – 0,653

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ – 0,322.

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

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ.

Учредитель, издательство и редакция:
ИД «Академия Естествознания»

Почтовый адрес: 105037, г. Москва, а/я 47

Адрес редакции: 440026, Пензенская область, г. Пенза, ул. Лермонтова, 3

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

Подписано в печать – 25.03.2019

Дата выхода номера – 25.03.2019

Формат 60x90 1/8

Типография

ООО «Научно-издательский центр

Академия Естествознания»,

г. Саратов, ул. Мамонтовой, 5

Техническая редакция и верстка

Байгузова Л.М.

Корректор

Галенкина Е.С.

Способ печати – оперативный.

Распространение по свободной цене.

Усл. п.л. 17,38

Тираж – 1000 экз. Заказ. УСЕ/3-2019

Подписной индекс 70878

© ИД «Академия Естествознания»

СОДЕРЖАНИЕ

Химические науки (02.00.00)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕКИ СУНЖА НА ТЕРРИТОРИИ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ <i>Асхабова Х.Н., Оздыханов М.С., Солтамурадов Г.Д.</i>	111
СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕМБРАН ЭРИТРОЦИТОВ КРЫС С ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИЕЙ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ СИМВАСТАТИНА <i>Белоусова Е.С., Микашинович З.И., Саркисян О.Г., Лосева Т.Д.</i>	117
ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ^{13}C МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА <i>Бреева Н.В.</i>	122
СИНТЕЗ УГЛЕВОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ П-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ <i>Джаманбаев Ж.А., Абдурашитова Ю.А., Сарымзакова Р.К., Эралиева М.Г.</i>	127
АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИСТЕИНА В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ ПО МЕТОДУ ФЛИККЕР-ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ <i>Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М.</i>	133
ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ИОН-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К UO_2^{2+} <i>Касымова Э.Дж., Кыдралиева К.А., Жоробекова Ш.Ж.</i>	139
ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СОРБЕНТОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД <i>Кормош Е.В., Алябьева Т.М., Швецова М.Ж., Понамарева В.Е., Догаева Л.А.</i>	145
ДЕКОРАТИВНЫЙ СТЕКЛОПЛАСТИК ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНООКРАШЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ <i>Могнонов Д.М., Танганов Б.Б., Аюрова О.Ж., Ильина О.В., Корнопольцев В.Н., Даишцыренова М.С.</i>	151
ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА В ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ <i>Неволин В.К.</i>	157
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ, КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ L-ЛИЗИНА И L-АРГИНИНА <i>Оболонская О.С., Головки О.В., Салтанова Е.В.</i>	162
ПРЕПАРАТЫ ПРОТИВ ГЕЛЬМИНТОВ ОВЕЦ В ВИДЕ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ <i>Орипов А.О., Исаев Ж.М., Улашев И.А., Халиков С.С.</i>	169
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ОКСИДНОЙ СИСТЕМЕ AL-V-O <i>Шабельская Н.П., Семченко В.В., Таранушич В.А., Выростков Д.А., Мушоряпов А.И.</i>	176

Сельскохозяйственные науки (06.01.00, 06.03.00)

ОЦЕНКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ ПРОТИВ ОСОБО ОПАСНОГО АДВЕНТИВНОГО ВРЕДИТЕЛЯ КОРИЧНЕВО-МРАМОРНОГО КЛОПА <i>HALYOMORPHA HALYS STÅL.</i> <i>Агасьева И.С., Нефедова М.В., Федоренко Е.В., Исмаилов В.Я.</i>	182
---	-----

ИНТРОДУКЦИЯ ЭЛЕУТЕРОКОККА КОЛЮЧЕГО (*ELEUTHEROCOCCUS SENTICOSUS* (RUPR. ET MAXIM.) MAXIM.) В ГОРНОМ ДАГЕСТАНЕ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Газиев М.А., Абдурахманова З.И., Габиева А.Р., Залибеков М.Д. 188

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ ТУФОВ ЮЖНОЙ ОСЕТИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Качмазов Д.Г. 193

ОРОСИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ СТОКОВ

Кузнецов Е.В., Хаджиди А.Е., Кузнецова М.Е.,
Куртнезирова А.Н., Килиди Х.И., Колесниченко К.В. 198

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ АГРОЛАНДШАФТОВ

Сафронова Т.И., Приходько И.А. 204

Науки о Земле (25.00.00)

ПРАВОВОЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗОНИРОВАНИЕ ОСТРОВОВ АРХИПЕЛАГА
ИМПЕРАТРИЦЫ ЕВГЕНИИ

Борисов Р.В. 210

ВЛИЯНИЕ ПИРОГЕННОГО ФАКТОРА НА ПРОЦЕССЫ ГУМУСООБРАЗОВАНИЯ
БУРОЗЕМОВ ОСТРОВНЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЮГА ПРИМОРЬЯ

Латышева Л.А. 217

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОЛЯ,
ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОРАЗВЕДКЕ МАГНИТНЫХ ГОРНЫХ РУД

Урусова Б.И., Узденова Ф.А., Лайпанов У.М. 223

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ППД ЗАВОДНЕНИЯ
НА ПРИМЕРЕ ТЕРРИГЕННОГО И КАРБОНАТНОГО ОБЪЕКТОВ РАЗРАБОТКИ

Фадеев А.П. 229

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ
В ВОДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДУРУЛГУЕВСКОГО
ГРАНИТОИДНОГО МАССИВА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Чечель Л.П., Замана Л.В. 236

CONTENTS

Chemical sciences (02.00.00)

ENVIRONMENTAL POLLUTION CONTROL OF THE RIVER SUNZHA IN THE TERRITORY OF THE CHECHEN REPUBLIC

Askhabova Kh.N., Ozdykhanov M.S., Soltamuradov G.D. 111

STRUCTURAL AND FUNCTIONAL CHANGES IN ERYTHROCYTE MEMBRANES OF RATS WITH HYPERCHOLESTEROLEMIA AFTER PROLONGED SIMVASTATIN INTAKE

Belousova E.S., Mikashinowich Z.I., Sarkisyan O.G., Loseva T.D. 117

APPLICATION OF MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS IN MONITORING OF PRODUCTION ^{13}C BY METHOD OF THE LOW-TEMPERATURE RECTIFICATION OF MONOXIDE OF CARBON

Breeva N.V. 122

THE SYNTHESIS OF CARBOHYDRATE DERIVATIVES OF PARA-AMINOBENZOIC ACID

Dzhamanbaev Zh.A., Abdourashitova U.A., Sarymzakova R.K., Eralieva M.G. 127

ANALYSIS OF THE DYNAMICS OF THE CATALYTIC OXIDATION OF CYSTEINE IN THE VIBRATIONAL MODE BY THE METHOD OF FLICKER-NOISE SPECTROSCOPY

Etmisheva S.S., Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M. 133

PREPARATION AND SORPTION PROPERTIES OF MAGNETIC IONS-IMPRINTED POLYMERS WITH RESPECT TO UO_2^{2+}

Kasymova E.D., Kydralieva K.A., Zhorobekova Sh.Zh. 139

THE STUDY OF THE MATERIAL COMPOSITION OF NATURAL AND MODIFIED MONTMORILLONITE CLAY TO DEVELOP SORBENTS FOR WASTEWATER TREATMENT

Kormosh E.V., Alyabeva T.M., Shvetsova M.Zh., Ponomareva E.V., Dogaeva L.A. 145

DECORATIVE GLASS-REINFORCED PLASTIC FOR BUILDING STRUCTURES ON THE BASIS OF STRUCTURALLY COLORED EPOXY RESINS

*Mognonov D.M., Tanganov B.B., Ayurova O.Zh.,
Irina O.V., Kornopol'tsev V.N., Dashitsyrenova M.S.* 151

THE CHANGE IN THE ISOTOPIC COMPOSITION OF THE NICKEL FILMS OBTAINED BY THE ELECTROLYSIS

Nevolin V.K. 157

RESEARCH OF THE MECHANISM OF FORMATION OF CHEMICAL BONDS, VIBRATIONAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF L-LYSINE AND L-ARGININE

Obolonskaya O.S., Golovko O.V., Saltanova E.V. 162

PREPARATIONS AGAINST HELMINTHS SHEEP IN THE FORM OF SOLID DISPERSIONS

Oripov A.O., Isaev Zh.M., Ulashev I.A., Khalikov S.S. 169

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE COMPOSITE MATERIAL IN OXIDE SYSTEM AL-V-O

Shabel'skaya N.P., Semchenko V.V., Taranushitch V.A., Vyrostkov D.A., Mushoryapov A.I. 176

Agricultural sciences (06.01.00, 06.03.00)

ASSESSMENT OF THE EFFICACY OF BIOLOGICAL PLANT PROTECTION PRODUCTS AGAINST THE MOST HARMFUL ADVENTIVE PEST BROWN MARBLED BUG *HALYOMORPHA HALYS* STÅL.

Agasyeva I.S., Nefedova M.V., Fedorenko E.V., Ismailov V.Ya. 182

INTRODUCTION OF <i>ELEUTHEROCOCCUS SENTICOSUS</i> (RUPR. ET MAXIM.) MAXIM.) IN MOUNTAIN DAGESTAN AND PROSPECTS OF ITS USE	
<i>Gaziev M.A., Abdurakhmanova Z.I., Gabibova A.R., Zalibekov M.D.</i>	188
USE OF ZEOLITE TUFFS OF SOUTH OSSETIA IN AGRICULTURE	
<i>Kachmazov D.G.</i>	193
IRRIGATING SYSTEM USING ANIMATIC DRAINS	
<i>Kuznetsov E.V., Khadzhidi A.E., Kuznetsova M.E., Kurtnezirov A.N., Kilidi K.I., Kolesnichenko K.V.</i>	198
A THEORETICAL MODEL FOR OPTIMAL DESIGN OF AGRICULTURAL LANDSCAPES	
<i>Safronova T.I., Prikhodko I.A.</i>	204
Earth sciences (25.00.00)	
LEGAL ECOLOGICAL ZONING OF THE ISLANDS OF THE EMPRESS EUGENIE ARCHIPELAGO	
<i>Borisov R.V.</i>	210
THE IMPACT OF FIRES ON HUMUS FORMATION OF BUROZEMS IN ISLANDS OF THE SOUTH PART OF RUSSIAN FAR EAST	
<i>Latysheva L.A.</i>	217
PERIODIC ELECTROMAGNETIC FIELD USED IN ELECTROMAGNETICS MAGNETIC MINE ORES	
<i>Urusova B.I., Uzdenova F.A., Laypanov U.M.</i>	223
STATISTICAL ANALYSIS OF THE SYSTEM PPD OF THE FLOOD ON THE EXAMPLE OF TERRIGENOUS AND CARBONATE OBJECTS OF DEVELOPMENT	
<i>Fadeev A.P.</i>	229
PECULIARITIES OF COMPONENTS DISTRIBUTION AND MIGRATION IN WATERS OF DEPOSITS OF DURULGUY GRANITOID MASSIF (EAST TRANSBAIKALIA)	
<i>Chechel L.P., Zamana L.V.</i>	236

УДК 543.31:574

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕКИ СУНЖА НА ТЕРРИТОРИИ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

¹Асхабова Х.Н., ²Оздыханов М.С., ¹Солтамурадов Г.Д.

¹Чеченский государственный университет, Грозный, e-mail: zoia77@bk.ru;

²ГБУ «Лаборатория экологического контроля» Министерства природных ресурсов
и охраны окружающей среды, Грозный, e-mail: ozdyhanov90@mail.ru

Цель работы заключалась в оценке концентраций загрязняющих веществ в реке Сунжа в течение 2017 г. на территории Чеченской Республики. Сезонные колебания концентраций основных гидрохимических показателей в воде реки Сунжа исследовали на территориях г. Грозный и 3 населенных пунктов (Брагуны, Серноводская, Старая Сунжа). Степень загрязненности водного объекта (зимой, весной, летом, осенью) оценивали по содержанию хлоридов, нитратов, сульфатов, также определяли такие гидрохимические показатели, как pH, растворенный кислород, биологическое потребление кислорода (БПК₅), перманганатная окисляемость и сухой остаток. По ходу исследования экологического состояния реки Сунжа определяли концентрации тяжелых металлов и нефтепродуктов в речной воде и органолептические показатели (мутность, запах, вкус). Исследование экологического состояния реки Сунжа свидетельствовало, что сезонные гидрохимические показатели соответствовали гигиеническим нормативам в течение всего 2017 г. Например, сезонные колебания по содержанию хлорид-ионов не выходили за пределы гигиенического норматива и сохранялись в пределах 20,5–119,5 мг/дм³ в зависимости от района и времени года. Среднегодовой показатель концентраций нитрат-ионов варьировался в пределах 8,3–27,3 мг/дм³ и не превышал предельно допустимую концентрацию (ПДК). Среднегодовой уровень растворенного кислорода составлял 6,3 мгО₂/дм³ при нормативе не менее 4,0 мгО₂/дм³, этот показатель указывает на хорошее качество воды. Нефтепродукты присутствовали в пробах воды реки Сунжа, но их концентрация была незначительной и не выходила за пределы 0,004–0,008 мг/дм³ при ПДК 0,1 мг/дм³. Наиболее экологически опасные тяжелые металлы: ртуть, свинец и кадмий – были обнаружены в ничтожно малых концентрациях в речной воде. Значение водородного показателя pH варьировалось в пределах 7,1–7,9 (гигиенический норматив 6,5–8,5). Исследования экологического состояния реки Сунжа показали, что содержание загрязнителей в пробах речной воды соответствовало гигиеническим нормативам качества в течение всего 2017 г.

Ключевые слова: река Сунжа, экологическое состояние, гидрохимические показатели, гигиенический норматив, предельно допустимые концентрации, загрязнители

ENVIRONMENTAL POLLUTION CONTROL OF THE RIVER SUNZHA IN THE TERRITORY OF THE CHECHEN REPUBLIC

¹Askhabova Kh.N., ²Ozdykhanov M.S., ¹Soltamuradov G.D.

¹Chechen State University, Grozny, e-mail: zoia77@bk.ru;

²SBE «Laboratory of Environmental Control», Ministry of Natural Resources
and Environmental Protection, Grozny e-mail: ozdyhanov90@mail.ru

The purpose of the work was to assess the concentrations of pollutants in the Sunzha River during 2017 on the territory of the Chechen Republic. Seasonal variations in the concentrations of the main hydrochemical parameters in the water of the Sunzha River were investigated in the territories of the city of Grozny and 3 settlements (Braguny, Sernovodskaya, Staraya Sunzha). The degree of contamination of the water body (in winter, spring, summer, autumn) was estimated by the content of chlorides, nitrates, sulfates, hydrochemical indicators such as pH, dissolved oxygen, biological oxygen consumption (BOC₅), permanganate oxidation and dry residue were also determined. In the course of the study of the ecological state of the Sunzha River, concentrations of heavy metals and petroleum products in river water and organoleptic characteristics (turbidity, smell, taste) were determined. The study of the ecological condition of the Sunzha River showed that the seasonal hydrochemical indicators corresponded to hygienic standards throughout 2017. For example, seasonal fluctuations in the content of chloride ions did not go beyond the limits of the hygienic standard and remained within 20.5–119.5 mg / dm³ depending on the region and season. The average annual concentration of nitrate ions ranged from 8.3–27.3 mg / dm³ and did not exceed the maximum permissible concentration (MPC). The average annual level of dissolved oxygen was 6.3 mgO₂ / dm³ with a standard of at least 4.0 mgO₂ / dm³, this indicator pointed a good water quality. Oil products were present in the samples of the Sunzha river water, but their concentration was insignificant and did not go beyond the limits of 0.004–0.008 mg / dm³ at the MPC of 0.1 mg / dm³. The most environmentally hazardous heavy metals: mercury, lead and cadmium were found in negligible concentrations in river water. The pH value varied from 7.1 to 7.9 (hygienic standard 6.5 – 8.5). Studies of the ecological status of the Sunzha River showed that the content of pollutants in river water samples corresponded to hygienic quality standards throughout 2017.

Keywords: Sunzha River, ecological condition, hydrochemical indicators, hygienic standard, maximum permissible concentrations, pollutants

Чеченская Республика достаточно обеспечена водными ресурсами. Главной рекой по протяженности на территории республики является Терек (218 км). Река Сунжа –

самый большой приток реки Терек. Начало реки Сунжа находится у Черных гор в западной части Лесистого хребта, общая длина 265 км, протяженность по территории Че-

ченской Республики составляет 205 км. Река Сунжа также протекает по территориям Ингушской Республики и Северной Осетии [1].

Резкому ухудшению экологии на территории Чеченской Республики способствовали военные события 1994–2001 гг. Концентрации загрязняющих веществ (сульфатов, ионов железа, нефтепродуктов) в Сунже превышали гигиенические нормативы [2] в 2,1–2,5 раза [3; 4]. Окружающая среда на территории республики (почвенный покров, водные объекты) была полностью очищена от последствий военных событий в течение 2011–2012 гг. Тем не менее антропогенная нагрузка за счет роста промышленных предприятий и увеличения численности населения может привести к ухудшению экологического состояния окружающей среды. Поэтому необходим мониторинг экологического состояния для оценки и выявления источников загрязняющих веществ, попадающих в окружающую среду.

Постановка задачи: исследовать экологическое состояние реки Сунжа Чеченской Республики.

Лабораторными методами исследовать качество воды реки Сунжа. Оценить содержание загрязняющих веществ, таких как сульфат-, нитрат- и хлорид-ионы. Также определить содержание кислорода, сухого остатка, показатель БПК₅ (биологическое потребление кислорода), перманганатную окисляемость.

Цель исследования: оценить качество воды и сезонную динамику гидрохимических параметров реки Сунжа на территории Чеченской Республики.

Материалы и методы исследования

Пробы воды реки Сунжа анализировали в лаборатории Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Государственного бюджетного учреждения (ГБУ). Концентрации загрязняющих веществ – ионы хлора, азота и сульфатов – определяли спектрофотометрическим методом, тяжелые металлы – вольтамперметрическим анализатором. Нефтепродукты определяли методом ИК-спектрометрии с применением концентратомера серии КН, сухой остаток – весовым методом.

Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе приведены результаты исследования экологического состояния воды реки Сунжи на территориях г. Грозный и 3 населенных пунктов (Брагуны, Сер-

новодская, Старая Сунжа) Чеченской Республики за 2017 г. Качество речной воды оценивали по следующим показателям: растворенный кислород, биологическое потребление кислорода (БПК₅), перманганатная окисляемость, нитраты, хлориды, сульфаты. Также определяли концентрации нефтепродуктов, тяжелых металлов и органолептические показатели (запах, вкус, мутность).

Перманганатная окисляемость, которая служит индикатором загрязненности водных объектов хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами, а также атмосферными осадками, характеризует наличие в речной воде органических соединений. В пробах воды реки Сунжа показатель перманганатная окисляемость синхронно возрастал на территориях всех населенных пунктов почти в 1,5–2,0 раза осенью и находился в пределах установленного гигиенического норматива (не более 5,0 мг/дм³) в течение всего 2017 г. (рис. 1).

Биохимическое потребление кислорода (БПК₅) показывает количество кислорода, необходимое для окисления в воде органических веществ микроорганизмами в течение 5 суток в анаэробных условиях. Наличие органических веществ связано с жизнедеятельностью микроорганизмов в речной воде и поступлением в речную воду этих веществ со сточными водами и дождевыми смывами. Синхронный рост показателя БПК₅ в речной воде отмечался осенью на территориях всех населенных пунктов, но не превышал ПДК (не более 4,0 мг/дм³) за весь 2017 г. (рис. 2).

Кислородный режим водных объектов зависит от количества загрязнителей, парциального давления, температуры воды. Динамика изменения содержания растворенного кислорода в воде реки Сунжа приведена на рис. 3.

Высокое содержание кислорода, в пределах 7,4–7,9 мгО₂/дм³ экспериментально зафиксировано зимой в пробах речной воды на всех территориях. Вода реки Сунжа относится к 1-му классу качества по содержанию кислорода (норматив не менее 4 мгО₂/дм³) в течение четырех сезонов.

Опасное влияние на организм человека при длительном употреблении оказывает вода, содержащая в значительном количестве нитраты. Характерной особенностью нитратов является повышение концентрации метгемоглобина в крови, вследствие чего снижается количество переносимого ею кислорода [5].

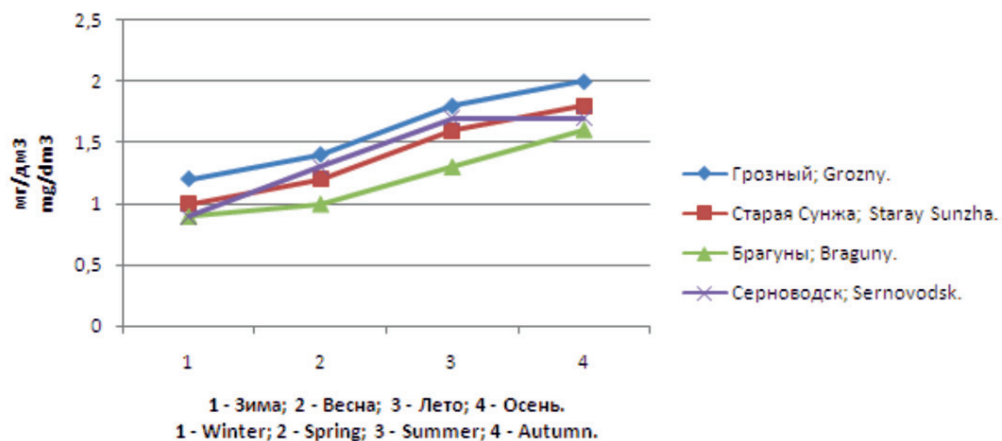


Рис. 1. Динамика изменения перманганатной окисляемости воды р. Сунжа

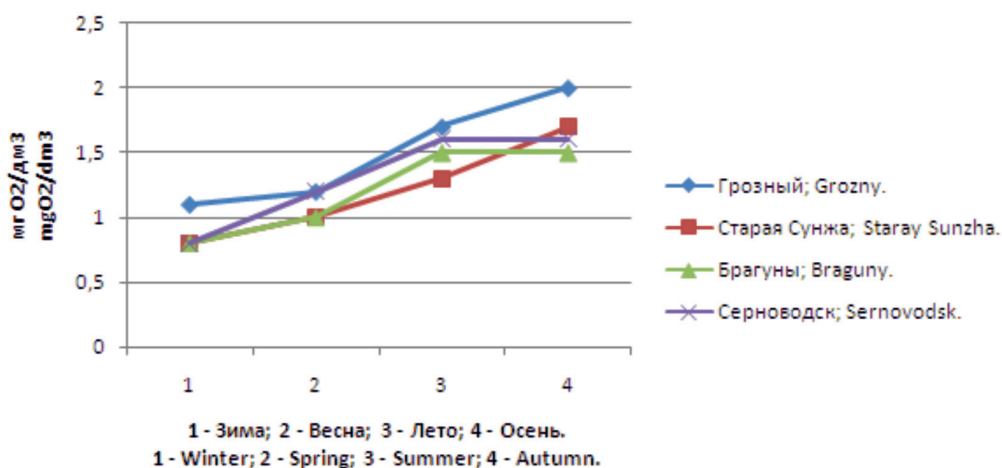


Рис. 2. Динамика изменения БПК₅ в воде р. Сунжа

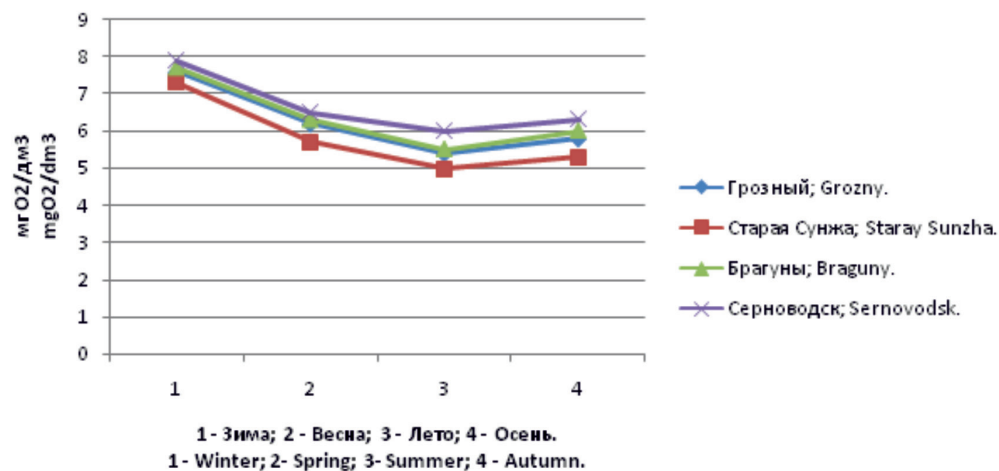


Рис. 3. Динамика изменения концентрации растворенного кислорода в воде р. Сунжа

Экспериментальные данные по содержанию нитрат-ионов приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видна динамика изменения концентрации нитрат-ионов в течение четырех сезонов. Наибольшая концентрация нитрат-ионов обнаружена зимой ($27,3 \text{ мг/дм}^3$) на территории населенного пункта Старая Сунжа, наименьшая – весной на территории с. Брагуны ($7,8 \text{ мг/дм}^3$). Из полученных данных можно сделать вывод, что среднегодовой показатель ПДК не превышал гигиенический норматив 45 мг/дм^3 .

Содержание сульфатов в пробах воды реки Сунжа менялось в течение года, но не выходило за пределы норматива (ПДК 500 мг/дм^3) (рис. 5).

Например, летом на территории пос. Старая Сунжа концентрация сульфатов стремительно увеличивалась от $279,6$ до $368,2 \text{ мг/дм}^3$ и почти приближалась к пре-

дельно допустимой концентрации. Однако существенная разница в сезонных колебаниях по сульфатам в речной воде не повлияла на предельно допустимую концентрацию.

По содержанию хлоридов в Сунже на территории с. Брагуны отмечена динамика уменьшения почти в 2 раза: с $108,5 \text{ мг/дм}^3$ зимой, до $54,7 \text{ мг/дм}^3$ осенью (рис. 6).

На остальных территориях наблюдалось сезонное колебание концентраций хлорид-ионов, но не превышало предельно допустимые концентрации.

Сухой остаток в воде реки Сунжа подвергался зигзагообразным сезонным колебаниям ($257,3\text{--}448,5 \text{ мг/дм}^3$) на территориях населенных пунктов Брагуны и Серноводская, но содержание в речной воде не превышало гигиенический норматив (1000 мг/дм^3) в течение всего 2017 г. (рис. 7).

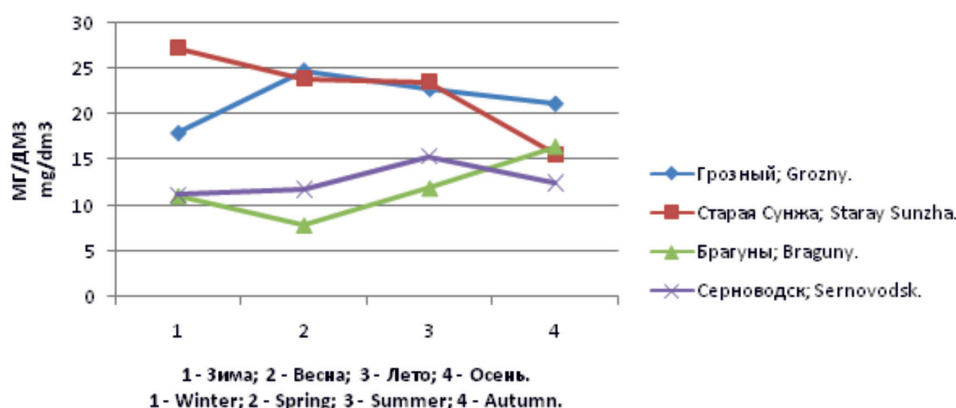


Рис. 4. Динамика изменения концентрации нитрат-ионов в воде р. Сунжа

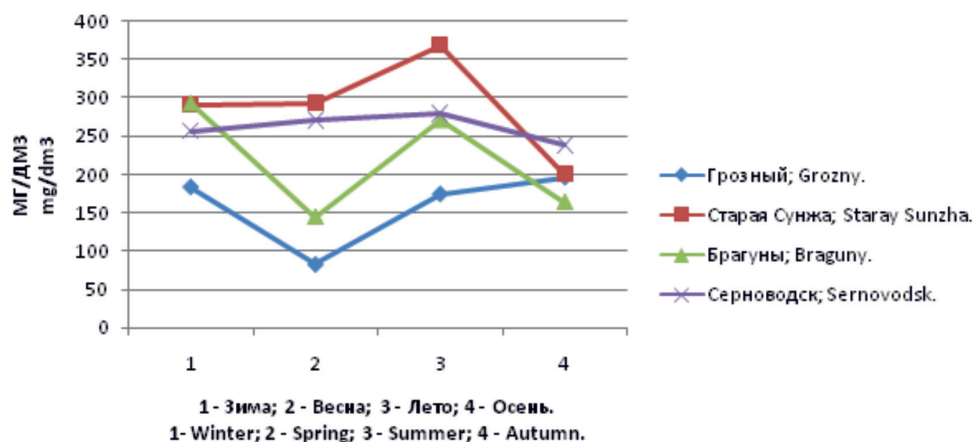


Рис. 5. Динамика изменения концентрации сульфат-ионов в воде р. Сунжа

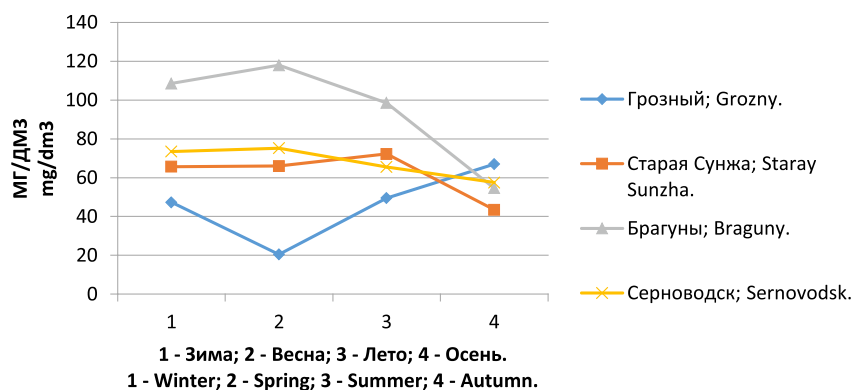


Рис. 6. Динамика изменения концентрации хлорид-ионов в воде р. Сунжа

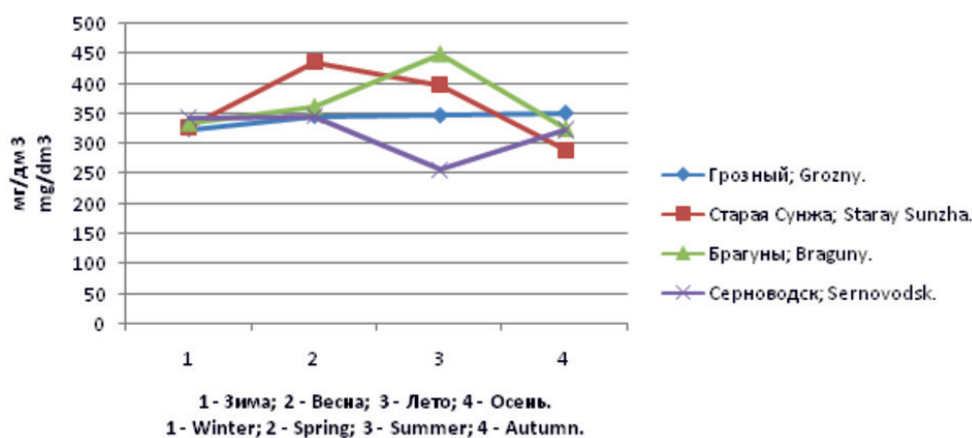


Рис. 7. Динамика изменения содержания сухого остатка в воде р. Сунжа

Важнейшим показателем, характеризующим качество воды, является водородный показатель pH. В пробах воды реки Сунжа значение водородного показателя (pH) варьировалось в пределах 7,1–7,9 (гигиенический норматив 6,5–8,5) в течение всего 2017 г., что говорит о хорошем качестве воды.

Насыщенность воды кислородом также зависит от концентрации нефтепродуктов в речной воде: образуя пленку, они препятствуют газообмену между атмосферным воздухом и речной водой. Лабораторные данные по содержанию показали незначительную концентрацию нефтепродуктов в речной воде, в пределах 0,004–0,008 мг/дм³ (ПДК 0,1 мг/дм³). Этот показатель является одним из факторов, обеспечивших высокий уровень концентраций кислорода за четыре сезона в 2017 г.

Триада тяжелых металлов – ртуть, свинец, кадмий – относится к стойким химическим загрязнителям. Эти тяжелые металлы

экологически опасны, так как обладают кумулятивным и специфическими токсическими свойствами: в водной среде образуют комплексы как с органическими, так и с неорганическими соединениями. Содержание свинца, ртути, кадмия и цинка в пробах речной воды было в ничтожно малых количествах. По органолептическим свойствам вода Сунжи не имела запаха и вкуса. Однако по показателю мутность наблюдалось приближение к предельно допустимой концентрации, но не превышало гигиенический норматив.

Выводы

1. Концентрации загрязнителей в воде реки Сунжа соответствовали гигиеническому нормативу и не превышали ПДК.
2. Растворенный кислород был на хорошем уровне.
3. Показатель pH соответствовал гигиеническим нормативам.

4. Ничтожно малые концентрации нефтепродуктов и тяжелых металлов (Pb, Cd, Zn, Hg) указывают на удовлетворительное экологическое состояние крупного водного объекта в 2017 г.

Закключение

Таким образом, качество воды реки Сунжа соответствовало гигиеническим нормам благодаря незначительному влиянию хозяйственной деятельности. Однако увеличение антропогенной нагрузки с ростом численности населения и развитием промышленности показывает, что мониторинг загрязнителей в окружающей среде необходим для изучения и выявления источника попадания их в окружающую среду.

Список литературы / References

1. Рыжиков В.В. География Чечено-Ингушской АССР. Грозный, 1965. 62 с.
2. Ryzhikov V.V. Geography of the Chechen-Ingush ASSR. Grozny, 1965. 62 p. (in Russian).
3. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]. URL: <http://www.etch.ru/norma.php?art=4> (дата обращения: 03.04.2019).
4. Батукаев Н.С., Иразова Н.А. Оценка влияния антропогенной деятельности на формирование качества вод бассейна реки Терек (в Чеченской Республике) // Молодой ученый. 2014. № 20. С. 79–81.
5. Batukayev N.S., Irazova N.A. Assessment of the impact of anthropogenic activities on the formation of the water quality of the Terek River basin (in the Chechen Republic) // Young Scientist. 2014. № 20. P. 79–81 (in Russian).
6. Саидова М.Ш., Асхабова Х.Н., Айсханов С.К., Шуаипов К.А.-В. Исследование уровня загрязненности реки Терек и реки Сунжа // Медико-экологические и социально-экономические проблемы профилактики и борьбы с вредными зависимостями: пути решения: сборник материалов. Анапа, 2011. С. 357–360.
7. Saidova M.Sh., Askhabova Kh.N., Ayskhanov S.K., Shuaipov K.A.-B. Investigation of the pollution level of the Terek River and the Sunzha River // Medico-ecological and socio-economic problems of the prevention and control of harmful dependencies: solutions: collection of materials. Anapa, 2011. P. 357–360 (in Russian).
8. Перистая Л.Ф., Индина И.В., Перистый В.А., Козырева Ю.Н. Химико-экологическая и гигиеническая оценка воды природного парка «Нежеголь» // Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. 2011. № 21 (116). С. 75–84.
9. Peristaya L.F., Indina I.V., Peristy V.A., Kozyreva Yu.N. Chemical, ecological and hygienic assessment of water in the natural park «Nezhegol» // Nauchny'e vedomosti BelGU. Seriya Estestvenny'e nauki. 2011. № 21 (116). P. 75–84 (in Russian).

УДК 543.426.1:[543.635.4+ 547.554]:615.272.4:616.153.922:616.155.1-092.9

**СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕМБРАН
ЭРИТРОЦИТОВ КРЫС С ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИЕЙ
ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ СИМВАСТАТИНА****Белюсова Е.С., Микашинович З.И., Саркисян О.Г., Лосева Т.Д.***ФГБОУ ВО «Ростовский государственный медицинский университет» Минздрава России,
Ростов-на-Дону, e-mail: belousovalena@mail.ru*

В настоящий момент не существует исчерпывающего представления о сложном комплексе молекулярных механизмов, лежащих в основе структурно-функционального повреждения мышц при приеме статинов. Целью исследования явился анализ структурно-функциональных изменений мембран эритроцитов крыс с эссенциальной гиперхолестеринемией, получавших в течение длительного времени симvastatin (зокор). Животные были разделены на три группы: контрольная, группа сравнения (гиперхолестеринемия) и экспериментальная (животные с гиперхолестеринемией, получавшие в течение двух месяцев симvastatin). Установлено, что после длительного введения симvastatina большинство структурно-функциональных параметров мембран эритроцитов достигло значений контрольной группы, что указывает на устранение сдвигов, обусловленных гиперхолестеринемией. В то же время сохраняющееся повышенное значение микровязкости липидного бислоя отражает снижение эластичности и деформируемости клеточной мембраны. Изменение общей АТФ-азной активности после введения симvastatina в целом указывает на снижение вовлечения АТФ в процессы дефосфорилирования. Повышение активности Mg^{2+} -зависимой АТФ-азы и снижение активности Ca^{2+} -зависимой АТФ-азы позволяет предположить формирование тенденции к нормализации Ca^{2+} -зависимого гомеостаза и активизации процессов, направленных на стабилизацию функциональной полноценности эритроцитов. Выявленные нами изменения активности мембранных АТФ-аз отражают нарушение гомеостаза важнейших катионов, что приводит к искажению регулирующего влияния внутриклеточных сигнальных систем, изменению активности ключевых ферментов и накоплению метаболитов, формируя дисрегуляторную патологию клеток крови и миоцитов. Поскольку препараты первого поколения статинов не теряют свою актуальность, можно полагать, что для снижения риска поражения мышц при их длительном приеме целесообразным является включение в схемы терапии препаратов, обладающих антигипоксическим, антиоксидантным и мембраностабилизирующим действием.

Ключевые слова: эритроциты, экспериментальная гиперхолестеринемия, статины, мембраны, АТФ-аза**STRUCTURAL AND FUNCTIONAL CHANGES IN ERYTHROCYTE
MEMBRANES OF RATS WITH HYPERCHOLESTEROLEMIA
AFTER PROLONGED SIMVASTATIN INTAKE****Belousova E.S., Mikashinovich Z.I., Sarkisyan O.G., Loseva T.D.***Rostov State Medical University Ministry of Health of Russia, Rostov-on-Don,
e-mail: belousovalena@mail.ru*

At the moment, there is no comprehensive understanding of the complex set of molecular mechanisms underlying structural and functional muscle damage when taking statins. The aim of the study was to analyze the structural and functional changes in the membranes of rat erythrocytes with essential hypercholesterolemia, treated for a long time with simvastatin (zocor). The animals were divided into three groups: control, comparison group (hypercholesterolemia) and experimental (animals with hypercholesterolemia, receiving simvastatin for two months). It was found that after long-term administration of simvastatin most of the structural and functional parameters of erythrocyte membranes reached the values of the control group, which indicates the elimination of shifts due to hypercholesterolemia. At the same time, the continued high value of the microviscosity of the lipid bilayer reflects a decrease in the elasticity and deformability of the cell membrane. The change in total ATP-ase activity after administration of simvastatin, in general, indicates a decrease in the involvement of ATP in the processes of dephosphorylation. However, an increase in the activity of Mg^{2+} -dependent ATP-ase and a decrease in the activity of Ca^{2+} -dependent ATP-ase suggest the formation of a trend towards the normalization of Ca^{2+} -dependent homeostasis and the activation of processes aimed at stabilizing the functional usefulness of red blood cells. The revealed changes in the activity of membrane ATP-ase reflect the violation of homeostasis of the most important cations, which leads to a distortion of the regulatory influence of intracellular signaling systems, changes in the activity of key enzymes and the accumulation of metabolites, forming a dysregulation pathology of blood cells and myocytes. Taking into account that the drugs of the first generation of statins do not lose their relevance, it can be assumed that to reduce the risk of muscle damage with their long-term use, it is advisable to include in the treatment drugs that have antihypoxic, antioxidant and membranostabilizing effect.

Keywords: erythrocytes, experimental hypercholesterolemia, statins, membranes, ATP-ase

Статины относятся к наиболее эффективным гиполипидемическим средствам, считаются относительно безопасными препаратами и хорошо переносятся. Среди побочных эффектов этой группы лекар-

ственных средств наибольшее клиническое значение имеет специфическая лекарственная миопатия.

В современной медицинской литературе накоплен обширный фактический мате-

риал, посвящённый изучению патогенеза статиновой миопатии, однако не существует исчерпывающего представления о сложном комплексе молекулярных механизмов, лежащих в основе структурно-функционального повреждения мышц при приёме статинов.

Независимо от природы повреждающего агента, патофизиологический ответ клетки включает в себя ряд общих неспецифических реакций, одной из которых являются изменения в клеточной мембране [1].

Многочисленными исследованиями показано, что мембрана эритроцитов – наиболее доступная и удобная модель для изучения патофизиологических изменений в клетке при том или ином воздействии [2; 3]. Это связано с тем, что мембране эритроцитов присущи общие принципы организации плазматических мембран. При этом «простота» внутренней организации клетки даёт возможность изучать любые изменения без «помех», создаваемых внутриклеточными образованиями, и экстраполировать полученные результаты с небольшой поправкой на видовую специфичность тканей [4].

В то же время особенность структуры мембран эритроцитов позволяет им проходить через капилляры за счёт белок-белковых и белок-липидных контактов. Дефекты мембранных белков приводят к морфологическим и функциональным нарушениям эритроцитов, что сопровождается изменением реологических свойств крови.

В связи с этим целью настоящего исследования явился анализ структурно-функциональных изменений мембран эритроцитов животных с гиперхолестеринемией, получавших в течение длительного времени симvastатин (зокор).

Материалы и методы исследования

Исследование проводилось на беспородных крысах-самцах в возрасте 12–14 месяцев. Содержание животных соответствовало требованиям Приказа Минздрава РФ № 708Н от 23.08.2010 г. «Об утверждении правил лабораторной практики» и санитарным правилам СП 2.2.1.3218-14 «Санитарно-эпидемиологические требования к устройству, оборудованию и содержанию экспериментально-биологических клиник (вивариев) от 29.08.2014».

Контрольную группу составили 35 животных, которые содержались на общем рационе вивария и в течение 3 месяцев получали через пищеводный зонд 0,5 мл дистиллированной воды один раз в сутки.

У остальных животных индуцировали эссенциальную гиперхолестеринемию путём содержания в течение 3 месяцев на рационе, обогащённом животными жирами (топлёное сливочное масло) и легко усваиваемыми углеводами (тростниковый сахар, манная крупа). По истечении 3 месяцев у животных определяли уровень общего холестерина (ХС) на анализаторе Bayer (Германия). После подтверждения гиперхолестеринемии животные были разделены на две группы:

– группа 1 (сравнения) – 35 животных с гиперхолестеринемией, в течение 2 месяцев получавших рацион без добавления лекарственных веществ и 0,5 мл дистиллированной воды один раз в сутки через пищеводный зонд;

– группа 2 (экспериментальная) – 35 животных с гиперхолестеринемией, получавших в течение 2 месяцев симvastатин (Zocor, 20 мг) по 0,0012 г / 100 г массы один раз в сутки в виде водной суспензии через пищеводный зонд, что способствовало формированию статиновой миопатии.

По окончании срока эксперимента животных забивали декапитацией. Все манипуляции выполнялись в соответствии с «Правилами проведения работ с использованием экспериментальных животных» (Приложение к Приказу МЗ СССР № 755 от 12.08.1977 г.) и «Правилами, принятыми в Европейской конвенции по защите позвоночных животных» (Страсбург, 1986).

Эритроциты получали из крови, стабилизированной гепарином (10 ед/мл), центрифугировали при 3000 об./мин. в течение 10 минут. Для определения использовали суспензию эритроцитов в физиологическом растворе из расчёта 0,5 мг/мл.

Микровязкость липидной фазы и белок-липидных контактов определяли методом латеральной диффузии зонда пирена в суспензии мембран эритроцитов [5]. Для этого суспензию клеток инкубировали 1 мин. в спиртовом растворе пирена, конечная концентрация которого составляла 8 мкМ. Микровязкость липидного слоя оценивали при $\lambda_{\text{возб.}} = 334$ нм и $\lambda_{\text{флуор.}} = 395$ нм, микровязкость зон белок-липидных контактов при $\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм и $\lambda_{\text{флуор.}} = 470$ нм. Эффективность переноса энергии электронного возбуждения с триптофановых остатков на пирен оценивали по тушению флуоресценции суспензии мембран эритроцитов при длине волны возбуждения 282 нм и длине волны флуоресценции 330 нм в отсутствии и после инкубации с зондом пирена. Полярность зон белок-липидных контактов

оценивали по соотношению интенсивности флуоресценции двух мономерных форм $F = 372/393$.

Степень окислительной модификации белков суспензии мембран эритроцитов оценивали по интенсивности флуоресценции аминокислотных остатков. Интенсивность общей флуоресценции белков измеряли при $\lambda_{\text{возб.}} = 292 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{флуор.}} = 347 \text{ нм}$, интенсивность флуоресценции ароматических аминокислот при $\lambda_{\text{возб.}} = 320 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{флуор.}} = 400 \text{ нм}$, интенсивность флуоресценции поперечно сшитых белков при $\lambda_{\text{возб.}} = 360 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{флуор.}} = 420 \text{ нм}$.

Активность аденозинтрифосфатного ферментного комплекса (Mg^{2+} и Ca^{2+} – зависимой $\text{Na}^+/\text{K}^+ - \text{ATF-азы}$) определяли по методу, основанному на расщеплении под влиянием фермента органических фосфорсодержащих соединений (АТФ) с образованием неорганического фосфата, который регистрировали по реакции с молибдатом аммония в присутствии аскорбиновой кислоты. Результаты выражали в мкмоль/г Нв.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с использова-

нием программы STATISTICA 10.0 и Microsoft Excel. Статистически достоверными считали отличия, соответствующие оценке ошибки вероятности $p \leq 0,05$.

Результаты исследования и их обсуждение

В эритроцитах животных с экспериментальной гиперхолестеринемией наблюдали значительное увеличение микровязкости липидного бислоя ($F = 334/395$) на 186,67% ($p < 0,001$) и выявлена тенденция к повышению микровязкости зон белок-липидных контактов ($F = 395/470$) на 18,38% ($p > 0,05$) относительно контрольной группы (табл. 1).

Микровязкость считается интегральным показателем, который зависит от насыщенности жирных кислот, входящих в состав мембранных липидов, содержания холестерина, фосфолипидного состава и содержания белков [6]. Можно полагать, что выявленные изменения связаны с увеличением доли холестерина в клеточных мембранах, обусловленным развитием гиперхолестеринемии.

Таблица 1

Структурно-функциональные характеристики мембран эритроцитов животных исследуемых групп ($M \pm m$, $n = 35$)

Показатель	Контрольная группа	Группа сравнения (гиперхолестеринемия)	Экспериментальная группа (гиперхолестеринемия + симвастатин)
Микровязкость липидного бислоя ($F = 334/395$)	$0,0180 \pm 0,0004$	$0,0516 \pm 0,0019$ $p1 < 0,001$	$0,0320 \pm 0,0013$ $p < 0,001$ $p1 < 0,001$
Коэффициент поляриности зон белок-липидных контактов ($F = 372/393$)	$1,0478 \pm 0,086$	$1,8514 \pm 0,209$ $p1 < 0,001$	$0,9677 \pm 0,088$ $p < 0,001$ $p1 > 0,05$
Интенсивность флуоресценции поперечно-сшитых белков ($F = 360/420$)	$0,0796 \pm 0,004$	$0,0960 \pm 0,006$ $p1 < 0,01$	$0,0742 \pm 0,009$ $p < 0,05$ $p1 > 0,05$
Микровязкость зон белок-липидных контактов ($F = 395/470$)	$5,2238 \pm 0,309$	$6,1839 \pm 0,488$ $p > 0,05$ $p1 > 0,05$	$6,0069 \pm 0,754$ $p > 0,05$ $p1 > 0,05$
Интенсивность флуоресценции ароматических аминокислот ($F = 320/400$)	$0,0433 \pm 0,003$	$0,0300 \pm 0,002$ $p1 < 0,001$	$0,0471 \pm 0,004$ $p < 0,001$ $p1 > 0,05$
Общая интенсивность флуоресценции ($F = 292/347$)	$256,70 \pm 12,442$	$295,87 \pm 22,966$ $p1 > 0,05$	$277,38 \pm 27,772$ $p > 0,05$ $p1 > 0,05$

Примечание: p – достоверно относительно контрольной группы; p_1 – достоверно относительно группы сравнения.

Обращает на себя внимание увеличение коэффициента полярности зон белок-липидных контактов ($F = 372/393$) на 76,69 % ($p < 0,001$) относительно контрольной группы (табл. 1), что свидетельствует о повышении гидрофильности липидного бислоя и аннулярных (пограничных) липидов [6].

Параллельно были выявлены: тенденция к увеличению общей интенсивности флуоресценции ($F = 292/347$) на 15,26 % ($p > 0,05$), достоверное увеличение интенсивности флуоресценции поперечно-сшитых белков ($F = 360/420$) на 20,60 % ($p < 0,01$) и снижение интенсивности флуоресценции ароматических аминокислот на 30,72 % ($p < 0,01$) по сравнению с контрольной группой (табл. 1). Полученные данные указывают, что в условиях гиперхолестеринемии в мембранах эритроцитов формируются структурные изменения, характеризующиеся увеличением межмолекулярных сшивок между компонентами мембран, что приводит к повышению степени погружения интегральных белков в липидный бислой и изменению их функциональной активности.

При определении активности мембранных АТФ-аз (табл. 2) была выявлена тенденция к снижению общей АТФ-азной активности на 13,75 % ($p > 0,05$) на фоне тенденции к повышению АТФ-азной активности в присутствии ионов Mg^{2+} на 23,92 % ($p > 0,05$) и выраженного роста активности АТФ-аз в присутствии ионов Ca^{2+} на 110,41 % ($p < 0,001$) по сравнению с контрольной группой. Учитывая важнейшую регуляторную роль ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , можно полагать, что в условиях гиперхолестеринемии структурно-функциональные изменения в мембране эритроцита запускают «аварийную перестройку» регуляторных белков, направленную на поддержание внутриклеточного гомеостаза, что подтверждается данными определения структурно-функциональных показателей мембран эритроцитов.

После длительного введения симвастина (экспериментальная группа) в эритроцитах животных установлено снижение микровязкости липидного бислоя на 38 % ($p < 0,05$) и тенденция к снижению микровязкости зон белок-липидных контактов относительно группы сравнения. Относительно контрольной группы микровязкость липидного бислоя оставалась повышенной на 77,38 % ($p < 0,001$), микровязкость зон белок-липидных контактов достоверно не отличалась (табл. 1).

В эритроцитах животных экспериментальной группы также выявлено снижение коэффициента полярности зон белок-липидных контактов на 47,43 % ($p < 0,001$) и интенсивности флуоресценции поперечно-сшитых белков на 22,71 % ($p < 0,01$), повышение интенсивности флуоресценции ароматических аминокислот на 57 % ($p < 0,001$), общая интенсивность флуоресценции достоверно не изменилась относительно группы сравнения (табл. 1). Важно отметить, что после введения животным симвастина все показатели достоверно не отличались от значений контрольной группы.

Активность АТФ-аз в эритроцитах животных экспериментальной группы претерпела существенные изменения: так, выявлено снижение общей АТФ-азной активности на 71,64 % ($p < 0,001$), снижение АТФ-азной активности в присутствии ионов Ca^{2+} на 60,72 % ($p < 0,001$), активность АТФ-аз в присутствии ионов Mg^{2+} повысилась на 20,84 % ($p < 0,05$) относительно группы сравнения (табл. 2). Относительно показателей контрольной группы общая АТФ-азная активность была снижена на 75,54 % ($p < 0,001$), АТФ-азная активность в присутствии ионов Ca^{2+} на 17,36 % ($p < 0,05$), активность АТФ-аз в присутствии ионов Mg^{2+} повышена на 49,75 % ($p < 0,001$) (табл. 2).

Таблица 2

Активность мембранных АТФ-аз в эритроцитах животных исследуемых групп ($M \pm m$, $n = 35$)

Показатель	Контрольная группа	Группа сравнения (гиперхолестеринемия)	Экспериментальная группа (симвастин + гиперхолестеринемия)
АТФ-аза общ. (мкмоль/г Hb)	$176,462 \pm 25,537$	$152,191 \pm 8,775$ $p > 0,05$	$43,163 \pm 5,268$ $p_1 < 0,001$
Ca^{2+} АТФ-аза (мкмоль/г Hb)	$67,271 \pm 5,947$	$141,546 \pm 12,316$ $p < 0,001$	$55,593 \pm 5,187$ $p_1 < 0,001$
Mg^{2+} АТФ-аза (мкмоль/г Hb)	$65,490 \pm 7,329$	$81,158 \pm 6,402$ $p > 0,05$	$98,071 \pm 4,722$ $p_1 < 0,001$

Примечание: p – достоверно относительно контрольной группы; p_1 – достоверно относительно группы сравнения.

Заключение

Анализируя представленный фактический материал, можно полагать, что длительное введение симвастатина экспериментальным животным способствует нивелированию структурно-функциональных сдвигов в мембранах эритроцитов, обусловленных гиперхолестеринемией, о чём свидетельствует достижение большинства показателей значений контрольной группы. В то же время сохраняющееся повышенное значение микровязкости липидного бислоя отражает снижение эластичности и деформируемости клеточной мембраны и, по-видимому, свидетельствует о снижении способности эритроцитов к прохождению через микроциркулярное русло, что имеет важнейшее значение для оценки реологических свойств крови.

Установленные изменения структурно-функционального состояния эритроцитов, очевидно, лежат в основе нарушения участия красных клеток в процессах коагуляции и, судя по характеру сдвигов белок-липидных контактов, могут способствовать формированию гиперкоагуляции в общем кровотоке.

В более ранних исследованиях нами установлено, что длительное введение симвастатина животных сопровождается гипоксическими изменениями в эритроцитах и миоцитах, характеризующимися снижением сродства гемоглобина к кислороду, развитием лактоацидоза, нарушением взаимодействий в системе ферментативных антиоксидантов [7].

Разобщение механизмов антиоксидантной защиты способствует активации свободно-радикального окисления в мембранах, что приводит к их уплощению или деструкции липидного слоя, укорочению жирных кислот, что приводит к нарушению транспортной функции мембран.

Изменение общей АТФ-азной активности после введения симвастатина в целом указывает на снижение вовлечения АТФ в процессы дефосфорилирования и, следовательно, о недостаточной обеспеченности биологической сохранности эритроцитов. Обращает внимание разнонаправленность сдвигов специфических АТФ-аз: достоверное усиление использования АТФ в присутствии ионов Mg^{2+} и снижение активности Ca^{2+} -зависимой АТФ-азы позволяет полагать, что формируется тенденция к нормализации Ca^{2+} -зависимого гомеостаза и активируются процессы, направленные на стабилизацию функциональной полноценности эритроцитов. С другой стороны, со-

хранение повышенного уровня АТФ-азной активности в присутствии ионов Mg^{2+} может отражать снижение содержания внутриклеточного Mg^{2+} . Недостаток Mg^{2+} способствует изменению жирнокислотного состава мембранных липидов, что нашло отражение в повышении микровязкости липидного бислоя как в группе сравнения, так и в экспериментальной группе.

Принимая во внимание, что препараты первого поколения статинов не теряют свою актуальность, можно полагать, что для снижения риска поражения мышц при их длительном приёме целесообразным является включение в схемы терапии препаратов, обладающих антигипоксическим, антиоксидантным и мембраностабилизирующим действием.

Список литературы / References

1. Гусев Е.И., Крыжановский Г.Н. Дисрегуляторная патология нервной системы. М.: ООО «Медицинское информационное агентство», 2009. 512 с.
2. Gusev E.I., Kryzhanovsky G.N. Disregulation pathology of nerve system. М.: ООО «Медицинское информационное агентство», 2009. 512 p. (in Russian).
3. Боровская М.К., Кузнецова Э.Э., Горохова В.Г., Корякина Л.Б., Курильская Т.Е., Пивоваров Ю.И. Структурно-функциональная характеристика мембраны эритроцита и ее изменения при патологиях разного генеза // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2010. № 3 (73). С. 334–354.
4. Borovskaya M.K., Kuznetsov E.E., Gorokhova V.G., Koriakina L.B., Kurilskaya T.E., Pivovarov Ju.I. Structural and functional characteristics of membranes erythrocyte and its change at pathologies of various genesis // Byulleten VSNC SO RAMN. 2010. №3 (73). P. 334–354 (in Russian).
5. Ишутина Н.А. Влияние состава полиненасыщенных жирных кислот на микровязкость мембраны эритроцитов пуповинной крови // Бюллетень сибирской медицины. 2013. Т. 12. № 3. С. 37–40.
6. Isutina N.A. Influence of composition of polyunsaturated fatty acids on microviscosity of the membrane of erythrocytes of the navel of the blood at herpes infection contaminations // Byulleten sibirskoy meditsiny. 2013. V. 12. № 3. P. 37–40 (in Russian).
7. Горис А.П., Зарубина Е.Г., Москвин С.В. Зависимость деформируемости эритроцитов от возраста человека // Лазерная медицина. 2013. Т. 17. № 2. С. 24–26.
8. Goris A.P., Zarubina E.G., Moskvina S.V. Dependence of Erythrocyte deformability on the human age // Lazernaya meditsina. 2013. V. 17. № 2. P. 24–26 (in Russian).
9. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Наука, 1989. С. 191–206.
10. Dobretsov G.E. Fluorescent probes in the study of cells, membranes and lipoproteins. М.: Nauka, 1989. P. 191–206 (in Russian).
11. Саидов М.Б., Халилов Р.А. Структурно-динамические параметры мембран эритроцитов при гипотермии и введении далагина // Успехи современного естествознания. 2013. № 11. С. 73–75.
12. Saidov M.B., Halilov R.A. Structural and dynamic parameters of the erythrocyte membranes under hypothermia with dalarin introduction // Advances in current natural sciences. 2013. № 11. P.73–75 (in Russian).
13. Белоусова Е.С., Микашинович З.И., Саркисян О.Г. Гипоксия как патофизиологическая основа изменения метаболических процессов в эритроцитах и гепатоцитах крыс после длительного приёма симвастатина (зокора) // Патологическая физиология и экспериментальная терапия. 2015. Т. 59. № 4. С. 93–96.
14. Belousova E.S., Mikashinovich Z.I., Sarkysjan O.G. Hypoxia as functional base of metabolic processes changes in erythrocytes and hepatocytes of rats after prolonged Simvastatin (Zokor) intake // Patologicheskaya fiziologiya i eksperimentalnaya terapiya. 2015. V. 59. № 4. P. 93–96 (in Russian).

УДК 546.06:543.51

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ^{13}C МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Бреева Н.В.

ООО «Химвэй Лимитед», Москва, e-mail: n_breeva@mail.ru

Препараты на основе тяжелого изотопа углерода ^{13}C в настоящее время находят широкое применение для диагностики различных заболеваний и неинвазивных исследований. Одним из основных методов производства тяжелого изотопа углерода является низкотемпературная ректификация монооксида углерода. Смесь изотопов углерода с содержанием ^{13}C 1,104 % ат. разделяют в каскаде ректификационных насадочных колонн. Процесс ректификации осуществляется в области криогенных температур (порядка 80 К) при давлении, близком к атмосферному (оптимальное давление 86,6 кПа). Статья посвящена масс-спектрометрическому анализу монооксида углерода изотопно обогащенного по ^{13}C и ^{18}O . Пренебрежение содержанием молекул $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ в обогащенном CO не приводит к существенным ошибкам при расчете концентраций ^{18}O и ^{13}C по данным масс-спектрометрического анализа. Расчет скорости гомомолекулярного изотопного обмена CO: $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} \leftrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ по отношению I30/I31, как это обычно делается в случае CO с меньшими концентрациями тяжелых изотопов, для сильно обогащенного CO может приводить к ошибочным результатам. Результаты исследования могут быть использованы при проведении научно-исследовательских работ для анализа изотопного состава углерода в виде CO и в производстве углерода ^{13}C методом низкотемпературной ректификации.

Ключевые слова: масс-спектрометрический анализ CO, анализ изотопного состава углерода в виде CO, низкотемпературная ректификация монооксида углерода

APPLICATION OF MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS IN MONITORING OF PRODUCTION ^{13}C BY METHOD OF THE LOW-TEMPERATURE RECTIFICATION OF MONOXIDE OF CARBON

Breeva N.V.

Chemway limited Co.ltd, Moscow, e-mail: n_breeva@mail.ru

Medicines on the basis of heavy isotope of carbon ^{13}C find broad application for diagnosis of various diseases and noninvasive researches now. One of the main methods of production of heavy isotope of carbon is the low-temperature rectification of monoxide of carbon. Mix of isotopes of carbon with the maintenance of ^{13}C 1.104% divide in a cascade of rectification packed columns. Process of rectification is carried out in the field of cryogenic temperatures (about 80K) with a pressure, the close to atmospheric (optimum pressure of 86.6 kPa). This article is dedicated to carbon monoxide mass-spectrometric analysis isotopno enriched on ^{13}C and ^{18}O . The neglect the content of molecules of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ in enriched CO does not lead to essential mistakes when calculating concentration ^{18}O and ^{13}C according to mass-spectrometric analysis. Calculation of speed of homomolecular exchange of carbon monoxide: $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} \leftrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ on I30/I31 relation as it usually becomes in a case CO with smaller concentration of heavy isotopes, for strongly enriched CO can result in inaccurate results. Results of a research can be used when carrying out scientifically research works for the analysis of isotope composition of carbon in the form of carbon monoxide and in production of carbon ^{13}C by method the low-temperature rectification.

Keywords: mass-spectrometric analysis CO, the analysis of isotope composition of carbon in the form of CO, the low-temperature rectification of monoxide of carbon

Углерод имеет два стабильных изотопа ^{12}C и ^{13}C , последний содержится в природном углероде в количестве 1,108 % ат. У углерода есть долгоживущий β -радиоактивный изотоп ^{14}C , который используется как меченый атом (период полураспада 5568 лет). В связи с широким применением изотопных методов в медицине и биологии, потребность в стабильных изотопах углерода в последнее время неуклонно растет и измеряется десятками килограммов в год и более. Среди современных биомедицинских применений особо следует отметить использование меченых стабильным изотопом углерода ^{13}C препаратов для целей неинвазивных (без вторжения в организм) исследова-

ований организма, в частности для диагностики и сопровождения терапии целого ряда гастроэнтерологических заболеваний с помощью дыхательных тестов [1; 2]. Этот подход активно развивается в настоящее время как альтернатива применению в медицинской диагностике радиоактивного изотопа углерода ^{14}C . Метод введения препаратов ^{13}C с последующим контролем изотопного состава выдыхаемого CO_2 широко используется для диагностики *Helicobacter Pylori* при клинических исследованиях.

Из многочисленных соединений углерода практическое применение в качестве рабочего вещества для разделения изотопов углерода методом ректификации получил

монооксид углерода СО. Нормальная температура кипения $T_{\text{кип.}} = 81,61 \text{ К}$, температура плавления $T_{\text{пл}} = 68,09 \text{ К}$, теплота испарения 6040 Дж/моль , плотность жидкости при нормальной температуре кипения 740 кг/м^3 [3].

По Джонсону [3] для определения коэффициента разделения изотопов углерода при равновесии жидкость – пар α (в системе $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$) в интервале температуры $68,2$ – $81,2 \text{ К}$ можно пользоваться уравнением:

$$(\alpha - 1) = \frac{78,2}{T^2} - \frac{0,394}{T}. \quad (1)$$

Тяжелым изотопом ^{13}C обогащается жидкая фаза. В качестве хладагента используется жидкий азот.

Присутствие в оксиде углерода молекул $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, менее летучих, чем $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, и чрезвычайно малая в условиях криогенной ректификации скорость реакции изотопного обмена $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} \leftrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ вызывает разбавление нижнего продукта углеродом ^{12}C , что не позволяет непосредственно получить ректификацией СО продукт с концентрацией ^{13}C более 92%. Для того чтобы добиться более высокой концентрации ^{13}C и осуществить одновременно концентрирование по ^{13}C и ^{18}O , необходимо предварительно провести в соответствующих условиях указанную выше реакцию изотопного обмена, с получением наиболее летучей и наименее летучей форм СО. Однако в условиях ректификации эта реакция не протекает с достаточной скоростью.

Первая каскадная установка для получения изотопа ^{13}C методом низкотемпературной ректификации СО была создана в 50-х годах в Англии. Установка работала с питанием 20 л/час СО и производила $0,42 \text{ г/сутки}$ углерода с концентрацией ^{13}C до 60–70%. На расстоянии $0,35 \text{ м}$ от нижнего конца второй колонны периодически отбиралось некоторое количество газа, путем термической диссоциации СО устанавливалось изотопное равновесие: $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} \leftrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и затем смесь $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ подавалась обратно в колонну. Таким образом, искусственно было достигнуто обогащение ^{13}C от 60 до 70%.

Компанией Prochem (Англия) методом ректификации СО была получена концентрация ^{13}C до 97,7%. На колонне длиной $12,5 \text{ м}$ и диаметром 19 мм в качестве исходного продукта использовали смесь следующего изотопного состава: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ –90,4%, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ –6,2%, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ –0,5%, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ –2,9%.

В результате отбора было получено: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ –92,4%, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ –2,1%, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ –5,36%, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ –0,14%. Таким образом, за счет компонента $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ была увеличена концентрация ^{13}C до 97,7% [3].

В дальнейшем были созданы установки криогенной ректификации СО в США в Лос-Аламосе в 1969 г., большей производительности в 1979–1980 гг. там же, в СССР – НИИ стабильных изотопов [3].

В 2002 г. на площадке РНЦ «Курчатовский институт» был создан экспериментальный модуль получения углерода ^{13}C методом криогенной ректификации СО. Модуль состоит из двух ступеней с высотой насадочного слоя около 39 м в каждой. В отборе первой ступени можно получить ^{13}C с концентрацией 25–30%, в отборе второй ступени можно получить до 92% ^{13}C . Начальное обогащение производилось лазерным методом [4].

Целью исследования являлась разработка лабораторной методики анализа изотопно обогащенного по углероду 13 и кислороду 18 монооксида углерода масс-спектрометрическим методом. Определение погрешностей анализа и устранение их влияния.

Материалы и методы исследования

Масс-спектрометрический изотопный анализ – это количественное определение содержания изотопов вещества в исследуемом объекте, являющемся специально подготовленным химическим соединением анализируемого элемента. Исследуемый образец при масс-спектрометрическом изотопном анализе – это газ (или пар легколетучей жидкости). Близость физико-химических свойств и потенциалов ионизации изотопов одного элемента предопределяет выбор методов ионизации, используемых в изотопном анализе. Практически для изотопного анализа газовых проб идеальным является электронный удар, для чего энергия ионизирующих электронов выбирается в диапазоне 70–100 эВ, что обеспечивает не только высокую эффективность, но и равную вероятность ионизации для всех изотопов элемента.

Источниками ошибок в масс-спектрометрическом анализе являются: фракционирование при натекании газа в ионный источник и откачке его диффузионными насосами, изотопные эффекты в ионном источнике, «вольт-эффект».

При изотопном анализе различие измеряемых ионных токов очень велико, что мо-

жет приводить к существенным ошибкам. Причинами ошибок могут быть непостоянство сопротивления на входе усилителя, нестабильность полей, нелинейность усилителя измерительного прибора. К ошибкам приводит неполное разделение пиков ионного тока (недостаточная разрешающая способность прибора).

Результаты анализа могут быть сильно искажены за счет фона прибора. Введение поправок на фон осуществляется путем вычитания высоты пика фона из высоты соответствующего пика в масс-спектре анализируемого вещества.

К серьезным ошибкам может приводить загрязнение пробы веществами, массовые пики которых совпадают с пиками анализируемого соединения. Поэтому требуется проверка на содержание в пробе примесей и оценка их влияния на результаты анализа.

Возможны ошибки за счет уменьшения давления в системе напуска. Систематическую ошибку за счет падения давления, достигающую 1 %, можно исключить, многократно записывая спектр и соединяя на масс-спектрограмме основания и максимумы повторно снятых пиков, соответствующие одному и тому же времени.

В тех случаях, когда интересуются не абсолютной величиной отношения концентраций изотопов, а изменением этого отношения по сравнению со стандартом, многие из перечисленных выше ошибок автоматически устраняются. Относительная ошибка анализа в большинстве случаев не превышает 1 %.

Масс-спектр изотопно обогащенного СО приведен на рисунке.

При анализе изотопного состава углерода в СО по ионам с массовыми числами 28 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$), 29 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), 30 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$) и 31 ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) следует учитывать, что пики 29 и 30 являются сложными. При равновероятностном распределении изо-

топных молекул масс-спектр СО можно записать следующим образом:

$$I_{28} = I(^{12}\text{C}^{16}\text{O}),$$

$$I_{29} = I(^{12}\text{C}^{17}\text{O}) + I(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) = I(^{12}\text{C}^{17}\text{O}) + I_{28} \cdot x,$$

$$I_{30} = I(^{12}\text{C}^{18}\text{O}) + I(^{13}\text{C}^{17}\text{O}) = I(^{12}\text{C}^{18}\text{O}) + (I_{29} - I_{28} \cdot x),$$

$$I_{31} = I(^{13}\text{C}^{18}\text{O}) = [I_{30} - (I_{29} - I_{28} \cdot x) \cdot x] \cdot x,$$

где $x = [^{13}\text{C}]/[^{12}\text{C}]$, I – интенсивности соответствующих ионных токов.

Величину x можно найти, решив уравнение:

$$I_{28} \cdot x^3 - I_{29} \cdot x^2 + I_{30} \cdot x - I_{31} = 0.$$

Обозначим $I_{28} = a_1$, $I_{29} = a_2$, $I_{30} = a_3$, $I_{31} = a_4$.

Если $x < 1$, то решение основано на следующих соотношениях:

$$Q = \frac{\left(3a_3 - \frac{a_2^2}{a_1}\right)}{9a_1},$$

$$R = \frac{\left[\left(-\frac{9a_2a_3}{a_1}\right) + 27a_4 + \left(\frac{2a_2^3}{a_1^2}\right)\right]}{54a_1},$$

$$p = \sqrt[3]{R + \sqrt{Q^3 + R^2}},$$

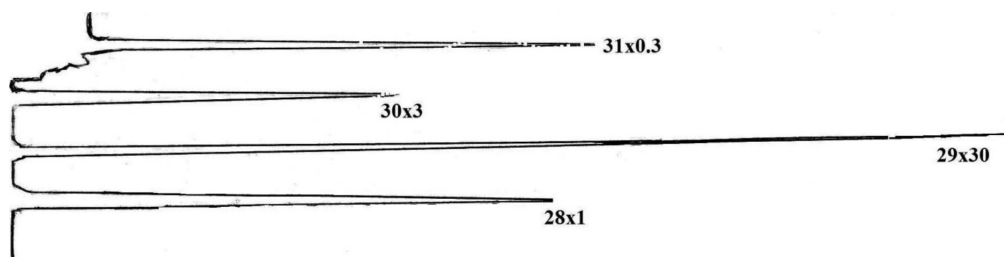
$$T = \sqrt[3]{R - \sqrt{Q^3 + R^2}}.$$

Если $Q^3 + R^2 \geq 0$, то

$$x = p + T + \frac{a_2}{3a_1}.$$

Если $Q^3 + R^2 < 0$, то

$$x = 2\sqrt[3]{(-Q)} \cos \left\{ 3^{-1} \cos \left[\frac{R}{(-Q)^{\frac{3}{2}}} \right] \right\} + \frac{a_2}{3a_1}.$$



Масс-спектр изотопно обогащенного СО

Определив x , легко разделить сложные пики I_{29} и I_{30} и рассчитать концентрации всех изотопных молекул CO.

Так как термодинамический изотопный эффект в реакции гомомолекулярного изотопного обмена CO отсутствует, то константа равновесия гомомолекулярного изотопного обмена равна отношению произведений чисел симметрии (σ) молекул исходных веществ и продуктов реакции: $K_{\text{ГМИО}} = [\sigma(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) \cdot \sigma(^{12}\text{C}^{18}\text{O})] / [\sigma(^{13}\text{C}^{18}\text{O}) \cdot \sigma(^{12}\text{C}^{16}\text{O})] = 1$.

Поскольку при изотопном обмене между молекулами монооксида углерода атомные концентрации изотопов не меняются, на основании изотопно уравновешенного газа по масс-спектру исходного обогащенного тяжелыми изотопами CO можно рассчитать в последнем содержание различных изотопных молекул.

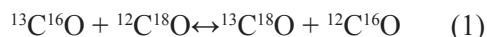
Результаты исследования и их обсуждение

Нами был проведен полный изотопный анализ обогащенного тяжелыми изотопами монооксида углерода. Анализ проводили на масс-спектрометре МИ1309. Данный прибор предназначен для периодического анализа изотопного состава газов, жидкостей и твердых веществ и относится к статическим приборам с геометрической фокусировкой.

Результаты анализа монооксида углерода приведены в табл. 1, из которой видно, что в обогащенном продукте содержатся в основном молекулы $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (87,73 %) и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (9,7%). Присутствие последних снижает максимально достижимую концентрацию изотопа ^{13}C . Атомные концен-

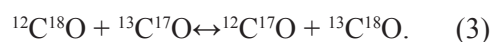
трации тяжелых изотопов в обогащенном CO равны: $[^{13}\text{C}] = 0,8859$, $[^{17}\text{O}] = 0,0027$, $[^{18}\text{O}] = 0,1052$.

Для получения 99 % по ^{13}C монооксида углерода в модуле конечного концентрирования, необходимо предварительно провести изотопное уравнивание по реакции:



в каталитическом реакторе изотопного обмена. В данной работе изотопное уравнивание проводили статическим методом с принудительной циркуляцией газа на высокоактивном катализаторе НТК-10-2ФМ по методике, описанной в работе [5].

Параллельно с реакцией (1) идут реакции:



Пренебрежение содержанием молекул $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ в обогащенном CO не приводит к существенным ошибкам при расчете концентраций ^{18}O и ^{13}C по данным масс-спектрометрического анализа ($[^{13}\text{C}] = 0,8878$, $[^{18}\text{O}] = 0,1056$). Однако расчет скорости гомомолекулярного обмена CO реакции (1) по отношению к I30/I31, как это обычно делается в случае CO с меньшими концентрациями тяжелых изотопов, для сильно обогащенного CO может приводить к ошибочным результатам. При уравнивании в результате одновременного протекания реакций (1)–(3) составляющие суммарного ионного тока массы 30 меняются в противоположном направлении: $I(^{13}\text{C}^{17}\text{O})$ увеличивается, $I(^{12}\text{C}^{18}\text{O})$ уменьшается, что приводит к существенному различию величин I_{30}/I_{31} и $[^{12}\text{C}^{18}\text{O}]/[^{13}\text{C}^{18}\text{O}]$ в уравновешенном газе (табл. 2).

Таблица 1

Молекулярный состав CO

№	Молекула	Молекулярная масса	CO природного изотопного состава	Обогащенный CO		
				C_0	C_∞	$C_\infty - C_0$
1	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	28	0,986534	0,0148	0,1018	+ 0,0870
2	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	29	0,011053	0,8773	0,7903	–0,0870
3	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	29	0,000370	0,0023	0,0003	–0,0020
4	Σ	29	0,011423	0,8796	0,7906	–0,0890
5	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	30	0,000004	0,0004	0,0024	+ 0,0020
6	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	30	0,002016	0,0970	0,0120	–0,0850
7	Σ	30	0,002020	0,0974	0,0144	–0,0830
8	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	31	0,000023	0,0082	0,0932	+ 0,0850

Таблица 2

Влияние содержания ^{17}O в CO на расчет отношений концентраций изотопных молекул CO по пикам ионного тока

№	Обогащенный CO	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$\frac{I_{28}}{I_{29}}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	$\frac{I_{30}}{I_{31}}$
1	до уравнивания	0,0169	0,0168	11,83	11,88
2	после уравнивания	0,1288	0,1288	0,1288	0,1545

Одним из возможных источников ошибок в анализе CO может являться загрязнение анализируемой пробы воздухом из-за наложения пиков $^{14}\text{N}_2$ и $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ на пики $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и CO_2 , при ионизации которой образуются ионы CO^+ . Если количество примесей невелико, то зная распределение интенсивностей в масс-спектрах воздуха и CO_2 при тех же условиях ионизации, можно ввести соответствующие поправки. Например, измерив высоту пика I_{32} можно рассчитать количество атмосферного азота в пробе:

$$\% \text{атм. азота} = \frac{KI_{32}100}{I_{28} + I_{29} + I_{30}},$$

где

$$K = \frac{I_{28} + I_{29} + I_{30}}{I_{32}} \approx \frac{I_{28}}{I_{32}}$$

определяется из масс-спектра воздуха. Хотя содержание азота в воздухе в 4 раза больше содержания кислорода, неправильно считать, что $K = 4$, так как вероятность ионизации азота и кислорода различна. Отношение интенсивностей I_{28}/I_{32} при анализе воздуха зависит также и от других факторов. Величину этого отношения необходимо определять экспериментально.

Заключение

В результате данного исследования была разработана лабораторная методика анализа изотопно обогащенного по углероду 13 и кислороду 18 монооксида углерода масс-спектрометрическим методом. Наличие изотопных молекул $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ в обогащенном CO не приводит к существенным ошибкам при расчете concentra-

ций ^{18}O и ^{13}C . Значительную ошибку в результаты анализа может внести примесь атмосферного воздуха, попавшая в пробу. Если количество попавшей примеси атмосферного воздуха невелико, то можно сделать соответствующую поправку, внесение которой не оказывает влияния на показатель точности результатов определения углерода 13 и кислорода 18 в пробе.

Список литературы / References

1. Рапопорт С.А., Шубина Н.А. С-Дыхательный тест – возможности и ограничения в диагностике заболеваний органов пищеварения. М.: Медицинское информационное агентство, 2014. 240 с.
2. Rapoport S.A., Shubina N.A. S-respiratory test opportunities and restrictions in diagnosis of diseases of the digestive system. M.: Medicinskoe informacionnoe agentstvo, 2014. 240 p. (in Russian).
3. Плавник Р.Г., Невмержицкий В.И., Буторова Л.И., Плавник Т.Э. Сравнительная оценка масс-спектрометрии и инфракрасной спектрометрии при проведении ^{13}C -уреазного дыхательного теста на *helicobacter pylori* // Клиническая медицина. 2015. № 9. Т. 23. С. 42–45.
4. Plavnik R.G., Nevmerzhiitsky V.I., Butorova L.I., Plavnik T.E. Comparative assessment of mass-spectrometry and infrared spectrometry used in ^{13}C -urea breath test for *Helicobacter pylori* // Klinicheskaya meditsina. 2015. № 9. Т. 23. С. 42–45 (in Russian).
5. Зельвенский Я.Д., Хорошилов А.В. Получение стабильных изотопов углерода криогенной ректификацией оксида углерода // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 25–31.
6. Zelvensky Ya.D., Horoshilov A.V. Receiving stable isotopes of carbon cryogenic rectification of carbon oxide // Chemical industry. 1999. № 4. P. 25–31 (in Russian).
7. Григорьев Г.Ю., Устинов А.Л. Медицинские изотопы: O-18, C-13, XE-129. М., 2009. 133 с.
8. Grigoriev G.Yu., Ustinov A.L. Medical isotopes: O-18, S-13, XE-129. M., 2009. 133 p.
9. Бреева Н.В. Реакция окисления CO и изотопный обмен в молекулах CO на диоксиде церия // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. № 1. С. 28–36.
10. Breeva N.V. Carbon Monoxide Oxidation Reaction and Isotopic Exchange Reaction Over CeO_2 Catalyst // Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry. 2018. № 1. P. 28–36 (in Russian).

УДК 547.917:615.281

СИНТЕЗ УГЛЕВОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ П-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

¹Джаманбаев Ж.А., ²Абдурашитова Ю.А., ³Сарымзакова Р.К., ³Эралиева М.Г.

¹Институт химии и фитотехнологии Национальной академии наук КР, Бишкек;

²Кыргызско-Российский славянский университет им. Б.Н. Ельцина, Бишкек;

³Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, Бишкек, e-mail: Sarimzakova@mail.ru

Поиск новейших средств химической защиты здоровья человека, животных и растений на примере гетероциклических соединений и проблема создания новых лекарственных средств продолжают оставаться актуальными задачами, так как ни один из известных лекарственных препаратов (однозначно) не отвечает современным требованиям медицины из-за высокой токсичности, плохой растворимости и наркотического действия, что препятствует их широкому использованию в медицинской практике. В этом плане амидные производные по гликозидному центру моно- и олигосахаридов являются интересными модельными объектами при изучении не только молекулярных механизмов кислотно-основного и нуклеофильного катализа реакций сахаров, но и в создании устойчивых, малотоксичных, гидролитически устойчивых лекарственных препаратов. Подходы к синтезу углеводсодержащих соединений могут быть разными. Например, введение углеводных остатков в структуру биологически активных соединений с целью повышения растворимости, понижения их токсичности, изменения спектра биологического действия; или структурно-химическая модификация самого физиологически активного фрагмента. Целью работы является разработка метода синтеза углеводных производных на основе реакции N-гликозилирования этилового эфира п-аминобензойной кислоты и применение квантово-химических индексов реакционной способности полученных веществ для прогнозирования их биологической активности. Среди многих производных п-аминобензойной кислоты найден ряд эффективных местных анестетиков – такие ее эфиры, как анестезин, новокаин и дикаин, стали успешно заменять в клинике алкалоид кокаин, не вызывая при этом болезненного привыкания к лекарству. N-углеводные производные (на основе глюкозы и галактозы) этилового эфира п-аминобензойной кислоты относятся к одной из значимых в медицине групп биологически активных соединений. В связи с этими обстоятельствами изыскание новых углеводных производных, более эффективных, на основе производных этой кислоты продолжает оставаться актуальной проблемой.

Ключевые слова: синтез, глюкоза, галактоза, этиловый эфир п-аминобензойной кислоты, реакция N-гликозилирования, компьютерный прогноз биологической активности

THE SYNTHESIS OF CARBOHYDRATE DERIVATIVES OF PARA-AMINOBENZOIC ACID

¹Dzhamanbaev Zh.A., ²Abdourashitova U.A., ³Sarymzakova R.K., ³Eralieva M.G.

¹Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Bishkek;

²Kyrgyz Russian Slavic University named after B.N. Yeltsin, Bishkek;

³Kyrgyz National University named after J. Balasagyn, Bishkek, e-mail: Sarimzakova@mail.ru

Searching for newest ways of chemical protection of human, animal and plant health based on heterocyclic compounds and problem of new medicines development remains to be an important task, because none of the known drugs (unambiguously) meets the modern requirements of medicine due to its high toxicity, poor solubility and narcotic action, which prevents their widespread use in medical practice. In this regard, amide derivatives by the glycosidic center of mono- and oligosaccharides are interesting model objects for studying not only the molecular mechanisms of acid-base and nucleophilic catalysis of sugar reactions, but also in the creation of stable, low-toxic, hydrolytically stable drugs. Approaches to the synthesis of carbohydrate-containing compounds may be different. For example, the addition of carbohydrate residues into the structure of biologically active compounds in order to increase solubility, decrease their toxicity, change the spectrum of biological action; or structurally – chemical modification of the physiologically active fragment itself. Main objective of this study is to develop a method for the synthesis of carbohydrate derivatives, based on the reaction of N – glycosylation of ethyl ester of p-aminobenzoic acid and the use of quantum chemical indexes of the reactivity of the obtained substances to predict their biological activity. Among the many derivatives of p-aminobenzoic acid, a number of effective local anesthetics were found – its esters such as anestezin, novocaine, and dikain, were successfully replaced in the clinic by alkaloid cocaine, without causing any addiction to the medicine. N-carbohydrate derivatives (with glucose and galactose base) of ethyl ether of 4-aminobenzoic acid are significant group of biologically active compounds. Received results are allow to assert that synthesized compounds have potential of biological activity. Due to this circumstances, search of new carbohydrate derivatives, more effective thanks to PABA-base, remains to be actual problem of modern chemistry.

Keywords: synthesis, glycose, galactose, ethyl ester of p-aminobenzoic acid, reaction of N-glycosylation, computer prediction of biological activity

Поиск новейших средств химической защиты здоровья человека, животных и растений и проблема создания новых лекарственных средств продолжают оставаться

актуальными задачами, так как ни один из известных лекарственных препаратов однозначно не отвечает современным требованиям медицины, часто из-за высокой

токсичности, плохой растворимости, наркотического действия, что препятствует их широкому использованию в медицинской практике.

В этом плане амидные производные по гликозидному центру моно- и олигосахаридов являются интересными модельными объектами при изучении не только молекулярных механизмов кислотно-основного и нуклеофильного катализа реакций сахаров, но и в создании устойчивых, малотоксичных, гидролитически устойчивых лекарственных препаратов. Подходы к синтезу углеводсодержащих соединений могут быть разными. Например, введение углеводных остатков в структуру биологически активных соединений с целью повышения растворимости, понижения их токсичности, изменения спектра биологического действия; или структурно-химическая модификация самого физиологически активного фрагмента [1–4].

Среди многих производных п-аминобензойной кислоты найден ряд эффективных местных анестетиков, такие ее эфиры, как анестезин, новокаин и дикаин, стали успешно заменять в клинике алкалоид кокаин, не вызывая при этом болезненного привыкания к лекарству. N-углеводные производные (на основе глюкозы и галактозы) этилового эфира п-аминобензойной кислоты относятся к одной из значимых в медицине групп биологически активных соединений.

Целью работы является модификация метода синтеза углеводных производных на основе реакции N-гликозилирования эти-

лового эфира п-аминобензойной кислоты и использование квантово-химических индексов реакционной способности полученных веществ для прогнозирования их биологической активности.

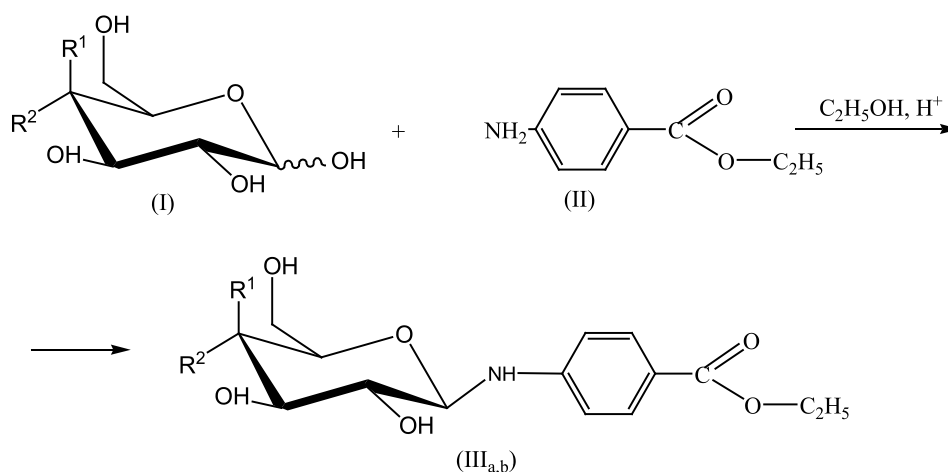
В качестве углеводов в данной работе использовали D-глюкозу, D-галактозу, агликоном выбран этиловый эфир п-аминобензойной кислоты. Выбор агликона обусловлен его биологической активностью. Известно, что п-аминобензойная кислота является структурной основой современных анестетиков [1; 3; 4]. Эфиры п-аминобензойной кислоты находят широкое применение в медицине, фармакологии.

Использование сахаров в качестве гидрофильной матрицы позволяет повысить водную растворимость и понизить токсичность фармакологически активных препаратов.

Реакции взаимодействия сахаров с этиловым эфиром п-аминобензойной кислоты в среде этанола приводят к образованию их углеводных производных (схема).

Материалы и методы исследования

ИК-спектры получены на спектрофотометре «Nicolet Avatar 370 GDTS» в диапазоне 4000–400 cm^{-1} (прессование с KBr). Чистота соединений II, III_a и III_b определялась методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Silufol. Оценку компьютерного прогнозирования биологической активности определяли методом PASS (Prediction of activity Spectra for Substances: Complex and Trainity).



III_a R¹ = H (глюкоза); R² = OH.

III_b R¹ = OH (галактоза); R² = H

Способ получения углеводных производных п-аминобензойной кислоты

Результаты исследования и их обсуждение

Экспериментальные данные позволяют считать, что с помощью реакции N-гликозилирования можно получить конечные продукты, используя в качестве сахаров глюкозу и галактозу, а агликоном был эфир п-аминобензойной кислоты. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ в системах: бутанол: уксусная кислота: вода = 4:1:5; хлороформ: метанол = 19:1. Некоторые физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Выход и величина хроматографической подвижности полученных веществ

№ соединения	Выход, %	Rf ^(*,**,***)
II	80	0,91*, 0,93***
III _a	85	0,63*
III _b	76	0,7**

Синтез N-углеводных производных этилового эфира п-аминобензойной кислоты

Смесь 1,8 г моносахарида (0,01 моль), 1,81 г (0,011 моль) этилового эфира

п-аминобензойной кислоты, 0,3 мл уксусной кислоты и 15 мл этилового спирта нагревают на водяной бане в течение 30–40 минут. Горячую смесь раствора фильтруют. Выпавший осадок перекристаллизовывают [2]. Ход реакции контролируют методом ТСХ.

Структуры и чистота новых углеводных производных: N-(β-D-глюкопиранозил) этиловый эфир п-аминобензойной кислоты и N-(β-D-галактопиранозил) этиловый эфир п-аминобензойной кислоты были подтверждены данными УФ-спектроскопии и ИК-спектроскопии, методом ТСХ и бумажной хроматографией.

Подлинность этилового эфира п-аминобензойной кислоты также была установлена по УФ-спектру раствора в метаноле в области 190–400 нм на рис. 1.

ИК-спектры синтезированных соединений приведены на рис. 2–4. Для анализа и интерпретации полученных данных приведены ИК-спектры чистого этилового эфира п-аминобензойной кислоты и новых углеводных производных на его основе.

В табл. 2 приведены валентные и деформационные колебания основных частот (ν (N-H), см^{-1} ; ν (O-H), см^{-1} ; ν (C=O), см^{-1} ; δ (N-H), см^{-1} ; ν (C-O-C), см^{-1}) полученных веществ.

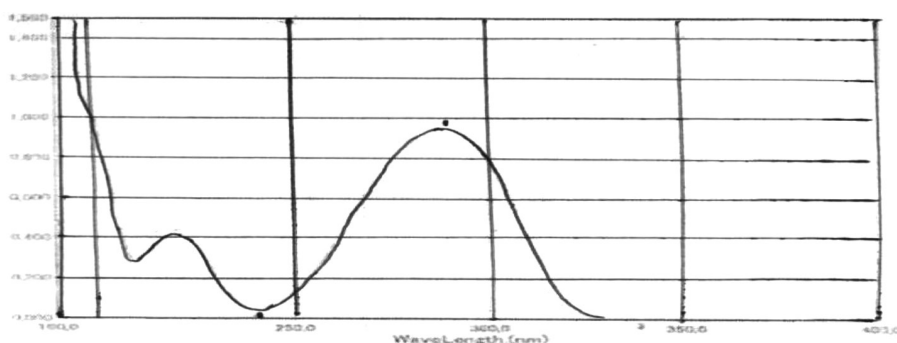


Рис. 1. УФ-спектр этилового эфира п-аминобензойной кислоты

Таблица 2

Характеристические полосы поглощения синтезированных соединений

№ соединения	ν (N-H), см^{-1}	ν (O-H), см^{-1}	ν (C-H), δ (C-H), см^{-1}	ν (C=O), δ (N-H), см^{-1}	ν (аром.), см^{-1}	ν (C-O-C), см^{-1}
II	3423–3343	—	3222–2889 882–701	1683 1597	1281	1280–1125
III _a	3425	3346	2898–2983 989–640	1608–1442	1281–1023	1281–1024
III _b	3423	3343	2899–2985 882–616	1597–1442	1280–1025	1273–1022

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что характеристические полосы поглощения колебаний ОН группы в области 3345 см^{-1} в чистых моносахаридах наблюдаются при С1 углеродном атоме. Отсутствие колебаний ОН группы в этой области четко свидетельствует о прохождении реакции N-гликозилирования, т.е. осуществляется

взаимодействие по С1 углеродному атому моносахарида через атом азота аминной группы этилового эфира п-аминобензойной кислоты. Изменения в деформационных и валентных колебаниях по аминогруппе свидетельствуют о взаимодействии углеводов с этиловым эфиром п-аминобензойной кислоты.

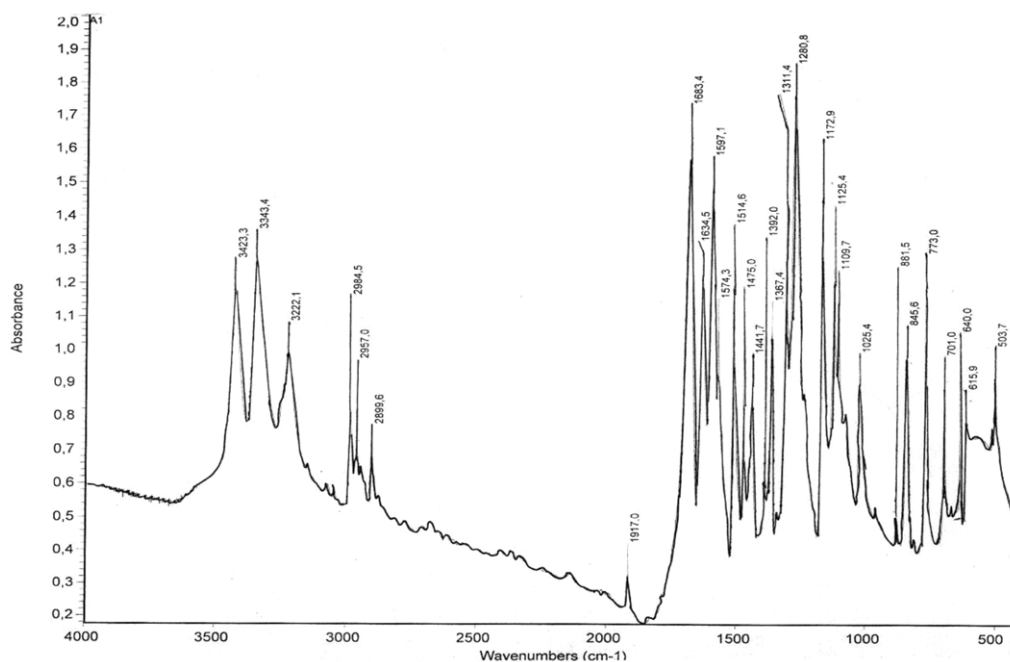


Рис. 2. ИК-спектр этилового эфира п-аминобензойной кислоты

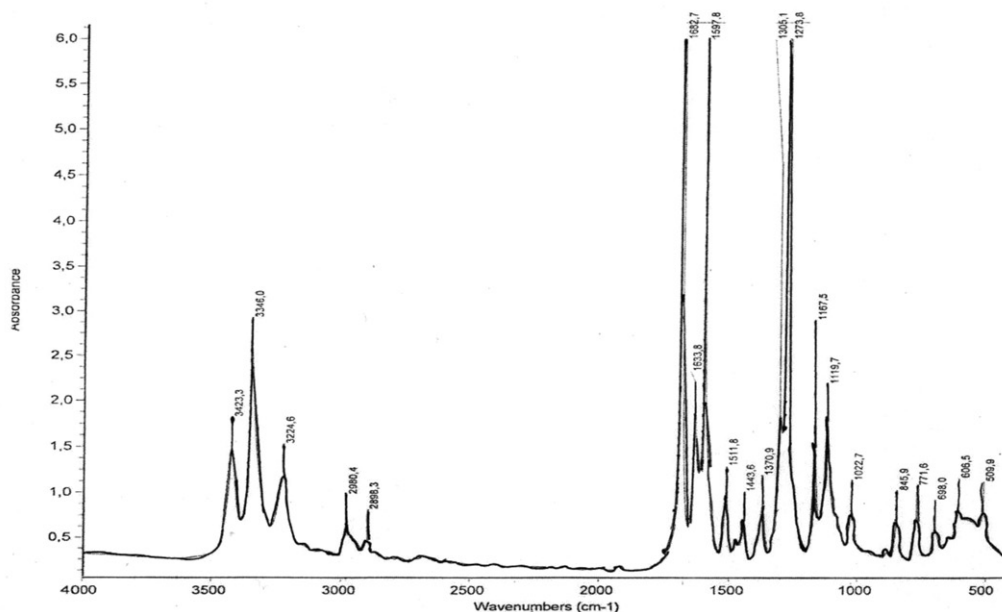


Рис. 3. ИК-спектр N-(β-D-глюкопиранозил) этилового эфира п-аминобензойной кислоты

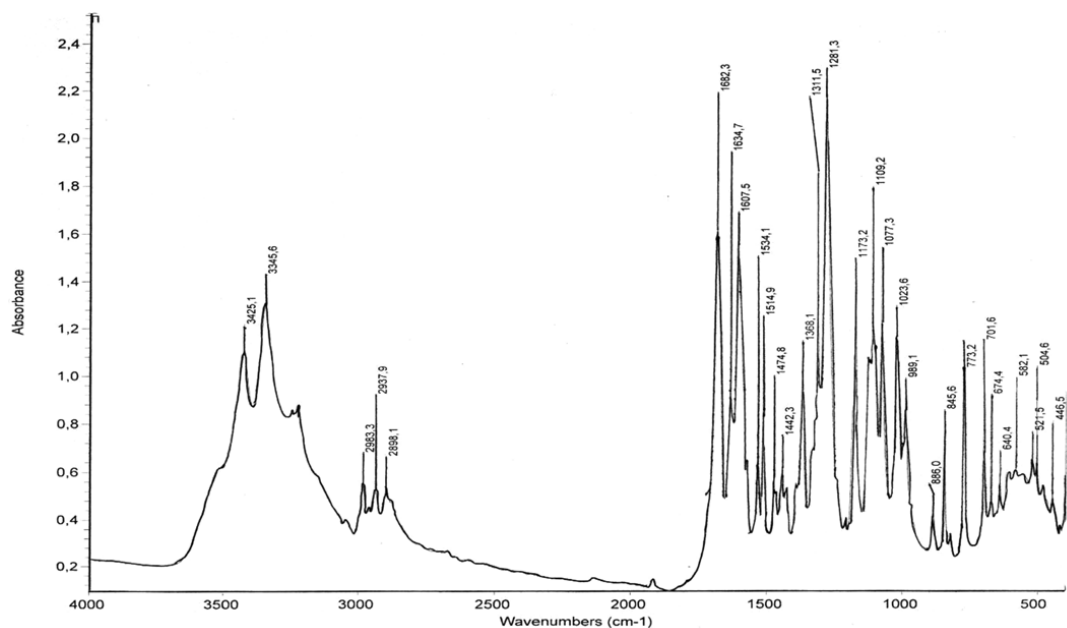


Рис. 4. ИК-спектр *N*-(β-*D*-галактопиранозил) этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты

Компьютерное прогнозирование биологической активности

Биологическую активность химического соединения можно связать с определенным набором химических реакций, происходящих с веществом в организме, в пределах ряда родственных соединений. Степень проявления биологической активности будет определяться способностью членов ряда вступать в химические реакции определенного типа. Принято считать, что молекулы биологически активного вещества претерпевают в организме ряд физико-химических и химических превращений. Это такие процессы, как растворение, сорбция, распределение, связывание, химическая реакция, выделение и т.п. Очевидно, что любой из этих этапов или их сочетание в каждом конкретном случае может определять направленность фармакологического действия вещества или являться лимитирующей стадией суммарного эффекта, определяемого как биологическая активность. Для описания физиологической активности вышеназванных соединений необходимо оценить как минимум четыре физико-химические характеристики соединений, такие как способность вещества распределяться между водной и липидной фазой, объемом молекулы, заряд и «основность» азотсодержащих соединений.

Для сравнения реакционной способности в рядах родственных соединений часто применяют методы, основанные на сравнении квантово-химических индексов реакционной способности (ИРС) молекул – величин, получаемых при помощи квантово-химических расчетов (программа PASS) [5–8]. На основании структуры соединения можно количественно оценить вероятность наличия у него активности (P_a) и неактивности (P_i) различных видов биологической активности. Чем больше для конкретной активности величина P_a и чем меньше величина P_i , тем больше шанс обнаружить данную активность у вещества, полученного в эксперименте. Наиболее вероятные виды биологической активности ($P_a > 0,5\%$) представлены в табл. 3. Базовой структурой для направленного поиска было выбрано соединение: *N*-(β-*D*-глюкопиранозил) этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты.

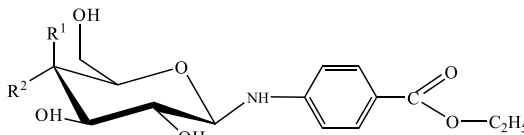
Заключение

1. Процесс взаимодействия сахаров (глюкозы и галактозы) с производными *p*-аминобензойной кислоты происходит с обращением конфигурации при C1 углеродном атоме (трансгликозилирование).

2. Установлена структура и индивидуальность полученных соединений с помощью методов: ИК- и УФ-спектроскопии, ТСХ.

Таблица 3

Данные компьютерного прогноза биологической активности

№ соед.	Структура	P _a	Виды активности
III _a		0,919 0,886 0,801 0,803 0,708 0,697 0,690 0,680 0,659 0,576 0,375	Ингибитор антранилат фосфорибозил трансферазы Антигеморрагическая Антивирусная (грипп) Иммуностимулятор Противодиабетическая Антимикобактериальная Противотуберкулезная Антивирусная (Picornavirus) Антиэкзематическая Противовоспалительная Анестетик (общая)

3. Данные по прогнозированию биологической активности (программа PASS) углеводов производных п-аминобензойной кислоты показывают, что они обладают потенциально высокой антигеморрагической, антивирусной, антидиабетической, антимикобактериальной и другими видами активности.

Список литературы / References

1. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Мир, 2001. 189 с.
2. Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrick I.V. Basics of organic substances of medicines. M.: Mir, 2001. 189 p. (in Russian).
3. Сарымзакова Р.К., Абдурашитова Ю.А., Джаманбаев Ж.А. Пути снижения токсичности и повышения избирательности лекарственных препаратов // Вестник Московского Университета. Серия 2: Химия. 2006. Т. 47. № 3. С. 242–244.
4. Sarymzakova R.K., Abdurashitova J.A., Dzhamanbaev Zh.A. Ways of minimizing the toxicity and increasing the selectivity of drugs // Moscow University Chemistry Bulletin. 2006. V. 61. № 3. P. 89–91.
5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2017. 1216 с.
6. Mashkovsky M.D. Pharmaceuticals. M.: Novaya volna, 2017. 1216 p. (in Russian).
7. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. М.: Медпресс-информ, 2009. 615 с.
8. Belikov V.G. Pharmaceutical Chemistry. M.: Medpress-inform, 2009. 615 p. (in Russian).
9. Сарымзакова Р.К., Джаманбаев Ж.А., Абдурашитова Ю.А., Сулейманова Ш.С., Сарымзакова Б.К. Синтез и свойства углеводов производных гетероциклических соединений // Успехи современного естествознания. 2016. № 2. С. 65–69.
10. Sarimsakova R.K., Djamanbaev J.A., Abdourashitova U.A., Syleimanova Sh.S., Sarymzakova B.K. The synthesis and properties of carbohydrate based heterocyclic derivatives // Advances in current natural sciences. 2016. № 2. P. 65–69 (in Russian).
11. Поройков В.В., Филимонов А.Д., Лагунин А.А., Глориезова Т.А., Рудик А.В., Степанчикова А.В., Акимов Д.В., Захаров А.В., Дмитриев А.В. Компьютерная оценка спектра биологической активности химических соединений с целью минимизации рисков их применения в медицине // Проблемы оценки риска здоровью населения от воздействия факторов окружающей среды. М., 2004. С. 167–169.
12. Poroykov V.V., Filimonov A.D., Lagunin A.A., Gloriozova T.A., Rudik A.V., Stepanchikova A.V., Akimov D.V., Zakharov A.V., Dmitriyev A.V. Computer assessment of the spectrum of biological activity of chemical compounds in order to minimize the risks of their use in medicine // Problems of assessing the risk to public health from exposure to environmental factors. M., 2004. P. 167–169 (in Russian).
13. Поройков В.В., Филимонов Д.А., Глориезова Т.А., Лагунин А.А., Дружилловский Д.С., Степанчикова А.В. Компьютерное предсказание биологической активности химических веществ: виртуальная хеминомика // Информационный вестник ВОГиС. 2009. Т. 13. № 1. С. 137–143.
14. Poroikov V.V., Filimonov D.A., Gloriozova T.A., Lagunin A.A., Druzhilovsky D.S., Stepanchikova A.V. Computer prediction of the biological activity of chemicals: virtual hemogenomics // Informacionny'j vestnik VOGiS. 2009. T. 13. № 1. P. 137–143 (in Russian).
15. Филимонов Д.А., Поройков В.В. Прогноз спектра биологической активности органических соединений. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2006-2/66.pdf> (дата обращения: 04.02.2019).
16. Filimonov D.A., Poroykov V.V. Prediction of the spectrum of biological activity of organic compounds. [Electronic resource]. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2006-2/66.pdf> (date of access: 04.02.2019) (in Russian).

УДК 544.431:537.877

**АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ ЦИСТЕИНА В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ
ПО МЕТОДУ ФЛИККЕР-ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М.***ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала,
e-mail: sophi05@yandex.ru, ukhmag@mail.ru, ugga74@mail.ru, hmgas@mail.ru*

В сообщении приведены результаты по оценке параметров динамики ранее неизученной гомогенной колебательной реакции, протекающей в системе цистеин – оксигенированные комплексы кобальта (II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамин и цитозином методом фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС). Применение метода фликкер-шумовой спектроскопии позволяет использовать шум в качестве источника информации о процессах, происходящих в исследуемых системах, на микроскопическом уровне. Данный метод анализа временных рядов позволяет придать информационную значимость хаотическим сигналам, порождаемым неравновесными нелинейными системами. Следует отметить, что ФШС-метод описывает динамику процесса в сложных нелинейных диссипативных системах на основе определенного набора физических параметров, отражающих внутренние динамические свойства исследуемой системы, получаемых из экспериментально измеряемых данных. Экспериментальное изучение анализируемых процессов проводили в виде регистрации изменения потенциала точечного платинового микроэлектрода относительно хлорсеребряного в течение времени. Показано, что полученные временные последовательности для всех условий эксперимента могут быть проанализированы на основе описания их определенным набором параметров, характеризующим особенности внутренней структуры исследуемой динамической системы. При этом одна группа параметров характеризует самоподобие в корреляционных связях среди «нерегулярностей-всплесков», а другая группа паспортных данных несет в себе информацию о корреляционных связях среди «нерегулярностей-скачков». Показано, что временная последовательность для каждого случая имеет свой набор параметров, что позволяет установить «паспортные» данные исследуемых временных рядов и их индивидуальность. Отмечено, что экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в гомогенной системе цистеин-оксигенированные координационные соединения кобальта (II) с *o*-ДСФДА и *Cyt* реализуется детерминированный хаос.

Ключевые слова: цистеин, катализатор, окисление, комплексы кобальта (II), *o*-дисалицилиденфенилендиамин, цитозин, колебания, динамический хаос

**ANALYSIS OF THE DYNAMICS OF THE CATALYTIC OXIDATION
OF CYSTEINE IN THE VIBRATIONAL MODE BY THE METHOD
OF FLICKER-NOISE SPECTROSCOPY****Etmisheva S.S., Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M.***Dagestan State University, Makhachkala, e-mail: sophi05@yandex.ru,
ukhmag@mail.ru, ugga74@mail.ru, hmgas@mail.ru*

The results of evaluation of the parameters of the dynamics of previously unexplored homogeneous vibrating reaction, occurring in the system of cysteine-oxygenated cobalt (II) complexes with *o*-disalicylidene-phenylenediamine and cytosine by flicker-noise spectroscopy (FNS), have been provided. The application of the method of flicker noise spectroscopy allows to use noise as a source of information about the processes in the systems under study at the microscopic level occurring. The method of analyzing time series allows giving the informational significance to chaotic signals generated by non-equilibrium nonlinear systems. It should be noted that the FNS method describes the dynamics of the process in complex nonlinear dissipative systems based on a specific set of physical parameters, which are determined from experimentally measured data and reflect the internal dynamic properties of the system under study. An experimental study of analyzed processes in the system under study was performed by registration of the change of a point platinum microelectrode potential with respect to silver chloride within particular period of time. It is shown that the time series analyzed for all of the experimental conditions can be analyzed on the base of description their specific set of parameters which is characterizing the features of the internal structure of the dynamical system under study. At the same time, one of the groups of parameters characterizes self-similarity in correlations among the most abrupt «irregularities-bursts», while the another group of passport data carries information about correlations among the «irregularities-jumps». It was shown that the time sequence for each case has its own set of parameters, which is allowing us to establish the «passport» data of the time series under study and their individuality. It was noted that the experimental results are confirming the data of the deterministic chaos realization during the homogeneous oxidation of cysteine in the presence as a catalyst of coordination compounds of cobalt (II) with *o*-disalicylidene-phenylenediamine, cytosine and molecular oxygen.

Keywords: cysteine, catalyst, oxidation, cobalt (II) complexes, *o*-disalicylidene-phenylenediamine, cytosine, oscillations, dynamic chaos

Нами получено [1], что каталитическое окисление (*Cys*, *R*) цистеина в присутствии смешаннолигандных координационных соединений кобальта (II) с *o*-дисалицилиден

фенилендиамин (*o*-ДСФДА), цитозином (*Cyt*) и молекулярным кислородом в водной среде протекает в колебательном режиме. При анализе критических явлений в обсуж-

даемой системе [1] методами нелинейной динамики (Фурье-спектроскопия, реконструкции динамики по временным последовательностям данных с вычислением размерностей фазового пространства и аттрактора, определение характеристических показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова-Синая) показано, что рассматриваемые химические осцилляции являются в исследуемой системе следствием протекания окислительно-восстановительных процессов, причем реализуется детерминированный хаос.

Для описания особенностей флуктуационной динамики и установления индивидуальности той или иной временной последовательности экспериментальных данных такого типа процессов в настоящее время получили развитие подходы фликкер-шумовой спектроскопии. Данный метод анализа временных рядов позволяет придать информационную значимость хаотическим сигналам, порождаемым неравновесными нелинейными системами [2-4].

Цель настоящего сообщения состояла в проведении оценки параметров динамики на основе метода фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) ранее неизученной колебательной реакции, реализующейся в системе цистеин-оксигенированные комплексы кобальта (II) с *o*-ДСФДА и *Cyt*.

Материалы и методы исследования

Используемое в качестве катализатора смешаннолигандное координационное соединение кобальта (II) с *o*-дисалицилиден фенилендиаминном (*o*-ДСФДА) и цитозином (*Cyt*) получали смешиванием в молярном отношении $\text{Co(II)}: o\text{-ДСФДА} : \text{Cyt} = 1:1:1$ соответственно.

Изучение флуктуационных явлений, проявляющихся при гомогенном окислении цистеина в присутствии в качестве катализатора оксигенированных комплексов кобальта (II) с *o*-ДСФДА и *Cyt*, проводили потенциометрическим методом в виде регистрации электродного потенциала точечного платинового микроэлектрода относительно хлорсеребряного электрода в течение определенного изменения промежутка времени. Ранее было установлено [5-7], что изменение потенциала рассматриваемой электродной системы непосредственно связано с соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм реагента. Исследование процесса проводилось в стеклянном реакторе, состоящем из двух ячеек цилиндрической формы $d = 37$ мм,

$h = 55$ мм, соединенных между собой электролитическим ключом, который заполнен насыщенным раствором KCl, и помещенном в термостат ТЖ-ТС-01 (точность термостатирования $\pm 0,01$ °C). В реактор вносили раствор реагента и катализатора. Общий объем доводили до 20 мл буферным раствором. После этого пропускали через контрольный раствор 10 см³ воздуха для насыщения раствора кислородом. В качестве индикаторного был использован точечный платиновый электрод с площадью поверхности $S = 1$ мм², а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Данные по измерению потенциала автоматически заносились в компьютер.

Было получено, что для условий, когда $C_R = (4,0 \div 12,5) \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{cat} = (2,0 \div 7,0) \times 10^{-5}$ моль/л; pH 7,76 ÷ 8,12 и $t = 45 \div 55$ °C гомогенное окисление биосубстрата в присутствии в качестве катализатора комплексов кобальта (II) с *o*-ДСФДА, *Cyt* и молекулярным кислородом протекает в гомогенной среде в колебательном режиме. Некоторые кривые зависимости изменения потенциала от времени приведены на рис. 1, а, 2, а и 3. а. Методика проведения эксперимента и полученные результаты приведены нами в [1; 5].

Результаты исследования и их обсуждение

Для описания динамики процесса окисления цистеина в колебательном режиме был использован подход, основанный на принципах фликкер-шумовой спектроскопии временных последовательностей. Теоретические основы ФШС-метода обсуждены в работах [2-4], а возможность применения данного метода для описания гомогенных колебательных реакций приведена нами в [6-8]. Показано [2; 3; 8], что основной идеей метода ФШС является придание информационной значимости нерегулярностям анализируемых сигналов на определенном временном, пространственном или энергетическом уровнях иерархической организации анализируемых систем. При этом информационное различие в типах нерегулярностей (всплесков, скачков и т.д.) следует из того обстоятельства, что динамические характеристики протекающих процессов, т.е. «паспортные данные», можно извлечь на основе анализа спектров мощности и разностных моментов («структурных функций») различного порядка [2; 9; 10]. В соответствии с этой точкой зрения для извлечения информации из сложных

сигналов, представленных в виде временного ряда, используется корреляционная функция в виде:

$$\Psi(t) = \langle V(t)V(t+\tau) \rangle, \quad (1)$$

где V – аналитический сигнал, t – время, τ – параметр временной задержки.

При проведении анализа информации, включенной в корреляционную функцию, обычно рассматривают не саму эту функцию, а такие ее преобразования, как спектр мощности $S(f)$ (f – частота) в виде:

$$S(f) = \int_{-T/2}^{T/2} \langle V(t)V(t+t_1) \rangle \cos(2\pi f t_1) dt_1, \\ \langle Q(t, t_1) \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} Q(t, t_1) dt. \quad (2)$$

Вместе с этим при решении задачи установления количественных характеристик

хаотических сигналов, т.е. их параметризации, определяются разностные моменты второго порядка $\Phi^{(2)}(\tau)$, которые можно представить следующим образом:

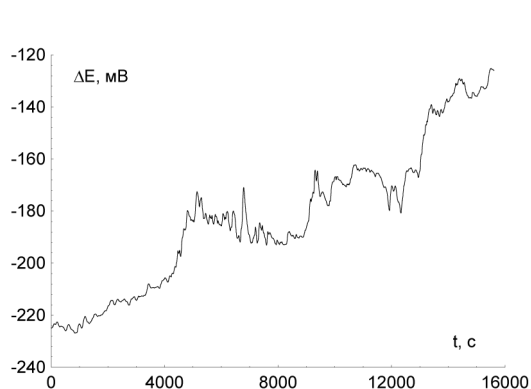
$$\Phi^{(2)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t+\tau)]^2 \rangle. \quad (3)$$

Вместе с тем интерполяционные зависимости, характеризующие вклад в спектр мощности $S(f)$ хаотической составляющей $S_c(f)$, можно представить в виде:

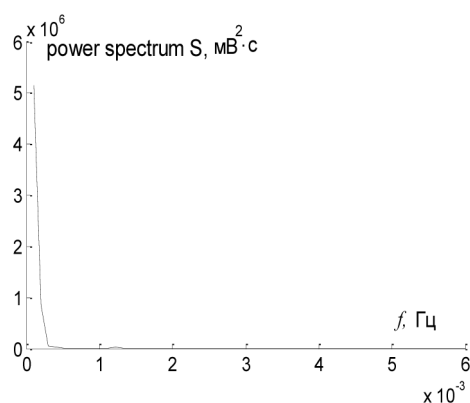
$$S_c(f) \approx \frac{S_{cs}(0)}{1 + (2\pi f T_0)^{n_0}} + \frac{S_{cr}(0)}{1 + (2\pi f T_1)^{2H_1+1}}, \quad (4)$$

где $S_{cs}(0)$ и $S_{cr}(f)$ – параметры, характеризующие низкочастотные пределы составляющих $S_c(f)$ [11].

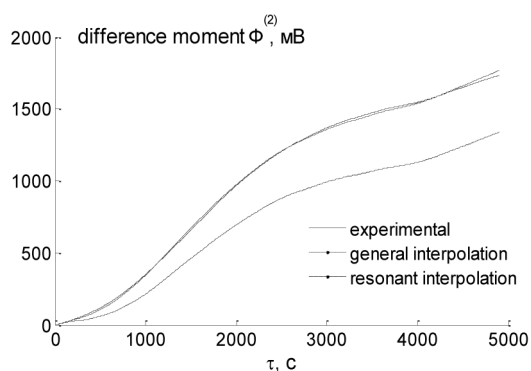
С применением этих соотношений нами была проведена параметризация всех временных рядов, зарегистрированных при выполнении настоящей работы.



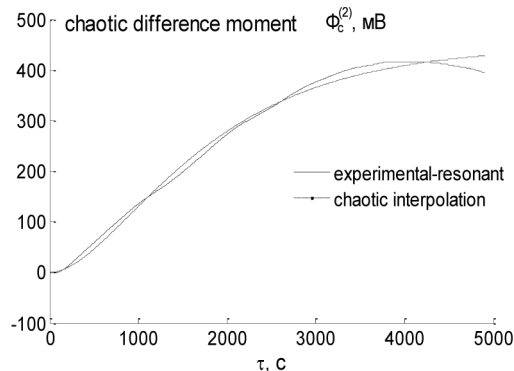
a)



b)



в)



г)

Рис. 1. ФШС-анализ зависимости $\Delta E(t)$
($C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 50^\circ\text{C}$, $pH = 7,96$)

На рис. 1–3 в качестве иллюстрации приведены результаты ФШС-анализа экспериментальных временных рядов гомогенного окисления цистеина в колебательном режиме для некоторых изученных случаев (условия проведения экспериментов приведены в подписях в таблице; обозначения: *a* – анализируемая флуктуационная область зависимости $\Delta E(t)$; *б* – спектр $S(f)$ в низкочастотной области; *в* – экспериментальная — $\Phi^{(2)}(\tau)$, расчетная зависимость — $\Phi^{(2)}(\tau)$, резонансная составляющая — $\tilde{\Phi}_r^{(2)}(\tau)$; *г* – экспериментальная — $\Phi^{(2)}(\tau)$, получаемая за вычетом резонансной составляющей) [7].

В таблице представлены результаты ФШС-анализа динамики фиксированных изменений потенциала для всех условий эксперимента, проведенных при выполнении настоящей работы.

Обозначения [3; 4]: $S(0)$ – параметр, характеризующий низкочастотный предел спектра мощности, формируемой нерегулярностями-скачками; n_0 – величина, характеризующая скорость потери корреляционных

связей в последовательности нерегулярностей-всплесков, происходящих на временных интервалах T_0 ; H_1 – константа Херста, характеризующая скорость, с которой динамическая переменная теряет «память» о своем значении на временных интервалах, меньших времени T_1 ; σ – среднее квадратичное отклонение измеряемой динамической переменной.

Полученные результаты (рис. 1–3 и таблица), свидетельствуют о том, что временные ряды, подвергнутые анализу, описываются определенным набором параметров $S(0)$, T_0 , n_0 , σ , H_1 и T_1 , характеризующим особенности внутренней структуры обсуждаемой динамической системы [3; 10; 12]. Необходимо подчеркнуть, что одна группа параметров $S(0)$, T_0 и n_0 характеризует самоподобие в корреляционных связях среди наиболее резких «нерегулярностей-всплесков», а вторая группа паспортных данных H_1 , T_1 , σ – несет в себе информацию о корреляционных связях среди «нерегулярностей-скачков» и о скорости потери информации на этих корреляционных связях [13; 14].

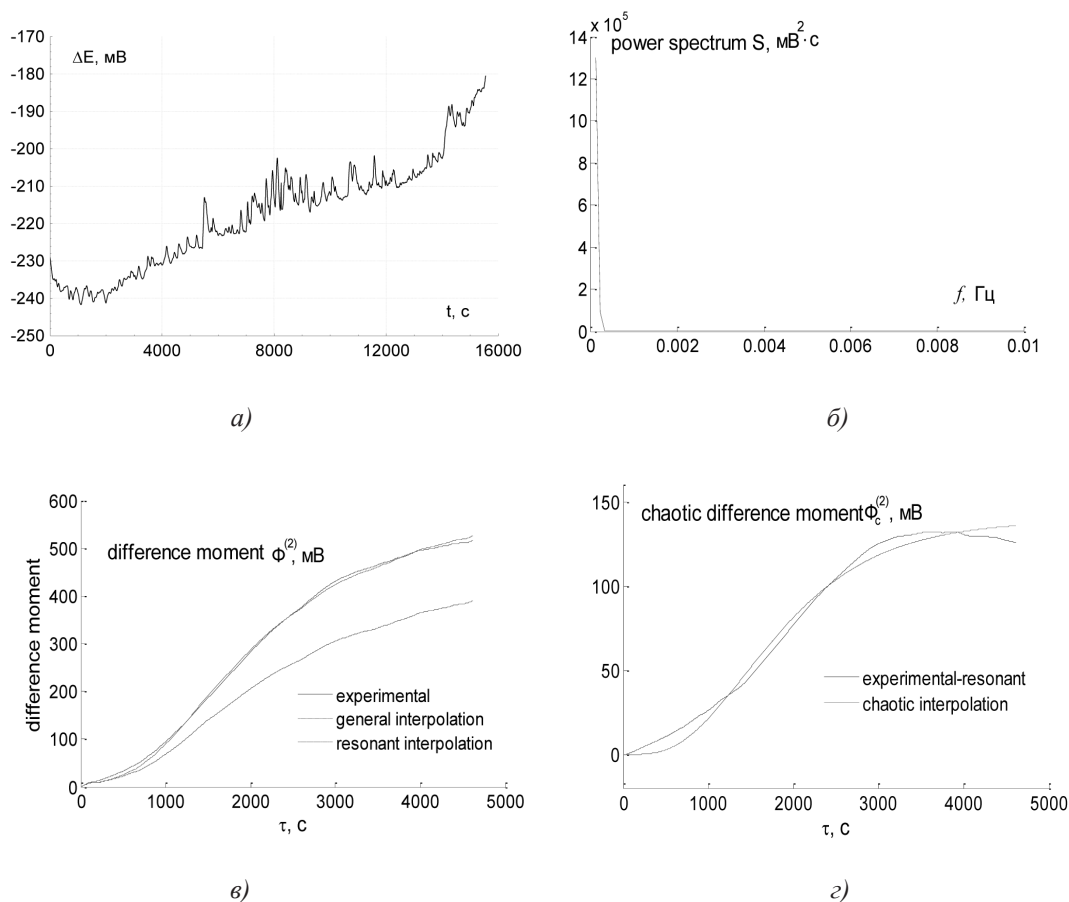


Рис. 2. ФШС-анализ зависимости $\Delta E(t)$
 $(C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 55^\circ\text{C}$, $pH = 8,12$)

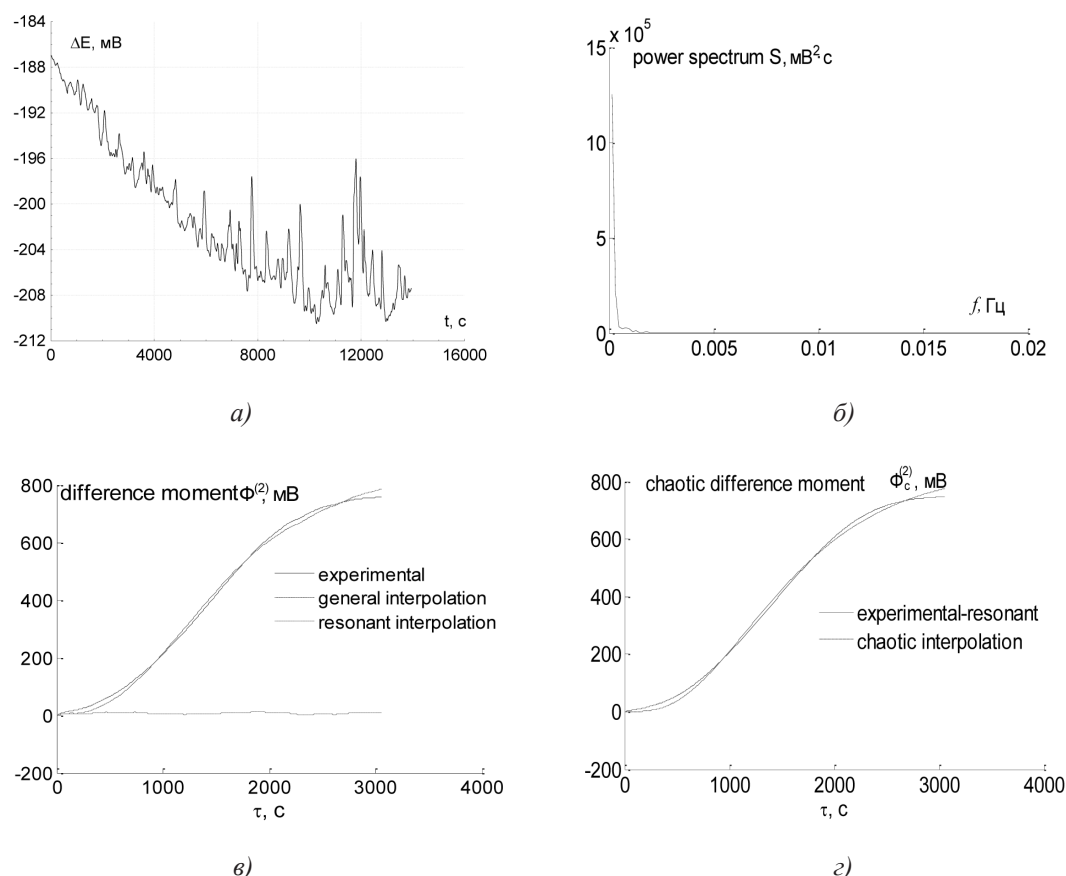


Рис. 3. ФШС-анализ зависимости $\Delta E(t)$
 $(C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 50^\circ\text{C}$, $pH = 8,12$)

«Паспортные» параметры флуктуационной динамики процесса окисления цистеина в колебательном режиме

Условия проведения эксперимента	$S(0)$, $\text{mB}^2 \cdot \text{c}$	T_0 , c	n_0	σ , mB	H_1	T_1 , c
$C_R = 4,0 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 50^\circ\text{C}$; $pH = 7,96$	38282	570	1,92	10,10	3,53	520
$C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 50^\circ\text{C}$; $pH = 7,96$; (рис. 1)	2581612	1652	1,91	14,95	1,01	1270
$C_R = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 50^\circ\text{C}$; $pH = 7,96$	983	211	1,99	5,12	3,47	730
$C_R = 12,5 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 50^\circ\text{C}$; $pH = 7,96$	29197	114	1,99	18,01	1,34	350
$C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 2,00 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 50^\circ\text{C}$; $pH = 7,96$	527518	470	1,94	28,17	1,24	2359
$C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 7,00 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 50^\circ\text{C}$; $pH = 7,96$	93	37	2,07	8,03	1,29	2503
$C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 45^\circ\text{C}$; $pH = 7,96$	1270	85	2,05	8,43	3,72	651
$C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 55^\circ\text{C}$; $pH = 7,96$; (рис. 2)	763492	1593	2,05	8,33	2,16	672
$C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 50^\circ\text{C}$; $pH = 7,76$	20577	186	2,02	20,52	1,92	629
$C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$; $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $t = 50^\circ\text{C}$; $pH = 8,12$; (рис. 3)	860	78	2,18	13,09	1,67	2730

Заключение

Таким образом, результаты проведенного анализа показывают, что зависимости изменения потенциала от времени для каждого отдельного случая имеют свой массив параметров, что, в свою очередь, позволяет

провести однозначную параметризацию регистрируемых сигналов, т. е. установить динамические характеристики («паспортные» данные) исследуемых временных рядов с получением определенной информации об особенностях определенной временной последовательности [13].

Не менее важным является и то обстоятельство, что между предыдущими и последующими событиями существуют определенные корреляционные связи, что говорит о детерминированном характере флуктуаций концентраций в анализируемой системе.

Основным же результатом обработки временных рядов при помощи рассматриваемого метода является то, что эти параметры и их значения позволили подтвердить реализацию динамического хаоса в изучаемой системе [2; 3]. Важно и то, что эти данные подтверждают полученные ранее результаты [1] о возникновении детерминированного хаоса при гомогенном окислении цистеина в присутствии в качестве катализатора координационных соединений кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамин, цитозином и молекулярным кислородом.

Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитическая спектроскопия» Дагестанского государственного университета.

Авторы благодарят профессора С.Ф. Тимашева за помощь, оказанную при проведении вычислений и анализе расчетных данных.

Список литературы / References

1. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Нелинейная динамика флуктуационных процессов при гомогенном окислении цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамин и цитозином // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 40–46. DOI: 10.6060/ivkkt.20186108.5765.
2. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Nonlinear dynamics of fluctuation processes in the homogeneous oxidation of cysteine in the presence of oxygenated cobalt (II) complexes with o-disalicylidenephenylenediamine and cytosine // Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2018. V. 61. № 8. P. 40–46 (in Russian).
3. Тимашев С.Ф., Встовский Г.В. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических временных рядов динамических переменных и проблема отношения «сигнал-шум» // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 2. С. 156–169.
4. Timashev S.F., Vstovsky G.V. Flicker-Noise Spectroscopy for Analyzing Chaotic Time Series of Dynamic Variables: Problem of Signal-to-Noise Relation // Russian Journal of Electrochemistry. 2003. V. 39. № 2. P. 141–153. DOI: 10.1023/A:1022352707576.
5. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 248 с.
6. Timashev S.F. Flicker-noise spectroscopy: information in chaotic signals. M.: FIZMATLIT, 2007. 248 p. (in Russian).
7. Тимашев С.Ф. Информация сложного: информация в хаотических сигналах // Российский химический журнал. 2009. Т. LIII. № 6. С. 50–61.
8. Timashev S.F. Information of the complex: information in chaotic signals // Russian Journal of General Chemistry. 2009. V. LIII. № 6. P. 50–61 (in Russian).
9. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. Нелинейная (флуктуационная) динамика и математическое моделирование процессов гомогенного окисления биосубстратов // Российский химический журнал. 2009. Т. LIII. № 6. С. 74–83.
10. Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Hasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. Nonlinear (fluctuation) dynamics and mathematical modeling of the processes of homogeneous oxidation of biosubstrates // Russian Journal of General Chemistry. 2009. V. LIII. № 6. P. 74–83 (in Russian).
11. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. Образование диссипативных структур при гомогенном окислении биосубстратов: оценка динамических характеристик и параметризация временных рядов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2011. Т. 52. № 6. С. 443–448.
12. Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. Formation of dissipative structures upon homogenous oxidation of biosubstrates: Evaluation of dynamic characteristics and parameterization of time series // Moscow University Chemistry Bulletin. 2011. V. 52. № 6. P. 365–370. DOI: 10.3103/S002713141106006X.
13. Магомедбеков У.Г., Гасанова Х.М., Гасангаджиева У.Г., Магомедбеков Н.Х., Хасанов И.И., Исаева П.М. Флуктуационная динамика процессов гомогенного окисления 1,6-гидроксинафталина // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2011. № 3. С. 34–39.
14. Magomedbekov U.G., Gasanova Kh.M., Gasangadzhieva U.G., Magomedbekov N.Kh., Khasanov I.I., Isaeva P.M. Fluctuation dynamics of the processes of homogeneous oxidation of 1,6-dihydroxynaphthalene // Izvestiya VUZov. Severo-Kavkazskij region. Estestvenny'e nauki. 2011. № 3. P. 34–39 (in Russian).
15. Тимашев С.Ф., Поляков Ю.С. Обзор фликкер-шумовой спектроскопии в электрохимии // Fluctuation and Noise Letters. 2007. V. 7. № 2. P. R5–R47. DOI: 10.1142/S0219477507003829.
16. Тимашев С.Ф., Демин С.А., Панищев О.Ю., Поляков Ю.С., Каплан А.Я., Нефедьев Ю.А. Фликкер-шумовая спектроскопия как «прибор» для индивидуальной медицины будущего // Ученые записки Казанского университета. Серия: Физико-математические науки. 2012. Т. 154. № 4. С. 161–177.
17. Timashev S.F., Demin S.A., Panishchev O.Yu., Polyakov Yu.S., Kaplan A.Ya., Nefed'ev Yu.A. Flicker-noise spectroscopy as a «device» for the individual medicine of the future // Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki. 2012. V. 154. № 4. P. 161–177 (in Russian).
18. Маковийчук М. Фликкер-шумовая спектроскопия. Структурно-неупорядоченные полупроводники. LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 168 с.
19. Makoviychuk M. Flicker-noise spectroscopy. Structurally unordered semiconductors. LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 168 p. (in Russian).
20. Тимашев С.Ф., Юльметьев Р.М., Демин С.А., Панищев О.Ю., Поляков Ю.С. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе магнитоэнцефалограмм (при фоточувствительной эпилепсии) // Альманах клинической медицины. 2008. Т. 17. № 1. С. 233–237.
21. Timashev S.F., Yulmetyev R.M., Demin S.A., Panishchev O.Yu., Polyakov Yu.S. Flicker-noise spectroscopy in analysis of magnetoencephalogram (under photosensitive epilepsy) // Almanakh klinicheskoy meditsiny. 2008. V. 17. № 1. P. 233–237 (in Russian).
22. Колганов В. И., Акберова Э. М., Малыхин М. Д., Бабичев С.В. Анализ спектрального состава оптических шумов в растворе на границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 после температурного воздействия методом фликкер-шумовой спектроскопии // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С. 25–30.
23. Kolganov V.I., Akberova E.M., Malykhin M.D., Babichev S.V. Analysis of the spectral composition of optical noise in a solution at the interface with the MK-40 sulfocation-exchange membrane after temperature exposure by the method of flicker-noise spectroscopy // Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya. 2015. № 3. P. 25–30 (in Russian).
24. Магомедова Р.А. Самоорганизация и образование диссипативных структур в системе цистеин – оксигенированные комплексы железа (II): дис... канд. хим. наук. Махачкала, 2010. 127 с.
25. Magomedova R.A. Self-organization and the formation of dissipative structures in the cysteine system – oxygenated iron (II) complexes: dis... kand. khim. nauk. Makhachkala, 2010. 127 p. (in Russian).
26. Гаджибалаева З.М. Нелинейная динамика и математическое моделирование процессов гомогенного окисления лейкогрибофлавина: дис... канд. хим. наук. Махачкала, 2009. 118 с.
27. Gadzhibalayeva Z.M. Nonlinear dynamics and mathematical modeling of the processes of homogeneous oxidation of leukogriboflavin: dis... kand. khim. nauk. Makhachkala, 2009. 118 p. (in Russian).

УДК 544.723

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ИОН-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К UO_2^{2+}

¹Касимова Э.Дж., ²Кыдралиева К.А., ²Жоробекова Ш.Ж.

Кыргызско-Российский славянский университет, Бишкек, e-mail: kasyмова_elvira@mail.ru

В настоящее время существует множество методов, которые используют для удаления и извлечения радионуклидов из окружающей среды. В отличие от органических загрязнителей радионуклиды и тяжелые металлы не являются биodeградируемыми и не подвергаются бактериальной очистке и другим процессам разрушения или деградации, они биоаккумулируются. Использование традиционных методов очистки, таких как химическое осаждение, ионный обмен, электроосаждение, мембранная технология, обратный осмос, нанофильтрация, нейтрализация известью, фиторемедиация и электродиализ, не дают полного удаления радионуклидов и ионов металлов из загрязненной воды и почвы. Кроме того, большинство методов являются неэкономичными и имеют ряд недостатков, таких как высокая стоимость реагентов, а также образование токсичного ила или других отходов, которые требуют удаления или последующей обработки. В статье рассмотрен один из методов поверхностного импринтинга, а именно способ получения ион-импринтированных сорбентов на основе магнетита, стабилизированного γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом и олеиновой кислотой. В качестве функциональных мономеров использованы метакриловая кислота, салицилальдоксим, 4-винилпиридин для образования комплекса с темплатом UO_2^{2+} . В качестве сшивающего агента – диметакрилат этиленгликоля. Использование магнитных наночастиц для получения ион-импринтированных сорбентов позволяет использовать технику магнитной сепарации для удаления токсикантов из загрязненной среды. В результате эксперимента определены оптимальные условия проведения синтеза ион-импринтированных сорбентов на основе магнетита, а именно: влияние pH-среды, концентрации магнитного полимера и времени взаимодействия между магнитным полимером и темплат-ионом. Синтезированный магнитоактивный импринтированный полимер является селективным по отношению UO_2^{2+} . После выщелачивания UO_2^{2+} полученный сорбент не разрушается и его можно использовать многократно. Предложенный метод является экономичным и имеет ряд преимуществ, таких как полное удаление иона-токсиканта, невысокая стоимость реагентов.

Ключевые слова: метод поверхностного импринтинга, ион-импринтированный полимер, темплат, магнитный полимер, сшивающий агент

PREPARATION AND SORPTION PROPERTIES OF MAGNETIC IONS-IMPRINTED POLYMERS WITH RESPECT TO UO_2^{2+}

¹Kasymova E.D., ²Kydraliev K.A., ²Zhorobekova Sh.Zh.

Kyrgyz-Russian Slavic University, Bishkek, e-mail: kasyмова_elvira@mail.ru

Currently, there are many methods that are used to remove and remove radionuclides from the environment. Unlike organic pollutants, radionuclides and heavy metals are not biodegradable and are not subjected to bacterial purification and other processes of destruction or degradation, they bioaccumulate. The use of traditional purification methods such as: chemical precipitation, ion exchange, electrodeposition, membrane technology, reverse osmosis, nanofiltration, lime neutralization, phytoremediation and electrodialysis do not completely remove radionuclides and metal ions from contaminated water and soil. In addition, most methods are uneconomical and have several disadvantages, such as the high cost of reagents, as well as the formation of toxic sludge or other wastes that require disposal or subsequent processing. The article describes one of the methods of surface imprinting, namely, the method of obtaining ion – imprinted magnetite-based sorbents stabilized with γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane and oleic acid. Methacrylic acid, salicylaldehyde, 4 – vinylpyridine were used as functional monomers to form a complex with the UO_2^{2+} template. Dimethacrylate ethyleneglycol is used as a crosslinking agent. The use of magnetic nanoparticles to obtain ion – imprinted sorbents allows the use of magnetic separation techniques to remove toxicants from the contaminated environment. As a result of the experiment, optimal conditions for the synthesis of ion – imprinted magnetite-based sorbents were determined, namely, the effect of pH – of the medium, the concentration of the magnetic polymer and the interaction time between the magnetic polymer and the template-ion. The synthesized magnetically imprinted polymer is selective for UO_2^{2+} . After leaching UO_2^{2+} , the resulting sorbent is not destroyed and can be used repeatedly. The proposed method is economical and has several advantages, such as the complete removal of the ion – toxicant, low cost of reagents.

Keywords: surface imprinting method, ion-imprinted polymer, template, magnetic polymer, cross-linking agent

Известно, что сточные воды, содержащие радионуклиды и тяжелые металлы, негативно прямо или косвенно влияют на окружающую среду [1]. В отличие от органических загрязнителей, радионуклиды и тяжелые металлы не являются биodeградируемыми [1] и не подвергаются бак-

териальной очистке и другим процессам разрушения или деградации [2], они биоаккумулируются [3]. В настоящее время существует множество методов, которые используют для удаления и извлечения радионуклидов из окружающей среды [4; 5], среди них наиболее распространенными

являются химическое осаждение [5], ионный обмен [6], электроосаждение [7], мембранная технология [8], обратный осмос, нанофильтрация, нейтрализация известью, фиторемедиация [9] и электродиализ [10]. Однако с использованием этих традиционных методов очистки не удается полностью удалить радионуклидов и ионы металлов из загрязненных почв и воды [11]. Большинство методов требуют глубокой стадии последующей обработки [11]. Кроме того, большинство из указанных методов являются неэкономичными и имеют ряд недостатков, таких как неполное их удаление, высокая стоимость реагентов, а также образование токсичного ила или других отходов, которые требуют удаления или дальнейшей обработки [12]. Наиболее эффективными являются сорбционные методы, однако большинство традиционных сорбентов являются неспецифическими и проявляют низкую селективность [13]. Исходя из этого, необходимо получить новые селективные сорбенты с использованием полимеров с молекулярными отпечатками, а именно ион-импринтированные полимеры (ИИП). Добавление магнитных наночастиц в ИИП позволяет использовать технику магнитной сепарации для удаления токсикантов из загрязненной среды. Возможность создания и эффективность подобных ИИП была показана в работах [14; 15]. Авторами предложены ион-импринтированные сорбенты, полученные на основе магнетита и гуминовых кислот, в качестве темплата использованы Cu^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , сшивающим агентом являлся формалин [14; 15]. Молекулярный

импринтинг представляет собой сборку сшитой полимерной матрицы вокруг молекулы отпечатка, которая удерживается благодаря ковалентным или нековалентным связям между функциональными мономерами. Удаление молекулы отпечатка образует полость определенного размера и формы. Между матрицей и мономерами происходит ионное взаимодействие, образуются ион-импринтированные полимеры. Таким образом, после удаления матрицы полимер содержит специфическую химическую «память» на участках, которые избирательно способны к его обратному поглощению темплата. Такой продукт обычно называют молекулярно-импринтированным полимером (МИП). Пока реакция полимеризации не завершена и продукты реакции находятся в гелеобразном состоянии, то можно получать различные формы МИП, такие как полимерные монолиты, мембраны, микросферы и наносферы для различного их применения. Общая методика синтеза МИП обобщена и представлена на рис. 1.

Ион-импринтированные полимеры (ИИП) аналогичны МИП, но они могут распознавать ионы металлов после импринтинга и сохранять все свойства МИП. Селективность ИИП обусловлена специфичностью лиганда, а именно координационной геометрией комплекса ион-матрицы, координационным числом ионов, зарядами ионов и их размерами. Процесс синтеза ИИП является легким, недорогим, и полученные полимеры являются стабильными, универсальными и устойчивыми к широкому диапазону pH растворов и температур.

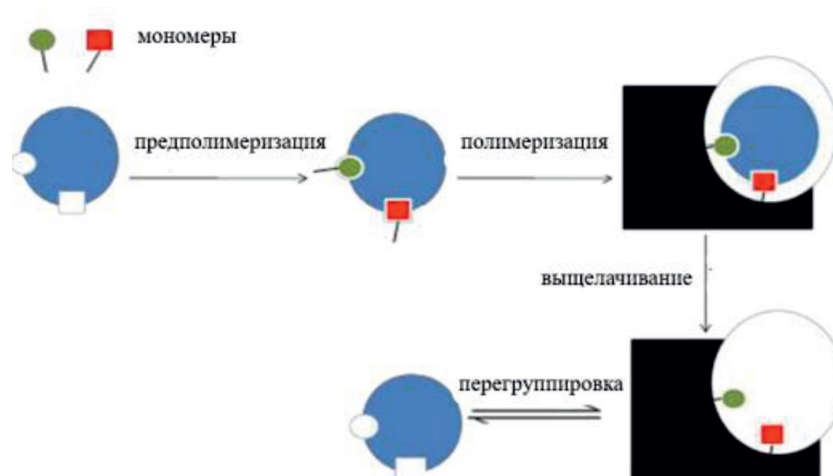


Рис. 1. Схема образования ИИП

Цель исследования: синтез магнитных ион-импринтированных полимеров для селективной сорбции UO_2^{2+} из сточных вод, содержащих как UO_2^{2+} , так и другие конкурирующие ионы металлов. Определить оптимальные условия проведения синтеза, а именно: влияние pH-среды на максимальную сорбцию UO_2^{2+} , покрытым магнетитом, зависимость концентрации покрытого магнетита от максимальной сорбции UO_2^{2+} , время взаимодействия комплекса с UO_2^{2+} с покрытым магнетитом.

Материалы и методы исследования

Для синтеза магнетита использованы соли $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, раствор NH_4OH . Синтез наночастиц магнетита проводили путем совместного осаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в щелочной среде [16]. К 180 мл водного раствора, содержащего 11,2 ммоль Fe^{3+} и 5,6 ммоль Fe^{2+} , нагретого до 50°C при энергичном перемешивании добавляли 12,5 мл 10% NH_4OH и выдерживали при 90°C в течение 30 мин. После завершения реакции образовавшийся черный осадок собирали магнитом, промывали водой и этанолом, полученный магнетит сушили в вакууме.

В смесь, содержащую диспергированные наночастицы Fe_3O_4 , добавляли 4 мл γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (γ -MPS), растворители этанол и вода в соотношении (1:1) (табл. 1), затем оставляли на сутки. Образованный продукт отделяли и несколько раз промывали этанолом и сушили в вакууме.

Таблица 1

Состав промывочного раствора

Номер раствора	1	2	3	4	5
Этанол (мл)	10	6	5	4	0
Вода (мл)	0	4	5	6	10

Исходный раствор соли урана (VI) готовили растворением соответствующего количества навески соли ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 1 л дистиллированной воды.

Магнитные ион-импринтированные полимеры получали в соответствии [17] с некоторой модификацией. Методика получения: из исходного раствора UO_2^{2+} 1000 мг/л

взяли 25 мл, что составило 2 мг/л урана, и добавили 2 ммоль салицилальдоксима (CALO) и 2 ммоль 4-винилпиридина (4-VP), затем смесь смешивали с 12 ммоль метакриловой кислоты (MAA). К полученному комплексу с UO_2^{2+} добавили 2 г γ -MPS- Fe_3O_4 суспензированного в 10 мл 2-метоксиэтанола. Затем для сшивки магнитоактивного ион-импринтированного полимера прилили 36 ммоль диметакрилата этиленгликоля (ЭГDMA). Смесь оставляли для охлаждения. Затем магнитоактивный ион-импринтированный полимер собирали магнитом и промывали раствором этанола и воды в соотношении 1:1 и сушили при 70°C . По той же методике получали магнитоактивный ион-импринтированный полимер, где в качестве стабилизатора наночастиц магнетита использовали олеиновую кислоту (ОА). Полученные магнитоактивные ион-импринтированные полимеры измельчали и просеивали через сито (53 мкм).

Влияние pH-среды на максимальное связывание UO_2^{2+} с γ -МПС- Fe_3O_4 проводили при pH = 2–9. Для корректировки pH использовали следующие буферные растворы (табл. 2).

Из исходного раствора UO_2^{2+} взяли по 25 мл и перенесли в колбочки, прилили 2 ммоль салицилальдоксима, 2 ммоль 4-винилпиридина, 12 ммоль метакриловой кислоты, прилили соответствующего буферного раствора, добавили 20 мг γ -MPS- Fe_3O_4 , затем прилили 36 ммоль диметакрилата этиленгликоля. После этого смеси перемешивали со скоростью 1500 об/мин и оставили для установления равновесия. Также по той же методике получали образцы, но в качестве стабилизированных частиц магнетита использовали ОА- Fe_3O_4 .

Определяли влияние концентрации γ -MPS- Fe_3O_4 на максимальное связывание UO_2^{2+} , эксперимент проводили при комнатной температуре. Использовали ту же методику, что описана выше, но варьировали концентрацию γ -MPS- Fe_3O_4 от 10 до 100 мг. После перемешивания смеси оставляли на 1 час. Затем раствор анализировали на содержание UO_2^{2+} , из которого рассчитывали количество, сорбированное магнитным полимером.

Таблица 2

Буферные растворы, использованные для корректировки pH-среды

pH	1; 2	3	4; 5; 6	7; 8; 9
Буферный раствор	HCl/KCl	Na_2HPO_4 /лимонная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	бура/ H_3BO_3

Определение оптимального времени связывания UO_2^{2+} с γ – MPS – Fe_3O_4 и ОА – Fe_3O_4 проводили при различном временном интервале (10–90 мин). В колбочки приливали по 25 мл исходного раствора UO_2^{2+} и добавляли оптимизированное количество γ – МПС – Fe_3O_4 и ОА – Fe_3O_4 соответственно. Через каждые 10 минут определяли количество связанных UO_2^{2+} . Смесь перемешивали при комнатной температуре при скорости 1500 об/мин, после оставляли до установления равновесия.

Повторное использование магнитных урановых ИИП

Для проверки стабильности и повторного использования магнитных урановых ИИП к 25 мл раствора уранила с исходной концентрацией 2 мг/л добавляли 50 мг выщелоченных магнитных ИИП. Через 45 мин экстракции и равновесного водного раствора сорбенты фильтровали и переносили в другую колбочку для выщелачивания урана с 25 мл 1 М раствора HCl со скоростью перемешивания 1500 об/мин при комнатной температуре в течение 45 мин. Полученные магнитные ИИП затем использовали для последующих исследований сорбции по отношению к ионам уранила.

Результаты исследования и их обсуждение

Образование комплекса между 4 – VP, CALO, МАА и UO_2^{2+} , присутствующими в образце, зависит от pH. Низкое значение pH характеризуется более высокой концентрацией H^+ , которая влияет на прочность образованного комплекса UO_2^{2+} с функциональными мономерами, где происходит протонирование аминокислотной группы, т.е. концен-

трация нуклеофила падает. Хелатирующие NH_2 -группы и OH -группы в полимерной матрице электростатически отталкивают UO_2^{2+} . В результате образуется непрочный комплекс с UO_2^{2+} . При выщелачивании мембран из комплекса возможно его разрушение, что приведет к образованию смесей, которые не являются ион-импринтированными полимерами. Создание определенной pH-среды является обязательным для образования прочного комплекса с покрытыми магнитными наночастицами UO_2^{2+} , где максимальное количество UO_2^{2+} связывается с γ – MPS – Fe_3O_4 . Как видно из рис. 2 и 3, максимальное связывание UO_2^{2+} с γ – MPS – Fe_3O_4 наблюдается при pH = 4.

На рис. 4, 5 показана зависимость сорбированного количества UO_2^{2+} от концентрации γ – MPS – Fe_3O_4 и ОА – Fe_3O_4 . Оба образца показали, что с увеличением концентрации γ – MPS – Fe_3O_4 и ОА – Fe_3O_4 количество сорбируемых UO_2^{2+} соответственно возрастает до постоянной величины. Оптимальная концентрация при максимальной сорбции для γ – MPS – Fe_3O_4 составила 50 мг, а для ОА – Fe_3O_4 составила 75 мг.

Время полного взаимодействия между количеством UO_2^{2+} и γ – MPS – Fe_3O_4 , ОА – Fe_3O_4 соответственно показаны на рис. 6, 7. Из рис. 5 и 6 видно, что в течение времени от 0 до 45 минут наблюдалось увеличение количества сорбированных UO_2^{2+} γ – MPS – Fe_3O_4 и ОА – Fe_3O_4 , после чего наступало равновесие.

Дальнейшее увеличение времени контакта между UO_2^{2+} и γ – MPS – Fe_3O_4 , а также UO_2^{2+} и ОА – Fe_3O_4 не повлияло на сорбцию. Оптимальным временем сорбции UO_2^{2+} для γ – MPS – Fe_3O_4 и для ОА – Fe_3O_4 является 45 мин.

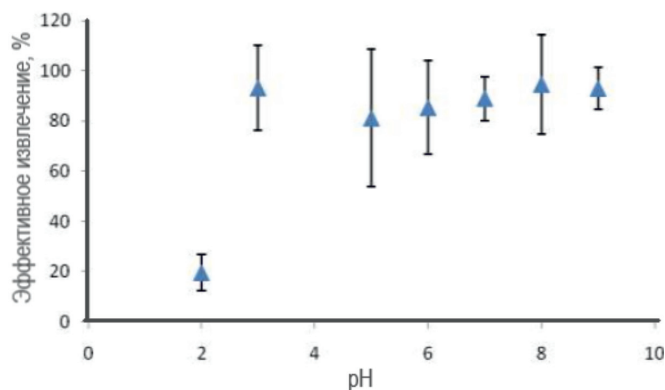


Рис. 2. Влияние pH на максимальное связывание UO_2^{2+} с γ – MPS – Fe_3O_4

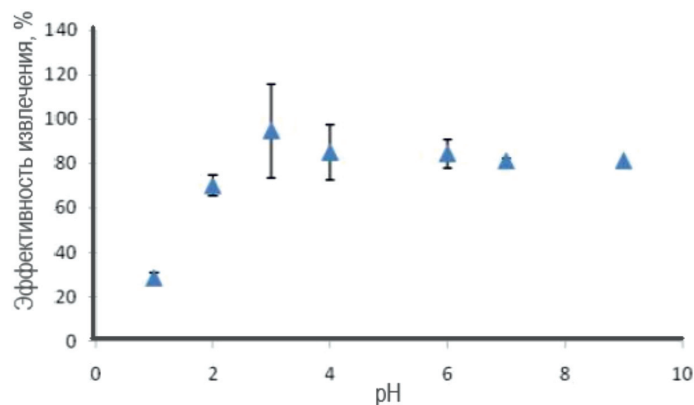


Рис. 3. Влияние pH на максимальное связывание UO_2^{2+} с $OA-Fe_3O_4$

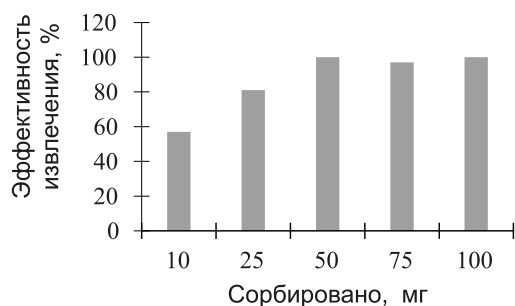


Рис. 4. Эффективность сорбции UO_2^{2+} $\gamma-MPS-Fe_3O_4$. Экспериментальные условия: pH = 4; объем образца 25 мл; концентрация урана 2 мг/л; время контакта 45 минут; скорость перемешивания 1500 об/мин; комнатная температура

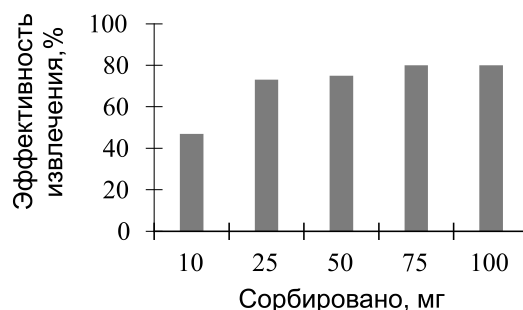


Рис. 5. Эффективность сорбции UO_2^{2+} $OA-Fe_3O_4$. Экспериментальные условия: pH = 4; объем образца 25 мл; концентрация урана 2 мг/л; время контакта 45 минут; скорость перемешивания 1500 об/мин; комнатная температура

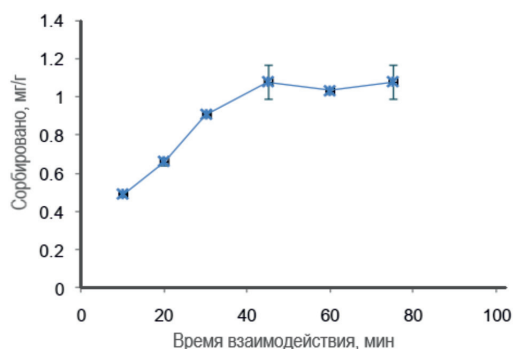


Рис. 6. Влияние времени взаимодействия на сорбцию UO_2^{2+} $\gamma-MPS-Fe_3O_4$. Экспериментальные условия: pH = 4; объем образца 25 мл; концентрация урана 2 мг/л; $\gamma-MPS-Fe_3O_4$ 50 мг; скорость перемешивания 1500 об/мин; комнатная температура

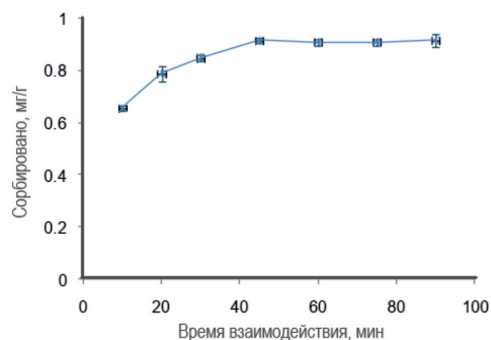


Рис. 7. Влияние времени взаимодействия на сорбцию UO_2^{2+} $OA-Fe_3O_4$. Экспериментальные условия: pH = 4; объем образца 25 мл; концентрация урана 2 мг/л; $OA-Fe_3O_4$ 75 мг; скорость перемешивания 1500 об/мин; комнатная температура

Использование магнитных ИИП при повторном выщелачивании темплатов составило 85 %. Это доказывает пригодность магнитных ион-импринтированных сорбентов для селективного удаления урана из сложных загрязненных водных сред.

Закключение

Синтезированы магнитоактивные ион-импринтированные полимеры, селективные по отношению к UO_2^{2+} . Определены оптимальные условия проведения синтеза для максимальной сорбции UO_2^{2+} магнитоактивными ион-импринтированными полимерами, показано влияние pH-среды на максимальную сорбцию UO_2^{2+} , установлена зависимость концентрации покрытого магнетита по отношению UO_2^{2+} , определено время полного взаимодействия комплекса UO_2^{2+} с покрытым магнетитом.

Список литературы / References

1. Thorek D.L.J., Chen A.K., Czupryna J., Tsourkas A. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Probes for Molecular Imaging. *Annals of Biomedical Engineering*. 2006. V. 34. P. 23–38.
2. Zhao W.H., Sheng N., Zhu R., Wei F.D., Cai Z., Zhai M.J., Du S.H., Hu, Q. Preparation of dummy template imprinted polymers at surface of silica microparticles for the selective extraction of trace bisphenol A from water samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 179. P. 223–229.
3. Barkhordar B., Ghiasseddin M., Comparison of Langmuir and Freundlich Equilibriums in Cr, Cu and Ni. Adsorption by Sargassum, Iranian. *Journal of Environmental Health. Science and Engineering*. 2004. V. 1. P. 58–64.
4. Bai Y., Bartkiewicz B. Removal of Cadmium from Wastewater Using Ion Exchange Resin Amberjet 1200H Columns. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2009. 18. P. 1191–1195.
5. Ahmad A.L., Kusumastuti A., Derek C.J.C., Ooi B.S. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *The Chemical Engineering Journal*. 2011. 171. P. 870–882. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.102.
6. Lone M.I., He Z., Stoffella P.J., Yang X. Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: Progresses and perspectives. *Journal of Zhejiang University science*. 2008. V. 9. Issue 3. P. 210–220. DOI: 10.1631/jzus.B0710633.
7. Wang L.K., Tay J., Tay S.T.L., Hung Y. Handbook of Environmental engineering // *Environmental Bioengineering*. Hamana Press. 2010. V. 11. P. 377–379.
8. Pyrzyński K., Bystrzejewski M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated References magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. 362. P. 102–109. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.047.
9. Luo X., Luo S., Zhan Y., Shu H., Huang Y., Tu X. Novel Cu (II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. 192. P. 949–955.
10. Zhan Y., Luo X., Nie S., Huang Y., Tu X. and Luo S. Selective Separation of Cu (II) from Aqueous Solution with a Novel Cu (II) Surface Magnetic Ion-Imprinted Polymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. 50. P. 6355–6361.
11. Wojtówicz A., Stokłosa A. Removal of Heavy Metal Ions on Smectite Ion-Exchange Column. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2002. 11. P. 97–101.
12. Pyrzyńska K., Bystrzejewski M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. 362. P. 102–109. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.047.
13. Bram V., Chantal B., Dries H., Patrick L., Miroslava V., Katarina S., Georgios G., Carlo V. Removal of Molybdate Anions from Water by Adsorption on Zeolite-Supported Magnetite. *Water Environment Research*. 2012. 84. P. 753–760. DOI: 10.2175/106143012X13373550427318.
14. Касымова Э.Дж., Виноградов В.В., Кыдралиева К.А., Жоробекова Ш.Ж. Синтез темплатных сорбентов на основе гуминовых кислот и м-аминофенола // *Успехи современной естествознания*. 2015. № 12. С. 33–36.
15. Юрищева А.А., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Кыдралиева К.А., Касымова Э.Дж., Ли С.П. Структура нанокомпозитов на основе магнетита и гуминовых кислот, полученных химическим соосаждением и механохимическим синтезом // *Наномеханика: Наука и техника. Международный журнал*. 2014. 5(4). С. 1–14.
16. Chin S.F., Pang S.C., Tan C.H. Green Synthesis of Magnetite Nanoparticles (via Thermal Decomposition Method) with Controllable Size and Shape. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2011. 2. P. 299–302.
17. Singh D.K., Mishra S. Synthesis and characterization of UO_2^{2+} -ion imprinted polymer for selective extraction of UO_2^{2+} . *Analytica Chimica Acta*. 2009. 644. P. 42–47.

УДК [544.02+544.2]:553.611.6

ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СОРБЕНТОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Кормош Е.В., Алябьева Т.М., Швецова М.Ж., Понамарева В.Е., Догаева Л.А.

АНО ВО «Белгородский университет кооперации, экономики и права», Белгород,

e-mail: kormosh-e@mail.ru

В связи со смещением в худшую сторону экологической ситуации во всем мире весомое значение имеет поиск действенных и экономически целесообразных способов рафинирования естественных, бытовых и промышленных сточных вод от всевозможных поллютантов. Активно проводится изучение по использованию глины для сорбционной очистки воды от различных загрязнителей. В работе отражены результаты исследования природной глины Шебекинского района Белгородской области Российской Федерации и её модифицированных форм. Отражены результаты комплексного исследования природных и модифицированных глин, которое включало в себя исследование минералогического и химического состава, удельной поверхности и ее заряда. Модифицирование природной глины заключалось в предварительном ее обогащении с дальнейшей активацией кислотой и дополнительной обработкой солью хлорида натрия. Такая дополнительная обработка была проведена с целью последующего исследования коллоидно-химических свойств полученных образцов, в частности сорбционной способности по отношению к ионам тяжелых металлов и нефтепродуктам. Рентгенофазовый анализ позволил установить, что в качестве основного минерала в глине присутствует монтмориллонит, и в результате обогащения его содержание возрастает от 48,6 масс. % до 95,2 масс. % во фракции с размером частиц менее 0,001 мм. Монтмориллонит из природной глины идентифицирован по отражениям 1,496, 1,318, 1,235, 0,453 0,259, 0,168 нм. Определено, что дзета-потенциал поверхности глинистых образцов отрицательный, и в процессе обогащения он увеличивается до – 45,5 мВ по абсолютной величине. Все определенные показатели позволяют предположить высокую сорбционную способность обогащенных и модифицированных глин в отношении поллютантов органической и неорганической природы.

Ключевые слова: глина, монтмориллонит, модифицирование, удельная поверхность, сорбент, размер частиц, обменные катионы, химический состав, очистка воды

THE STUDY OF THE MATERIAL COMPOSITION OF NATURAL AND MODIFIED MONTMORILLONITE CLAY TO DEVELOP SORBENTS FOR WASTEWATER TREATMENT

Kormosh E.V., Alyabeva T.M., Shvetsova M.Zh., Ponomareva E.V., Dogaeva L.A.

Belgorod University of Cooperation, Economics and Law, Belgorod, e-mail: kormosh-e@mail.ru

In connection with the shift to the worst side of the environmental situation, the search for effective and economically feasible ways of refining natural, domestic and industrial wastewater from all kinds of pollutants is of great importance worldwide. Studies are actively conducted on the use of clay for sorption purification of water from various pollutants. The article reflects the results of the study of natural clay Shebekinskiy district of the Belgorod region of the Russian Federation and its modified forms. The results of a comprehensive study of natural and modified clays, which included the study of mineralogical and chemical composition, specific surface area and its charge, are reflected. Modification of the natural clay was in her pre-enrichment with subsequent activation of the acid and an additional treatment with salt of sodium chloride. This additional treatment was carried out for the purpose of further study of colloidal chemical properties of the samples, in particular the sorption capacity in relation to heavy metal ions and petroleum products. X-ray phase analysis revealed that montmorillonite is present as the main mineral in clay and because of enrichment, its content increases from 48.6 masses. % to 95.2 wt. % in fraction with particle size less than 0.001 mm. Montmorillonite from natural clay is identified by reflections 1.496, 1.318, 1.235, 0.453 0.259, 0.168 Hm. It is determined that the Zeta potential of the surface of clay samples is negative and in the process of enrichment, it increases to -45.5 mV in absolute value. All certain indicators suggest a high sorption capacity of enriched and modified clays against pollutants of organic and inorganic nature.

Keywords: clay, montmorillonite, modification, specific surface area, sorbent, particle size, exchangeable cations, chemical composition, water purification

В связи со смещением в худшую сторону экологической ситуации во всем мире весомое значение имеет поиск действенных и экономически целесообразных способов рафинирования естественных, бытовых и промышленных сточных вод от всевозможных поллютантов. Активно проводятся изучения по использованию глины для

сорбционной очистки воды от радионуклидов, поверхностно-активных веществ, тяжелых металлов (в ионной форме), нефтепродуктов и иных органических загрязнителей [1; 2].

Глины считаются предметом исследования коллоидной химии и включают в себя слоистые силикаты с шириной слоёв

(межплоскостное расстояние, перпендикулярное плоскости спайности) 0,73 нм для слоистых силикатов структурного типа 1:1 и 0,96 нм для слоистых силикатов структурного типа 2:1 [3].

Глинистые минералы по способности развитого гетеровалентного изоморфного замещения катионов в октаэдрических и тетраэдрических позициях имеют возможность ионного обмена. Эта индивидуальность глинистых минералов, вместе с их полидисперсностью и очень развитой поверхностью, предрасполагает к большой сорбционной возможности, то есть возможности поглощать из смесей всевозможные вещества [4].

Сорбционная возможность глинистых минералов находится в зависимости от её состава, структуры и соотносится с целым рядом физико-химических свойств. Для совершенствования сорбционных качеств нативной глины используют всевозможные способы её модифицирования: тепловую, кислотную, солевую обработку (катионзамещение), влияние электромагнитных полей и другие [4–6].

Цель исследования: исследование химического, минералогического и гранулометрического состава монтмориллонитсодержащей нативной глины, определение ее текстурных данных (удельная поверхность, плотность, абсолютный размер пор, распределение пор по объему), электрокинетического потенциала, кислотно-основных качеств и исследование вероятности её модифицирования с целью увеличения сорбционной активности по отношению к веществам органической и неорганической природы.

Материалы и методы исследования

В предоставленной работе отражены итоги сравнительного изучения естественной глины месторождения «Поляна» Шебекинского региона Белгородской области Российской Федерации и её измененных форм. Выбор месторождения обоснован тем, что залегающие здесь глины имеют приемлемые горнотехнические возможности для промышленной добычи.

Для решения поставленных задач в работе применен комплекс современных физико-химических способов анализа. Для идентификации фазового состава изучаемых материалов использован рентгенофазовый и рентгеноструктурный методы анализа. Химический анализ отдельных образцов сорбентов и исследование струк-

туры поверхности установлены с помощью ионно-электронного растрового микроскопа «Кванта 200 3D». Исследование морфологических и структурных особенностей минералов проведено на многоцелевом аналитическом электронном микроскопе JEM-2100, оснащённом энергодисперсионным анализатором EDAX WDX/EDX. Удельную поверхность определяли на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости «ТриСтар II 3020» по методу БЭТ и Ленгмюра. Распределение частиц по размерам порошковых материалов определяли на лазерном анализаторе размеров частиц «Микросайзер 201С». Для измерения дзета-потенциала коллоидов дисперсных систем использовали «Зетасайзер Нано ZS».

С целью усиления сорбционной возможности глины воспользовались следующими способами обработки: обогащением, кислотной и солевой. Обогащение было нацелено на удаление непригодной для сорбции породы и насыщение сорбционно-активными минералами гравитационным способом. Для существенного влияния на структуру минерала, в частности монтмориллонита, и усиления ее дефектности применили 30%-ный раствор серной кислоты. Солевую обработку использовали как способ замещения обменных катионов в структуре глинистых минералов на иные катионы, осуществляемый обработкой глины хлоридом натрия в соотношении по массе 1:20 с продолжительностью обработки 2 ч при температуре кипения водяной бани и отмывании осадка от хлорид-ионов. Используемые методы более детально изложены в ранее изданных трудах [7; 8].

Результаты исследования и их обсуждение

Методом рентгенофазового анализа определен минералогический состав природной глины. Монтмориллонит в природной глине идентифицирован по отражениям 1,496, 1,318, 1,235, 0,453, 0,259, 0,168 нм. Рефлекс $d_{001} = 1,235$ нм характеризует натриевую форму монтмориллонита. Кроме основного порообразующего минерала – монтмориллонита, в глине находятся следующие минералы: иллит (1,011, 0,908, 0,453, 0,259 нм), каолинит (0,729, 0,259 нм), кварц (0,429, 0,336, 0,229, 0,225, 0,198 нм), клиноптилолит (0,898, 0,399, 0,299 нм), кальцит (0,227 нм).

Методом седиментационного анализа природная глина была разделена на фрак-

ции с размером частиц не более 0,05, 0,01, 0,005 и 0,001 мм. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов обогащенной глины демонстрируют наращивание интенсивности рефлексов, идентифицирующих монтмориллонит (1,348, 1,254, 0,256, 0,174 нм), в 2–4 раза и уменьшение интенсивности отражений кварца в его полиморфной низкотемпературной модификации (0,429, 0,181, 0,155 нм). Это говорит об увеличении содержания монтмориллонита, иллита, клиноптилолита за счет понижения содержания кварца.

Повышение содержание монтмориллонита в обогащенных образцах доказано методом люминесцентного анализа (ГОСТ 28177-89). Например, в природной глине процент монтмориллонита составил от 48,6 до 51,2 по массе, в обогащенной глине с размером фракции глинистых частиц менее 0,05 мм от 53,4 до 55,2, менее 0,01 мм от 59,8 до 60,4, менее 0,005 мм от 61,3 до 62,5, менее 0,001 мм от 94,5 до 95,2 процентов по массе. Повышение содержания монтмориллонита и максимальное наличие его во фракциях с размером частиц менее 0,001 мм связано с уменьшением в процессе обогащения несорбционноактивных минералов – кварца и иллита. Вследствие обогащения происходит повышение содер-

жания оксидов, катионы которых входят в структуру тетраэдрических и октаэдрических слоев кристаллической структуры монтмориллонита.

Энергодисперсионный спектр природной глины зафиксировал наличие следующих химических элементов: кремния, алюминия, калия, железа, титана, магния, кальция, натрия (элементы расположены по мере уменьшения их содержания) (рис. 1, а).

В результате удаления пустой породы и увеличения содержания монтмориллонита происходит нарастание интенсивности линий спектров для алюминия, магния, кальция, натрия, калия, железа и уменьшение спектров для кремния и титана (рис. 1, б).

Химический состав природной и насыщенной сорбционноактивными минералами глины ГИШ–2 с размером фракции частиц менее 10 мм по данным энергодисперсионного анализа отображен в табл. 1. Результаты, представленные в табл. 1, подтверждают, что обогащение глины приводит к значительному уменьшению содержания в ней оксида кремния, а также оксида титана и, как следствие, к соответствующему увеличению содержания оксидов алюминия, калия, натрия, магния, кальция, железа (III) (образцы № 1 и № 2).

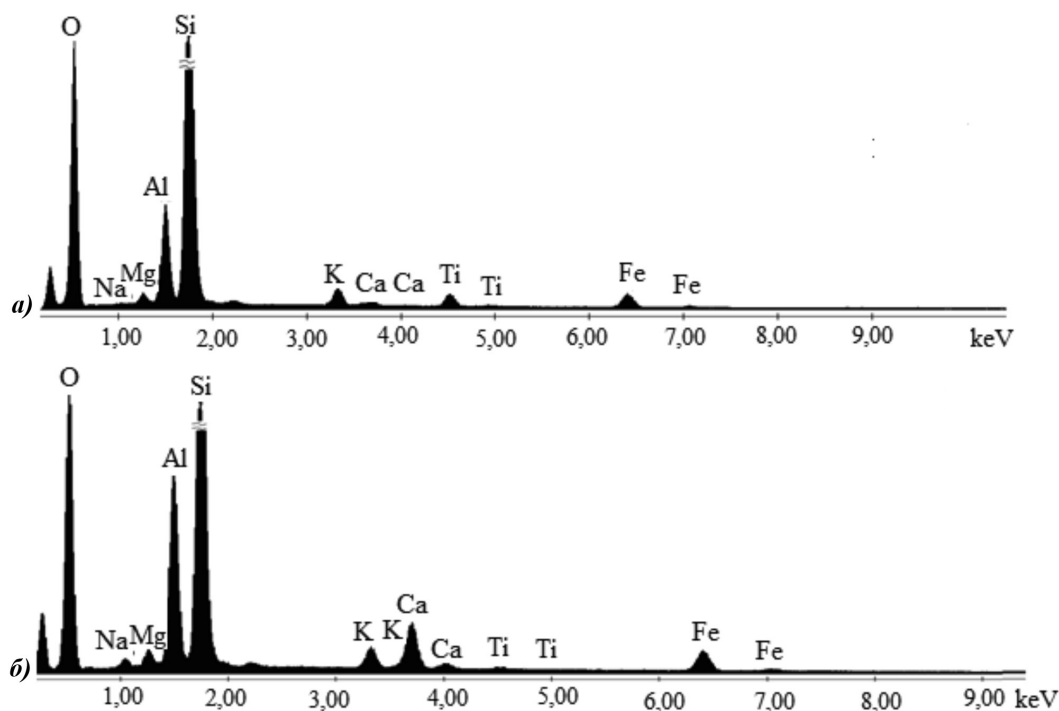
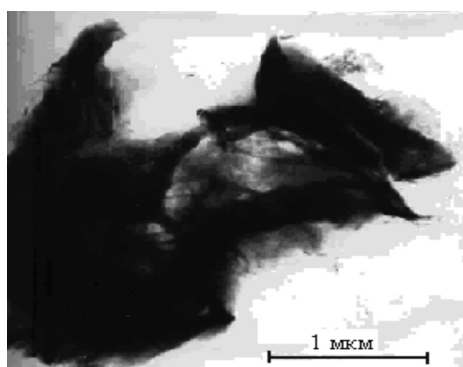


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры природной (а) и обогащенной (б) глины (размер фракции 10 мм)

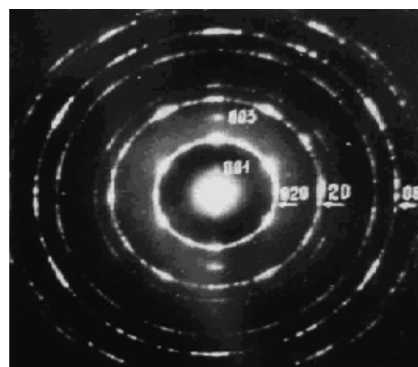
Таблица 1

Химический состав природной,
обогащенной и модифицированных образцов глины, масс. %

№ п/п	Образец	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	Нативная глина	18,6	66,5	1,63	1,76	4,65	2,47	3,92	0,73
2	Обогащенная глина	23,5	51,4	5,15	3,20	5,51	2,52	8,37	0,42
3	Обог. + 30% H ₂ SO ₄ + NaCl	3,37	76,5	15,4	1,03	—	0,34	3,38	0,19
4	Обог. + NaCl	14,6	62,4	11,8	1,03	1,26	1,78	7,22	0,23

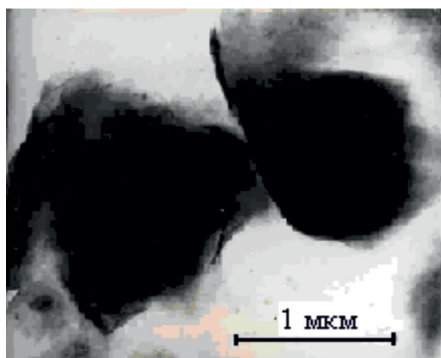


а)

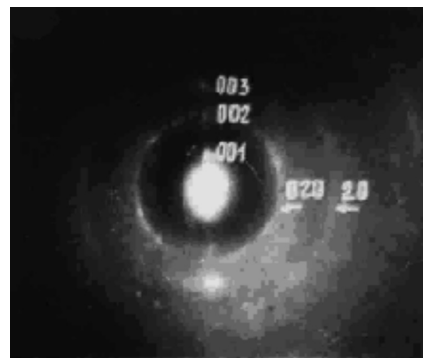


б)

Рис. 2. Монтмориллонит из глины ГИШ–2:
а) электронная микрофотография, б) микродифракционная картина



а)



б)

Рис. 3. Сметтит из глины ГИШ–2:
а) электронная микрофотография; б) микродифракционная картина

Модифицирование обогащенной глины 30%-ным раствором серной кислоты с дальнейшим насыщением ее катионами Na⁺ (образец № 3) и обработка обогащенной глины 2 н раствором хлорида натрия

(образец № 4) приводит к повышению содержания оксида натрия в 3 раза (табл. 1).

При обработке глины раствором хлорида натрия ионы натрия вытесняют из структуры монтмориллонита ионы Mg²⁺, Ca²⁺,

Fe^{3+} , Fe^{2+} . Наибольшее наличие ионов натрия в образце № 3 свидетельствует о том, что, кроме замещения обменных ионов, происходит вытеснение ионов H^+ и Al^{3+} , оказавшихся на поверхности кристаллической решетки монтмориллонита в процессе кислотной обработки.

Электроннографические и электрономикроскопические исследования в трансмиссионном электронном микроскопе установили, что нативная глина – это комплекс монтмориллонита и его структурно-несовершенной формы – смектита, мусковита, кварца и каолинита, со следами рутила. Электронные микрофотографии и микродифракционные картины монтмориллонита и смектита представлены на рис. 2, 3.

На природной глине, обогащенной и ее модифицированных формах также были определены коллоидные показатели. В табл. 2 представлены значения дзета-потенциала (ξ), внешней удельной поверхности без учета поверхности пор ($S_{\text{уд}}$) и истинной плотности (d) исследуемых образцов.

Дзета-потенциал поверхности глинистых минералов, как правило, отрицателен. В результате обогащения дзета-потенциал увеличивается до $-45,5$ мВ (образец № 2, размер глинистых частиц < 5 мкм). Чем меньше размер частиц в обогащенной глине, тем более отрицательное значение приобретает дзета-потенциал.

Разрушение структуры глинистых минералов 30%-ным раствором серной кислоты уменьшает значение дзета-потенциала до $-28,8$ мВ. Дальнейшее насыщение образцов катионами натрия (образцы № 3 и № 4) способствует повышению дзета-потенциала по абсолютной величине (табл. 2).

Внешняя удельная поверхность глинистых минералов увеличивается с уменьшением размера частиц (образцы № 2). Обработка образца глины, активированного

кислотой, солью натрия практически не сказывается на величине внешней удельной поверхности. Например, $161510 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $2320 \text{ кг}/\text{м}^3$ значения внешней удельной поверхности и истинной плотности соответственно для образцов глины активированной кислотой. Наблюдающиеся изменения удельной поверхности образцов, при введении катионов натрия в структуру, свидетельствуют о том, что растворы солей не действуют так разрушительно на кристаллическую решетку глинистого минерала, как это происходит при действии сильной кислоты.

Увеличение истинной плотности образцов глин в процессе её обогащения констатирует об увеличении степени комплектации высокодисперсных частиц, составляющих различные фракции.

Заключение

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что в качестве основного минерала в глине присутствует монтмориллонит и в результате обогащения анализируемой глины его содержание возрастает от 48,6 масс. % до 95,2 масс. % во фракции с размером частиц менее $0,001$ мм. Монтмориллонит из природной глины идентифицирован по отражениям 1,496, 1,318, 1,235, 0,453 0,259, 0,168 нм. Определено, что дзета-потенциал поверхности глинистых образцов отрицательный и в процессе обогащения он увеличивается до $-45,5$ мВ по абсолютной величине. Выявлено, что обогащение глины приводит к значительному уменьшению содержания в ней оксидов кремния, титана и соответствующему увеличению оксидов алюминия, калия, натрия, магния, кальция, железа (III), а катионзамещение в межпакетных позициях монтмориллонита увеличивает содержание оксида натрия в 3 раза.

Таблица 2

Значение дзета-потенциала, удельной поверхности и плотности

№ п/п	Сорбент	ξ , мВ	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{кг}$	d , $\text{кг}/\text{м}^3$
1	Природная глина	$-32,1$	79968	2508
2	Обогащенная глина с размером частиц:			
	$< 0,05$ мм	$-39,7$	86406	2566
	< 10 мм	$-43,5$	93259	2632
	< 5 мм	$-45,5$	98121	2713
3	Обог. + 30% H_2SO_4 + NaCl	$-32,4$	160380	2395
4	Обог. + NaCl	$-45,5$	88818	2724

Полученные модифицированные формы глин с увеличенной долей обменных катионов, удельной поверхностью и повышенным содержанием основного сорбционно-активного минерала монтмориллонита позволяют предсказать их высокую сорбционную активность в отношении ионов тяжелых металлов и органических веществ.

Список литературы / References

1. Vezentsev A.I., Sokolovskiy P.V., Buhanov V.D. Purification of drinkwater from ions with composition sorbent. *Advances in Environmental Biology*. 2014. vol. 8. no. 13. P. 38–41.
2. Vezentsev A.I., Goldovskaya-Peristaya L.F., Peristiy V.A., Kopylova E.V., Kormosh E.V. Sorption of lead (II) ions from aqueous solutions by carbon and clay sorbent. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2016. vol. 7. no 4. P. 2705–2713.
3. Poole C.P, F.J. Owens. *Introduction to nanotechnology*. New Jersey: Wiley–Interscience, 2003. 388 p.
4. Volovicheva N., Vezentsev A., Korolkova S., Sokolovskiy P. Modified layered aluminosilicate nanosorbents for water treating. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. vol. 10. no 12. P. 31381–31388.
5. Vezentsev A.I., Sokolovskiy P.V., Buhanov V.D., Nguen H.C. New energy-efficient method for producing nanostructured composite sorbent based on plant bupass (coffee husks) and montmorillonite clay from province of lamdong. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. vol. 8. no 2. P. 14236–14243.
6. Королькова С.В., Везенцев А.И. Возможность применения щелочных и щелочно-земельных форм монтмориллонит-иллитовых глин в сорбционной очистке водных сред от ионов тяжелых металлов // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2013. № 7 (160). С. 121–125.
7. Королькова С.В., Везенцев А.И. Possibility of application of alkaline and alkaline-earth forms of montmorillonite-illite clays in sorption purification of aqueous media from heavy metal ions // *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seria: estestvennyye nauki*. 2013. № 7 (160). P. 121–125.
8. Воловичева Н.А., Королькова С.В. Особенности минералогического состава Li^+ – форм монтмориллонитсодержащих глин, полученных путем солевой и гидроксидной активации // *Вестник научных конференций*. 2017. № 2–5 (18). С. 19–21.
9. Volovicheva N.A., Korolkova S.V. Features of the mineralogical composition of Li^+ – forms of montmorillonite-containing clays obtained by salt and hydroxide activation // *Vestnik nauchnykh konferencyi*. 2017. № 2–5 (18). P. 19–21 (in Russian).
10. Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Кормош Е.В. (Баранникова), Сиднина Н.А., Добродомова Е.В. Сорбция ионов тяжелых металлов нативными, обогащенными и модифицированными формами монтмориллонитовых глин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. № 6 (4). С. 1327–1330.
11. Vezentsev A.I., Goldovskaya L.F., Kormosh E.V. (Barannikova), Sidnina N.A. Dobrodomova E.V. Sorption of heavy metal ions by native, enriched and modified forms of montmorillonite clays // *Sorbcionnye i hromatograficheskie process*. 2006. № 6 (4). P. 1327–1330 (in Russian).

УДК 678.686

ДЕКОРАТИВНЫЙ СТЕКЛОПЛАСТИК ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНООКРАШЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

^{1,2}Могнонов Д.М., ²Танганов Б.Б., ¹Аюрова О.Ж., ¹Ильина О.В.,
¹Корнопольцев В.Н., ¹Дашицыренова М.С.

¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, Улан-Удэ, e-mail:
dmog@binm.ru, chem88@mail.ru, olil2@yandex.ru, kompo@mail.ru, mara8106@yandex.ru;

²Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
Улан-Удэ, e-mail: tanganov@rambler.ru

Окрашенные синтетические смолы, полученные путем перетирания смолы и пигмента (красителей) в шаровых мельницах, обладают невысокой светостойкостью, характеризуются миграцией пигмента на поверхность. Для их получения требуется большое количество пигмента (красителя). Гораздо лучшие эксплуатационные показатели характерны для структурноокрашенных смол, в которых краситель или пигмент химически связан с макромолекулой полимера. В настоящей работе рассмотрена возможность получения окрашенных декоративных стеклопластиков для строительных конструкций на основе структурноокрашенных эпоксифенольных связующих. С целью уменьшения токсичности и снижения стоимости связующего эпоксидную смолу Э-40 модифицировали новолачной смолой в соотношении 1:3. Для окрашивания полученного эпоксифенольного связующего использовали глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона (0,1–0,2% мас.), который способен образовывать ковалентные связи с фенольными и метилольными фрагментами макромолекулы. Структурноокрашенное эпоксифенольное связующее представляет собой вязкую жидкость с молекулярной массой от 400 до 1000 Да, от оранжевого до красного цвета, растворимую на холоде в органических растворителях (бензоле, ксилоле, толуоле, ДМФА, ДМАА). Образцы листового стеклопластика изготавливали методом контактного формования на основе окрашенного эпоксифенольного связующего и стеклоткани УТС-П30А. Отвердитель – полиэтиленполиамин (10 в.ч. на 100 в.ч. смолы). Отмечено, что при получении окрашенных стеклопластиков взаимодействием глицидилового эфира 1-аминоантрахинона с эпоксифенольным связующим механические показатели улучшаются. Высокие показатели свето- и светостойкости, низкое водопоглощение и хорошие физико-механические показатели в сравнении с материалом, окрашенным родамином «6Ж» в массу, отвечают высоким требованиям к отделочным и декоративным материалам.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, эпоксифенольные смолы, глицидиловые эфиры, стеклопластик, влагопоглощение, светостойкость

DECORATIVE GLASS-REINFORCED PLASTIC FOR BUILDING STRUCTURES ON THE BASIS OF STRUCTURALLY COLORED EPOXY RESINS

^{1,2}Mogonov D.M., ²Tanganov B.B., ¹Ayurova O.Zh., ¹Irina O.V.,
¹Kornopol'tsev V.N., ¹Dashitsyrenova M.S.

¹Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Ulan-Ude,
e-mail: dmog@binm.ru, chem88@mail.ru, olil2@yandex.ru, kompo@mail.ru, mara8106@yandex.ru;

²East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, e-mail: tanganov@rambler.ru

Dyed synthetic resins obtained by grinding the resin and pigment (dyes) in ball mills have low light resistance, are characterized by the migration of pigment to the surface, to obtain them requires a large amount of pigment (dye). Much better performance properties are characteristic of structurally colored resins, in which the dye or pigment is chemically bound to the polymer macromolecule. In this paper, the possibility of obtaining colored decorative fiberglass for building structures, based on structurally colored epoxyphenol binders, is considered. In order to reduce toxicity and reduce the cost of the binder, epoxy resin E-40 was modified with a novolac resin at a ratio of 1:3. Glycidyl ether of 1-aminoanthraquinone (0.1–0.2% wt.), which is capable of forming covalent bonds with the phenolic and methylol fragments of the macromolecule, was used to stain the epoxyphenol binder obtained. The structure-colored epoxy-phenolic binder is a viscous liquid with a molecular weight of from 400 to 1000 Da, from orange to red, soluble in the cold in organic solvents (benzene, xylene, toluene, DMF, DMAA). Samples of sheet fiberglass were made by contact molding on the basis of colored epoxyphenol binder and glass fabric UTS-P30A. The hardener is polyethylene polyamine-amine (10 wt.h. per 100 ch.ch. resin.). It is noted that in the preparation of colored fiberglass by the interaction of 1-aminoanthraquinone glycidyl ether with an epoxyphenol binder, mechanical parameters are improved. High indicators of light and light resistance, low water absorption and good physical-mechanical properties in comparison with the material painted with rhodamine «6Zh» in the mass, meet high requirements for finishing and decorative materials.

Keywords: epoxy resins, epoxy phenol resins, glycidyl ethers, fiberglass, moisture absorption, light fastness

Одним из основных компонентов стеклопластиков являются полимерные связующие вещества, которые должны обладать

высокой клеящей и смачивающей способностью для обеспечения склеивания между собой отдельных стеклянных волокон и на-

дежной пропиткой стекловолоконных наполнителей. В отвержденном состоянии полученные стеклопластики должны обладать высокой механической прочностью и достаточной эластичностью.

Таким требованиям сегодня отвечают эпоксидные, полиэфирные, фенолоформальдегидные и другие синтетические смолы и композиции на их основе.

В производстве стеклопластиков применяются в основном низкомолекулярные эпоксидные смолы ЭД-5, ЭД-6, Э-40. Эти смолы – высоковязкие жидкости, обладающие хорошей адгезией к стеклянному волокну, отверждаются как на холоде, так и при повышенных температурах.

Применение стеклопластиков в качестве отделочных и декоративно-конструкционных материалов в строительстве вызывает необходимость их окрашивания. Для придания декоративным стеклопластиковым окрашенным полимерное связующее обычно окрашивают пигментами и красителями поверхностно или в массе [1–3].

Эксплуатация окрашенных стеклопластиков в атмосферных условиях требует, чтобы материал продолжительное время не изменял свой цвет, необходимо полностью исключить миграцию пигмента и склонность к мелению. Применение пигментов и красителей даже с очень высокой свето-

погодоустойчивостью не решает всех поставленных задач.

Решение этого вопроса может быть найдено путем применения структурноокрашенных полимерных связующих, в которых краситель химически связан со смолой [4].

В настоящей работе проверена такая возможность путем модификации эпоксифенольного связующего синтезированным нами глицидиловым эфиром 1-аминоантрахинона. Благодаря наличию реакционноспособной эпоксидной группы краситель способен образовывать химические связи с фенольными и метилольными фрагментами связующего.

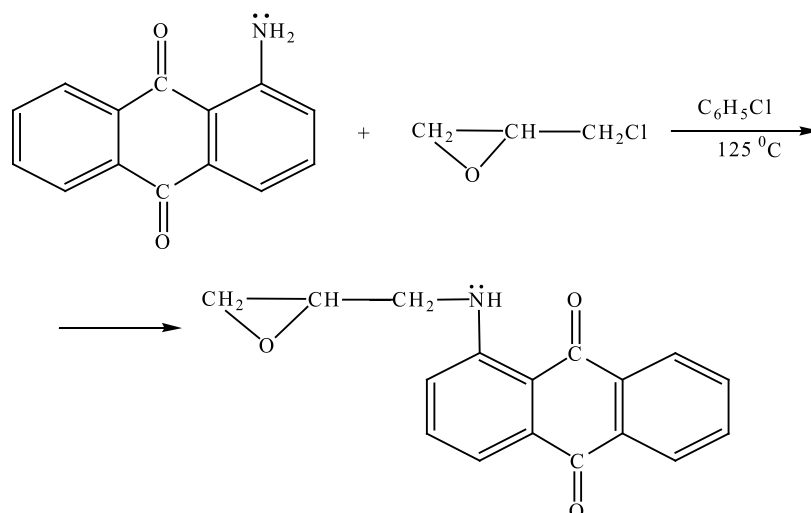
Материалы и методы исследования

В работе использовали промышленные образцы эпоксидной смолы Э-40 ТУ 2225-154-05011907-97 и новолачной смолы ГОСТ 18694-80.

1-аминоантрахинон очищали перекристаллизацией из анилина, $T_{пл} = 251–252^\circ\text{C}$, по литературным данным $T_{пл} = 253^\circ\text{C}$ [5, 6].

Эпихлоргидрин, $T_{к} = 115–116^\circ\text{C}$. По литературным данным $T_{к} = 116^\circ\text{C}$ (760 мм рт. ст.) [7].

Глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона (ГЭАА) получен обработкой 1-аминоантрахинона эпихлоргидрином при 125°C в среде инертного растворителя (хлорбензол) в соответствии со схемой:



Выбор хлорбензола объясняется тем, что указанный растворитель в отличие от кислот и щелочей не оказывает каталитического действия на эпоксидную группу. Для доказательства строения полученного ГЭАА выполнен встречный синтез путем N-алкилирования 1-аминоантрахинона

эпихлоргидрином в CH_3COOH . Полученный продукт, содержащий хлоргидринную группу, подвергали щелочной обработке для замыкания эпоксидного кольца. Оба продукта оказались идентичными и не давали депрессии при определении температуры плавления ($248–250^\circ\text{C}$). Молекулярная

масса ГЭАА 273,0 (криоскопия), вычислено для $C_{17}H_{13}NO_3$ 279,0. ГЭАА содержит хромофорную цепь сопряжения и аукохромную группу $-\dot{N}HR$ с НЭП, что обеспечивает его глубокую и интенсивную окраску красно-оранжевого цвета с длиной волны максимальной интенсивности поглощения, $\lambda_{\text{макс}} = 480$ мкм, оптической плотностью $D = 0,86$ и молярным коэффициентом экстинкции $\varepsilon = 0,11 \cdot 10^4$ л/моль·см (рис. 1).

Строение полученного ГЭАА подтверждено данными элементного анализа для $C_{17}H_{13}O_3N$. Вычислено, %: С 73,11; Н 4,69; N 5,02. Найдено, %: С 73,01; Н 4,60; N 5,19. В ИК-спектре наблюдается поглощение при 1660 см^{-1} , характерное для хинонов, поглощение в области 1250 см^{-1} характеризует симметричное валентное колебание эпоксидного кольца. Поглощения в области $3450, 1360\text{--}1250$ характерны для $Ar-NH-R$. В области $2950\text{--}2850 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания метиленовых групп.

Эпоксифенольное связующее. Предварительно нагретую до 40°C смолу Э-40 (25 в.ч.) смешивают с ацетоном (55 в.ч.) до получения однородного раствора в течение 50–60 мин при $18\text{--}25^\circ\text{C}$. Добавляют новолачную смолу ГОСТ 18694-80 (75 в.ч.) и тщательно перемешивают компоненты при $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Удельный вес полученного эпоксифенольного связующего $0,94\text{--}1,06 \text{ г/см}^3$, сухой остаток 55–60%, вязкость по ВЗ-4 13–14 секунд.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре Agilent 8453 UV-VIS. Растворитель –

N,N'-диметилформамид. Толщина кюветы 10 мм. Концентрация ГЭАА в пределах $0,007\text{--}0,013$ моль/л.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker) в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ на приставке НПВО (кристалл ZnSe).

Светопогодоустойчивость окрашенных образцов эпоксифенольного стеклопластика определяли в соответствии с требованием ГОСТ 11038-64, для оценки светопогодоустойчивости применяли 8-балльную шкалу синих эталонов по ГОСТ 9733-61. Светостойкость образцов стеклопластика определяли в специальной камере под лампой ПРК-4.

Прочность при статическом изгибе определяли на универсальной машине Instron 3367 (США).

Ударную вязкость без надреза определяли на маятниковом копре КМ-05. Размер образцов $55 \times 15 \times 4$ мм.

Результаты исследования и их обсуждение

С целью уменьшения токсичности и снижения стоимости полимерного связующего эпоксидную смолу модифицировали новолачной смолой при соотношении 1:3. При взаимодействии эпоксидной смолы в реакцию могут вступать как гидроксильные, так и метилольные группы фенола. Одновременно при большем содержании в связующем новолачной смолы возможно и взаимодействие метилольных групп между собой.

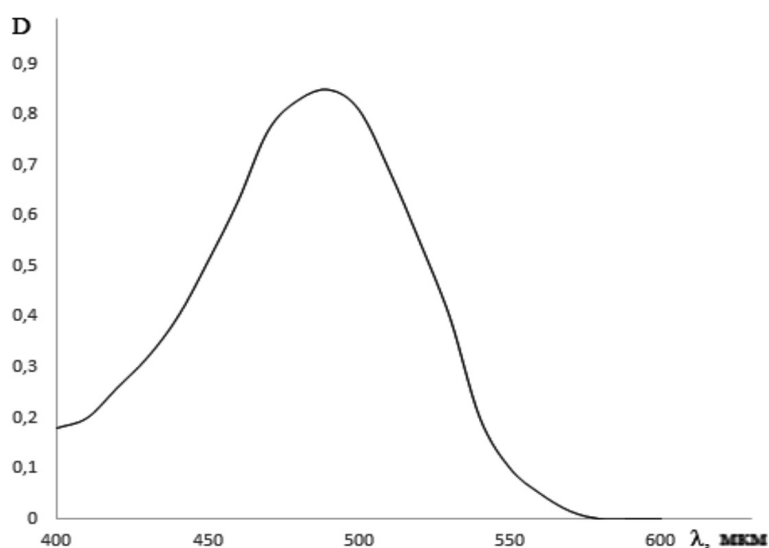
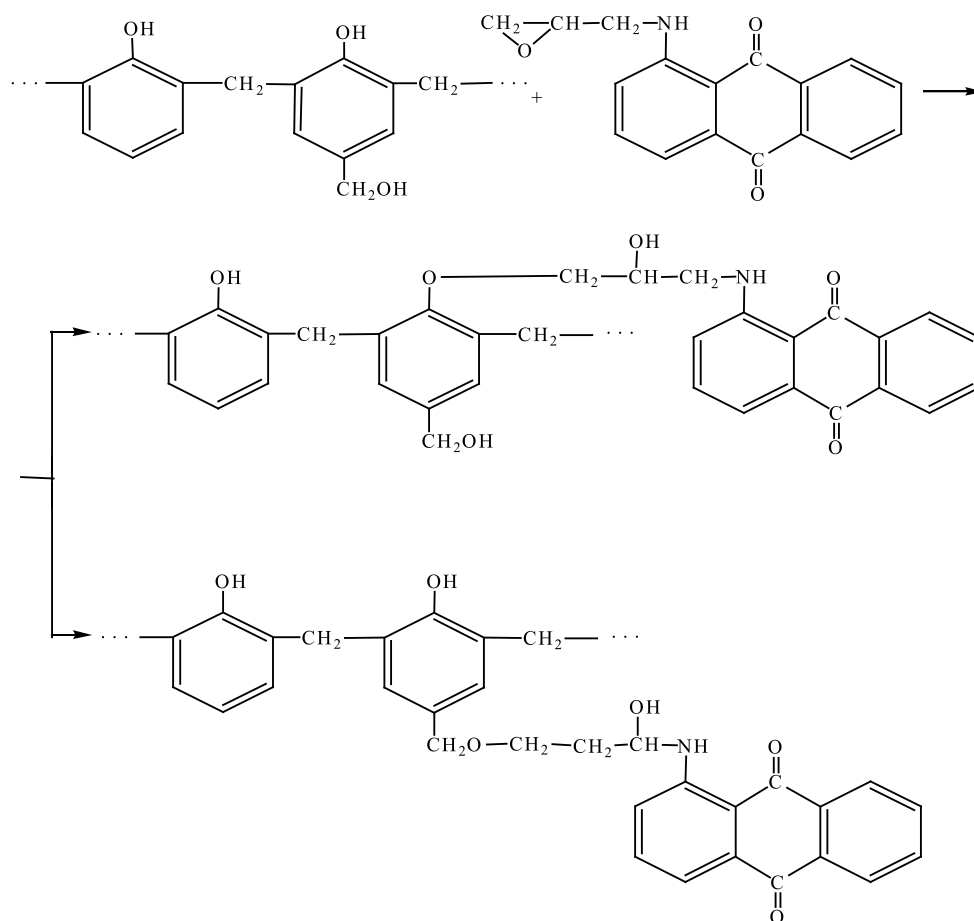


Рис. 1. Спектр поглощения в видимой области глицидилового эфира 1-аминоантрахинона

Для окрашивания полученного эпоксифенольного связующего использовали глицидиловый эфир 1-амино-антрахинона в количестве 0,1–0,2% мас., который

благодаря наличию реакционноспособной эпоксидной группы способен образовывать химическую связь с фенольными и метильными группами связующего:



При отверждении образуются продукты пространственного строения. Образцы листового стеклопластика изготавливали методом контактного формования на основе окрашенного эпоксифенольного связующего и стеклоткани УТС-П30А полотняного переплетения. Раскроенную и взвешенную стеклоткань пропитывали таким образом, чтобы соотношение связующего и стеклоткани было 1:1. Пропитанную стеклоткань, содержащую отвердитель (полиэтиленполиамин 10 в.ч. на 100 в.ч. смолы), укладывали на подготовленный лист стекла с нанесенным на него слоем целлофана. Образующиеся складки стеклоткани разглаживали от центра образца к периферии, вытесняя воздушные включения. Подготовленный пакет помещали в термощаф и выдерживали при 160–165 °С в течение 50 минут. По окончании отверждения образец извлекали из

термощафа, охлаждали и отделяли от стекла.

Для сравнительных испытаний исходное эпоксифенольное связующее окрашивали родамином «6Ж» в массе (количество красителя 0,1–0,2% мас).

В табл. 1 приведены данные по светостойкости и светопогодоустойчивости образцов стеклопластиков, окрашенных глицидиловым эфиром 1-аминоантрахинона и родамином «6Ж» в массе.

Как видно из данных табл. 1, показатели светостойкости и светопогодоустойчивости образцов окрашенного стеклопластика очень высокие. Кроме того, подтверждается общая закономерность улучшения свойств с повышением концентрации красителя. Так, при увеличении концентрации от 0,1% мас. до 0,2% мас. показатели светостойкости и светопогодоустойчивости увеличиваются на единицу.

Таблица 1

Светопогодоустойчивость и светостойкость окрашенных образцов стеклопластика

Краситель	Концентрация красителя, % мас.	Светостойкость, балл	Светопогодоустойчивость, баллов
Глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона	0,1	6–7	5–6
	0,2	7	6–7
Родамин «6Ж»	0,1	6	5–6
	0,2	7	6–7

Таблица 2

Водопоглощение окрашенного и неокрашенного эпоксифенольного стеклопластика

Краситель	Концентрация красителя, % мас.	Водопоглощение после суточного пребывания в воде, %						
		3	5	10	15	20	25	30
Без красителя	–	0,16	0,24	0,32	0,45	0,54	0,57	0,61
Глицидиловый эфир 1-амино-антрахинон	0,1	0,049	0,086	0,26	0,34	0,47	0,50	0,60
Родамин «6Ж»	0,1	0,18	0,27	0,33	0,44	0,49	–	0,59

Исходя из условий эксплуатации стеклопластиков, предусматривающих их контакт с водой, высокая водостойкость материала является одним из обязательных условий высокой работоспособности и длительного срока службы.

Оценку водостойкости окрашенного и неокрашенного эпоксифенольного стеклопластика производили по водопоглощению, т.е. по повышению массы образца в процентах, после пребывания в воде при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение нескольких суток (табл. 2).

Как видно из таблицы, в первые 5–10 суток наблюдается существенное повышение водопоглощения как для окрашенного, так и для неокрашенного стеклопластика. В процессе более продолжительного пребывания образца в воде интенсивность водопоглощения снижается.

Водопоглощение окрашенных стеклопластиков благоприятно сказывается на водостойкости материала. Положительное влияние на процесс диффузии влаги при модификации эпоксифенольного связующего глицидиловым эфиром 1-аминоантрахинона, видимо, объясняется более высокой частотой сшивки макромолекул при взаимодействии красителя с полимерным связующим.

Поскольку во многих случаях окрашенные стеклопластики в процессе эксплуатации испытывают механические нагрузки, возникает необходимость в изучении влияния красителей на некоторые деформационно-прочностные показатели. Одним из основных требо-

ваний, предъявляемых к стеклопластикам, является их хорошая устойчивость к многократным изгибающим нагрузкам. Стеклопластик должен быть прочным, достаточно жестким и в то же время обладать определенной эластичностью.

В качестве контрольных показателей деформационно-прочностных свойств были выбраны:

- прочность при статическом изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$);
- ударная вязкость (A).

В табл. 3 приведены результаты физико-механических испытаний образцов исходного и окрашенного эпоксифенольного стеклопластиков.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что при получении окрашенных стеклопластиков взаимодействием глицидилового эфира 1-аминоантрахинона с эпоксифенольным связующим механические показатели улучшаются.

Однако окраска эпоксифенольного связующего родамином «6Ж» в массе, даже при незначительном количестве (0,1 % мас.), снижает деформационно-прочностные показатели (табл. 3).

Заключение

Получены декоративные стеклопластики на основе структурноокрашенного эпоксифенольного связующего с высокими эксплуатационными и физико-механическими свойствами. Декоративные стеклопластики отличаются высокие свето- и светопогодоустойчивость, низкие показатели водопоглощения.

Таблица 3

Прочность при статическом изгибе и ударная вязкость стеклопластиков

Краситель	Концентрация красителя, % мас.	$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²
Без красителя	—	21,83	97,2
Глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона	0,1	29,27	115,0
Родамин «БЖ»	0,1	19,12	94,0

Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН.

Список литературы / References

1. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов. СПб.: ЦОП Профессия, 2006. 280 с.

Muller A. Staining of polymeric materials. Sankt-Peterburg: TSOP Professiya. 2006. 280 p. (in Russian).

2. Панкрашкин А.В., Иванов А.Н., Калугина Е.В., Чалых А.Е., Матвеев В.В., Ушакова О.Б. Влияние органических красящих веществ различного типа на структуру и свойства окрашенного полиамида-6 // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 2 (134). С. 68–73.

Pankrashkin A.V., Ivanov A.N., Kalugina E.V., Chalykh A.E., Matveev V.V., Ushakova O.B. Influence of organic coloring substances of various types on the structure and properties of colored polyamide-6 // Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov. 2014. № 2 (134). P. 68–73 (in Russian).

3. Куценко Г.В., Зиновьев В.М., Зрайченко Л.И., Бережная О.Н., Горшкова Л.М. Эпоксидная композиция // Патент РФ № 2345106. Опул. 27.01.2009. Бюл. № 3.

Kutsenko G.V., Zinovyev V.M., Zraychenko L.I., Berezhnaya O.N., Gorshkova L.M. Epoxy composition // Patent RF 2345106. Published 27.01.2009. Bulletin № 3. (in Russian).

4. Батлаев К.Е., Могнонов Д.М., Иванов В.Н., Алдарова Н.Ш., Маслош В.З., Изынеев А.А., Ржецкий Е.А. Структурноокрашенная эпоксидная смола // АС № 627140 СССР. Заявл. 25.10.76. Опул. 05.10.78. Бюл. № 37.

Batlaev K.E., Mogonov D.M., Ivanov V.N., Aldarova N.Sh., Maslosh V.Z., Izineev A.A., Rzhetsky E.A. Structurally colored epoxy resin // Copyright Certificate No. 627140 of the USSR. Declared. 25.10.76. Published 05.10.78. Bulletin № 37 (in Russian).

5. Денисов В.Я., Попов С.Ю. Синтез люминофоров на основе 1-аминоантрахинона // Современные наукоемкие технологии. 2008. № 4. С. 124–126.

Denisov V.Ya., Popov S.Yu. Synthesis of luminophores based on 1-aminoanthraquinone // Sovremennyye naukoemye kiye tekhnologii. 2008. № 4. P. 124–126 (in Russian).

6. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 2012. 541 с.

Knunyants I.L. Short chemical encyclopedia. M.: Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya, 2012. 541 p. (in Russian).

7. Данов С.М., Сулимов А.В., Сулимова А.В. Современные процессы получения эпихлоргидрина // Успехи в химии и химической технологии. 2010. № 5 (110). С. 74–77.

Danov S.M., Sulimov A.V., Sulimova A.V. Modern processes of epichlorohydrin production // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2010. № 5 (110). P. 74–77 (in Russian).

УДК 546.74:530.145:66.087.9

**ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА В ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ****Неволин В.К.***Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва, e-mail: vkn@miee.ru*

Низкотемпературное изменение изотопного состава элементов (ядерная трансмутация) имеет место в технических и биологических системах. Высокую эффективность показывают теплогенераторы России, работающие при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$. Экспериментально установлено явление ядерной трансмутации при метаболизме микроорганизмов и при фотосинтезе в растениях. В биологических системах явление ядерной трансмутации существует для воспроизведения необходимых для роста и развития элементов. Предложено множество моделей для объяснения холодной ядерной трансмутации элементов. Однако достоверная природа явлений пока не установлена. Предлагаются результаты исследования на модельной экспериментальной системе в жидкой среде с участием субатомов водорода. Этот эксперимент моделирует образование субатомов водорода в клеточных структурах как растений, так и микроорганизмов. Для этого необходимо, чтобы в клетках в пристеночных областях имела частично ионизованная вода. Субатомные состояния для водорода предсказаны ранее теоретически. Экспериментально наблюдалось излучение, связанное с их образованием в технических и биологических системах. Показано, что при электролизе в водном растворе серной кислоты с никелевыми электродами на катоде осаждается пленка никеля с измененным изотопным составом и наблюдается ультрафиолетовое излучение, характерное в том числе для образования субатомов водорода. Достоверность экспериментов по излучению подтверждается наблюдением рекомбинационного излучения, связанного с объединением пары атомов водорода в молекулу и наблюдением пика, связанного с рекомбинацией ионов водорода с группой OH^- , и образованием молекулы воды. Изменение изотопного состава пленок никеля объясняется участием субатомов водорода в области катода в ядерных реакциях.

Ключевые слова: электролиз, ультрафиолетовое излучение, субатомы водорода, ядерная трансмутация в пленках никеля

**THE CHANGE IN THE ISOTOPIC COMPOSITION OF THE NICKEL FILMS
OBTAINED BY THE ELECTROLYSIS****Nevolin V.K.***National research University MIET, Moscow, e-mail: vkn@miee.ru*

Low-temperature changes in the isotopic composition of elements (nuclear transmutation) occur in technical and biological systems. Rossi heat generators operating at temperatures of $\sim 1000^\circ\text{C}$ show high efficiency. The phenomenon of nuclear transmutation in the metabolism of microorganisms and photosynthesis in plants was experimentally established. In biological systems, the phenomenon of nuclear transmutation exists to reproduce the elements necessary for growth and development. Many models are proposed to explain the cold nuclear transmutation of elements. However, the reliable nature of the phenomena has not yet been established. The results of a study on a model experimental system in a liquid medium involving hydrogen subatoms are proposed. This experiment simulates the formation of hydrogen subatoms in cellular structures of both plants and microorganisms. This requires that cells in the wall areas have partially ionized water. Sub-atomic state of hydrogen predicted by earlier theoretical work. Experimentally observed radiation associated with their formation in technical and biological systems. It is shown that during electrolysis in an aqueous solution of sulfuric acid with Nickel electrodes on the cathode Nickel captivity with a modified isotopic composition is deposited and ultraviolet radiation is observed, which is characteristic, including the formation of hydrogen subatoms. The reliability of the radiation experiments is confirmed by the observation of recombination radiation associated with the Union of a pair of hydrogen atoms into a molecule and the observation of a peak associated with the recombination of hydrogen ions with the OH^- group and the formation of a water molecule. The change in the isotopic composition of Nickel films is explained by the participation of hydrogen subatoms in the cathode region in nuclear reactions.

Keywords: electrolysis, ultraviolet radiation, hydrogen subatoms, nuclear transmutation in Nickel films

Ранее в работе [1] было предсказано существование субатомных состояний водорода, на основе идеи Луи де Бройля о связи массы частицы с собственной частотой квантовых колебаний. В субатомных состояниях протон находится в электронной «шубе», с меньшими характерными размерами, составляющими $0,75 a$, где a – боровский радиус, что способствует меньшей поляризуемости субатомов. Распределение электронной плотности в субатоме водо-

рода сжато по радиусу за счет кулоновского поля протона по сравнению с распределением электронной плотности вероятности для свободного электрона. Угловые распределения плотности вероятности, связанные с движением спина электрона, остаются неизменными, как и в свободном электроном. Это распределение существенно отличается от изотропного распределения плотности вероятности в атоме водорода в основном состоянии, что является первопричиной

высокой электрической прочности субатомов. Тем не менее энергия ионизации субатомов составляет всего 4/9 от энергии ионизации атома водорода, что соответствует $\varepsilon_{is} = 6,02$ эВ.

Для возникновения субатомов водорода, согласно [1], нужны ионы водорода в приповерхностных слоях металла, например никеля, с нулевой поступательной энергией движения и значительное количество слабо связанных с поверхностью электронов. Подходящими для реализации подобной ситуации являются исследования тлеющих разрядов в атмосфере водорода (дейтерия) с металлическими катодами. Заметные результаты по ядерной трансмутации элементов на этом пути получены в работе [2] с палладиевым катодом.

Для экспериментального доказательства существования ядерной трансмутации элементов по мотивам предполагаемой модели мишень была изготовлена из никеля. Рабочим газом являлся аргон. Идея эксперимента заключалась в сравнении элементного состава подложек и мишеней при нанесении никеля в разряде аргона и в разряде аргона с водородом. В смеси концентрация водорода составляла не более 10%. Результаты экспериментов показали изменение соотношения изотопов в пленке никеля, полученной в атмосфере водорода [3].

При образовании субатомов водорода должно наблюдаться ультрафиолетовое излучение с длиной волны 206 нм. Наблюдать такое излучение в магнетроне технически трудно. Было предположено, что и при ядерных трансмутациях в микробиологических системах [4] непосредственно могут участвовать субатомы водорода. Тогда можно наблюдать названное излучение [5; 6].

Если генерация субатомов реальна в биосистемах, а эксперименты показывают образование субатомов водорода в клеточных структурах как растений, так и микроорганизмов, то тогда можно смоделировать эти условия и в технической системе. В биосистемах образование субатомов водорода происходит на стенках клеточных структур при наличии ионов водорода. Например, субатомы водорода могут возникать на катоде при электрохимическом электролизе: наличие ионов водорода у катода и слабосвязанных электронов на поверхностных электронных состояниях должно приводить к некоторой вероятности образования субатомов и характерному ультрафиолетовому излучению. Далее субатомы могут участвовать в трансмутации ядер катода. Явление

электролиза было использовано в 1989 г. М. Флейшманом и С. Понсом на примере тяжелой воды с палладиевым катодом [7]. Обычно отсчет истории исследований холодной трансмутации ядер начинают с этой демонстрации. Накопленный экспериментальный материал за прошедшие годы позволил утвердить это направление исследований [8; 9].

Однако, на наш взгляд, результаты многолетних экспериментов по осуществлению управляемой трансмутации изотопов, в частности в растущих микробиологических культурах, заслуживают пристального внимания и непротиворечивого объяснения [4]. Таковых объяснений существует множество. Авторы монографии [4] предлагают модель, основанную на специфике безбарьерных ядерных реакций в нестационарных ядерных системах. Эта модель квантового движения двух незаряженных частиц в параболической яме, образованной внешним окружением, с дискретным спектром квантования. Однако далее для расчетов сечения рассеяния используется борновское приближение для кулоновских частиц, считая все-таки частицы заряженными. Это противоречие можно устранить, если рассматривать движение двух заряженных ядер в поле субатома водорода. В этом случае возможно существенное сближение этих ядер, что может повысить вероятность ядерных реакций при обычных комнатных температурах [5].

Наш круг исследований вернулся к исходным экспериментам по трансмутации с использованием электролиза никеля. Цель исследования: доказать, что имеет место характерное рекомбинационное ультрафиолетовое излучение на длинах волн, близких к 206 нм, т.е. к доказательству генерации субатомов водорода при электролизе. Путем масс-спектрометрического исследования катодного осадка показать изменения изотопного состава пленок никеля по сравнению с анодом, тем самым убедиться в ядерной трансмутации элементов.

Материалы и методы исследования

В чашке Петри горизонтально располагались электроды из листового никеля толщиной 0,4 мм с характерными размерами 4*6 см². Верхний электрод имел в центре множество отверстий диаметром 2 мм на площади 4 см² для выхода излучения и являлся анодом. Зазор между электродами фиксировался стеклянными пластинками

толщиной 2 мм. Выходу ультрафиолетового излучения через жидкий слой способствовало образование пузырьков водорода, которые схлопывались в отверстиях анода. Над чашкой Петри на расстоянии около 12 см располагался торцевой волоконный датчик. Вся система помещалась в бокс из черного пластика, который мог герметично закрываться от падающего света. Использовался спектрометр FSD-10 v6.1 с 400 мкм волоконным кабелем, дающим погрешность по длине волны ~ 4 нм, номинальная чувствительность $160 \text{ v/lx} \cdot \text{s}$ для длины волны 550 нм. Спектрометр изготовлен ООО «Научно-технический центр волоконно-оптических устройств». Между торцевым волоконным датчиком и чашкой Петри устанавливалась подвижная пластина, позволяющая перекрывать излучения от никелевых электродов, при стационарном электролизе с плотностью тока $\sim 20 \text{ mA/cm}^2$ и напряжении на электродах 3 В. Электролит приготавливался из деионизированной воды и ОСЧ концентрированной серной кислоты из расчета на 50 мл воды 0,8 мл кислоты. Серная кислота была выбрана в конечном счете для увеличения плотности ионов водорода у катода, тем самым повышалась вероятность образования субатомов водорода, и из-за того что сернокислый никель растворим в воде, и никель может высаживаться на катод, участвуя в ядерных реакциях помимо самого катода.

Для накопления слабого сигнала излучения время экспозиции одного спектра составляло 60 секунд. Оптические спектры семикратно регистрировались в области длин волн от 190 до 1080 нм, и далее проводилось их усреднение по амплитудам сигналов. Для исключения различных шумов, в том числе спектральных особенностей фотоприемной матрицы, амплитуда шумов которой со временем увеличивалась, рассматривались различные спектры – из спектра с излучением электродов вычитался спектр собственных шумов после перекрытия чашки Петри подвижной пластиной.

Для экспериментального наблюдения изменения изотопного состава пленок никеля было изготовлено устройство вертикального типа. В мерном стакане вертикально крепились никелевые плоские электроды толщиной 1 мм в тefлоновой пробке на расстоянии 3 мм друг от друга. Плотность тока при электролизе составляла $\sim 60 \text{ mA/cm}^2$, стабилизированное напряжение между электродами составляло 3В. В общей сложности процесс электролиза длился более

60 часов. После эксперимента на катоде можно было наблюдать его утолщение за счет осадка пленки никеля и утонение анода. Цвет электролита изменялся, свидетельствуя об образовании растворимого в воде сернокислого никеля.

Далее проводились сравнительные масс-спектрометрические измерения образцов катода, анода и исходных пластин никеля. Нас интересовало изменение изотопного состава образцов, которые могли произойти за счет ядерных реакций с субатомами водорода. Масс-спектрометрические измерения проводились на приборе TOF-SIMS.

Результаты исследования и их обсуждение

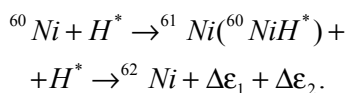
На рис. 1 приведен усредненный спектр излучения никелевых электродов по семи измерениям спектров. Амплитуды сигналов излучения по оси ординат обозначены в условных единицах. На рисунке можно видеть множество пиков. При этом должны наблюдаться характерные пики. Например, на длине волны 277 нм должно наблюдаться рекомбинационное излучение, связанное с объединением пары атомов водорода в молекулу. Такой пик имеется на длине волны 275 нм, что, учитывая погрешность спектрометра, является хорошим совпадением. На длине волны 240 нм должен наблюдаться пик, связанный рекомбинацией ионов водорода с группой OH^- , и образованием молекулы воды. Поскольку разбавленная серная кислота полностью диссоциирует, то излучение на длине волны 230 нм, по-видимому, соответствует энергии рекомбинации ионов водорода через кислородные связи в молекуле кислоты.

Ожидаемый пик в районе 206 нм, связанный с излучением субатомов водорода, также наблюдается. Другие пики излучения наблюдались и при исследовании фотосинтеза комнатных растений и метаболизме дрожжей [6; 7].

На рис. 2 приведен усредненный спектр излучения никелевых электродов по семи измерениям спектров после пяти часов электролиза. Амплитуды сигналов излучения по оси ординат обозначены в условных единицах. Из рисунка можно видеть, что характерные пики излучения повторились. Наблюдается некоторая перестройка других пиков. Перестройка других пиков излучения на рис. 1 и 2 объясняется особенностями устройства фотоприемной матрицы. Спектральный шум по всему диапазону измерений при закрытом входе для излучения

представляет собой совокупность флуктуирующих пиков излучения. Средний уровень пиков по семи измерениям дрейфует во времени, обусловленный нагревом фотоприемной матрицы. В связи с этим интервал между двумя измерениями с открытым и закрытым входом минимизировался. Заметим, что разностный спектр двух соседних измерений шумового спектра представляет собой совокупность случайных пиков, который остается после семикратного усреднения.

Экспериментальное наблюдение изменения изотопного состава пленок никеля. Поскольку в природных металлах отсутствуют изотопы ^{59}Ni и ^{63}Ni , рассмотрим вариант трансмутации по цепочке элементов: ^{60}Ni через ^{61}Ni в ^{62}Ni с помощью субатомов водорода за счет парных столкновений:



Здесь энерговыделение за счет первой реакции составляет: $\Delta\epsilon_1 \sim 67,5 \text{ keV}$, за счет второй $\Delta\epsilon_2 \sim 94 \text{ keV}$. Заметим, что следы образования ${}^{60}\text{NiH}^*$ наблюдаются в масс-спектрах. Реакции с водородом приводят к увеличению значения пика ${}^{62}\text{Ni}$ по сравнению с пиком ${}^{60}\text{Ni}$ относительно такого же соотношения в контрольном образце. Для сравнения масс-спектров нужно учесть, что абсолютные значения пиков изотопов элементов в разных экспериментах разные. Прямая, соединяющая величины пиков изотопов ${}^{62}\text{Ni}$ и ${}^{60}\text{Ni}$, должна изменять наклон за счет уменьшения пика изотопа ${}^{60}\text{Ni}$ и увеличения пика изотопа ${}^{62}\text{Ni}$. Тогда относительное их изменение будет свидетельствовать об изменении изотопного состава никеля на поверхности катода по сравнению с анодом. При этом необходимо скорректировать пики измерений для разных образцов по наиболее распространенному изотопу никеля ^{58}Ni (68%), считая его концентрацию неизменной во всех образцах.

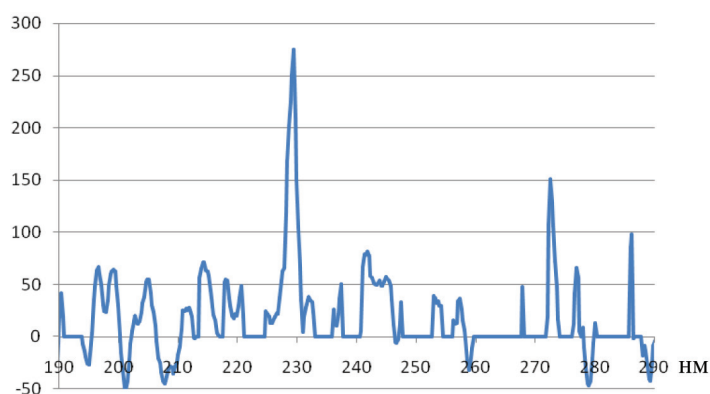


Рис. 1. Усредненный разностный спектр излучения из области никелевого катода в начале процесса электролиза

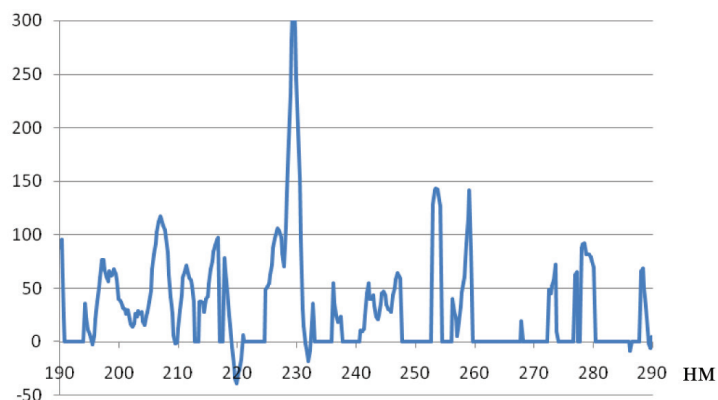


Рис. 2. Усредненный разностный спектр излучения из области никелевого катода после пяти часов электролиза

Имеем для относительного изменения изотопного состава на уровне пиков с поверхности катода по сравнению с анодом:

$$\begin{aligned} & ({}^{62}\text{Ni} - {}^{60}\text{Ni})_{el} / ({}^{62}\text{Ni} - {}^{60}\text{Ni}) = \\ & = -22,20 / -23,927 = 0,93. \end{aligned}$$

Это равенство показывает изменение изотопного состава пленки никеля, осажденной на катоде из никеля, показывая увеличение в составе тяжелого изотопа. В противном случае это соотношение должно превышать единицу. Для контроля сравнивался изотопный состав никелевого анода с изотопным составом исходной пластины никеля. Наблюдается совпадение пиков изотопов с большой точностью. Исследовалось также изменение изотопного состава осажденной пленки никеля на катоде по глубине. Изотопный состав оставался неизменным до глубин ~3 мкм, при этом были неизменными режимы электролиза.

Возможное изменение изотопного состава пленок никеля за счет несколько различной дрейфовой скорости ионов никеля разной массы в электролите должно было бы приводить к уменьшению концентрации тяжелых ионов в пленке. Это противоположный эффект для наблюдаемого изменения состава изотопов.

Закключение

Таким образом, доказано, что имеет место характерное рекомбинационное ультрафиолетовое излучение на длинах волн, близких к 206 нм, т.е. имеет место генерация субатомов водорода при электролизе. Это излучение слабое, несколько более уровня шумов спектрометра, и для наблюдения последующего изменения изотопного состава никеля необходимы долговременные эксперименты.

Путем масс-спектрометрического исследования катодного осадка показано изменение изотопного состава пленок никеля по сравнению с анодом, что подтверждает

наличие ядерной трансмутации элементов. Изменение изотопного состава пленок можно объяснить ядерными реакциями с участием субатомов водорода.

В целом в технической системе удалось смоделировать процесс образования субатомов водорода и наблюдать трансмутацию никеля на основе представлений об излучении субатомов водорода при их образовании. Такое излучение наблюдается при фотосинтезе в растениях и метаболизме микроорганизмов на примере дрожжей.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Соглашение 14.575.21.0125 от 26 сентября, 2017, идентификационный код RFMEFI 57517 X0125).

Список литературы / References

1. Nevolin V.K. Hydrogen atoms based on the hypothesis of Louis de Broglie. International Journal of Applied Engineering Research. 2016. V. 11. № 12. P. 7875–7877.
2. Savvatimova I.B. Transmutation of Elements in Low-energy Glow Discharge and the Associated Processes. J. Condensed Matter. Nucl. Sci. 2011. № 8. P. 1–19.
3. Nevolin V.K. Hydrogen Transmutation of Nickel Glow Discharge International Journal of Materials Science. 2017. V. 12. № 3. P. 405–409.
4. Высоцкий В.И. Корнилова А.А. Ядерный синтез и трансмутация изотопов в биологических системах. М.: Мир, 2003. 302 с.
5. Vysotsky V. I., Kornilova A.A. The nuclear synthesis and transmutation of isotopes in biological systems. M.: Mir, 2003. 302 p. (in Russian).
5. Nevolin V.K. Hydrogen Subatoms and Microbial Metabolism. International Journal of Applied Engineering Research. 2018. V. 13. № 5. P. 2879–2831.
6. Pryakhin E.A. Tryapitsina G.A., Urutskoyev I.I., Akleyev A.V. Assessment of the Biological Effects of «strange» Radiation. Annales de la Fondation Louis de Broglie. 2006. V. 31. № 4. P. 473–482.
7. Fleischman M., Pons S. Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium. Journal of Electrochemical Chemistry and Interfacial Electrochemistry April 1989. V. 261. P. 301–308.
8. Focardi S., Rossi A. A New Energy Source from Nuclear Fusion. Journal of Nuclear Physics. 2010. March 22 [Electronic resource]. URL: <https://b-ok.org/book/3116020/052a1a> (date of access: 08.02.2019).
9. Цыганов Э.Н. Холодный ядерный синтез // Ядерная физика. 2012. Т. 75 (2). С. 174–180.
- Tsyganov E.N. Cold nuclear fusion // Nuclear physics. 2012. V. 75(2). P. 174–180 (in Russian).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ, КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ L-ЛИЗИНА И L-АРГИНИНА

¹Оболонская О.С., ²Головко О.В., ²Салтанова Е.В.

¹ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», Кемерово,
e-mail: oxana_obolonskay@mail.ru;

²ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный медицинский университет»,
Кемерово, e-mail: sister_o@rambler.ru

Методами компьютерного моделирования с помощью пакета CRYSTAL17 в рамках теории функционала электронной плотности с использованием локализованных базисных наборов и гибридного функционала B3LYP получены геометрические параметры, атомные заряды, карты электронных и разностных плотностей в различных плоскостях молекул L-лизина и L-аргинина. Полученная геометрическая структура молекул L-лизина и L-аргинина совпадает с общепринятой. Исследованы механизмы образования химической связи аминогруппы – NH₂, карбоксильной группы – COOH, которые связаны с углеводородным радикалом, включающим аминогруппу. Рассмотрен механизм образования связи между атомами углерода и кислорода для карбоксильной группы аминокислот. На атоме углерода, входящего в состав карбоксильной группы, имеется положительный эффективный заряд, обусловленный акцепторным эффектом карбоксильной группы. Для аминогруппы показано, что заряд вытекает из внешних областей атомов азота и водорода и натекает на линии связи N–H, образуя одновалентную группу – NH₂. Радикалы молекул L-лизина и L-аргинина представляют собой цепочечную структуру, связанные $\sigma_{\text{p-p}}$ связью CH₂ – групп в одну линию с аминогруппой на конце, причем радикал L-аргинина имеет более скрученный вид. Получены ИК-спектры молекул L-лизина и L-аргинина. ИК-спектры исследуемых молекул, представленные чередованием частот различной интенсивности, приводятся в области 4000–400 см⁻¹. Определены и интерпретированы положения максимумов интенсивности, соответствующие определенным значениям частот. Так, максимальной интенсивности в ИК-спектре молекулы L-аргинина соответствует частота 1739 см⁻¹, обусловлена колебанием группы NH в радикале. В ИК-спектре L-лизина такой же максимум наблюдается при 1843 см⁻¹. Теоретический ИК-спектр молекулы L-аргинина находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным.

Ключевые слова: L-лизин, L-аргинин, теория функционала плотности, ИК-спектр, молекула, атомные заряды, химическая связь

RESEARCH OF THE MECHANISM OF FORMATION OF CHEMICAL BONDS, VIBRATIONAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF L-LYSINE AND L-ARGININE

¹Obolonskaya O.S., ²Golovko O.V., ²Saltanova E.V.

¹Kemerovo State University, Kemerovo, e-mail: oxana_obolonskay@mail.ru;

²Kemerovo State Medical University, Kemerovo, e-mail: sister_o@rambler.ru

Using the methods of computer simulation using the CRYSTAL17 package in the framework of the electron density functional theory using the localized basic sets and the B3LYP hybrid functional, we obtained geometric parameters, atomic charges, maps of electron and difference densities in different planes of L-lysine and L-arginine molecules. The obtained geometric structure of the molecules of L-lysine and L-arginine coincides with the generally accepted. The mechanisms of formation of the chemical bond of the amino group – NH₂, the carboxyl group – COOH, which are linked to the hydrocarbon radical, including the amino group, are investigated. The mechanism of bonding between carbon and oxygen atoms for the carboxyl group of amino acids is considered. On the carbon atom of the carboxyl group, there is a positive effective charge due to the acceptor effect of the carboxyl group. For the amino group, it is shown that the charge flows from the outer regions of the nitrogen and hydrogen atoms, and flows on the N – H bond line, forming the monovalent group –NH₂. The radicals of the molecules L-lysine and L-arginine are a chain structure linked by $\sigma_{\text{p-p}}$ bonds of CH₂ – groups in one line with the amino group at the end, and the radical of L-arginine has a more twisted appearance. IR spectra of L-lysine and L-arginine molecules were obtained. The IR spectra of the molecules under study, represented by alternating frequencies of different intensities, are given in the region of 4000–400 cm⁻¹. The positions of intensity maxima corresponding to certain values of frequencies are determined and interpreted. Since the maximum intensity in the infrared spectrum of the L-arginine molecule corresponds to a frequency of 1739 cm⁻¹, it is caused by the oscillation of the NH group in the radical. In the IR spectrum of L-lysine, the same maximum is observed at 1843 cm⁻¹. The theoretical IR spectrum of the L-arginine molecule is in satisfactory agreement with the experimental one.

Keywords: L-Lysine, L-Arginine, density faction theory, IR spectroscopy, molecule, atomic charges, chemical bond

L-лизин и L-аргинин – это диаминомонакарбоновые аминокислоты, по характеру заряженности боковых радикалов относятся к полярным аминокислотам с положительным зарядом, т.е. содержащие положительно заряженные R-группы.

L-аргинин является одной из наиболее важных универсальных аминокислот, участвующей в метаболизме. Экспериментальные исследования на животных показали, что экзогенное потребление L-аргинина имеет многократные положительные фар-

макологические эффекты: снижение риска сердечно-сосудистых заболеваний, снижение эректильной дисфункции, улучшение иммунитета и ингибирование повышенной кислотности желудка [1].

L-лизин является незаменимой аминокислотой, поскольку организм не может его синтезировать. В настоящее время наблюдается увеличение числа экспериментальных работ по применению L-лизина в сельском хозяйстве [2–3].

L-аргинин является природной аминокислотой, в которой образуется цвиттер-ион не только в слабощелочных и нейтральных растворах, но и в газовой фазе. Экспериментальные результаты [4] свидетельствуют, что промерзающий димер аргинина представляет собой солевой мостик, в котором одна из молекул аргинина существует как цвиттер-ион. В [5] исследовалась подвижность ионов протонированного, седированного и цезированного аргинина. В [5–6] представлены результаты исследований щелочно-катионного аргинина, образующего стабильные положительно или отрицательно заряженные агрегаты, связанные солевым мостиком.

Экспериментальные и теоретические работы по исследованию физико-химических свойств аминокислот немногочисленны. В статье [7] методом рентгеновской дифракции была определена кристаллическая структура L-аргинина. Экспериментальные ИК- и КР-спектры молекулы L-аргинина, измеренные при комнатной температуре, представлены в работе [8]. ИК-измерения суспензии аргинина [8] в вазелиновом масле проводились ИК-спектрофотометром с преобразованием Фурье в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹. Рамановскую спектроскопию [8] регистрировали с использованием ISB Jobin – Yvon Spex HR-320, монохроматора (600 г / мм решетки).

Цель исследования. Теоретические работы по изучению физико-химических свойств данных аминокислот практически отсутствуют, поэтому целесообразно выполнить расчеты по оптимизации структуры и изучить физико-химические свойства молекул диаминомонокислотных аминокислот L-аргинина и L-лизина и сопоставить их с экспериментальными данными.

Материалы и методы исследования

Для исследования электронной структуры молекул L-лизина и L-аргинина использовался комплекс программ CRYSTAL17 [9]. Расчеты были выполнены методом DFT с ги-

бридным функционалом B3LYP и базисными наборами из [10]. Геометрия молекул получена путем минимизации полной энергии и равнодействующих сил.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученная структура молекул L-лизина и L-аргинина в свободном состоянии совпадает с общепринятыми. На рис. 1 приведены модели оптимизированной структуры свободных молекул данных аминокислот с обозначением соответствующих атомов.

В структуре молекул соответствующих аминокислот можно выделить две функциональные группы: аминогруппу – NH₂ и карбоксильную группу – COOH, связанные с углеводородным радикалом, включающим аминокислоты.

В структуре молекулы L-аргинина угол между атомами, входящими в состав аминокислоты, составляет 108,496°, тогда как в L-лизине этот угол равен 101,241°. Межатомные расстояния в группе NH₂ также имеют соответствующие различия. В молекуле L-лизина расстояние N3-H20 = 1,019 Å и N3-H21 = 1,017 Å, а в молекуле L-аргинина те же характеристики равны 1,016 Å и 1,014 Å. В молекуле радикала L-лизина четко прослеживается цепочечная структура атомов углерода с углами, принимающими значения от 109,485° между C10-C8-C6 и 113,06° между C9-C7-C5. Радикал молекулы L-аргинина, по сравнению с L-лизином, имеет более скрученную структуру, включающую в себя атомы азота. Угол между атомами углерода C9-C7-C8 в молекуле L-аргинина равен 113,238°, а C7-C8-C10 – 114,133°. Атом C10 связан с атомом азота N4 на расстоянии 1,456 Å, в то время как следующий атом углерода C12 находится на расстоянии 1,387 Å, угол же между этими атомами составляет 124,249°. В «хвосте» радикала L-аргинина к атому углерода C12 присоединены три атома азота: N4, N6 и N5. При этом атом азота N5 находится ближе к углероду C12, расстояние между ними составляет 1,287 Å, тогда как между C12 – N6 и C12 – N4 – 1,398 и 1,387 соответственно. Атом азота N6 вместе с атомами водорода образуют аминокислотную группу, входящую в состав радикала. Угол между соответствующими атомами равен 112,419°, расстояния равны расстояниям между атомами, входящими в состав функциональной аминокислоты. К атомам азота N4 и N5 присоединены атомы водорода H23 и H24 на расстояниях 1,011 и 1,020 Å.

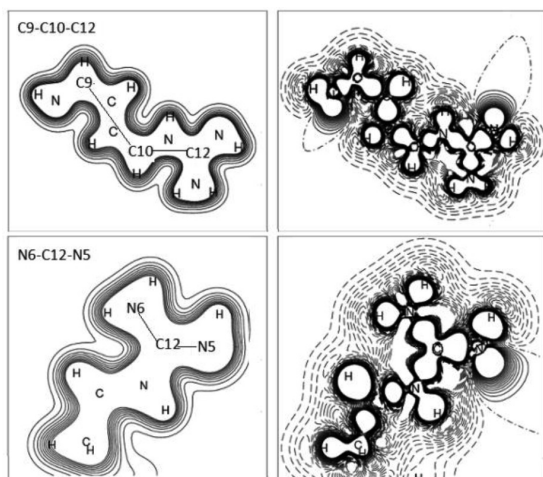


Рис. 3. Карты электронной (слева) и разностной (справа) плотностей молекулы L-аргинина в плоскостях C9-C10-C12 (сверху), N6-C12-N5 (снизу)

Рассмотрим механизм образования химической связи в функциональных группах молекул L-лизина и L-аргинина.

Эффективные заряды атома азота N3, атомов водорода H20 и H21, входящих в состав аминогруппы молекулы L-лизина, равны соответственно $-0,555|e|$, $+0,246|e|$, $+0,240|e|$, тогда как заселенности перекрывания $P_{N3-H20} = 0,342|e|$ и $P_{N3-H21} = 0,344|e|$ (e – заряд электрона). В молекуле L-аргинина заселенности перекрывания между атомами N3, H20 и H21 также принимают близкие значения, $P_{N3-H20} = 0,337|e|$ и $P_{N3-H21} = 0,336|e|$, а эффективные заряды атомов водорода H20 и H21 равны $+0,260|e|$ и $+0,239|e|$. На карте разностной (справа) плотности H20-N3-H21 молекулы L-лизина (рис. 2 (в центре)) видно, что заряд вытекает из внешних областей атомов азота и водорода и натекает на линии связи N3-H20 и N3-H21, образуя одновалентную группу $-NH_2$. Для аминогруппы, входящей в состав радикала молекулы L-лизина, образование химической связи происходит аналогично ($Q_{H22} = +0,229|e|$, $Q_{H23} = +0,231|e|$, $P_{N4-H22} = 0,342|e|$ и $P_{N4-H23} = 0,337|e|$).

В молекуле L-лизина эффективный заряд атома углерода C10 принимает положительное значение, равное $+0,500|e|$, это объясняется тем, что карбоксильная группа аминокислот обладает акцепторным эффектом и оттягивает на себя электронную плотность с атома азота аминогруппы. Так, в молекуле L-аргинина заряд атома углерода, входящего в состав карбоксильной группы, равен $+0,535|e|$. Заряды атомов в молекуле L-лизина $Q_{H24} = +0,323|e|$, $Q_{O1} = -0,473|e|$

и $Q_{O2} = -0,432|e|$, при этом заселенность перекрывания между атомами кислорода O2 и углерода C10 ($P_{O2-C10} = 0,628|e|$) превышает $P_{O1-C10} = 0,259|e|$, а P_{O1-H24} принимает значение $0,271|e|$. В молекуле L-аргинина соответствующие заряды группы COOH: $Q_{H22} = +0,329|e|$, $Q_{O1} = -0,471|e|$ и $Q_{O2} = -0,429|e|$, заселенности перекрывания $P_{O1-H22} = 0,277|e|$, $P_{O1-C11} = 0,287|e|$ и $P_{O2-C11} = 0,617|e|$. На рисунке (справа) видно, что на линиях связи C-O и O-H наблюдается натекание заряда, что характерно для ковалентной связи. Таким образом, для карбоксильной группы аминокислот показано образование σ_{p-p} связи между атомами углерода и кислорода.

При рассмотрении карт электронных (слева) и разностных (справа) плотностей молекулы L-лизина в плоскости C8-C7-C9 (рис. 2 (снизу)) видно, что радикал молекулы L-лизина представляет собой цепочечную структуру связанных σ_{p-p} связью CH_2 – групп в одну линию (рис. 2 (справа)) с аминогруппой на конце. Группы CH_2 имеют общие контурные линии, и наблюдаются выраженные перекрывания гибридных sp -орбиталей атомов углерода с атомами водорода (рис. 3 (снизу)). Эффективные заряды атомов углерода C5, C6, C7 равны $-0,171|e|$, $-0,170|e|$, $-0,167|e|$ соответственно. Заселенности перекрывания атомов углерода с атомами водорода принимают значения от $0,375|e|$ до $0,386|e|$. Эффективный заряд атома углерода $Q_{C9} = -0,057|e|$ можно объяснить соседством с группой NH_2 , в которой атом азота приобретает заряд $-0,585|e|$, заселенность перекрывания между ними $P_{C9-N4} = 0,316|e|$. Вид радикала молекулы L-аргинина по сравнению с молекулой L-лизина выглядит более скрученным (рис. 3), однако можно проследить общие закономерности. Атомы углерода C7, C8 и C10, имеющие эффективные заряды $-0,162|e|$, $-0,207|e|$ и $-0,046|e|$ соответственно, с заселенностями перекрывания $P_{C7-C8} = 0,353|e|$ и $P_{C8-C10} = 0,332|e|$, образуют цепочку связанных между собой групп CH_2 . Электронная структура аминной группы, расположенной в «хвосте» радикала молекулы L-аргинина, а также связь в группе CH_2 данной аминокислоты также совпадает с электронной структурой подобных элементов молекулы L-лизина. Отличие состоит в том, что атом углерода C12, имеющий положительный эффективный заряд $+0,490|e|$, связан с тремя атомами азота, заряды которых равны $Q_{N4} = -0,489|e|$, $Q_{N5} = -0,553|e|$ и $Q_{N6} = -0,594|e|$. Заселенности перекрывания между атомами принима-

ют следующие значения: $P_{N4-C12} = 0,317|e|$, $P_{N6-C12} = 0,313|e|$, $P_{N5-C12} = 0,674|e|$. Положительное значение эффективного заряда атома углерода C12 соответствует перетека-

нию заряда на атомы азота. На картах разностной плотности (рис. 3 (снизу)) наблюдаются *sp*-гибридизация атомов углерода C12 и азотов N4, N5 и N6.

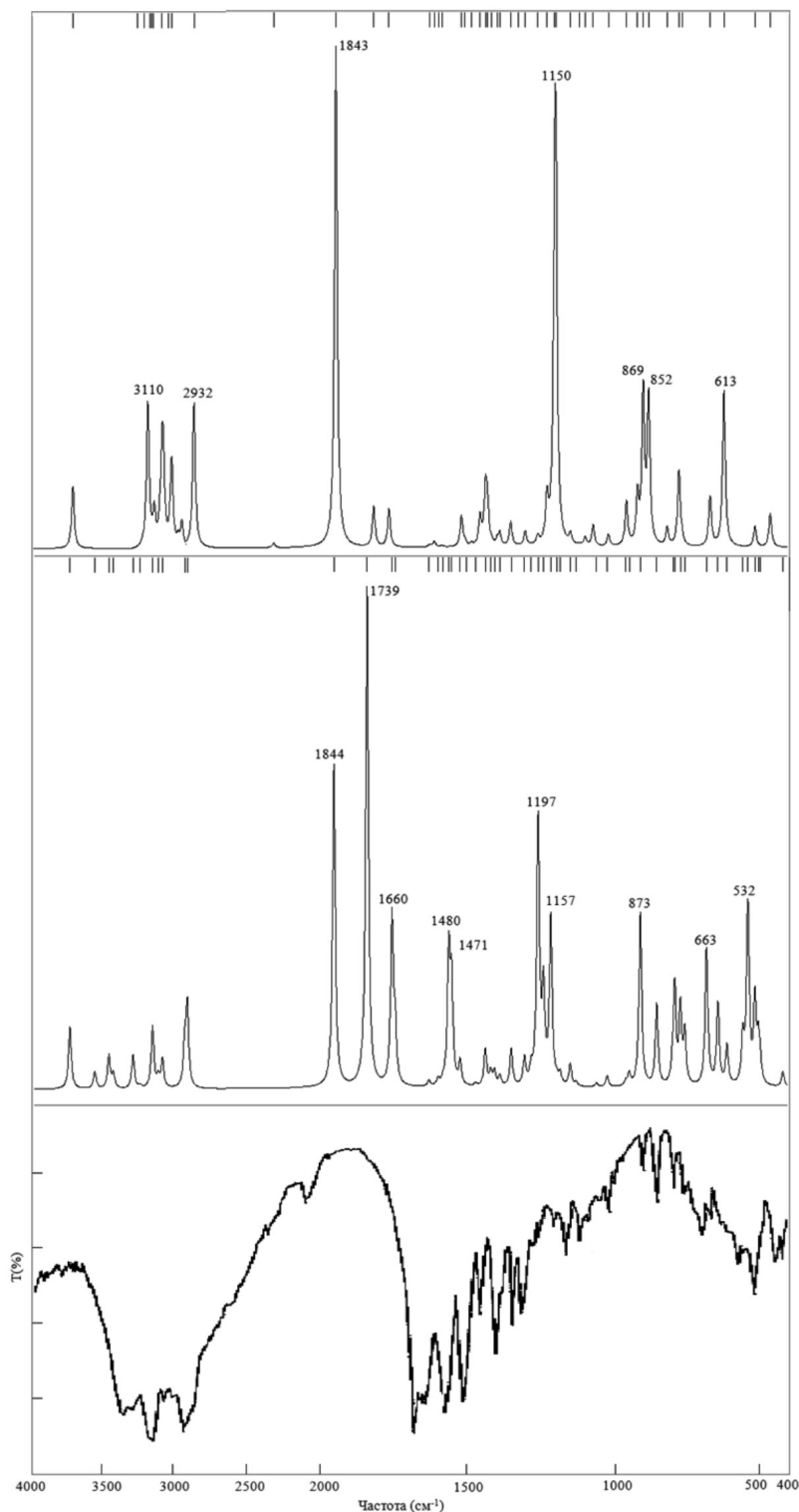


Рис. 4. Теоретический ИК-спектр молекулы L-лизина (сверху), теоретический (в центре) и экспериментальный (снизу) ИК-спектры L-аргинина и в интервале частот от 400 до 4000 см^{-1}

Наивысшая заполненная молекулярная орбиталь молекулы L-лизина (НОМО) состоит из s - и p_y -орбиталей атома азота N4, входящего в состав радикала, s -орбитали атома углерода C7, p_y -орбиталей атома углерода C9, а также s -орбиталей атома водорода H18. В молекуле L-аргинина НОМО также состоит из орбиталей атомов, входящих в состав радикала данной аминокислоты: s -орбитали атома азота N4, p_y - и p_z -орбиталей атомов азота N4, N5, p_z -орбиталей атома азота N6, p_z -орбитали атома углерода C12, а также s -орбиталей атома водорода H18. Низшая незанятая молекулярная орбиталь молекулы L-лизина (LUMO) состоит из p_x -, p_y -, p_z -орбиталей атомов кислорода O1, O2 и углерода C10, входящих в состав карбоксильной группы, s - и p_x -орбиталей атома углерода C5, s - и p_x -, p_y -орбиталей атома углерода C6, p_x -, p_z -орбиталей атома углерода C8, и s -орбиталей атома водорода H17. В молекуле L-аргинина низшая незанятая молекулярная орбиталь (LUMO) состоит из p_x -, p_z -орбиталей атомов кислорода O1 и p_x -, p_y - и p_z -орбиталей атомов кислорода O2, s -, p_x -, p_y -, p_z -орбиталей атома углерода C11, s -орбитали атома азота N3, s - и p_x -, p_y -орбиталей атома углерода C7, p_x -орбитали атома углерода C8, p_x -, p_y -, p_z -орбиталей атома углерода C9, и s -орбитали атомов водорода H14, H17, H21.

ИК-спектры молекул L-лизина и L-аргинина, рассчитанные в данной работе, показаны на рис. 4, где также приводится экспериментальный ИК-спектр молекулы L-аргинина [8].

ИК-спектры исследуемых молекул представляют собой чередование частот различной интенсивности. Максимальной интенсивности в ИК-спектре молекулы L-аргинина соответствует частота 1739 см^{-1} , обусловлена колебанием группы NH в радикале. Следующий по интенсивности пик наблюдается при 1844 см^{-1} . В ИК-спектре же L-лизина частота 1843 см^{-1} соответствует максимуму интенсивности. При изгибе группы NH возникает полоса в ИК-спектре L-аргинина при 1660 см^{-1} (1680 см^{-1}). Широкая полоса наблюдается при 1480 см^{-1} (1464 см^{-1}), что связано с асимметричным изгибанием группы CH_3 . При 1197 см^{-1} наблюдается пик интенсивности в ИК-спектре молекулы L-аргинина из-за растяжения CO-группы.

Следующий максимум соответствует частоте 1157 см^{-1} для молекулы L-аргинина, 1150 см^{-1} – для молекулы L-лизина, обусловлен растяжением симметричной

связи C=O. Частота 873 см^{-1} (896 см^{-1}) в ИК-спектре молекулы L-аргинина появляется из-за вибрации группы NH_2 . Для L-лизина широкая полоса большой интенсивности соответствует 869 см^{-1} . Частота 764 см^{-1} (794 см^{-1}) появляется в ИК спектре L-аргинина из-за растяжения группы CNH. Максимумы интенсивности, соответствующие частотам 627 см^{-1} (624 см^{-1}) в L-аргинина и 613 см^{-1} в L-лизина, вызваны вибрацией карбоксильной группы. Частота 532 (522 см^{-1}) появляется в ИК спектре L-аргинина из-за изгиба CO-группы. Частоты 2948 см^{-1} (2928 см^{-1}) и 2932 см^{-1} появляются из-за асимметричного растяжения группы CH_3 в ИК-спектре молекул L-аргинина и L-лизина соответственно. Максимум при 3110 см^{-1} в ИК-спектре молекулы L-лизина обусловлен колебанием группы CH, входящей в состав цепочечной структуры аминокислоты.

Выводы

Предложенный расчетный метод DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP и базисами [10] при сравнении с экспериментальными данными хорошо описывает исследуемые соединения. Оптимизированная структура молекул L-лизина и L-аргинина совпадает с общепринятыми структурами. Впервые была изучена электронная структура и химическая связь в молекулах L-лизина и L-аргинина. Рассчитаны эффективные заряды атомов исследуемых молекул и заселенности перекрывания их с ближайшими соседями, а также карты распределения электронных и разностных плотностей для функциональных групп молекул L-лизина и L-аргинина в различных плоскостях. Показано, что в молекулах аминокислот эффективный заряд атома углерода группы COOH принимает положительное значение из-за акцепторного эффекта карбоксильной группы, которая оттягивает на себя электронную плотность с атома азота аминогруппы. Рассмотрен механизм образования $\sigma_{\text{p-p}}$ связи между атомами углерода и кислорода для карбоксильной группы аминокислот. Приведено сравнение ИК-спектра молекул L-лизина и L-аргинина. Таким образом, результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы для исследования физико-химических свойств комплексов, содержащих данные аминокислоты.

Список литературы / References

1. Mohamed Z. Gad Anti-aging effects of l-arginine. Journal of Advanced Research. 2010. V. 1. P. 169–177. DOI: 10.1016/j.jare.2010.05.001.

2. Кулинцев В.В., Османова С.О., Омарова М.О. Потребность в лизине молодняка свиней // Аграрная наука. 2011. № 9. С. 16–19.
- Kulintsev V.V., Osmanova S.O., Omarov M.O. The need for lysine in young pigs // Agrarian Science. 2011. № 9. P. 16–19 (in Russian).
3. Егоров И.А., Тарасов Н.В. Эффективность обогащения комбикормов для бройлеров лизином и метионином // Кормление сельскохозяйственных животных и кормопроизводство. 2012. № 4. С. 36–43.
- Egorov I.A., Tarasov N.V. Efficiency of enrichment of mixed fodders for broilers with lysine and methionine // Feeding of farm animals and fodder production. 2012. № 4. P. 36–43 (in Russian).
4. Price W. D. Is arginine a zwitterion in the gas phase? J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 11988.
5. Wyttenbach T. On the question of salt bridges of cationized amino acids in the gas phase: glycine and arginine. Int. J. Mass. Spectrom. 1999. Vol. 182. P. 243–252.
6. Wyttenbach T. On the Stability of Amino Acid Zwitterions in the Gas Phase: The Influence of Derivatization, Proton Affinity, and Alkali Ion Addition. J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 3458–3464.
7. Courvoisier E. The crystal structure of L – arginine. Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 2761–2763.
8. Santhosh Kumar. Spectroscopic studies of L-arginine molecule. Indian Journal of Pure and Applied Physics. 2010. Vol. 48. P. 251–255.
9. CRYSTAL17 / User's Manual. April 20, 2018 [Electronic resource] / R. Dovesi, V. R. Saunders, R. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunel, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rérat, S. Casassa. Torino: University of Torino, 2018 461 p. URL: <http://www.crystal.unito.it/manuals/crystal17.pdf> (date of access: 22.02.2019).
10. CRYSTAL – Basis Sets Library [Electronic resource]. URL: http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html (date of access: 22.02.2019).

УДК 547.781.1:615.284:619:616-093/-098

ПРЕПАРАТЫ ПРОТИВ ГЕЛЬМИНТОВ ОВЕЦ В ВИДЕ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ

¹Орипов А.О., ¹Исаев Ж.М., ¹Улашев И.А., ²Халиков С.С.

¹Научно-исследовательский институт ветеринарии Государственного комитета ветеринарии и развития животноводства Республики Узбекистан, Тайляк, e-mail: uzniv@mail.ru;

²ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», Москва, e-mail: salavatkhaliakov@mail.ru

Дегельминтизация животных служит одной из действенных мер для борьбы с гельминтозами, поскольку зачастую больные животные являются источником заражения человека. По данным ВОЗ ежегодно приблизительно каждый человек на планете заражается одним из трех основных видов гельминтов, что приводит к энтеробиозу (1,2 млрд человек), анкилостомозу (900 млн человек) и трихоцефалезу (до 700 млн человек). В мировой практике для лечения гельминтозов применяют такие препараты, как албендазол, фенбендазол, мебендазол, фенасал и др. Они обладают рядом существенных недостатков, среди которых низкая растворимость и высокая токсичность. Для увеличения водорастворимости и уменьшения токсичности таких препаратов используются физические, химические и физико-химические методы модификации свойств этих субстанций. Нами предлагается инновационный метод механохимической модификации плохо растворимых лекарственных веществ с помощью синтетических и природных полимеров. В работе использованы антигельминтики (албендазол, фенбендазол, фенасал) и водорастворимые полимеры (хитозан, поливинилпирролидон). Совместную механообработку субстанций лекарственных веществ с полимерами проводили в металлическом барабане валковой мельницы с регулированием режимов обработки (время, модуль процесса, скорость вращения барабана и пр.). Были получены твердые дисперсии составов ЛВ:полимер = 1:9, которые обладали повышенной растворимостью. При изучении антигельминтной активности полученных препаратов на животных, инвазированных фасциолезом, мониезиозом, маршаллагриозом, нематодирозом и другими желудочно-кишечными стронгилятозами, установлено, что препараты на основе албендазола и фенбендазола проявили высокий антигельминтный эффект против широко распространенных гельминтов овец. Механокомпозиции на основе фенасала не проявили ожидаемого антигельминтного эффекта на таких гельминтах, как маршаллагрии, нематодирозы, другие желудочно-кишечные стронгиляты и фасциолы, но проявили 100%-ный эффект против мониезий и 70%-ную интенсивность против фасциол.

Ключевые слова: гельминтоз животных и человека, механохимическая модификация, албендазол, фенбендазол, фенасал, полимеры, твердые дисперсии, водорастворимость, антигельминтная активность

PREPARATIONS AGAINST HELMINTHS SHEEP IN THE FORM OF SOLID DISPERSIONS

¹Oripov A.O., ¹Isaev Zh.M., ¹Ulashev I.A., ²Khalikov S.S.

¹Scientific Research Institute of Veterinary Medicine of the State Committee of Veterinary and Livestock Development of the Republic of Uzbekistan, Taylyak, e-mail: uzniv@mail.ru;

²Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, e-mail: salavatkhaliakov@mail.ru

The de-worming of animals is one and effective measures for the fight against helminthoses, because often sick animals are the source of human infection. According to the WHO, every year approximately every person on the planet becomes infected with one of the three main types of helminths, which leads to enterobiosis (1.2 billion people), ankylostomiasis (900 million) and trichocephalosis (up to 700 million). In world practice, such drugs as albendazole, fenbendazole, mebendazole, fenasal, etc. are used to treat helminthoses. They have a number of significant drawbacks, including low solubility and high toxicity. To increase the water solubility and reduce the toxicity of such preparations, physical, chemical, and physicochemical methods of modifying the properties of these substances are known. We propose an innovative method of mechanochemical modification of poorly soluble medicinal substances using synthetic and natural polymers. Anthelmintics (albendazole, fenbendazole, fenasal) and water-soluble polymers (chitosan, polyvinylpyrrolidone) were used in the work. Joint machining of substances of medicinal substances with polymers was carried out in a metal drum of a roller mill with regulation of processing modes (time, module of the process, speed of rotation of the drum, etc.) and solid dispersions of drug compounds: polymer = 1:9 were obtained, which had increased solubility. A study of the anthelmintic activity of the preparations obtained in animals invasive by fasciolosis, moniesiosis, marshalliosis, nematodiosis and other gastrointestinal stronyloses revealed that preparations based on albendazole and fenbendazole showed a high anthelmintic effect against widespread helminth ovum. Mechanical compositions based on fenasal did not show the expected anthelmintic effect on such helminths as marshallagias, nematodiruses, other gastrointestinal strangulations and fasciola, but showed a 100% efficacy against moniesia and 70% efficacy against fasciola.

Keywords: helminthiasis of animals and humans, mechanochemical modification, albendazole, fenbendazole, fenasal, polymers, solid dispersions, water solubility, anthelmintic activity

Известно, что гельминтозы относятся к особо опасным паразитарным болезням человека и животных. Наиболее эффективным звеном в борьбе с гельминтозами животных

является дегельминтизация с использованием различных антигельминтных препаратов. Поэтому разработка и изыскание новых противопаразитарных средств для лечения

и профилактики гельминтозов сельскохозяйственных животных все еще являются одной из актуальных проблем ветеринарии. Данное положение имеет важное значение еще и потому, что гельминтам, как и другим биологическим объектам – паразитам, микроорганизмам и иным – свойственна адаптация к действию отдельных препаратов, в том числе и антигельминтиков, что обосновывает систематическое обновление и расширение арсенала таких средств.

Во всех странах мира, так же как в Республике Узбекистан и в Российской Федерации, проводятся комплексные исследования по поиску и разработке новых препаратов с антигельминтными свойствами. Ряд этих разработок широко применяются в ветеринарной практике в виде высокоэффективных препаратов с широким спектром антигельминтного действия, в том числе албендазол, фенбендазол, мебендазол, фенасал и иные [1], многие из которых ввиду их плохой растворимости часто не обеспечивают необходимую эффективность. Для ее достижения приходится использовать завышенные дозировки препаратов, что сказывается на цене препарата и увеличивает его токсичность.

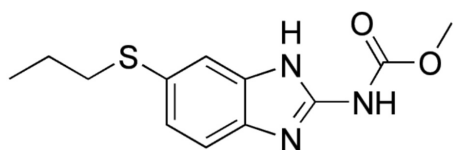
Для устранения указанных выше недостатков предлагаются различные способы улучшения растворимости субстанций таких лекарственных веществ (ЛВ), в частности применяются методы, основанные на микронизации субстанций, разработке их суспензионных, эмульсионных, коллоидных и других форм [2], в том числе твердых дисперсий [3].

Целью настоящей работы было проведение комплекса исследований, включающих в себя разработку, усовершенствование и изучение антигельминтной активности инновационных препаратов в виде твердых дисперсий, полученных механохимической модификацией известных субстанций албендазола, фенбендазола, фенасала.

Материалы и методы исследования

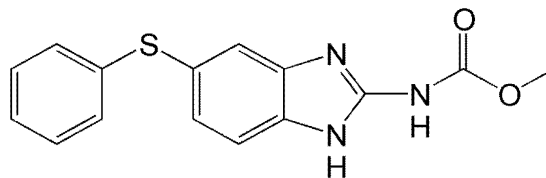
В работе использованы субстанции следующих антигельминтиков:

Албендазол (АБЗ)-метил [5-(пропилтио)-1Н-бензимидазол-2-ил]-карбамат. Субстанция (содержание АДВ равно 99,2%) произведена компанией Changzhou Jialing Medicine Industry Co.Ltd (КНР).



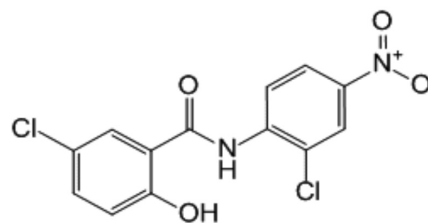
Албендазол – антигельминтик широкого спектра действия, механизм действия которого связан с избирательным подавлением полимеризации β -тубулина. Он активен в отношении кишечных и тканевых паразитов [1].

Фенбендазол (ФБЗ)-метил[6-(фенилтио)-1Н-бензимидазол-2-ил]карбамат. Субстанция (содержание АДВ равно 98,7%) произведена компанией Renzin Chemicals Ltd. (КНР).



Фенбендазол – антигельминтик с широким спектром нематодоцидного и цестодоцидного действия, активен в отношении взрослых форм, личинок и яиц нематод желудочно-кишечного тракта и легких, а также цестод, паразитирующих у животных. Механизм действия ФБЗ заключается в разрушении микроканальцев в клетках кишечника гельминтов и нарушении энергетических процессов, что приводит к гибели паразитов [1].

Фенасал (син. Никлозамид)-5-хлор-N-(2-хлор-4-нитрофенил)-2-гидроксибензамид. (содержание АДВ равно 99,4%), произведен компанией Changzhou Yabang-QH Pharmachem Co. Ltd. (КНР).



Фенасал – эффективный антигельминтик при мониезиозе, тизаниезиозе и авителлинозе жвачных, аноплоцефалидозах лошадей и цестодозах собак, трематодозах и цестодозах уток. В основе механизма воздействия фенасала, как и других производных фенола (дихлорофен, битионол), лежит нарушение процессов фосфорилирования в тканях гельминтов, ведущих к блокаде основных энергетических источников [1].

В качестве водорастворимых полимеров были использованы:

– хитозан (ХТЗ) низкомолекулярный пищевой (водорастворимый) производство ЗАО «Биопрогресс» (Московская область, г. Щелковский р-он, п. Биокомбината ВНИТИБП);

– поливинилпирролидон (ПВП) (ФСП 42-0345-4368-03) с молекулярной массой $M_w \sim 12$ кДа.

Таблица 1

Растворимость механокомпозиций албендазола (АБЗ),
фенбендазола (ФБЗ) и фенасала с полимерами

Название образца	Способ обработки	Растворимость	
		мг/л	увеличение
АБЗ – исходная субстанция	б/о	0,76	–
Препарат № 1	Шар. мельница LE-101, 4 часа	15,2	20
Препарат № 2	–”–	20,8	27
ФБЗ – исходная субстанция	б/о	0,33	–
Препарат № 3	Шар. мельница LE-101, 4 часа	4,6	14
Фенасал – исходная субстанция	б/о	5,0	–
Препарат № 4	Шар. мельница LE-101, 4 часа	75,8	15

Процесс механохимической модификации субстанций АБЗ, ФБЗ и фенасала полимерами ПВП и ХТЗ проводили по методике, описанной нами ранее [4].

Растворимость полученных композиций изучали методом обращенно-фазной ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1100 [5].

Исследования противопаразитарной активности проводились в Самаркандской области Республики Узбекистан в феврале-марте 2019 г. на овцах, спонтанно инвазированных фасциолами, мониезиями, маршаллагиями, нематодирусами и другими желудочно-кишечными стронгилятами.

Подопытные овцы до дачи испытуемых препаратов подвергались гельминтооово- и ларвооскопическим исследованиям с целью определения степени инвазированности их гельминтами. При этом исследовались пробы фекалий методами гельминтооовоскопии по Фюллеборну и методом последовательного промывания, а также методом гельминтолارвоскопии по Берману–Орлову в усовершенствовании УзНИИВ [6]. Исследования по Фюллеборну проводились стандартизированным методом (ВИГИС) [7].

До дачи овцам испытуемых препаратов в течение 48–72 часов проводили клиническое наблюдение за состоянием животных, при этом определяли общее состояние овец, аппетит и прием корма и воды, дефекацию, мочеиспускание, состояние дыхания и сердцебиения, состояние кожного покрова и видимых слизистых оболочек.

Результаты исследования и их обсуждение

Методом механохимической модификации субстанций АБЗ, ФБЗ и фенасала с помощью полимеров (ПВП, ХТЗ) были получены следующие составы композиций:

АБЗ:хитозан = 1:9, содержащая 10% АБЗ и 90% полисахарида хитозана (препарат № 1);

АБЗ:ПВП = 1:9, содержащая 10% АБЗ и 90% полимера ПВП (препарат № 2);

ФБЗ:ПВП = 1:9, содержащая 10% ФБЗ и 90% полимера ПВП (препарат № 3);

фенасал:ПВП = 1:9, содержащая 10% фенасала и 90% полимера ПВП (препарат № 4).

Изучение процесса растворения полученных препаратов показало, что они обладают повышенной (до 27 раз) растворимостью (табл. 1), что предполагало изменение их антигельминтной активности.

Препараты № 1, 2 и 3 были испытаны в дозе 5 мг/кг живой массы овец по активному действующему веществу (АДВ), препарат № 4 был испытан в дозах 5 мг/кг и 10 мг/кг по АДВ.

Препарат № 1 испытан на 31 овце, препарат № 2 – на 18 овцах, препарат № 3 – на 10 овцах, препарат № 4 в дозах 5 мг/кг и 10 мг/кг был испытан на 4 овцах (каждая доза).

Результаты антигельминтных испытаний показали (табл. 2), что препарат № 1 проявляет довольно высокое антигельминтное действие на гельминтов овец.

Так, до дачи препарата № 1 в дозе 5 мг/кг (по АДВ албендазола) овцы были инвазированы маршаллагиями на 88,8%, нематодирусами на 58,0%, другими желудочно-кишечными стронгилятами (остертагии, трихостронгилюсы и др.) на 80,6%, фасциолами – на 96,7%, мониезиями – на 6,4%, а общая инвазированность составила 96,7%. Через 5 дней после дачи овцам препарата № 1 экстенсивность инвазии (ЭИ) этими гельминтами составила соответственно 58,0%, 3,2%, 9,6%, 5,8%, 0% и 83,8%. Несмотря на то что ЭИ (как отдельные гельминтами, так и общая) снизилась незначительно, интенсивность инвазии была значительно снижена после дачи препаратов. Так, среднее количество яиц маршаллагий до дачи препарата составило 6,5 экз., а после дачи препарата снизилось

почти в 3 раза – 2,4 экз. Эти показатели в отношении нематодирозов составили соответственно 3,7 и 1,0 экз.; в отношении других желудочно-кишечных стронгилят – 13,1 и 1,3 экз.; в отношении фасциол – 25,7 и 2,2 экз., среднее количество яиц мониезий у двух инвазированных этими гельминтами овец в пробах фекалий обнаружено по 50 экз. яиц, а после дачи препарата они были свободными от этой инвазии. Интен-

синвазированность (ИИ) всеми гельминтами также резко снизилась: через 5 дней после дачи препарата среднее количество яиц снизилось с 44,5 до 3,2 экз. (в 13,4 раза). Следовательно, препарат №1 оказывает достаточно высокое антигельминтное действие на основные, наиболее широко распространенные гельминты овец и может быть рекомендован для применения в ветеринарной практике.

Таблица 2

Биологическая эффективность механокомпозиций албендазола (АБЗ), фенбендазола (ФБЗ) и фенасала с полимерами против гельминтов овец (по данным гельминтоооскопии)

Препараты и дозы, по АДВ	Кол-во овец в опыте	Период опыта	Инвазированность											
			маршаллаг.		нематодир.		др ж-к строн.		фасциолы		мониезии		всеми гельминт.	
			ЭИ, гол., %	сред. кол-во яиц	ЭИ, гол., %	сред. кол-во яиц	ЭИ, гол., %	сред. кол-во яиц	ЭИ, гол., %	сред. кол-во яиц	ЭИ, гол., %	сред. кол-во яиц	ЭИ, гол., %	сред. кол-во яиц
Препарат № 1, 10% АБЗ; 5 мг/кг	31	До дачи препарата	26 83,8	6,5	15 48,3	3,7	25 80,6	13,1	30 96,7	25,7	2 6,4	50,0	30 96,7	44,5
		Через 5 дней после дачи препарата	18 58,0	2,4	1 3,2	1	3 9,6	1,3	8 25,8	2,2	–	–	26 83,8	3,2
Препарат № 2, 10% АБЗ; 5 мг/кг	18	До дачи препарата	16 88,8	9,5	12 66,6	5,6	13 72,2	25,3	16 88,8	24,6	1 5,5	50,0	18 100,0	54,6
		Через 5 дней после дачи препарата	9 50,0	1,7	–	–	1 5,5	1,0	5 27,7	1,8	–	–	9 50,0	2,6
Препарат № 3, 10% ФБЗ; 5 мг/кг	10	До дачи препарата	10 100,0	3,4	10 100,0	4,1	10 100,0	20,2	10 100,0	18,9	3 30	130	10 100,0	58,2
		Через 5 дней после дачи препарата	5 50,0	1,8	–	–	–	–	5 50,0	1,6	–	–	8 80,0	2,1
Препарат № 4, 10% фенасала; 5 мг/кг	4	До дачи препарата	3 75,0	6,3	4 100,0	6,5	4 100,0	78,5	4 100,0	65	1 25	50,0	4 100,0	167
		Через 5 дней после дачи препарата	4 100,0	8,7	4 100,0	3,7	4 100,0	78,5	4 100,0	65	–	–	4 100,0	40,0
Препарат № 4, 10% фенасала; 10 мг/кг	4	До дачи препарата	4 100,0	8,7	4 100	6,2	4 100,0	47	3 75,0	22,0	–	–	4 100,0	37,0
		Через 5 дней после дачи препарата	4 100,0	5,5	3 75,0	7,0	3 75,0	7,0	4 100,0	44,2	–	–	4 100,0	66,2

Аналогично высокие результаты получены при испытании препарата № 2 в дозе 5 мг/кг по АДВ, а именно инвазированных маршаллагиями на 88,8 %, нематодирусами на 66,6 %, другими желудочно-кишечными стронгилятами – 72,2 %, фасциолами – 24,0 %, мониезиями – 5,5 %, всеми гельминтами – на 100 %. После дачи препарата ЭИ этими гельминтами составила соответственно 50,0 %, 0 %, 5,5 %, 27,7 %, 0 % и 50,0 %. Заметно снизилась и ИИ, так как количество яиц в фекалиях овец после дачи препарата уменьшилось. Так, если до дачи препарата № 2 количество яиц маршаллагий в среднем у одного животного было 9,5 экз., нематодирусов – 5,6 экз., других стронгилят – 25,3, фасциол – 24,6, мониезий – 50,0, а ИИ всеми гельминтами по количеству яиц было 54,6 экз., то через 5 дней после дачи препарата было обнаружено в пробах фекалий овец яиц маршаллагий в среднем 1,7, других стронгилят – 1,0, фасциол – 1,8 экз., яиц нематодирусов и мониезий вообще не было обнаружено, а общая ИИ всеми гельминтам характеризовалась также низким количеством обнаруженных яиц – в среднем лишь 2,6 экз. Эти данные свидетельствуют о достаточно высокой эффективности препарата № 2 против гельминтов овец.

Еще более высокий антигельминтный эффект оказал препарат № 3, а именно все 10 овец были инвазированы (на 100 %) маршаллагиями, нематодирусами, другими желудочно-кишечными стронгилятами, фасциолами. ЭИ мониезиями составила 30 %, а всеми гельминтами, естественно, были заражены все 100 % животных. Среднее количество яиц было: маршаллагиями 3,4 экз., нематодирусами 4,1, другими стронгилятами 20,2, фасциолами – 18,9, мониезиями – 130, всеми гельминтами – 58,2 экз. Через 5 дней после введения (дачи) овцам препарата № 3 они были заражены лишь маршаллагиями и фасциолами на 50 %, причем количество яиц также было низким – 1,8 и 1,6 экз. соответственно. Общая ЭИ хотя осталась довольно высокой (80,0 %), однако ИИ, судя по количеству яиц, была низкой: если до дачи препарата среднее количество яиц гельминтов составило 58,2 экз., то после дачи препарата оно снизилось в 27 раз и составило лишь 2,1 экз.

Совершенно неэффективным оказался препарат № 4, который в дозах 5 и 10 мг/кг не проявил достаточно высокого эффекта против маршаллагий, нема-

тодирусов, других желудочно-кишечных стронгилят и фасциол: отмечалось лишь некоторое снижение среднего количества яиц нематодирусов с 6,5 до 3,7 экз. и общей инвазированности всеми гельминтами – с 167,0 экз. до 40,0 экз. при даче препарата в дозе 5 мг/кг. А при даче препарата в дозе 10 мг/кг снижение количество яиц отмечалось лишь в отношении маршаллагий – с 8,7 до 5,5 экз., тогда как в отношении других гельминтов, т.е. нематодирусов, других желудочно-кишечных стронгилят, фасциол и общей ИИ всеми гельминтами, этот показатель через 5 дней после дачи овцам препарата увеличился в отношении нематодирусов: до дачи препарата он был 6,2 экз., а через 5 дней составил 7,0 экз., в отношении фасциол соответственно 22,0 и 44,2 экз., а общая ИИ – 37,0 и 66,2 экз. Только в отношении других стронгилят, кроме маршаллагий и нематодирусов, среднее количество яиц через 5 дней после дачи препарата значительно снизилось и составило лишь 7,0 яиц, тогда как до дачи препарата этот показатель был высоким – 47,0 экз.

Следует отметить, что среди 4 овец, на которых испытан препарат № 4 в дозе 5 мг/кг, одна овца (25 %) была заражена мониезиями, при исследовании через 5 дней после дегельминтации она была свободна от инвазии. Однако этот результат, как и результаты, полученные при других гельминтозах, не являются существенным и не дают основания считать препарат № 4 достаточно эффективным против гельминтов овец.

Более того, препарат № 4 в дозе 10 мг/кг проявил токсическое действие: одна овца из 4 получавших данный препарат проявила признаки отравления в виде беспокойства, учащения пульса и дыхания, истечения пены изо рта, частого мочеиспускания. Эти клинические признаки средней степени отравления сравнительно быстро (через 1,5–2 часа) прошли, и овца начала принимать корм.

Таким образом, из испытанных нами препаратов препараты № 1, 2 и 3 проявили достаточно высокую антигельминтную эффективность против гельминтов овец в дозе 5 мг/кг (по АДВ), тогда как препарат № 4 в дозах 5 и 10 мг/кг не проявил ожидаемого антигельминтного эффекта на таких гельминтах, как маршаллагии, нематодирусы, другие желудочно-кишечные стронгиляты и фасциолы.

Таблица 3

Экстенс- и интенсэффективность (%) механокомпозиций албендазола (АБЗ), фенбендазола (ФБЗ) и фенасала с полимерами против гельминтов овец

Препараты и дозы	Маршаллагии		Нематодирозы		Др. ж-к стронгият		Фасциолы		Мониезии		Все гельминты	
	ЭЭ	ИЭ	ЭЭ	ИЭ	ЭЭ	ИЭ	ЭЭ	ИЭ	ЭЭ	ИЭ	ЭЭ	ИЭ
Препарат № 1, 10% АБЗ; 5 мг/кг	30,0	75,0	97,0	93,0	89,0	99,0	74,0	98,0	100	100	20,0	93,0
Препарат № 2, 10% АБЗ; 5 мг/кг	40,0	92,0	100,0	100,0	94,0	100,0	80,0	98,0	100,0	100,0	50,0	97,0
Препарат № 3, 10% ФБЗ; 5 мг/кг	50,0	74,0	100,0	100,0	100,0	100,0	50,0	96,0	100,0	100,0	20,0	97,0
Препарат № 4, 10% фенасала; 5 мг/кг	0	0	0	50,0	0	93,0	0	70,0	100,0	100,0	0	77,0
Препарат № 4, 10% фенасала; 10 мг/кг	0	40,0	25,0	20,0	0	0	0	0	–	–	0	0

Результаты определения экстенсэффективности (ЭЭ) и интенсэффективности (ИЭ) испытанных препаратов показаны в табл. 3. Препарат № 1 показал 100%-ную экстенс- и интенсэффективность против мониезий, ЭЭ и ИЭ соответственно были: против маршаллагий 30,0 и 75,0%; против нематодирозов 69,7 и 93,0%; против других желудочно-кишечных стронгият – 89,0 и 99,0%, против фасциол – 74,0 и 98,0%. Общая инвазированность овец всеми гельминтами снизилась до 20,0%, а ИЭ составила 93,0%.

Препарат № 2 полностью освободил овец от нематодирозов и мониезий (ЭЭ и ИЭ = 100%). Экстенсэффективность данного препарата против маршаллагий была 40,0%, против других желудочно-кишечных стронгият – 94,0%, против фасциол – 80,0%, а ИЭ, соответственно, 92,0, 99,0 и 98,0%. ЭЭ в отношении общей зараженности овец всеми гельминтами составила лишь 50,0% при высокой ИЭ, равной 97,0%.

Препарат № 4 в дозах 5 и 10 мг/кг оказался неэффективным против маршаллагий, нематодирозов, других желудочно-кишечных стронгият, фасциол, мониезий и всех гельминтов овец.

Препарат № 3 в дозе 5 мг/кг проявил высокую антигельминтную эффективность. Так, ЭЭ препарата против маршаллагий была 50,0% при достаточно высокой ИЭ = 74,0%, а против нематодирозов, других желудочно-кишечных стронгият и мониезий этот препарат проявил 100%-ную

как экстенс-, так и интенсэффективность (ЭЭ и ИЭ). Эффективность препарата против фасциол была также удовлетворительной, т.е. ЭЭ, хотя и была равна 50,0%, то ИЭ была высокой – 96,0%. Общая антигельминтная эффективность была достаточно высокой (ЭЭ = 20,0%, ИЭ = 97,0%).

Сравнительно низкое антигельминтное действие на гельминтов овец оказал препарат № 4, который в дозе 5 мг/кг (по АДВ) показал нулевую («0») ЭЭ против всех гельминтов, кроме мониезий, и ИИ была против нематодирозов 50,0%, других желудочно-кишечных стронгият 93,0%, фасциол – 70,0% и общей инвазии всеми гельминтами – 77,0%.

В другом опыте – при дозе 10 мг/кг – не был получен удовлетворительный результат:

– ЭЭ препарата против маршаллагий других желудочно-кишечных стронгият и фасциол была равна «0», а против нематодирозов – 25,0%;

– ИЭ была низкой и составила против маршаллагий 40,0%, а против нематодирозов – 20,0%.

Выводы

Применение метода механохимической модификации плохо растворимых субстанций албендазола, фенбендазола и фенасала водорастворимыми полимерами позволило получить твердые дисперсии препаратов, которые не только обладали повышенной растворимостью в воде (вплоть до 27 раз),

но проявили высокий антигельминтный эффект против широко распространенных гельминтов овец в дозе 5 мг/кг (по АДВ). И лишь препарат на основе фенасала в дозах 5 и 10 мг/кг (по АДВ) не показал антигельминтный эффект против маршаллагий, нематодирусов и других желудочно-кишечных стронгилят, но проявил 100 %-ный эффект против мониезий и 70 %-ный ИЭ – против фасциол.

Список литературы / References

1. Архипов И.А. Антигельминтики: фармакология и применение. М.: РАСХН, 2009. 406 с.
2. Arkhipov I.A. Anthelmintics: pharmacology and application. M.: RASKhN, 2009. 406 p. (in Russian).
3. Vemula V.R., Lagishetty V., Lingala S. Solubility Enhancement Techniques. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 2010.vol. 5 (1). P. 41–51.
3. Wagh V.T., Wagh R.D. Solid Dispersion Techniques for Enhancement of Solubilization and Bioavailability of Poorly Water Soluble Drugs. *Rewiew. International Journal of Pharmacy & Technology*. 2015. vol. 6. No. 4. P. 3027–3045.
4. Халиков С.С., Халиков М.С., Метелева Е.С., Гуськов С.А., Евсеенко В.И., Душкин А.В., Буранбаев В.С., Фазлаев Р.Г., Галимова В.З., Галиуллина А.М. Механохимическая модификация свойств антигельминтных препаратов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т.19. № 6. С.705–710.
4. Khalikov S.S., Khalikov M.S., Meteleva E.S., Guskov S.A., Evseenko V.I., Dushkin A.V., Buranbayev V.S., Fazlaev R.G., Galimova V.Z., Galiulina A.M. Mechanochemical modification of the properties of anthelmintic drugs // *Chemistry for Sustainable Development*. 2011. V. 19. № 6. P. 705–710 (in Russian).
5. Душкин А.В., Метелева Е.С., Чистяченко Ю.С., Халиков С.С. Механохимическое получение и свойства твердых дисперсий, образующих водорастворимые супрамолекулярные системы // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 1–3. С. 741–749.
5. Dushkin A.V., Meteleva E.S., Chistyachenko Yu.S., Khalikov S.S. Mechanochemical production and properties of solid dispersions that form water-soluble supramolecular systems // *Fundamental research*. 2013. № 1–3. P. 741–749 (in Russian).
6. Никольский Я.Д. Методы качественного и количественного гельминтологического анализа при прижизненной диагностике гельминтозов мелкого рогатого скота // *Труды Узбекского НИВИ*. 1961. Т. 14. С. 153–159.
6. Nikolsky Ya.D. Methods of qualitative and quantitative helminthological analysis in the lifetime diagnosis of helminth infections in small ruminants // *Trudy Uzbek NIVI*. 1961. T. 14. P. 153–159 (in Russian).
7. Котельников Г.А. Гельминтологические исследования животных и окружающей среды. М.: Колос, 1984. 240 с.
7. Kotelnikov G.A. Helminthological studies of animals and the environment. M.: Kolos, 1984. 240 p. (in Russian).

УДК 661.8

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
В ОКСИДНОЙ СИСТЕМЕ AL-V-O****Шабельская Н.П., Семченко В.В., Таранушич В.А.,
Выростков Д.А., Мушоряпов А.И.***ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: shabelskaya.nina @yandex.ru*

В работе на основании изучения процесса фазообразования в сложной оксидной системе на базе р- и d-элементов V-Al-O показана принципиальная возможность синтеза композиционного материала состава $V_2O_5 - Al_2O_3$ с применением в качестве органического восстановителя лимонной кислоты $C_6H_8O_7$. Данная методика проста в аппаратном обеспечении и позволяет получать заданное соединение при более низкой температуре термообработки, с меньшей продолжительностью по сравнению с используемыми в настоящее время технологическими приемами синтеза аналогичных материалов. Проведено изучение синтезированного материала с применением рентгенофазового анализа, определения площади поверхности методом БЕТ. Предложен механизм формирования фазового состава образцов в процессе синтеза и дополнительной термообработки при температурах 700 и 900 °С. Показано, что формирование материалов без дополнительной термообработки не приводит к положительному результату. В системе присутствует металлический алюминий. Согласно предложенному механизму, после разложения метаванадата аммония протекает процесс перехода оксида ванадия (V) в смешанный оксид ванадия (III)-(V) под действием восстановителя – лимонной кислоты. Изучение каталитической активности синтезированных материалов проведено на модельном растворе органического красителя метилового оранжевого. В ходе проведенного исследования установлено, что образец проявляет исключительно высокую каталитическую активность в изучаемом процессе: порядка 75% органического красителя было удалено из системы в течение нескольких минут от начала реакции. Полученные результаты могут быть полезны для выбора материалов, перспективных для применения в системах водоподготовки, для очистки сточных вод промышленных предприятий от органических красителей.

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид ванадия, поливалентные катионы, синтез, катализатор Фентона, окислительная деструкция

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE COMPOSITE MATERIAL
IN OXIDE SYSTEM AL-V-O****Shabelskaya N.P., Semchenko V.V., Taranushitch V.A., Vyrostkov D.A., Mushoryapov A.I.***Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novotsherkassk,
e-mail: shabelskaya.nina @yandex.ru*

On the basis of studying the process of phase formation in complex oxide system on the basis of p- and d-elements of V-Al-O shows the fundamental possibility of synthesizing composite material of the composition $V_2O_5 - Al_2O_3$ was used as the organic reducing agent, citric acid $C_6H_8O_7$. This technique is simple in hardware and allows you to obtain a given compound at a lower temperature of heat treatment, with a shorter duration compared to the currently used technological methods of synthesis of similar materials. The study of the synthesized material using X-Ray phase analysis, determining the surface area by BET. The mechanism of formation of phase composition of samples in the process of synthesis and additional heat treatment at temperatures of 700 and 900 °C is proposed. It is shown that the formation of materials without additional heat treatment does not lead to a positive result. The system has a metal aluminum. According to the proposed mechanism, after the decomposition of ammonium metavanadate, the process of transition of vanadium (V) oxide into mixed vanadium (III)-(V) oxide under the action of a reducing agent – citric acid. The study of the catalytic activity of the synthesized materials was carried out on a model solution of organic dye methyl orange. The study found that the sample exhibits extremely high catalytic activity in the studied process: about 75% of the organic dye was removed from the system within a few minutes from the beginning of the reaction. The obtained results can be useful for the selection of materials that are promising for use in water treatment systems, for wastewater treatment of industrial enterprises from organic dyes.

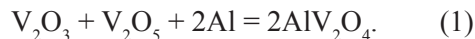
Keywords: chromites and ferrites of zinc, spinel, synthesis, Fenton catalyst, oxidative degradation

Композиционные соединения на основе оксидов металлов, принадлежащих разным семействам элементов, являются объектом длительного и интенсивного изучения, поскольку обладают рядом важных технических свойств. Особо следует отметить оксидные соединения переходных металлов, таких, например, как ванадий, способных образовывать фазы с переменной валентностью. Изучение таких материалов связано

с их уникальным строением. В частности, в исследовании [1] отмечено, что в шпинели состава AlV_2O_4 (в этом случае ванадию приписывают формальную степень окисления +2,5) возможен фазовый переход при температуре порядка 700 К, сопровождающийся проявлением аномалий транспортных и магнитных свойств, уточняется, что это соответствует переходу зарядового порядка с формированием зарядовой фрустра-

ции. В работе [2] для такого соединения установлено образование кластеров с зарядовым, атомным и орбитальным упорядочением. Применение соединений на основе системы Al-V-O связано, в первую очередь, с их высокой каталитической активностью в ряде процессов [3], таких как превращение метанола в формальдегид [4], поликонденсация индола [5], дегидратация глицерина в акролеин [6], крекинг н-гептана [7] и других. Известно также использование соединений системы Al-V-O в качестве источников питания на основе алюминия [8; 9], материалов литий-ионных аккумуляторов [10], для получения селективного диода «металл-изолятор-металл» [11].

Синтез материалов на основе развалентных катионов может быть осуществлен различными способами. Следует отметить, что получение подобных материалов по технологии, аналогичной керамической, требует длительной термообработки при относительно высоких температурах. Например, в работе [12] синтез шпинели состава AlV_2O_4 проводили из оксидов ванадия (III) V_2O_3 , ванадия (V) V_2O_5 и металлического Al в кварцевой ампуле при температуре 1100 °C в течение 150 часов. Процесс формирования шпинели может быть представлен уравнением (1)



С целью уменьшения энергоемкости процесса синтеза применяют ряд технологических приемов. При этом возможно использование гидротермального метода с применением в качестве органического прекурсора этанола [10], щавелевой кислоты [9], этиленгликоля [3]. Наноразмерные композиционные материалы в системе Al_2O_3/V_2O_5 могут быть получены с использованием ультразвукового воздействия [4], золь-гель методики [5]. Из приведенных примеров видно, что синтез материалов в системе Al-V-O сложен в аппаратурном обеспечении либо длителен по времени и является энергоемким.

Целью работы являлось изучение возможности синтеза композиционных материалов в системе Al-V-O с применением ряда технологических приемов, в том числе энергосберегающих, характеристика структурных особенностей и каталитической активности материалов в реакции окислительной деструкции органического красителя в присутствии пероксида водорода.

Материалы и методы исследования

Синтез материалов осуществляли по методике, элементы которой обсуждены в рабо-

те [13], с применением следующих технологических приемов.

1. Растворяли метаванадат аммония NH_4VO_3 в дистиллированной воде с получением раствора с концентрацией 0,3 моль/л. Добавляли 60 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$. Наблюдали процесс растворения с выделением газообразных продуктов реакции ее восстановления. Цвет раствора последовательно изменялся на зеленый и сине-фиолетовый. После полного растворения кислоты полученный раствор переносили в сосуд из нержавеющей стали, добавляли порошок металлического алюминия и нагревали до полного разложения органической составляющей смеси (*образец 1*). Для изучения влияния термической обработки на фазовый состав образцы подвергали дополнительной термообработке в течение 1 часа при температурах 700 °C (*образец 2*), 900 °C (*образец 3*).

2. Растворяли метаванадат аммония NH_4VO_3 в дистиллированной воде с получением раствора с концентрацией 0,3 моль/л в присутствии серной кислоты. Добавляли 10 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$. Затем вводили концентрированный раствор аммиака (40 мл) и раствор нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$. Полученный раствор помещали в сосуд из нержавеющей стали и нагревали до полного разложения органической составляющей смеси (*образец 4*). Для изучения влияния термической обработки на фазовый состав образцы подвергали дополнительной термообработке в течение 1 часа при температурах 400 °C (*образец 5*), 700 °C (*образец 6*).

Фазовый состав полученных материалов изучали на дифрактометре ARL X'TRA, использовали Cu-K α излучение. Определение площади поверхности проводили методом БЕТ на аппарате ChemiSorb 2750 в Центре коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого по методике, описанной в [14]. При этом использовали раствор метилового оранжевого с концентрацией 40 мг/л. В ходе выполнения анализа 10 мл исходного раствора помещали в плоскодонную колбу, добавляли 0,0010 г катализатора и 2 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 3 % (масс.). Определение концентрации метилового оранжевого в растворе проводили фотоколориметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4,2.

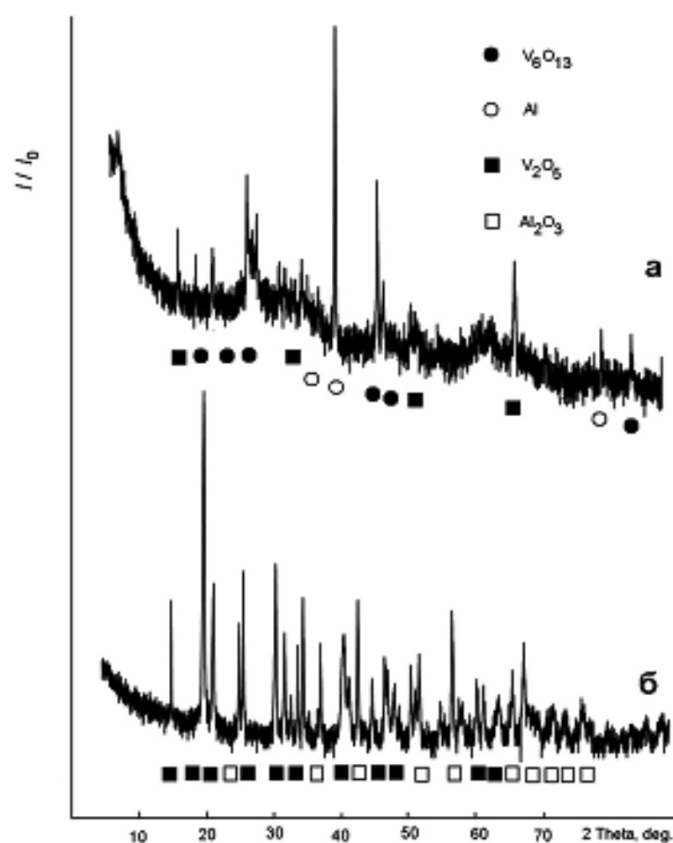


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы Al-V-O: а – образец 1, б – образец 3

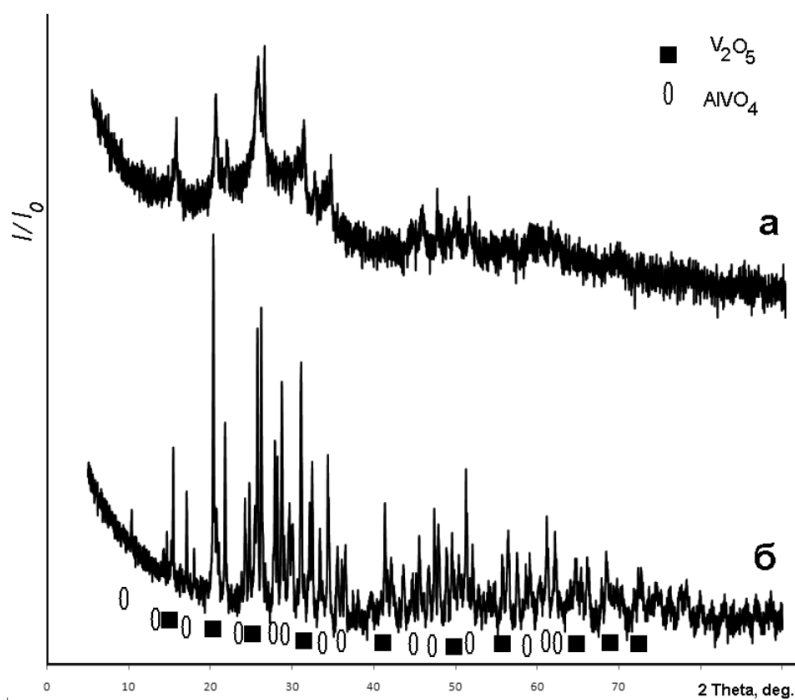


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы Al-V-O: а – образец 4, б – образец 6

Результаты исследования и их обсуждение

Рентгенограммы нескольких синтезированных образцов приведены на рис. 1, 2.

Фазовый состав образцов может быть представлен следующим образом (таблица).

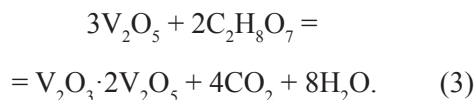
Согласно полученным результатам, формирование материалов (образцы 1-3) без дополнительной термообработки не приводит к положительному результату. В системе остается непрореагировавший металлический алюминий.

Фазообразование в изучаемой системе (образцы 1–3) может быть представлено следующим образом.

Разложение метаванадата аммония протекает с образованием оксида ванадия (V) по схеме (2):



При введении лимонной кислоты протекает процесс перехода оксида ванадия (V) в оксид ванадия (III)–(V). Лимонная кислота при этом выступает в качестве восстановителя (уравнение 3):



Данная реакция начинает протекать, вероятно, еще в растворе. Окраска раствора меняется с зеленого на синий, затем – на фиолетовый и снова на зеленый. При этом часть оксида V_2O_5 остается в неизменном виде и входит в состав продукта реакции.

Прокаливание образца при температуре 700 °С сопровождается увеличением степени окристаллизованности фаз и соотношения количества оксидных фаз $\text{V}_2\text{O}_5:\text{V}_6\text{O}_{13}$, в целом фазовый состав образца не изменяется.

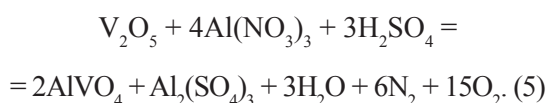
Фазовый состав образцов

№ образца	Состав	Параметры решетки	Соотношение фаз	Примесные фазы
1	V_2O_5	$a = 1,1516 \text{ нм},$ $b = 0,3566 \text{ нм},$ $c = 0,4373 \text{ нм},$	$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{V}_6\text{O}_{13} = 1:4$	–
	V_6O_{13}	$a = 1,192 \text{ нм},$ $b = 0,3679 \text{ нм},$ $c = 1,014 \text{ нм},$		
	Al	$a = 0,4056 \text{ нм}$		
2	V_2O_5	$a = 1,1516 \text{ нм},$ $b = 0,3566 \text{ нм},$ $c = 0,4373 \text{ нм}$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{V}_6\text{O}_{13} = 3:2$	–
	V_6O_{13}	$a = 1,192 \text{ нм},$ $b = 0,368 \text{ нм},$ $c = 1,014 \text{ нм}$		
	Al	$a = 0,4050 \text{ нм}$		
3	V_2O_5	$a = 1,1516 \text{ нм},$ $b = 0,3566 \text{ нм},$ $c = 0,4373 \text{ нм}$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$	
	Al_2O_3	$a = 0,4761 \text{ нм},$ $c = 1,300 \text{ нм}$		
4	V_2O_5	$a = 1,1516 \text{ нм},$ $b = 0,3571 \text{ нм},$ $c = 0,4383 \text{ нм}$	–	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
5	V_2O_5	$a = 1,1544 \text{ нм},$ $b = 0,3571 \text{ нм},$ $c = 0,4383 \text{ нм}$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{AlVO}_4 = 4:1$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
	AlVO_4	$a = 0,6532 \text{ нм},$ $b = 0,7450 \text{ нм},$ $c = 0,9123 \text{ нм}$		
6	V_2O_5	$a = 1,1512 \text{ нм},$ $b = 0,3564 \text{ нм},$ $c = 0,4368 \text{ нм}$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{AlVO}_4 = 2:1$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
	AlVO_4	$a = 0,6532 \text{ нм},$ $b = 0,7450 \text{ нм},$ $c = 0,9123 \text{ нм}$		

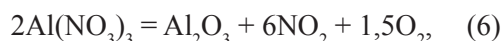
При термообработке при температуре 900 °C в реакцию вступает введенный металлический алюминий и формируется композиционный материал состава $V_2O_5 - Al_2O_3$ (уравнение 4):



Изменение технологии приводит к смене механизма реакции. Для образцов 4–6 процесс образования композиционного материала может быть представлен следующим образом. Разложение метаванадата аммония с образованием оксида ванадия (V) по реакции (2), затем взаимодействие V_2O_5 с нитратом алюминия в присутствии серной кислоты (уравнение 5):



Термообработка материала при температуре 700 °C приводит к разложению нитрата алюминия с образованием оксида (уравнение 6):



который затем взаимодействует с оксидом ванадия (V) с формированием ванадата алюминия (уравнение 7):



Полученный порошок темно-серого цвета при последующей термообработке приобретал оранжевую окраску, характерную для оксидных соединений пентавалентного ванадия.

Следует отметить, что проведение реакции в присутствии металлического алюминия не сопровождается образованием $AlVO_4$.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции окислительной деструкции органического красителя метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. В ходе проведенного исследования установлено, что *образец 1* проявляет исключительно высокую каталитическую активность в изучаемом процессе: порядка 75 % метилового оранжевого было удалено из системы в течение первых 2 минут от начала реакции. Этот результат позволяет сделать вывод о перспективности применения синтезированных материалов в системах водоподготовки, в частности промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Выводы

Изучен процесс фазообразования в сложной оксидной системе V-Al-O. Показана принципиальная возможность синтеза композиционного материала состава $V_2O_5 - Al_2O_3$ с применением в качестве органического восстановителя лимонной кислоты $C_2H_8O_7$. Данная методика проста в аппаратном обеспечении и позволяет получать заданное соединение при более низкой температуре термообработки, с меньшей продолжительностью по сравнению с используемыми в настоящее время технологическими приемами синтеза аналогичных материалов. Предложен механизм формирования фазового состава образцов в процессе синтеза и дополнительной термообработки при температурах 700 и 900 °C. Полученные результаты могут быть полезны для выбора материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Список литературы / References

1. Matsuno K., Katsufuji T., Mori S., Moritomo Y., Machida A., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Yamamoto N., Takagi H. Charge Ordering in the Geometrically Frustrated Spinel AlV_2O_4 . J. Phys. Soc. Jpn. 2001. P. 70. P. 1456–1459.
2. Talanov M.V., Shirokov V.B., Avakyan L.A., Talanov V.M., Borlakov Kh.Sh. Vanadium clusters formation in geometrically frustrated spinel oxide AlV_2O_4 . Acta Cryst. 2018. № 4. P. 337–353. DOI: 10.1107/S2052520618007242.
3. Usharani S., Rajendran V. Size Controlled Synthesis and Characterization of V_2O_5/Al_2O_3 Nanocomposites. Colloids and Interface Science Communications. 2018. V. 24. P. 7–12. DOI: 10.1016/j.colcom.2018.03.001.
4. Jamei M.R., Ranjbar M., Eliassi A. Sonochemical synthesis of vanadium complex nano-particles: a new precursor for preparation and evaluation of V_2O_5/Al_2O_3 nano-catalyst in selective oxidation of methanol to methylal. Journal of the Iranian Chemical Society. 2017. V. 14. Is. 12. P. 2627–2635. DOI: 10.1007/s13738-017-1197-7.
5. Hassani H., Zakerinasab B., Hossien Poor H. Synthesis, characterization and application of alumina / vanadium pentoxide nanocomposit by sol-gel method. Applied Organometallic Chemistry. 2018. V. 32. Is. 1. № e3945. DOI: 10.1002/aoc.3945.
6. Mahdavi V., Monajemi A. Gas phase dehydration of glycerol catalyzed by gamma Al_2O_3 supported V_2O_5 : a statistical approach for simultaneous optimization. RSC Advances. 2016. V. 6. Is. 115. P. 114244–114255.
7. Hu X., Yan X., Feng R., Xue J. Influences of Reaction Temperature and Carrier Gas Flow-Rate on n-Heptane Cracking over ZSM-5 Catalyst Without and With Activation of V_2O_5/Al_2O_3 . Bulletin of the Korean Chemical Society. 2017. V. 38. Is. 10. P. 1129–1133.
8. Gu S., Wang H., Wu C., Bai Y., Li H., Wu F. Confirming reversible Al^{3+} storage mechanism through intercalation of Al^{3+} into V_2O_5 nanowires in a rechargeable aluminum battery. Energy Storage Materials. 2017. V. 6. P. 9–17.
9. Yuan Q., Zou Z. Hydrothermal Synthesis of Al/Cr-doped V_2O_5 as Cathode Material for Lithium-ion Battery. MATEC Web of Conferences. 2017. V. 88: 01006. DOI: 10.1051/mateconf/20178801006.

10. Wu X., Zou Z., Li S., Yang Q. Solvothermal preparation of Al/Fe-doped V_6O_{13} as cathode materials for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. V. 829. P. 20–26.
11. Abdel-Rahman M., Issa K., Zia M.F., Alduraibi M., Siraj M., Ragheb A., Alshebeili S. High sensitivity vanadium-vanadium pentoxide-aluminium metal-insulator-metal diode. *Micro and Nano Letters*. 2018. V. 13. Is. 5. P. 680–683.
12. Matsuno K., Katsufuji T., Mori S., Moritomo Y., Machida A., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Yamamoto N., Takagi H. Charge Ordering in the Geometrically Frustrated Spinell AlV_2O_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*. 2001. V. 70. No. 6. P. 1456–1459.
13. Шабельская Н.П. Процессы фазообразования в системе $NiO - CuO - Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ при разложении солей // Неорганические материалы. 2014. Т. 55. № 11. С. 1205–1209. DOI: 10.7868/S0002337X14110177.
- Shabelskaya N.P. Phase Formation Processes in the $NiO-CuO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ System upon Salt Decomposition // *Inorganic materials*. 2014. V. 50. № 11. P. 1114–1118. DOI: 10.1134/S002016851411017X.
14. Шабельская Н.П., Власенко А.И., Сулима С.И., Сулима Е.В. Изучение процессов формирования структуры ферритов-хромитов переходных элементов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 8. С. 99–103.
- Shabelskaya N.P. Vlasenko A.I., Sulima S.I., Sulima E.V. Study of the processes of structure formation of ferrite-chromites of transition elements // *Megdunarodnyi gurnal prikladnyh I fundamentalnyh issledovaniy*. 2015. No 8. P. 99–103 (in Russian).

УДК 632.937

ОЦЕНКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ ПРОТИВ ОСОБО ОПАСНОГО АДВЕНТИВНОГО ВРЕДИТЕЛЯ КОРИЧНЕВО-МРАМОРНОГО КЛОПА *HALYOMORPHA HALYS* STÅL.

Агасьева И.С., Нефедова М.В., Федоренко Е.В., Исмаилов В.Я.

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт биологической защиты растений»,
Краснодар, e-mail: dollkaSneba@yandex.ru

Коричневый мраморный клоп (*Halyomorpha halys* Stål, 1855) – представитель семейства Pentatomidae, отряда Hemiptera. Клоп – широкий полифаг и поражает растения 49 семейств. Благоприятные климатические условия позволяют клопу размножиться в большом количестве, что приводит к серьезным экономическим потерям в связи с широкой пищевой специализацией фитофага. Контроль численности и вредоносности вредителя традиционными химическими средствами затруднен в связи с его распространением в санитарных, рекреационных, заповедных и курортных зонах. К тому же регулярные химические обработки, рекомендуемые при обнаружении карантинных видов по мере освоения ими новых ареалов, привели к формированию резистентности в популяциях коричнево-мраморного клопа. Выявлены основные биологические показатели развития клопа в Центральной зоне Краснодарского края в 2017–2018 гг. *H. halys* развивался в трех поколениях в течение года: 1-е поколение – с I декады мая (яйцекладки) по II–III декады июня; 2-е поколение – с II–III декады июня по I декаду августа; 3-е поколение – с I декады августа по I декаду октября, после чего имаго уходят на зимовку. Для подавления численности коричнево-мраморного клопа на сельскохозяйственных культурах можно использовать личинок хищного клопа подизуса *Podisus maculiventris* Say. Среди потенциальных естественных врагов *H. halys* перспективными считаются паразитические перепончатокрылые семейств Scelionidae, Eupelmidae. В 2018 г. в природных условиях Краснодарского края была обнаружена яйцекладка *H. halys*, зараженная паразитом-яйцеедом *Anastatus bifasciatus* Geoffroy (Hymenoptera: Eupelmidae). Проведена оценка биологической эффективности биорациональных препаратов на основе эфирных масел (Препарат 1 и Препарат 2) и их смесей с уменьшенными нормами расхода инсектицидов. Установлено, что использование препарата Эфория КС в композиции с препаратами серии эфирных масел с уменьшенной в 3–6 раз нормой расхода приводило к эффективности до 100%.

Ключевые слова: коричнево-мраморный клоп, биологические показатели развития, хищный клоп *Podisus maculiventris* Say, паразит-яйцеед *Anastatus bifasciatus* Geoffroy, биорациональные препараты

ASSESSMENT OF THE EFFICACY OF BIOLOGICAL PLANT PROTECTION PRODUCTS AGAINST THE MOST HARMFUL ADVENTIVE PEST BROWN MARBLED BUG *HALYOMORPHA HALYS* STÅL.

Agasyeva I.S., Nefedova M.V., Fedorenko E.V., Ismailov V.Ya.

Federal State Budgetary Scientific Institution «All-Russian Research Institute of Biological Plant Protection», Krasnodar, e-mail: dollkaSneba@yandex.ru

Brown marbled bug (*Halyomorpha halys* Stål, 1855) is a member of the Heteroptera family (Pentatomidae) from the order Hemiptera. The bug is a multi polyphage and affects plants from 49 families. Favorable climatic conditions allow the bug to multiply in large numbers, which leads to serious economic losses due to the wide food specialization of the phytophage. Control of the number and harmfulness of this pest with the traditional chemical plant protection products is difficult due to its distribution in sanitary, recreational, protected and resort areas. In addition, regular chemical treatments recommended for detection of quarantine species as they develop new areas have led to the formation of resistance in the populations of brown marbled bug. The main biological indicators of the development of the bug in the Central zone of Krasnodar Krai in 2017–2018 were identified. *H. halys* developed in three generations during the year: 1st generation – from the first decade of May (egg-laying) to the second and third decades of June; 2nd generation – from the II–III decade of June to the I decade of August; 3rd generation – from the first decade of August to the first decade of October, after which the imagoes go wintering. To suppress the number of brown marbled bug on crops, the larvae of the predatory bug of *Podisus maculiventris* Say can be used. Parasitic hymenoptera of the families Scelionidae, Eupelmidae are considered to be promising among the potential natural enemies of *H. halys*. In 2018, in the natural conditions of Krasnodar Krai, an egg-laying of a *H. halys* was discovered, infected with the parasite egg-eater *Anastatus bifasciatus* Geoffroy (Hymenoptera: Eupelmidae). Assessment of the biological efficacy of bio-rational preparations based on essential oils (Preparation 1 and Preparation 2) and their mixtures with reduced insecticide consumption rates was carried out. It has been established that the use of Eforia CS in a composition with preparations from a series of essential oils with a 3–6-fold reduction in the norms of consumption led to efficiency up to 100%.

Keywords: brown marbled bug, biological indicators of development, predatory bug *Podisus maculiventris* Say, parasite egg-eater *Anastatus bifasciatus* Geoffroy, bio-rational preparations

Среди сотен видов клопов-пентатомид (Hemiptera, Pentatomidae) коричнево-мраморный клоп *Halyomorpha halys* Stål – особо опасный адвентивный вредитель сель-

скохозяйственных, лесных и декоративных культур. Его естественный ареал включает Китай, Японию, страны Корейского полуострова. Вторжение в другие континенты

и страны началось в середине 1990-х гг., начиная с США, когда клоп был зафиксирован в Пенсильвании, уже через несколько лет он распространился в 40 государствах. В 2010 г. вредитель был обнаружен в Канаде [1]. В Европе он был впервые выявлен в Швейцарии в 2007 г. [2–4]. В Италии начиная с 2012 г. появились сообщения о нем из разных регионов. Коричнево-мраморный клоп продолжает расширять свой ареал в Швейцарии, Франции [2], Германии [5], Греции [6], Венгрии, Лихтенштейне, Румынии, Австрии, Сербии, Болгарии [7], России [8], Казахстане [9]. *H. halys* распространился на всех континентах Северного полушария, а в последнее время – в Европе [10]. Выше отмечено, что в США он попал в 1996 г., хотя официально вредитель был идентифицирован и зарегистрирован в 2001 г. Первая информация о повреждениях клопом сельскохозяйственных культур поступила из Пенсильвании (г. Аллентаун). В 2005 г. его обнаружили в Калифорнии, Орегоне и других штатах. С этого времени началось активное расселение мраморного клопа по территории США, а также другим странам и континентам. В 2008 г. клоп был выявлен в Швейцарии, а в 2010 г. – в Новой Зеландии [11]. Мраморный клоп является широким полифагом и питается цветами, стеблями, листьями растений 49 семейств [9]. *H. halys* питается большим разнообразием фруктов (яблоки, персики, абрикосы, инжир, шелковица, цитрусовые, хурма) и овощей (фасоль, томаты, соя и др.), а также многими видами декоративных растений и сорняков. Благоприятные климатические условия позволили клопу размножиться в большом количестве, что привело к серьезным экономическим потерям в связи с широкой пищевой специализацией фитофага. Основной ущерб клоп наносит, питаясь плодами мандарина, фундука, груши, персика, черешни, хурмы, винограда, кукурузы, сои, томатов и перца [4; 9].

В начале августа 2014 г. мраморный клоп был обнаружен на декоративных насаждениях в г. Сочи Краснодарского края Российской Федерации. До конца непонятно, каким путём мраморный клоп проник в Россию. Есть предположение, что этот вид был завезён (возможно, из Италии) в один из российских черноморских портов с посадочным материалом декоративных растений для озеленения объектов XXII Олимпийских зимних игр. И уже из России клоп распространился в Абхазию и Грузию [12].

Со второй половины 2015 г. началось массовое размножение этого вида в Сочинском городском округе, а также в Абхазии и Грузии [4; 12; 13].

На сегодняшний день мраморный клоп обнаружен в 3 из 4 районов Сочи (Адлерский, Хостинский и Центральный районы). По предварительной оценке, максимальная численность клопа зарегистрирована в Адлерском районе (Имеретинская низменность) [9]. В 2017–2018 гг., по нашим наблюдениям, мраморный клоп расселился во всех районах Центральной зоны Краснодарского края и нанес большой ущерб урожаю плодовых, орехоплодных, овощных культур, сое и кукурузе.

Контроль численности и вредоносности коричнево-мраморного клопа традиционными химическими средствами защиты растений затруднен в связи с его распространением в санитарных, рекреационных, заповедных и курортных зонах. К тому же регулярные химические обработки, рекомендуемые при обнаружении карантинных видов по мере освоения ими новых ареалов, привели к формированию резистентности в популяциях коричнево-мраморного клопа. В связи с этим планируется изучение механизмов половой химической коммуникации, репродуктивного потенциала и вредоносности, отбор активных биологических и биорациональных средств защиты растений, выявление эффективных аборигенных видов энтомофагов и энтомопатогенов, способных регулировать численность вредителя.

Таким образом, инвазийный характер развития и вредоносности коричнево-мраморного клопа, приводящий к катастрофическим потерям урожая и его качества, а также быстрое формирование устойчивости вредителя к традиционным инсектицидам определяет необходимость в исследованиях по нарушению нормальных репродуктивных связей и метаморфоза, а также поиска биоагентов, контролирующих численность вредителя.

Целью настоящей работы являлась оценка средств биологического контроля коричнево-мраморного клопа, основанная на взаимодополняющем применении энтомопатогенов, энтомофагов, биорациональных инсектицидов.

Материалы и методы исследования

В качестве агента биологического контроля коричнево-мраморного клопа испытывался хищный клоп *Podisus maculiventris*

Say. В этих целях в чашки Петри рассаживались личинки хищника и жертвы II–III возрастов в соотношении, равном 1:3, опыты проводились в пятикратной повторности.

В лабораторных и полевых экспериментах по исследованию эффективности биологических и химических препаратов против коричневого мраморного клопа были использованы биорациональные, биологические и химические препараты: Препарат 1, Препарат 2 (препараты на основе эфирных масел, отличающиеся составом и соотношением концентраций компонентов), химический препарат Эфория КС. В стеклянные емкости объемом 0,7 л помещали от 15 до 18 экз. личинок или взрослых особей мраморного клопа. Насекомых обрабатывали из пульверизатора заранее приготовленными растворами препаратов и накрывали тканевой крышкой. Контрольный вариант обрабатывали дистиллированной водой.

В полевых условиях были проведены обработки растений сои тремя препаратами: Препарат 1; Препарат 2 и Эфория КС (0,2 л/га). Обработка участков проводилась при помощи беспилотного летательного аппарата (БПЛА), оснащенного ультрамалообъемным опрыскивателем (рис. 1).



Рис. 1. Беспилотный квадрокоптер, оснащенный УМО, во время обработки

Результаты исследования и их обсуждение

В 2018 г. для лабораторных экспериментов были получены 2 популяции *H. halys*: 1-я популяция – из г. Новороссийска, 2-я – популяция из г. Сочи. В новороссийской было подсчитано соотношение полов, которое составило 60 самок и 90 самцов, половой индекс: 1 (♀):1,5 (♂). В популяции из г. Сочи соотношение полов оказалось 194 самки к 102 самцам, половой индекс – 1,5 (♀):1 (♂).

В ходе наблюдений за жизнедеятельностью мраморного клопа в природных условиях Краснодарского края было замечено, что в весенний период клоп в основном расселяется на древесно-кустарниковой растительности: большое количество особей было обнаружено на деревьях алычи, вишни. *H. halys* питался незрелыми плодами этих растений, делая проколы, после чего на плодах появлялись подтеки камеди. В летний период фитофаг переходит на такие культуры, как соя, кукуруза, что отмечалось при обследовании участка с соей в 2017–2018 гг.

В Краснодарском крае в 2017–2018 гг. *H. halys* развивался в трех поколениях в течение года: 1-е поколение – с I декады мая (яйцекладки) по II–III декады июня; 2-е поколение – с II–III декады июня по I декаду августа; 3-е поколение – с I декады августа по I декаду октября, после чего имаго уходят на зимовку. Выход из мест зимовки наблюдается с III декады апреля – I декады мая, далее в течение нескольких недель происходит дополнительное питание и затем спаривание. Установлено, что самка откладывает яйца поэтапно по 10–30 яиц, с интервалом до 10–12 дней. Эмбриональное развитие яиц длится 6–7 дней. Развитие одного поколения мраморного клопа длится до 45–55 дней.

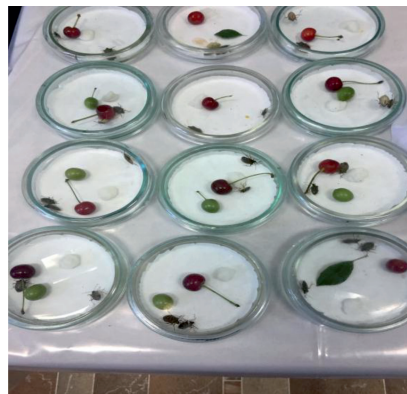
Мраморный клоп распространяется по территории Краснодарского края со скоростью 100–150 км в год и в ближайшие несколько лет может заселить весь Северный Кавказ, Ростовскую область, Крым, юг Волгоградской области, а также соседние страны: Украину, Молдавию, Болгарию, юг Польши, Армению, Азербайджан и Турцию.

В лабораторных условиях личинкам подизуса старших возрастов были предложены личинки мраморного клопа III–IV возрастов. Установлено, что личинки хищного клопа *Podisus maculiventris* Say в лабораторных условиях успешно атаковали личинок коричнево-мраморного клопа и питались ими (рис. 2), эффективность применения *P. maculiventris* составила 97,8%. Таким образом, для подавления численности коричнево-мраморного клопа на сельскохозяйственных культурах можно использовать личинок подизуса, выращенных в лабораторных условиях. В литературе также упоминается о потенциале использования хищного клопа *P. maculiventris* против *H. halys* [14].

В исследованиях в разных странах основное внимание уделяется возможности применения биологического контроля с помощью паразитоидов яиц [15].



Рис. 2. Личинка *Podisus maculiventris* Say питается личинкой *Halyomorpha halys* Stål



1

2

Рис. 3. 1) паразит *Anastatus bifasciatus* Geoffroy;
2) разведение коричнево-мраморного клопа в лабораторных условиях

Среди потенциальных естественных врагов *H. halys* рассматриваются более 20 видов, среди которых наиболее перспективными считаются паразитические перепончатокрылые сем. Scelionidae, Eupelmidae [15].

В 2018 г. в природных условиях Краснодарского края была обнаружена яйцекладка коричнево-мраморного клопа, зараженная паразитом-яйцеедом *Anastatus bifasciatus* Geoffroy (Hymenoptera: Eupelmidae) (рис. 3). Видовая принадлежность паразита определялась методом выведения и определена ведущим научным сотрудником лаборатории химической коммуникации и массового разведения насекомых ВНИИБЗР к.б.н. В.В. Костюковым.

В связи с недостаточной эффективностью природных популяций аборигенных паразитов-яйцеедов на территории Красно-

дарского края были проведены испытания по эффективности препаратов на основе веществ биологического происхождения. Большой интерес с точки зрения экологичности могут представлять результаты оценки биологической эффективности биорациональных препаратов на основе эфирных масел и их смесей с уменьшенными нормами расхода традиционных инсектицидов (таблица).

Результаты лабораторных испытаний Препаратов 1 и 2, как отдельно, так и в композиции с инсектицидом Эфория КС, в норме расхода, уменьшенной в 3–6 раз, представленные в таблице, показали вполне удовлетворительную биологическую эффективность практически во всех вариантах опыта и были использованы для дальнейшей полевой оценки.

Результаты лабораторных испытаний смесей препаратов на основе эфирных масел и Эфория КС против личинок коричнево-мраморного клопа *H. halys*

Вариант	Норма расхода, л/га	Количество личинок <i>H. halys</i>				Гибель насекомых, %		
		до обработки	после обработки, сут.			1	3	5
			1	3	5			
Эфория, КС	0,3	12,6 ± 2,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	100	100	100
Препарат 1	1,0	12,0 ± 1,0	7,4 ± 1,0	6,6 ± 1,0	1,4 ± 1,0	39,2	45,8	89,2
Препарат 2	1,0	14,0 ± 2,0	6,6 ± 1,5	2,0 ± 1,0	0 ± 0,0	54,8	85,7	100
Эфория, КС + Препарат 2	0,1 + 1,0	10,0 ± 3,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	100	100	100
Эфория, КС + Препарат 2	0,05 + 1,0	10,0 ± 2,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	100	100	100
Контроль	Вода дист.	11,4 ± 2,0	11,4 ± 0,0	11,4 ± 0,0	9,3 ± 1,0	0	0	18,4

Заключительным этапом испытаний является проведенная 22 августа обработка в сильной степени заселенного коричнево-мраморным клопом участка сои 2,4 га Препаратом 2 в дозе 1 л/га, отдельно и в композиции с инсектицидом Эфория КС. Обработка проводилась при помощи беспилотного летательного аппарата (БПЛА), оснащенного ультрамалообъемным опрыскивателем.

В результате эксперимента были получены следующие результаты:

– до обработки препаратами численность личинок и имаго коричнево-мраморного клопа составляла от 7 до 12,5 экз./растение в среднем.

Вариант 1 – Препарат 2, эффективность: 72% по имаго, 84% по личинкам.

Вариант 2 – Препарат 2 (1 л/га) + Эфория КС (0,05 л/га), эффективность обработки составила 95,5% – против имаго и 94,8% – против личинок.

Полученные результаты по оценке биологической эффективности химических и биорациональных инсектицидов послужат основой для разработки комплексной системы биологизированного контроля коричнево-мраморного клопа.

Выводы

Определены основные биологические показатели развития коричнево-мраморного клопа в Центральной зоне Краснодарского края, теплые зимы 2017–2018 гг. способствовали перезимовке клопов, что привело к большому увеличению численности насекомого в весенне-летний периоды.

Перспективным энтомофагом, способным контролировать численность коричнево-мраморного клопа, является хищный клоп *P. maculiventris* Say.

В настоящее время эффективным в борьбе с коричнево-мраморным клопом является использование химических препаратов или их сочетаний с препаратами на основе БАВ, однако существует перспектива применения естественных врагов *H. halys*, среди которых местный вид *Anastatus bifasciatus* Geoffroy (Hymenoptera: Eupelmidae), а также такие специализированные виды, как *Trissolcus japonicus* Ashmead и *Telenomus podisi* Ashmead, которых необходимо интродуцировать из Юго-Восточной Азии, а возможно, из других стран (Турция, Грузия и др.), куда эти энтомофаги уже завезены. К тому же технологии массового разведения яйцеедов-сцениолид родов *Trissolcus* и *Telenomus*, эффективных паразитов клопа вредная черепашка и других клопов-щитников, разработаны сотрудниками ФГБНУ ВНИИБЗР и могут быть успешно адаптированы для производства яйцеедов мраморного клопа.

Уже сейчас очевидно, что эффективный биологический контроль коричнево-мраморного клопа *H. halys* будет возможен при комплексном использовании активных энтомопатогенных препаратов, биорациональных инсектицидов, феромонов, хищных и паразитических энтомофагов.

Исследования выполнены согласно Государственному заданию № 075-00376-19-00 Министерства науки и высшего образования РФ в рамках НИР по теме № 0686-2019-0013.

Список литературы / References

1. Fogain R., Graff S. First records of the invasive pest, *Halyomorpha halys* (Hemiptera: Pentatomidae), in Ontario and Quebec. Journal of the Entomological Society of Ontario. 2011. vol. 142. P. 45–48.
2. Callot H., Brua C. *Halyomorpha halys* (Stål, 1855), la Punaise diabolique, nouvelle espece pour la faune de France (Heteroptera: Pentatomidae). L'Entomologiste. 2013. vol. 69. P. 69–71.

3. Айба Л.Я., Карпун Н.Н. Мраморный клоп *Halyomorpha halys* Stål в Абхазии: биология и меры борьбы. Сухум, 2016. 17 с.
- Ajba L.Ya., Karpun N.N. Brown Marmorated Stink Bug *Halyomorpha halys* Stål in Abkhazia: biology and control measures. Suhum, 2016. 17 p. (in Russian).
4. Нейморовец В.В. Восточноазиатский мраморный клоп *Halyomorpha halys* (Stål, 1855) (Heteroptera, Pentatomidae): морфология, биология, расширение ареала и угрозы для сельского хозяйства Российской Федерации (аналитический обзор) // Вестник защиты растений. 2018. № 1 (95). С. 11–16.
- Nejmorovets V.V. Brown marmorated stink bug *Halyomorpha halys* (Heteroptera: Pentatomidae): morphology, biology, distribution and threats to agriculture in the Russian Federation (Analytical review) // Plant Protection News. 2018. № 1 (95). P. 11–16 (in Russian).
5. Vetek G., Papp V., Haltrich A., Redei D. First record of the brown marmorated stink bug, *Halyomorpha halys* (Hemiptera: Heteroptera: Pentatomidae), in Hungary, with description of the genitalia of both sexes. *Zootaxa*, 2014. vol. 3780 (1). P. 194–200. DOI: 10.11646/zootaxa.3780.1.8.
6. Milonas P.G., Partsinevelos G.K. First report of brown marmorated stink bug *Halyomorpha halys* Stål (Hemiptera: Pentatomidae) in Greece. *EPPO Bulletin*. 2014. vol. 44. Issue 2. P. 183–186. DOI: 10.1111/epp.12129.
7. Simov N. The invasive brown marmorated stink bug *Halyomorpha halys* (Stål, 1855) (Heteroptera: Pentatomidae) already in Bulgaria. *Ecologica Montenegrina*. 2016. vol. 9. P. 51–53.
8. Митюшев И.М. Первый случай обнаружения мраморного клопа в России // Защита и карантин растений. 2016. № 3. С. 48.
- Mityushev I.M. First record of *Halyomorpha halys* detection in Russia // *Zashchita i Karantin Rastenij*. 2016. № 3. P. 48 (in Russian).
9. Есенбекова П.А. Первое указание мраморного клопа (*Halyomorpha halys* (Stål, 1855) (Heteroptera: Pentatomidae) из Казахстана // Евроазиатский энтомологический журнал. 2017. Т. 16. № 1. С. 23–24.
- Esenbekova P.A. First record of *Halyomorpha halys* (Stål, 1855) (Heteroptera, Pentatomidae) from Kazakhstan // *Evroaziatskij ehntomologicheskij zhurnal*. 2017. Vol. 16. № 1. P. 23–24 (in Russian).
10. Kriticos D., Kean J., Phillips C., Senay S., Acosta H., Haye T. The potential global distribution of the brown marmorated stink bug, *Halyomorpha halys*, a critical threat to plant biosecurity. *Journal of Pest Science*. 2017. vol. 90. Issue 4. P. 1033–1043. DOI: 10.1007/s10340-017-0869-5.
11. Harris A. *Halyomorpha halys* (Hemiptera: Pentatomidae) and *Protaetia brevitarsis* (Coleoptera: Scarabaeidae: Cetoniinae) intercepted in Dunedin. *The Weta*. 2010. vol. 40. P. 42–44.
12. Gapon D.A. First records of the brown marmorated stink bug *Halyomorpha halys* (Stål, 1855) (Heteroptera, Pentatomidae) in Russia, Abkhazia, and Georgia. *Entomological Review*. 2016. vol. 96 (8). P. 1086–1088. DOI: 10.1134/S001387381608011X.
13. Карпун Н.Н., Гребенников К.А., Проценко В.Е., Айба Л.Я., Борисов Б.А., Митюшев И.М., Жимерикин В.Н., Пономарев В.Л., Чекмарев П.А., Долженко В.И., Карако-тов С.Д., Малько А.М., Говоров Д.Н., Штундюк Д.А., Живых А.В., Сапожников А.Я., Абасов М.М., Мазурин Е.С., Исмаилов В.Я., Евдокимов А.Б. Коричнево-мраморный клоп *Halyomorpha halys* Stål в России: распространение, биология, идентификация, меры борьбы. М., 2018. 28 с.
- Karpun N.N., Grebennikov K.A., Procenko V.E., Ajba L.Ya., Borisov B.A., Mityushev I.M., Zhimerikin V.N., Ponomarev V.L., Chekmarev P.A., Dolzhenko V.I., Karakotov S.D., Mal'ko A.M., Govorov D.N., Shtundyuk D.A., Zhivyyh A.V., Sapozhnikov A.Ya., Abasov M.M., Mazurin E.S., Ismailov V.Ya., Evdokimov A.B. Brown marmorated stink bug *Halyomorpha halys* Stål in Russia: distribution, biology, identification, control measures. M., 2018. 28 p. (in Russian).
14. Жимерикин В.Н., Гулий В.В. Мраморный клоп // Защита и карантин растений. 2014. № 4. С. 40–43.
- Zhimerikin V.N., Gulij V.V. Brown marmorated stink bug // *Zashchita i karantin rastenij*. 2014. № 4. P. 40–43 (in Russian).
15. Roversi P.F., Binazzi F., Marianelli L., Costi E., Mais-trello L., Sabbatini P.G. Searching for native egg-parasitoids of the invasive alien species *Halyomorpha halys* Stål (Heteroptera Pentatomidae) in Southern Europe. *Redia*. 2016. Vol. 99. P. 63–70. DOI: 10.19263/REDIA-99.16.01.

УДК 581.124:574.4:630*892.5 (470.67)

**ИНТРОДУКЦИЯ ЭЛЕУТЕРОКОККА КОЛЮЧЕГО
(*ELEUTHEROCOCCUS SENTICOSUS* (RUPR. ET MAXIM.) MAXIM.)
В ГОРНОМ ДАГЕСТАНЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

Газиев М.А., Абдурахманова З.И., Габиева А.Р., Залибеков М.Д.

ФГБУН «Горный ботанический сад ДНЦ РАН», Махачкала, e-mail: marat.zalibekov@mail.ru

Работа посвящена изучению нетрадиционного для Дагестана древесного растения элеутерококка колючего (*Eleutherococcus senticosus* (Rupr. & Maxim.) Maxim.). В статье представлены данные по росту и урожайности элеутерококка колючего, размноженного семенным (1992–2018 гг.) и вегетативным способами (2008–2018 гг.) в условиях Гунибского плато (1700 м над ур. м.). Изучались основные фазы вегетации: рост, урожайность и зимостойкость с целью выявления отношения элеутерококка к экологическим условиям изучаемого района. Дана биологическая и агротехническая характеристика выращивания элеутерококка: посадка и размещение кустов. Элеутерококк колючий в горных условиях показывает высокий адаптационный потенциал, что подтверждается полным прохождением всех фенологических фаз за вегетационный период. Прием препаратов э. колючего способствует формированию адаптации к неблагоприятным факторам среды и усиливает сопротивляемость организма. Данными многих исследований доказано, что у женьшеня нет особых преимуществ перед элеутерококком. Элеутерококк колючий в горных условиях Дагестана показывает высокую зимостойкость, за время наблюдений на выращиваемых растениях не было отмечено заметного повреждения от зимних морозов. Однако элеутерококк чувствителен к летней засухе и реагирует на хороший уход повышением продуктивности и ускорением роста. Несмотря на относительно суровые климатические условия зоны исследований, не способствующие выращиванию многих видов культурных древесных растений из-за частых поздневесенних заморозков, внедрение элеутерококка колючего для любительского садоводства и производственного испытания в условиях Высокогорного Дагестана, помимо получения ценного лекарственного сырья, будет способствовать увеличению видового разнообразия древесных растений.

Ключевые слова: элеутерококк, рост и урожайность, химический состав, лечебные качества, размножение

**INTRODUCTION OF *ELEUTHEROCOCCUS SENTICOSUS* (RUPR. ET MAXIM.)
MAXIM.) IN MOUNTAIN DAGESTAN AND PROSPECTS OF ITS USE**

Gaziev M.A., Abdurakhmanova Z.I., Gabibova A.R., Zalibekov M.D.

Mountain Botanical Garden, DSC of RAS, Makhachkala, e-mail: marat.zalibekov@mail.ru

The work is devoted to the study of non-traditional for Dagestan woody plant *Eleutherococcus prickly* (*Eleutherococcus senticosus* (Rupr. & Maxim.) Maxim.). The article presents data on the growth and yield of the *Eleutherococcus prickly*, propagated by seed (1992–2018) and vegetative methods (2008–2018) under the conditions of the Gunib Plateau (1700 m above sea level). We studied the main phases of the growing season: growth, yield and winter hardiness in order to identify the relationship of *Eleutherococcus* to the environmental conditions of the studied area. Given the biological and agrotechnical characteristics of growing *Eleutherococcus*: planting and placement of bushes. It has been established that the *eleutherococcus* is spiny during the vegetation period and passes through the main phenological phases, which testifies to their high adaptation potential. Acceptance of *E. coli* drugs contributes to the formation of adaptation to an unfavorable environmental factor and enhances the body's resistance. Many studies have shown that ginseng does not have any particular advantages over *Eleutherococcus*. Despite the relatively harsh climatic conditions of the research zone, which are not conducive to the cultivation of many species of cultivated woody plants due to frequent late spring frosts, the introduction of *Eleutherococcus prickly* for amateur gardening and production testing in the conditions of High Dagestan, in addition to obtaining valuable medicinal raw materials, will increase the species diversity woody plants.

Keywords: *Eleutherococcus*, growth and yield, chemical composition, medicinal qualities, reproduction

Элеутерококк колючий (*Eleutherococcus senticosus* (Rupr. & Maxim.) Maxim.) является реликтом третичного периода, относится к роду Элеутерококк (*Eleutherococcus* Maxim.), семейства Аралиевых (*Araliaceae* Vent.).

Род *Eleutherococcus* включает около 20 видов, которые распространены в Восточной Азии и Гималаях. Самый распространённый вид из них э. колючий. Это вид дальневосточной флоры, повсеместно встречающийся в тенистых кедрово-широколиственных лесах (в Приморье, Хабаровском крае, Амурской области и на Южном Сахалине) [1; 2]. Растения имеют кустар-

никовую форму высотой 2–2,5 м с мощной корневой системой, при относительно небольшой высоте куста его корень уходит глубоко, достигая водоносные пласты, обладает многочисленными разветвлениями, большая часть которых располагается в верхних слоях почвы. У взрослых, нормально развитых кустов суммарная длина всех частей корневой системы может достигать 30–32 м [3]. Декоративностью элеутерококк обладает благодаря пальчатому строению листьев и шаровидным пушистым соцветиям и красивым черным плодам. Прекрасно подходит для одиночных

и групповых посадок в ландшафтных парках и для создания живых изгородей.

В последнее время элеутерококк стал весьма популярным лекарственным растением. По результатам многих исследований доказано, что у женьшеня нет особых преимуществ перед элеутерококком [3]. В корнях и корневищах содержатся глюкоза, сахар, крахмал, полисахариды, там обнаружено семь гликозидов, названных элеутерозидами А, В, В-1, С, D, Е, F. Кроме того, корни содержат пектиновые вещества, воск, смолы, камеди, производные кумаринов, жирные и эфирные масла, микроэлементы, антоцианы [4]. Препараты элеутерококка, оказывая общеукрепляющее действие, создают благоприятный фон для лечения больных, особенно пожилого возраста, с различными заболеваниями сердечно-сосудистой системы, а также с различными формами неврозов [5–7]. Прием препаратов элеутерококка способствует формированию адаптации к неблагоприятным факторам и усиливает сопротивляемость организма. В народной медицине элеутерококк применяется как стимулирующее средство [8]. В медицинской практике введен в использование жидкий экстракт из корней элеутерококка на 33 %-ном этиловом спирте, содержащий порядка 6 % экстрактивных веществ.

Цель исследования: выявление биологических особенностей э. колючего для возделывания условиях Высокогорного Дагестана и выделение источников его хозяйственно-ценных признаков.

Материалы и методы исследования

В условиях Гунибского плато (Внутреннегорный Дагестан) исследуются особенности роста и развития элеутерококка, выращенного посевом семян в 1992 г. Научное и практическое значение исследований – установление адаптивного потенциала элеутерококка в новых условиях, для выращивания на Гунибском плато (1750 м над ур. м) и прилегающих к нему районах Высокогорного Дагестана, как ценного лекарственного растения с высоким выходом биологически активных веществ.

Район проведения исследований характеризуется умеренно теплым климатом с неустойчивым увлажнением и входит в зону с умеренно мягкой зимой, отличающейся отсутствием суровых морозов.

Изучены основные фазы вегетации э. колючего: рост, урожайность, зимостойкость и особенности размножения. Исследования

проводились в соответствии с общепринятыми методическими руководствами [9; 10].

Результаты исследования и их обсуждение

На Гунибском плато вегетация э. колючего начинается в середине апреля, бутонизация – в конце июня. С первой декады июля начинается цветение, которое продолжается в течение месяца. С конца сентября и до завершения октября проходит листопад.

Э. колючий начинает вегетацию ростом боковых и апикальных почек в первой половине лета. В начале вегетации формируется основная часть удлинённых и укороченных вегетативных побегов. Образованные в первый год боковые почки на побеге первого года (будущая ветвь) обычно не переходят в рост. Из верхушечной почки в последующие 2–3 года вырастает удлинённый или укороченный вегетативный побег.

В 1992 г., в год посадки, на Гунибской экспериментальной базе растение было высотой около 4 см, к осени выросло до 10 см. В 1993–1994 гг. продолжается медленный рост, хотя в сравнении с первым годом он был в несколько раз больше. В этот же период наблюдалось образование корневищных отпрысков длиной до 6 см. В образовании и росте корневищных отпрысков не наблюдалось определенной закономерности. Каждый год на кусте в среднем образуется около 10 отпрысков, на расстоянии от 30–50 до 100–120 см от материнского куста. За вегетационный период корневищные отпрыски вырастают в среднем от 5–10 до 100 см. Зависимость различия роста связана в основном с мощностью и глубиной расположения подземного побега и с расстоянием от материнского куста – чем ближе к кусту и поверхности располагается подземный побег, тем сильнее рост корневищного отпрыска. Такая биологическая особенность элеутерококка способствует постоянному обновлению путём возникновения дочерних кустов.

В 1995 г. общий прирост побегов, длиной от 20 до 80 см, с учетом образовавшихся в массовом количестве корневищных отпрысков составил 270 см. Интенсивность роста нарастала до 1998 г. (1035 см), в 1999 г. наблюдается некоторое снижение в росте (847 см), а пик был в 2006–2008 гг. со средним ежегодным общим приростом побегов до 3547 см. К 2018 г. общий прирост побегов значительно снизился и составил 750 см.

Элеутерококк характеризуется формированием значительного количества надземных ветвей, растущих почти параллельно друг другу. Количество таких ветвей к 2009 г. у элеутерококка, выросшего из семян, достигло 80 и сохранилось на этом уровне до 2018 г. Высота растения достигла 350 см при ширине кроны 200 см. При этом общая площадь, занятая кустом, в среднем составила 7 м². Элеутерококку свойственна высокая способность к ветвлению надземной части скелетных структур, при этом усиленное ветвление наблюдается при вступлении растений в генеративное состояние, а также при повреждении апикальной почки. Молодые стебли характеризуются моноподиальным ветвлением, которое с возрастом кустов переходит в симподиальное. У элеутерококка высокая вегетативная подвижность из-за образования побегов из ксилоподильных пазушных почек.

Вступление в генеративную стадию и закладка первых генеративных структур наблюдается в четвертый год жизни растения. Из верхушечной почки формируется побег длиной в 30–40 см, на конце которого образуется соцветие. Цветки мелкие на длинных цветоножках длиной 1–2 см, собраны в шаровидные соцветия – зонтики, тычиночные и обоеполые. Женские цветки золотистые, светло-лимонные. Обоеполые и мужские цветки имеют бледно-фиолетовые лепестки. В среднем на одну основную ветвь образуется до четырех соцветий. Интенсивность закладки соцветий с каждым годом меняется. Так, к 2009 г. общее количество соцветий достигло в среднем 1600 зонтиков на куст, к 2018 г. стабилизировалось на уровне 800 шт. В одном соцветии-зонтике сформировалось от 50 до 100 цветков. Созревание плодов наблюдается в сентябре – октябре. Полноценные ягоды с семенами образуются только на верхушечном соцветии. Созревшие плоды приобретают сначала темно-коричневый, а затем и черный оттенок. По форме плоды округлые, гладкие, блестящие с пятью сплюснутыми косточками. У спелых ягод мякоть сочная, зеленоватая.

Небольшое количество слаборазвитых соцветий, не дающих полноценных ягод, образуют стареющие системы побегов элеутерококка, в структуре которых преобладают укороченные побеги. Неплодущие побеги у кустов элеутерококка образуются в любой части кроны и являются показателем старения или повреждения коры и по-

чек. В табл. 1 приводятся основные показатели роста и плодоношения элеутерококка колючего, полученного от посева семян.

Данные табл. 1 показывают, что уровень изменчивости биометрических показателей сеянцев находятся в очень высоких пределах. Коэффициент вариации ($C_v\%$) составляет от 52,5% по высоте куста до 126,6% по количеству побегов на одном кусте.

Уровень надежности (95,0%) за 1992–2018 гг. составил в процентах по показателям: количество корнеотпрысков – 3,1, количество основных разветвлений – 12,6, ширина куста – 40,6 и высота – 44,0. Более высокий уровень надежности был отмечен в общем годовом приросте побегов – 473,8, в количестве соцветий-зонтиков – 176,2 и в количестве побегов на 1 куст – 70,6, что соответствует более низкому уровню доверия найденным в выборке результатам. По результатам корреляционного анализа почти по всем показателям была зафиксирована тесная ($r = 0,99$) и умеренная связь ($r = 0,75$).

Кусты элеутерококка, даже размноженные вегетативно путём пересадки корнеотпрысков (табл. 2), вначале растут очень медленно, в течение 8–9 лет общий прирост побегов не превышал 50 см, а средняя длина побега составила 5–10 см. Несколько ускоряется в сравнении с растениями, выросшими из семян, закладка плодовых соцветий-зонтиков. Образование соцветий здесь началось со второго года посадки, в течение четырёх лет их количество составило от 1 до 5 штук, с шестого года это количество удвоилось, а к 2018 г. составило 16 штук. К 2018 г. в среднем на один куст образовалось до 8 разветвлений, высота кустов составила 150 см, ширина 60 см, общий прирост побегов достиг 200 см.

Однако показатели роста и плодоношения здесь были более стабильными и однородными, чем у растений, размноженных семенами.

Уровень изменчивости биометрических показателей варьирует в незначительных пределах: от 0,18% до 0,84%. То есть коэффициент вариации ($C_v\%$) в этих совокупностях характеризуется незначительным разбросом значений признаков. Все показатели уровня надёжности (95,0%) соответствуют более высокому уровню доверия найденным в выборке результатам. Результаты корреляционного анализа показали среднюю и высокую связь между основными показателями роста и плодоношения от $r = 0,63$ до $r = 0,96$.

Таблица 1

Морфометрические показатели роста сеянцев элеутерококка на Гунибской экспериментальной базе (1992–2018 гг.)

Показатели	Общий годовой прирост побегов, см	Кол-во побегов, шт.	Кол-во основ. ветвей, шт.	Кол-во корне-отпрысков, шт.	Высота куста, см	Ширина куста, см	Кол-во соцветий, шт.
Средние	1200,5	141,4	38,8	14,5	211,6	178,0	466,6
Стандартная ошибка	230,5	34,3	6,1	1,7	21,4	19,8	85,7
Стандартное отклон.	1197,7	178,5	31,7	8,8	111,1	102,6	445,4
Уровень надёжн. (95,0%)	473,8	70,6	12,6	3,1	44,0	40,6	176,2
Козф. вариации $C_v\%$	99,8	126,6	81,7	60,7	52,5	57,6	95,5

Таблица 2

Основные показатели роста и плодоношения элеутерококка колючего посадки 2008 г. в среднем за 11 лет (2008–2018 гг.)

Годы	Кол-во кустов, шт.	Кол-во раз-ветв., шт.	Побеги восст., шт.	Выс. куста, см	Шир. куста, см	Общ. прир. побегов, см	Кол. побегов, шт.	Сред. длина побега, см	Кол-во соцветий, шт.
Средние	18,6	3,9	33,0	111,5	28,3	62,3	7,2	8,5	8,5
Станд. ошибка	1,07	0,80	5,59	9,25	5,01	16,57	0,88	1,45	1,89
Станд. отклон.	3,37	2,51	17,67	29,25	15,85	52,40	2,78	4,58	5,72
Уров. надёжн. (95,0%)	2,41	1,80	12,64	20,93	11,34	37,43	1,99	3,27	4,09
Козф. вар. $C_v\%$	0,18	0,64	0,54	0,26	0,56	0,84	0,39	0,54	0,67

Несмотря на то что лекарственным сырьем являются листья и корневища, в промышленном производстве экстракта элеутерококка жидкого в качестве сырья используются только корни растения. Заготовка корней элеутерококка всегда приводит к гибели растений, причем их надземные части, составляющие значительный процент общей массы растительных тканей, часто не используются, хотя листья элеутерококка также обладают всеми основными видами действий на организм, присущими корням. Общая биомасса обычно сосредотачивается относительно равномерно в надземной и подземной частях. Учитывая это, в целях сохранения кустов корни и корневища необходимо выкапывать не полностью с уничтожением куста, а с половиной или четвертой его частью, давая возможность дальнейшему восстановлению корневой системы. Листья также желательно снимать не сплошь с куста, а равномерно, оставляя на кусте от 50 до 75%. Это даст возможность сохранению сырьевой базы для его последующих заготовок.

Продуктивность биомассы у элеутерококка в 10-летнем возрасте в надземной части составила до 4000 листьев, при массе

одного листа около 3 г это составляет почти 12 кг, которые можно использовать для лекарственных целей. Выходит, что при равномерном распределении общей биомассы в надземной и подземной частях растения общая биомасса куста элеутерококка составит в среднем 24 кг.

Элеутерококк колючий в условиях исследований показывает высокую зимостойкость, за всё время наблюдений на растениях не было зарегистрировано заметного повреждения от зимних морозов. Однако элеутерококк чувствителен к летней засухе и реагирует на хороший уход повышением продуктивности и ускорением роста.

Из способов размножения элеутерококка на Гунибском плато наиболее эффективным оказался вегетативный – корневищными отпрысками и зеленым черенкованием. Ежегодно один куст элеутерококка дает до 10–15 корневищных отпрысков, пригодных для посадки. Корневищные отпрыски в условиях Гунибского плато укореняются и приживаются в первый же год, зеленые черенки укореняются лишь на второй год после посадки в парники. Семенное размножение в условиях Гунибского плато оказалось малоперспективным из-за малой жизнеспособности семян.

способности семян. Выход доброкачественных семян не превышает 8%. Лучшее время для посадки кустарника – это ранняя весна до набухания почек. При весенней посадке корнеотпрыски приживаются на 100%. Можно использовать также и осенние сроки, но при этом приживаемость очень низкая, так как за короткий период осенней вегетации растения не успевают укорениться. В первый год посадки за саженцами элеутерококка колючего необходимо организовать хороший уход, в дальнейшем кустарник характеризуется как неприхотливое растение, однако растения элеутерококка отзывчивы на полив и удобрение.

Выводы

Исследования, проведенные на Гунибском плато, показывают, что элеутерококк колючий имеет высокую адаптивную способность к новым для него условиям места исследований и прилегающих к нему районов Дагестана, что вполне благоприятно для выращивания ценного лекарственного растения без дополнительной защиты от зимних морозов и с небольшими усилиями при его выращивании.

Выращивание данного растения, которое хорошо адаптировалось в условиях Гунибского плато на высоте более 1700 м над ур. м., даёт возможность для получения лекарственного сырья в необходимом количестве в суровых условиях горного Дагестана.

Опыт изучения и внедрения элеутерококка колючего показывает, что вопрос интродукции нетрадиционных для Дагестана древесных и кустарниковых растений из других регионов РФ и создание их генофонда в условиях Высокогорного Дагестана является весьма актуальным, так как дает возможность обогатить культурную дендрофлору новыми видами растений, представляющих значительную хозяйственную, лечебно-профилактическую и декоративную ценность.

Работа выполнена на уникальной научной установке «Система экспериментальных баз Горного ботанического сада ДагНЦ РАН».

Список литературы / References

1. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2009. Т. 2. 513 с.
2. Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their component composition and biological activity. M.: Tovarishhestvo nauchny'x izdanij KMK, 2009. V.2. 513 p. (in Russian).
3. Разумников Н.А. Элеутерококк колючий в интродукционных культурах в Республике Марий Эл. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2011. 180 с.
4. Razumnikov N.A. Eleutherococcus spiny in the introduction cultures in the Republic of Mari El. Yoshkar-Ola: MarGTU, 2011. 180 p. (in Russian).
5. Аксенова Н.А., Фролова Л.А. Деревья и кустарники для любительского садоводства и озеленения. М.: Лесная промышленность, 1989. 158 с.
6. Aksenova N.A., Frolova L.A. Trees and shrubs for amateur gardening and landscaping. M.: Lesnaya promyshlennost', 1989. 158 p. (in Russian).
7. Иваненко Н.В., Ковековдова Л.Т. Микроэлементный состав лекарственных растений приморского края // Тихоокеанский медицинский журнал. 2014. № 2. С. 18–21.
8. Ivanenko N.V., Kovekovdova L.T. The trace element composition of medicinal plants of the maritime region // Pacific Medical Journal. 2014. № 2. P. 18–21 (in Russian).
9. Кузнецов К.В., Горшков Г.И. Элеутерококк колючий (*Eleutherococcus senticosus*) – адаптоген, стимулятор функций организма животных и иммуномодулятор // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 11–3. С. 477–485.
10. Kuznetsov K.V., Gorshkov G.I. Eleutherococcus spiny (*Eleutherococcus senticosus*) is an adaptogen, a stimulator of animal body functions and an immunomodulator // International Journal of Applied and Fundamental Research. 2016. № 11–3. P. 477–485 (in Russian).
11. Куркин В.А., Зайцева Е.Н., Дубищев А.В., Правдивцева О.Е., Базитова А.А. Антидепрессантная активность экстракта из подземной части и элеутерозидов биб, *Eleutherococcus senticosus* (Araliaceae) // Растительные ресурсы. 2017. Т. 53. № 2. С. 283–290.
12. Kurkin V.A., Zaitseva E.N., Dubishchev A.V., Pravdivtseva O.E., Bazitova A.A. Antidepressant activity of the extract from the underground part and eleutheroside bib, *Eleutherococcus senticosus* (Araliaceae) // Plant Resources. 2017. V. 53. № 2. P. 283–290 (in Russian).
13. Корепанов С.В., Опенко Т.Г. Применение лекарственных растений с иммуномодулирующими свойствами в онкологии // Российский биотерапевтический журнал. 2012. Т. 11. № 4. С. 15–20.
14. Korepanov S.V., Openko T.G. The use of medicinal plants with immunomodulatory properties in oncology // Russian Biotherapeutic Journal. 2012. V. 11. № 4. P. 15–20 (in Russian).
15. Носов А.М. Лекарственные растения в официальной и народной медицине. М.: Эксмо, 2005. 800 с.
16. Nosov A.M. Medicinal plants in official and traditional medicine. M.: Eksmo, 2005. 800 p. (in Russian).
17. Методы исследований в плодоводстве и виноградарстве. Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова. Саратов, 2014. 44 с.
18. Research methods in fruit growing and viticulture. Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov. Saratov, 2014. 44 p. (in Russian).
19. Мамаев С.А. Формы внутривидовой изменчивости древесных растений. М.: Наука, 1973. 284 с.
20. Mamaev S.A. Forms of intraspecific variability of woody plants. M.: Nauka, 1973. 284 p. (in Russian).

УДК 631.452:633.13

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ ТУФОВ ЮЖНОЙ ОСЕТИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Качмазов Д.Г.

*Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Тибилова, Цхинвал,
e-mail: dzhoni.kachmazov@mail.ru*

В статье продемонстрировано первичное изучение удобрительных свойств местных для Южной Осетии цеолитовых туфов в чистом виде, а также в композиции с органическими удобрениями. Проведен анализ химического состава цеолитов на изучаемой территории, помимо этого, исследованы цеолитовые туфы во всей России и странах ближнего зарубежья. Основным показателем эффективности применения мелиорантов является накопление надземной и подземной фитомассы сельскохозяйственных культур, под которые их применяли. Результаты исследований свидетельствуют о высокой отзывчивости овса при использовании цеолитов, которая зависела от доз вносимых мелиорантов как в чистом виде, так и в сочетании с оторфяненной почвой и птичьим пометом. Внесение в почву цеолитового туфа Присского месторождения в дозах 1, 3, 5 т/га привело к значительной прибавке надземной фитомассы в сравнении с контролем и составило соответственно 1,4, 2,1 и 2,7 т/га. Стоит отметить, что закономерный рост фитомассы наблюдался также при внесении цеолитов из Ванатского и Ередвского месторождений и превысил прибавку к контролю при дозе 5 т/га 156,4% и 155,3% соответственно, однако уступал показателям цеолита из с. Прис. Таким образом, для улучшения исследуемой ситуации и повышения плодородия почв, вследствие чего будет наблюдаться получение стабильно высокого урожая сельскохозяйственных культур, необходимо ориентироваться на процессы использования цеолитовых туфов, добытых на территории Южной Осетии, особенно это касается Присского месторождения в связи с легкостью процесса добычи цеолита и его доступностью.

Ключевые слова: цеолитовые туфы, оторфяненная почва, птичий помет, овес, надземная и подземная фитомасса

USE OF ZEOLITE TUFFS OF SOUTH OSSETIA IN AGRICULTURE

Kachmazov D.G.

South Ossetian State University named A.A. Tibilova, Tskhinval, e-mail: dzhoni.kachmazov@mail.ru

The article demonstrates the primary study of fertilizer properties in South Ossetia of local zeolite tuffs in pure form, as well as with organic fertilizers. The analysis of the chemical composition of zeolites in the study area was carried out, in addition, zeolite tuffs were studied in the whole of Russia and the countries of the near abroad. Note that the main indicator of the effectiveness of the application of ameliorants is the accumulation of aboveground and underground phytomass. On the basis of which, it can be concluded that the results of the studies attest to the high responsiveness of oats with the use of zeolites, which depended on the doses of introduced ameliorants and its combination with the soiled soil and bird droppings. The introduction of zeolite tuff from the Prissa deposit in doses of 1, 3, 5 t/ha led to a significant increase in the aboveground phytomass in comparison with the control, and amounted to 1.4 t/ha, 2.1 t/ha and 2.7 t/ha, respectively. It should be noted that the natural growth of phytomass was also observed when zeolite was introduced from Vanat and Eredvskoye fields and exceeded the increment to the control at a dose of 5 t/ha of 156.4% and 155.3%, respectively, but inferior to the zeolite index from Pris. Thus, to improve the situation under investigation and increase soil fertility, as a result of which a stable crop yield will be observed, it is necessary to focus on the processes of using zeolite tuffs extracted from the territory of South Ossetia, especially in the Prissa deposit due to the ease of extraction and accessibility.

Keywords: zeolite tuffs, loosened soil, bird droppings, oats, aboveground and underground phytomass

На территории Южной Осетии, в условиях высокого дефицита минеральных и органических удобрений, актуален вопрос поиска наиболее экономичных и экологически приемлемых способов обеспечения воспроизводства органического вещества и элементов питания в почвах, повышения их плодородия и получения стабильных урожаев растениеводческой продукции. Для успешного развития отрасли растениеводства, экологически ориентированной организации сельскохозяйственного производства значительный научный и практический интерес представляет изучение цеолитовых туфов, крупные месторождения которых имеются в Южной Осетии.

Цеолитовые туфы обладают генетическим сродством с почвами района, а также высокими удобрительными и мелиорирующими свойствами.

Впервые три наибольших югоосетинских месторождения ископаемых цеолитовых туфов были обнаружены и описаны Б.В. Залесским и К.П. Флоренским в 1930 г. Ванатское месторождение располагается поблизости от реки Малая Лиахва в районе г. Цхинвал. Присское и Ередвское – на восточной окраине г. Цхинвал, поблизости от сел Прис и Ередв. По данным К.П. Флоренского, запасы Ванатского туфа оцениваются в 2 млн м³, Присского в 1,5 млн м³ и Ередвского – в 1 млн м³. Находки минералов,

в том числе и цеолитовых туфов Южной Осетии, изучались в основном в ходе геологических и литологических исследований, а их практическому использованию в сельскохозяйственном производстве практически не уделяли внимания [1].

Химический состав цеолитового сырья является показателем его удобрительной ценности и экологической безопасности. Так, соотношение катионов кремния и алюминия, а также катионный состав определяют ионообменные свойства цеолитов, термо- и кислотоустойчивость и многие другие особенности. Наличие в породах, содержащих цеолит, макро- и микроэлементов, таких как железо, фосфор, магний, медь, цинк, марганец и другие, обуславливает ценность цеолитового сырья для применения в сельском хозяйстве [2].

Накоплено достаточно данных о механизме действия цеолитов в качестве природных химических мелиорантов. Из-за наличия кристаллической структуры, которая обеспечивает полости и каналы в породе, цеолиты улучшают структуру почвы, повышают водо- и воздухопроницаемость, накапливают элементы питания растений, такие как N и K. Имея в своем составе обменные катионы, сорбируют NH_4^+ , цеолиты способны медленно отдавать их в период вегетации растений, осуществляя роль химического пролонгатора. За счет ионного обмена цеолиты понижают кислотность почвы, повышают ее водоудерживающую способность. При использовании в агротехнологиях цеолитов оптимизируется пищевой, водный и биохимический режим почв, что способствует увеличению урожайности и качества сельскохозяйственных культур. Цеолиты не разрушаются под воздействием факторов эрозии и надежно удерживаются в почве, они не подвержены дальнейшим изменениям. Таким образом, формирующиеся под воздействием цеолитов положительные физические и химические свойства почвы способствуют усилению биологической активности почвы и увеличению численности полезных почвенных микроорганизмов [3; 4].

Большинство исследователей отмечают, что биогенность и агрономическая ценность цеолитового сырья значительно возрастает при его смешивании с органическими компонентами. В качестве органических компонентов применяют торф, опилки, лигнин, сапропель, канугу и другие. Цеолитовые смеси готовят заранее, сроки и дозы их внесения для различных

культур являются предметом изучения авторов [5–7].

Вопросы экологически безопасного использования цеолитовых туфов как в чистом виде, так и в смеси с органическими удобрениями в условиях Южной Осетии до настоящего времени не изучались. Целью исследования явилось изучение эффективности использования органических удобрительных смесей на основе цеолитовых туфов, оторфяненной почвы рододендровых зарослей и птичьего помета при возделывании овса.

Материалы и методы исследования

Полевые исследования проводились в 2013–2015 гг. на опытном участке Югоосетинского государственного университета им. А.А. Тибилова в с. Хеит Цхинвальского района. Зона проведения опытов характеризуется умеренно континентальным, относительно мягким климатом. Среднегодовая температура воздуха $9,5\text{--}10,5^\circ\text{C}$, количество осадков за период апрель – октябрь составляет 400–450 мм. Почвы аллювиальные черноземовидные, значительной мощности от 100 до 110 см. Содержание гумуса высокое, достигает 5,0%; легкогидролизуемого азота – высокое (88,9–92,8 мг/100 г почвы); P_2O_5 – высокое (15–20 мг/100 г почвы), K_2O – среднее (30 мг/100 г почвы). Реакция среды (рН) почвенного раствора нейтральная (в пределах 7,0).

В субальпийском и альпийском поясах под рододендровыми зарослями сформировались своеобразные оторфяненные почвы, которые широко распространены в северо-западной части Южной Осетии и занимают довольно значительные площади. Они содержат много гумуса и макроэлементов.

В качестве опытной культуры нами был взят овес, поскольку его посевы занимают значительные площади в Южной Осетии, он является третьей по значимости культурой после яровой пшеницы и ячменя. Схема полевого опыта включала 11 вариантов, в том числе контрольный вариант без удобрений, три варианта применения Присского цеолитового туфа, по одному варианту применения Ванатского и Ередвского цеолитовых туфов, три варианта сочетаний Присского цеолитового туфа, оторфяненной почвы и птичьего помета, а также два варианта с отдельным применением птичьего помета и оторфяненной почвы. Площадь учетной делянки 20 м^2 , повторность 4-кратная, размещение делянок рандомизированное.

Таблица 1

Сравнительная характеристика цеолитовых туфов Южной Осетии, других месторождений России и ближнего зарубежья

Месторождение	Химический состав, %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Ванатское (Южная Осетия)	65,2	0,17	15,9	3,90	1,90	1,68	5,90	1,46	1,42	1,09	0,32
Присское (Южная Осетия)	66,4	0,19	14,7	3,75	1,85	1,75	6,10	1,12	2,12	1,08	0,47
Ередвское (Южная Осетия)	64,2	0,18	16,0	3,95	0,89	1,49	7,25	2,42	1,02	1,23	0,43
Шивыртуйское* (Россия)	68,5	0,23	13,9	—	1,95	0,14	3,29	0,15	1,28	2,7	—
Сибайское* (Россия)	60,0	0,5	17,5	10,5	—	3,0	6,5	0,07	0,07	0,05	0,15
Тузбекское* (Россия)	65,0	0,6	15,0	2,6	—	2,0	4,5	0,07	2,5	0,5	0,45
Сокирницкое* (Украина)	68,0	0,11	11,4	1,44	—	0,53	2,71	0,06	1,57	3,0	—
Тадзамское* (Грузия)	64,3	0,42	14,5	3,77	0,29	1,40	3,27	1,58	0,56	0,82	0,08
Артикское* (Армения)	64,8	0,93	17,4	2,76	0,46	1,23	3,60	0,25	4,72	4,34	0,12

Примечание. * – по данным [2].

В исследованиях использовались полевые и лабораторные методы. Надземную и подземную фитомассу овса определяли в фазу полного созревания путем высушивания в тени до постоянного веса. Корни предварительно выкапывали и отмывали. Органическое вещество оторфяненных почв определяли гравиметрическим методом после термического озоления. Минеральный состав органических компонентов определяли электронно-микроскопическим и волнометрическим методами. Химический состав – с помощью силикатомного и атомно-сорбционного методов. Обработка результатов полевых исследований проводилась по Б.А. Доспехову [8].

Результаты исследования и их обсуждение

Цеолиты разных месторождений обладают достаточно обширным спектром агрохимических показателей и различны по химическому составу и нахождению в минералах. В качестве предварительной оценки качества цеолитовых туфов Южной Осетии было проведено сравнение их химического состава с цеолитовыми туфами ряда других месторождений: Шивыртуйского (Россия), Сибайского (Россия), Тузбекского (Россия), Сокирницкого (Украина), Тадзамского (Грузия), Артикского (Армения) (табл. 1).

Исходя из сравнительного анализа, природные цеолитовые туфы Южной Осетии по своим характеристикам перспективны для использования в производстве высококачественной сельскохозяйственной продукции. В целом цеолитовые туфы Южной Осетии обладают сбалансированным минеральным составом. Среди цеолитов из других месторождений они выделяются по содержанию доступных для растений форм фосфора, железа, кальция и магния. По содержанию доступного калия уступают лишь цеолитам Сокирницкого и Артикского месторождений.

Изучение оторфяненной почвы показало высокое содержание в ней органического вещества (около 65%), 1,31% общего азота, 0,22% P₂O₅, 0,06% K₂O и 0,11% CaO. Птичий помет содержал 21% сухого вещества, 1,7% азота, 1,95% P₂O₅, 0,9% K₂O, 0,32% CaO, 0,12% MgO, 0,9% S. Сырой помет для всех вариантов опыта смешивали с оторфяненной почвой в соотношении 5:1, смесь подсушивали и хранили под навесом.

В климатических условиях Южной Осетии эффективность применения удобрений в большой мере связана с обеспеченностью полевых культур доступной влагой. Осуществление мер, направленных на накопление, сбережение и рациональное использование влаги, является одним из главных факторов, определяющих уровень продук-

тивности полевых культур. В связи с этим природные цеолиты, которые являются хорошим адсорбентом влаги, очень перспективны для применения на полях. Таким образом, под влиянием цеолитов нормализуется водный, пищевой и микробиологический режим почвы, что помогает увеличить хозяйственно ценную часть урожая полевых культур. Эти данные полностью подтверждаются в работе [9].

Важнейшей характеристикой продуктивности посевов является величина созданной растениями биологической массы. В результате наших исследований надземной и подземной биомассы овса обнаружено, что объем ее накопления зависит от дозирования мелиоранта, а также его сочетания с органическими удобрениями. Выявленные результаты показали высокую отзывчивость овса на цеолитовые туфы и их совместное внесение с органическими удобрениями (табл. 2).

Так, надземная фитомасса овса на контрольном варианте в среднем составила 4,363 т/га. Внесение в почву цеолитового туфа Присского месторождения в дозах 1, 3, 5 т/га привело к значительной прибавке к контролю и составило соответственно 1,419, 2,071 и 2,729 т/га. Закономерный рост фитомассы наблюдался также при внесении туфа из Ванатского и Ередвского месторождений и превышал прибавку к контролю при дозе 5 т/га 156,4% и 155,3% соответственно. На вариантах с совместным внесением цеолитового туфа и органических удобрений также наблюдается существенное увеличе-

ние надземной биомассы. При смешивании Присского туфа с оторфяненной почвой надземная фитомасса овса увеличивалась в среднем до 7,245 т/га, а с птичьим пометом до 7,385 т/га. Максимальная прибавка к контролю наблюдалась на варианте совместного использования Присского туфа, оторфяненной почвы и птичьего помета в соотношении 1:1:0,5 и составила 3,554 т/га.

Накопление корневой фитомассы и пожнивных остатков является основным показателем эффективности применения фитомелиорантов. Известно, что остающаяся в пахотном слое подземная фитомасса и пожнивные остатки оказывают положительное влияние на физические, химические и биологические свойства почвы: возрастает содержание гумуса, улучшается структурное состояние, а также микробиологический режим почвы. В результате минерализации органического вещества пополняются запасы элементов минерального питания, в том числе азота, что создает благоприятные условия для последующих культур [10]. Изучение корневой массы овса показало, что прослеживается достоверное ее увеличение в вариантах как с внесением цеолита в чистом виде, так и в смеси с органическими удобрениями. Так, по сравнению контролем, при котором подземная фитомасса составила в среднем за три года 1,427 т/га, при внесении в почву цеолитового туфа Присского месторождения в дозах от 1, 3, и 5 т/га наблюдался закономерный рост количества подземной массы на 139, 163,3 и 196,3% соответственно.

Таблица 2

Влияние цеолитовых туфов различного месторождения и органических удобрений на создание надземной и подземной фитомассы овса, т/га (2013–2015 гг.)

Варианты	Надземная фитомасса			Подземная фитомасса		
	Среднее	Прибавка к контролю		Среднее	Прибавка к контролю	
		т/га	%		т/га	%
Контроль	4,363	—	—	1,427	—	—
Цеолитовый туф Присский, 1 т/га	5,782	1,419	132,5	1,985	0,558	139,1
Цеолитовый туф Присский, 3 т/га	6,434	2,071	147,4	2,331	0,904	163,3
Цеолитовый туф Присский, 5 т/га	7,092	2,729	162,5	2,802	1,375	196,3
Цеолитовый туф Ванатский, 5 т/га	6,825	2,462	156,4	2,673	1,246	187,3
Цеолитовый туф Ередвский, 5 т/га	6,776	2,413	155,3	2,475	1,048	173,4
Цеол. туф (П), 5 т/га + оторф. почва, 5 т/га	7,245	2,882	166,1	2,901	1,474	203,2
Цеол. туф (П), 5 т/га + птичий помет, 3 т/га	7,385	3,022	169,2	2,977	1,55	208,6
Цеол. туф (П), 5 т/га + оторфяненная почва, 5 т/га + птичий помет, 2,5 т/га	7,917	3,554	181,4	3,166	1,739	221,9
Птичий помет, 2,5 т/га	6,112	1,749	140,0	2,195	0,768	153,8
Оторфяненная почва, 5 т/га	5,962	1,599	136,6	2,127	0,7	149,0
НСР ₀₅	0,10			0,13		

Заключение

Результаты исследования свидетельствуют об огромных возможностях применения сорбционных и мелиоративных свойств природных цеолитов как в сельскохозяйственном производстве, так и для решения проблем охраны окружающей среды. При этом нужно грамотно регламентировать существующие условия использования цеолитов, а также учитывать их свойства, которые в большинстве своем определяются условиями формирования цеолитов, а значит – месторождением.

В целях увеличения биологической массы и урожайности сельскохозяйственных культур следует использовать следующие органические удобрения на основе югоосетинских цеолитовых туфов:

1. Присский цеолитовый туф в дозе 5 т/га.
2. Ванатский цеолитовый туф в дозе 5 т/га.
3. Ередвский цеолитовый туф в дозе 5 т/га.

А также смеси на основе Присского цеолитового туфа, включающие следующие компоненты:

1. Присский цеолитовый туф в дозе 5 т/га + оторфяненная почва 5 т/га.
2. Присский цеолитовый туф в дозе 5 т/га + птичий помет 3 т/га.
3. Присский цеолитовый туф в дозе 5 т/га + оторфяненная почва 5 т/га + птичий помет 2,5 т/га.

Адаптация предложенных схем применения органических удобрений на основе югоосетинских цеолитовых туфов для других сельскохозяйственных культур создаст большой потенциал их использования в сельском хозяйстве России. Легкость добычи туфов из югоосетинских месторождений внесет существенный вклад в экономику региона.

Список литературы / References

1. Залесский Б.В., Флоренский К.П., Белянкина Е.Д. Спектроскопическое исследование изверженных горных пород Кавказа и Закавказья // Труды ИГН. 1950. Вып. 21. 106 с.
- Zalessky B.V., Florensky K.P., Belyankina E.D. Spectroscopic research izverzhennykh of rocks of the Caucasus and Transcaucasia // Trudy' IGN. 1950. Vy'p. 21. 106 p. (in Russian).
2. Свойства природных цеолитов [Электронный ресурс]. URL: <http://zeomix.ru.html> (дата обращения: 18.03.19).

Properties of natural zeolites [Electronic resource]. URL: <http://zeomix.ru.html> (date of access: 18.03.19).

3. Природные цеолиты России. Т. 1. Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды / науч. ред. И.А. Белицкий, Б.А. Фурсенко. Новосибирск: ОИГГМ, 1992. 171 с.

Natural zeolites of Russia. T. 1. Geology, physical and chemical properties and application in the industry and environmental protection / edition I.A. Belitsky, B.A. Fursenko. Novosibirsk: OIGGM, 1992. 171 p. (in Russian).

4. Смородинова Т.Н., Котованова М.К. Региональные цеолитовые туфы как эффективные добавки к цементам // Вестник Югорского государственного университета. 2016. № 3 (42). С. 20–25.

Smorodina T.N., Kotovanova M.K. Regional zeolitic tuffs as effective additions to cements // Yugra State University Bulletin. 2016. № 3 (42). P. 20–25 (in Russian).

5. Мистратова Н.А. Экологическая оценка применения агроамелиорантов при зеленом черенковании ягодных культур // Вестник Алтайского ГАУ. 2012. № 5 (91). С. 39–42.

Mistratova N.A. Ecological assessment of application of agroameliorants at a green cherenkovaniye of berry cultures // Vestnik Altajskogo GAU. 2012. № 5 (91). P. 39–42 (in Russian).

6. Коретский Д.С., Игнатова А.Ю. Изучение влияния цеолита Пегасского месторождения на рост растений // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2010. № 1. С. 92–95.

Koretsky D.S., Ignatova A.Yu. Studying of influence of zeolite of the Pegassky field on growth of plants // Vestnik of Kuzbass State Technical University. 2010. № 1. P. 92–95 (in Russian).

7. Ряховская Н.И., Гайнатулина В.В. Применение природных цеолитов в короткороотационных севооборотах // Достижения науки и техники АПК. 2009. № 8. С. 17–19.

Ryahovskaya N.I., Gajnatulina V.V. Usage of natural zeolites in the short-rotary crop rotation // Achievements of Science and Technology of AICis. 2009. № 8. P. 17–19 (in Russian).

8. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). 5-е изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.

Dospikhov B.A. A technique of field experiment (with bases of statistical processing of results of researches). 5-e izd., pererab. i dop. M.: Agropromizdat, 1985. 351 p. (in Russian).

9. Гайнутдинов М.Т., Чекарев П.А., Владимиров В.П. Продуктивность раннеспелого картофеля сорта Удача при внесении различных доз цеолита на фоне минеральных удобрений // Достижения науки и техники АПК. 2014. № 11. С. 40–43.

Gaynutdinov M.T., Chekmarev P.A., Vladimirov V.P. Productivity of early ripening potato variety udacha with application of different doses of zeolite against the background of mineral fertilizers // Achievements of Science and Technology of AICis. 2014. № 11. P. 40–43 (in Russian).

10. Кульжанова С.М., Божбаева Ж.Т., Мухаметкаримов К.М. Использование нетрадиционных удобрений для повышения почвенного плодородия и урожайности подсолнечника в условиях Северо-Востока Казахстана // Интерактивная наука. 2018. № 1 (23). С. 59–63. DOI 10.21661/r-466454.

Kulzhanova S.M., Botbaeva Zh.T., Muhammadkari-mov K.M. The Use of Alternative Fertilizers to Increase Soil Fertility and Yield of Sunflower in North-Eastern Kazakhstan // Interaktivnaya nauka. 2018. № 1 (23). P. 59–63 (in Russian).

УДК 631.6.02:628.381.4

**ОРОСИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ СТОКОВ****Кузнецов Е.В., Хаджиди А.Е., Кузнецова М.Е., Куртнезирев А.Н.,
Килиди Х.И., Колесниченко К.В.***ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина»,
Краснодар, e-mail: dtn-khanna@yandex.ru*

Существующие способы утилизации навозных стоков нуждаются в совершенствовании переработки отходов на начальном этапе и подготовки к утилизации. Дано обоснование утилизации животноводческих стоков дождеванием на оросительных системах при выращивании сельскохозяйственных культур в условиях Юга России. Утилизация включает выбор способа полива; подготовку отходов (навоза) к переработке и транспортировке на оросительную систему, где происходит выращивание культур с применением животноводческих стоков. Установлено, для что предотвращения водной эрозии почв при орошении стоками следует применять дождевание. Лучшую устойчивость к коррозии, степень экологичности, качество и высоту распыления жидкой фазы стоков по полю, а также возможность эффективной автоматизации полива имеют дождевательные машины кругового действия. При утилизации оросительной воды дождеванием необходимо проводить подготовку стоков к переработке, которая включает: накопление, гомогенизацию, разделение навоза на фракции методом сепарации, аэробноферментацию жидкой фракции в биореакторе, транспортировку, дозировку и орошение сельскохозяйственных культур. Для обоснования орошения для утилизации животноводческих стоков выполнен физико-химический анализ состава навоза крупного рогатого скота. Установлено, что навозные стоки содержат больше легкорастворимых питательных веществ, чем подстилочный навоз. Содержание микроэлементов в стоках не превышает значений предельно допустимых концентраций и оказывает положительное влияние на рост и развитие растений. При внедрении оросительной системы с использованием животноводческих стоков в условиях Гулькевичского района Краснодарского края урожай кукурузы на зерно увеличился на 20% по сравнению с орошением водой из природного источника.

Ключевые слова: орошение, навоз, крупный рогатый скот, утилизация, сепарация, урожай**IRRIGATING SYSTEM USING ANIMATIC DRAINS****Kuznetsov E.V., Khadzhidi A.E., Kuznetsova M.E., Kurtnezirev A.N.,
Kilidi K.I., Kolesnichenko K.V.***Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilina, Krasnodar; e-mail: dtn-khanna@yandex.ru*

Existing methods of disposal of manure stocks need to be improved at the initial stage of waste processing and preparation for disposal. The rationale for utilization of livestock waste by sprinkling on irrigation systems for growing crops in the conditions of the South of Russia is given. Recycling includes choosing a method of watering; preparation of waste (manure) for processing and transportation to the irrigation system, where crops are grown using livestock waste. It has been established that sprinkling should be used to prevent water erosion of the soil during irrigation with drains. Better corrosion resistance; degree of environmental friendliness; the quality and height of the spraying of the liquid phase of the effluent across the field, as well as the possibility of effective automation of irrigation, have circular irrigation sprinklers. When irrigating irrigation water is utilized by sprinkling, it is necessary to prepare wastewater for processing, which includes: accumulation, homogenization, separation of manure into fractions by the separation method, aerobiofermentation of the liquid fraction in the bioreactor, transportation, metering and irrigation of crops. In order to substantiate irrigation, a physico-chemical analysis of the composition of cattle manure was carried out for the disposal of livestock waste. It has been found that manure drains contain more readily soluble nutrients than litter manure. The content of trace elements in the effluent does not exceed the values of maximum permissible concentrations and has a positive effect on the growth and development of plants. When introducing an irrigation system using livestock waste in the conditions of the Gulkevichsky district of the Krasnodar Territory, the corn harvest for grain increased by 20% compared to irrigation with water from a natural source.

Keywords: irrigation, manure, cattle, utilization, separation, harvest

Существуют различные способы утилизации очищенных стоков крупного рогатого скота (КРС). Способ утилизации стоков в лагунах с последующим вывозом отходов на поля, с экологической точки зрения, наносит огромный вред окружающей среде и экономически не целесообразен [1]. Способ внесения жидких не подготовленных стоков с помощью шланговых машин в борозды экономически не оправдывает себя, так как утилизация стоков возможна

только в осенне-зимний период, и он экологически не обоснован [2]. Имеются поля фильтрации отходов для животноводства, где при их хранении в течение нескольких лет происходит испарение жидкой фракции в атмосферу и её фильтрация в грунт. Положительным моментом технологии является накопление твердой фракции отходов, которые можно применять в качестве органических удобрений [3]. Данные способы нуждаются в совершенствовании переработки

отходов на начальном этапе и подготовки к утилизации. С эколого-экономической позиции упомянутые технологии требуют ряда доработок в части: автоматизации управления утилизацией стоков; неравномерности внесения отходов на поля; охраны земель и водных объектов от загрязнений при длительном хранении в лагунах и полях фильтрации. В работе дано обоснование утилизации отходов дождеванием на оросительных системах при выращивании сельскохозяйственных культур в условиях Юга России.

Цель исследования: обосновать утилизацию дождеванием стоков КРС на оросительных системах (ОС) для выращивания сельскохозяйственных культур. Из поставленной цели следует решение задач: выбор типа дождевальных машин (ДМ), которые будут наиболее адаптированными к условиям утилизации стоков [4]; подготовка отходов (навоза) к переработке и транспортировке стоков на ОС [5], где происходит выращивание культур орошением; выбор типа дождевальных машин и техники полива. В основном необходимо разрабатывать оросительные системы нового поколения для кормовых, технических и зерновых культур. Они должны удовлетворять следующим требованиям: обеспечивать полную механизацию, автоматизацию и непрерывность технологического процесса утилизации; позволять проводить удобрительные и увлажнительные поливы независимо от погодных условий; распределять влагу и удобрения по полю с высокой равномерностью; осуществлять дозированный полив стоками в соответствии с мелиоративными режимами территорий; не допускать сброса стоков с орошаемой площади; удовлетворять требованиям охраны окружающей среды [6].

Материалы и методы исследования

Оросительную систему с использованием животноводческих стоков следует относить к разряду многоцелевых, то есть она может применяться как для внесения подготовленных стоков, так и для орошения природной водой или смесью подготовленных стоков с оросительной водой (ОВ). Без этих технологических требований оросительная система будет экономически не выгодной, а также она должна отвечать санитарно-гигиеническим и зооветеринарным требованиям внесения жидких органических удобрений с оросительной водой [7].

Оросительная система с использованием животноводческих стоков должна

выполнять комплексную задачу: забирать воду из надежного естественного источника, обеспечивать подачу воды по напорным трубопроводам к дождевальным машинам. Трубопроводы применяются из полимерных материалов, например марки ПЭ SDR26. Такой выбор материала обуславливается транспортировкой ОВ, которая состоит из 2 компонентов: чистой воды и жидкой фракции (ЖФ) стоков, подготовленных к утилизации дождеванием. Для смешения стоков с водой используются эжекторы или подкачивающие насосы для создания необходимой концентрации ОВ. Эжектор позволяет в автоматическом режиме дозировать подачу подготовленных стоков к смешению с водой источника. Накопитель – биореактор применяется для подготовки ЖФ к утилизации. В биореакторе с помощью аэробной биоферментации стоки обрабатываются кислородом и готовятся к внесению на поля дождеванием [5]. К эксплуатации трубопроводов следует предъявлять особые требования. Выбор труб из полимеров обеспечивает высокую химическую стойкость и долговечность материалов, которые имеют высокие эксплуатационно-технологические показатели и положительно влияют на охрану окружающей среды. Однако следует иметь в виду, что они подвержены старению. При низких температурах становятся хрупкими, следовательно, чувствительными к внешним и внутренним нагрузкам, а при повышении температуры резко падает их прочность на сжатие [8].

Результаты исследования и их обсуждение

На эксплуатацию ОС по утилизации ЖФ-отходов значительное влияние оказывают тип дождевальных машин (ДМ), техника и режим орошения, состав ЖФ-отходов (качество навоза КРС), степень разбавления стоков.

При выборе ДМ учитываются следующие параметры: устойчивость к коррозии конструкции машины (трубы, ротаторы, опоры и др.); степень экологичности, где понимается наименьший ущерб окружающей среде и человеку (оператору); качество и высота распыления ЖФ по полю, где КПД не является определяющим параметром; автоматизация полива. Этим требованиям, на наш взгляд, достаточно полно отвечают ДМ кругового действия. К ним следует отнести передвижные дождевальные машины нового поколения, которые представляют собой технически современные самодвижущиеся

агрегаты, пригодные для орошения любых сельскохозяйственных культур.

Важный этап в разработке ОС по утилизации ЖФ-отходов животноводства – выбор способа орошения и разработка режима орошения. При дождевании ОВ подается на поля в виде искусственного дождя без образования луж и стока на поверхности почвы. Исследования показывают, что ДМ кругового действия можно применять при сложном рельефе, где они обеспечивают высокую равномерность полива и требуемую малую интенсивность дождя [9]. Интенсивность дождя, обеспечивающая в конкретных условиях подачу требуемой нормы полива без стока (образования луж), называется допустимой. Допустимую интенсивность дождя определяют опытным путем для каждого поля. На допустимую интенсивность влияет размер капель дождя, который колеблется от 1,0 до 1,5 мм, что соответствует агротехническим требованиям. Опыт эксплуатации дождевальных машин показал, что при утилизации стоков орошением ДМ надо подавать стоки влажностью не менее 98 %. При более низкой влажности из-за низкой впитываемой способности почв стоки образуют лужи даже на водопроницаемых почвах при поливной норме $m = 150\text{--}200 \text{ м}^3/\text{га}$, что приводит к локальному загрязнению участков. Коэффициент распределения слоя осадков, выражаемый при дождевании коэффициентом эффективного полива, должен быть $K_{\text{эф}} > 0,6$.

Комплексная система орошения утилизации ЖФ КРС успешно реализуется при откормочной ферме молодняка на животноводческом комплексе (ЖК) ООО «Союз-Агро» Гулькевичского района Краснодарского края. При обосновании орошения для утилизации ЖФ выполнен физико-химический анализ состава навоза КРС. По физическому состоянию жидкий навоз представляет суспензию, где дисперсионной средой является водный раствор минеральных солей и органических соединений, входящих в состав экскрементов животных, а дисперсной фазой – твердые частицы экскрементов, корма и некоторое количество включений. По форме и размеру частиц дисперсная фаза неоднородна, в ней содержатся частицы размером более 10 мм и менее 0,1 мм.

В состав твердой фазы не входят тонкодисперсные частицы, находящиеся в составе коллоидов. Коллоидные растворы в совокупности с истинными составляют дисперсную среду, так как сухое вещество, содержащееся в них, не может быть выделено без применения специальных методов

обработки. Количество сухого вещества, находящегося в твердой фазе, составляет от 72,5 до 80 % всего сухого вещества навоза. Остальная, меньшая часть сухого вещества, входит в состав растворов, представляющих дисперсную среду. Навоз КРС содержит значительное количество питательных веществ: азот, фосфор, калий. При бесподстилочном содержании животных получается жидкий навоз, в состав которого входят экскременты животных, некоторое количество кормов, попадающих из кормушек во время кормления, и вода, поступающая в систему навозоудаления во время мойки кормушек, полов, промывки навозоприемных каналов.

При эксплуатации ОС важное значение имеют размеры ЖК, который состоит из модулей – ферм, где в каждом модуле содержится 2000 телят на откорме. Объем стоков определяет выбор ДМ, степень разбавления стоков, подбор культур севооборота. ЖК специализируется на выращивании молодняка возрастом 12 месяцев и старше. При поении телят из индивидуальных поилок суточный объем стоков значителен и составляет $136 \text{ м}^3/\text{сут}$.

Из расчета выхода суточного расхода стоков, времени промежуточных технологических операций подготовки отходов к сепарации определяются геометрические размеры приемника и усреднителя навозных стоков для получения гомогенизированной массы. Переработка стоков определяется физико-механическими свойствами и химическим составом навоза. Физико-механические свойства навоза в основном зависят от кормового рациона и возраста молодняка, также от других факторов. Однако основным фактором, определяющим физико-механические свойства, является влажность. Влажность и содержание сухого вещества – основные показатели, от которых зависят определяющие свойства стоков. В экскрементах КРС содержится 87–90 % воды. Химический состав навоза определяет его ценность. К химическим свойствам относятся: содержание питательных веществ (азота, фосфора и калия); содержание ингредиентов (углекислоты, аммиака, сульфидов, сульфатов, хлоридов, кальция, магния), pH и микроэлементов [10].

Фракционный состав определяет надежность функционирования ДМ при утилизации стоков, который представляет полидисперсную массу, состоящую из воды, твердых включений и газов. Твердые включения – это различные органические и минеральные вещества, остатки корма, экскременты животных (табл. 1).

Таблица 1

Гранулометрический состав твердых частиц, %

Стоки КРС	Размер частиц, мм						
	менее 1	1–2	2–3	3–5	5–7	7–10	более 10
	29	30,1	26,3	7,6	3	2,1	2

Гранулометрический состав, суточный расход стоков, плотность жидкого навоза и твердых включений влияет на подбор гомогенизатора, насосов и сепаратора для подготовки навоза к переработке. Плотность жидкого навоза $W < 90\%$ имеет значение 1080 кг/м^3 . Плотность твердых включений навоза колеблется от 800 до 1500 кг/м^3 . Частицы твердых включений с плотностью $1050\text{--}1750 \text{ кг/м}^3$ составляют не более 80 %.

На утилизацию стоков дождеванием значительное влияние оказывают их физико-химические свойства. При подготовке навоза к переработке в сепараторах необходимо учитывать реологические свойства, которые характеризуются динамической вязкостью, предельным напряжением и тиксотропностью. Исследования по определению динамической вязкости показывают, что до влажности стоков (W) 92 % она зависит от вида и типа животных, рациона кормления, сроков хранения стоков, а при $W > 92\%$ решающее значение оказывает количество свободной дисперсной среды. Предельное напряжение сдвига γ_0 – показатель жесткости структуры навоза, следует учитывать в гидравлическом расчете каналов и трубопроводов только при влажности навоза $W < 91\%$. При $W > 95\%$ значения γ_0 приближаются к нулю, то есть стоки проявляют свойства «ньютоновской» жидкости высокой вязкости.

При гидравлических расчетах вязких жидкостей, гомогенизированных отходов следует учитывать такие свойства, как тиксотропность и седиментация стоков, которые характеризуют их способность восстанавливать исходную структуру, разрушенную механическим воздействием, и способность к расслоению и образованию осадка в трубах при малых скоростях течения.

Гомогенизированные отходы КРС практически не расслаиваются при длительном отстаивании, что объясняется наличием в них большого количества коллоидных частиц, удерживающих свободную влагу. При разбавлении отходов водой до влажности $W = 90\%$ и длительном отстаивании идет процесс расслоения с образованием осадка 12–14 %, осветленной жидкости 11–12 % и плавающего слоя. Дальнейшее

разбавление водой интенсифицирует процесс расслоения, приводит к уменьшению плавающего слоя и увеличению выхода осветленной жидкости пропорционально количеству добавляемой воды.

Следовательно, при расчете технологических сооружений для хранения навоза необходимо предусматривать процессы гомогенизации и перемешивания стоков. Процессы зависят от гидравлической крупности, которая определяет интенсивность образования осадка твердых частиц, так как она является скоростью осаждения частиц в покоящейся жидкости и зависит от плотности частиц, их формы и концентрации, вязкости дисперсной среды; чем больше массовая концентрация взвесей и вязкость стоков, тем меньше гидравлическая крупность, и при влажности $W < 91\%$ осаждение прекращается.

Поверхностное натяжение жидкого навоза характеризует его способность распадаться на капли при дождевании, а также ведет к пенообразованию при перемешивании с воздухом. На поверхностное натяжение стоков оказывают влияние свойства жидкой фазы, то есть наличие вне полярных молекул и полярных групп различных органических соединений, являющихся поверхностно активными. При низких его значениях происходит сильное пенообразование при перемешивании стоков.

Химические свойства определяют содержание в стоках основных питательных веществ для растений: азота, фосфора, калия, а также различных ингредиентов, характеризующих корродирующее влияние стоков на материалы, из которых изготовлены насосные агрегаты, трубопроводы и арматура, ДМ и электротехническое оборудование.

Навозные стоки – это ценное органическое удобрение, которое содержит больше легкорастворимых питательных веществ, чем подстилочный навоз. В них находится до 70 % азота в легкорастворимой аммиачной форме. Фосфор в стоках входит в состав органических соединений и лучше усваивается, чем фосфор минеральных удобрений. Калий в стоках находится в легко растворимой форме и почти полностью поглощается растениями [11].

Таблица 2

Содержание микроэлементов мг/кг в ОВ (навоз телят на откорме)

Вид животных	Микроэлементы, мг/кг					
	Pb	Cd	Cu	Zn	As	Pt
Телята на откорме (анализ 07.09.2018 г.)	–	< 0,26	16,3	39,2	0,8	15,9

Таблица 3

Усредненный состав ОВ от комплекса телят КРС, %

Вид животных	Макроэлементы	Значение
Телята на откорме (анализ 07.09.2018 г.)	NO ₃ ⁻	следы
	азот общий N ⁺	0,091
	азот аммиачный	0,032
	фосфор P ₂ O ₅	0,018
	калий K ₂ O	0,084

Микроэлементы в стоках оказывают положительное влияние на рост и развитие растений. При утилизации стоков дождеванием они в малых дозах, но в полном объеме усваиваются растениями, так как в первую очередь попадают на листовую поверхность растений. В табл. 2 приводятся исследования по содержанию микроэлементов в ОВ.

Результаты исследования показывают, что содержание микроэлементов не превышает ПДК для целей утилизации ОВ дождеванием. Содержание макроэлементов в ОВ высокое и дано в табл. 3.

Состав ОВ по питательным веществам формирует почвенное плодородие при утилизации стоков, а также обеспечивает питательными веществами при орошении дождеванием сельскохозяйственные культуры. Урожайность кукурузы на зерно увеличилась на 20% по сравнению с орошением чистой водой.

Заключение

Отходы животноводства (КРС) загрязняют окружающую среду, где в среднем за сутки от 2,0 тыс. телят на откорме получается 136 м³ стоков. Физико-механический состав стоков удовлетворяет процессу утилизации дождеванием в составе действующих оросительных систем (табл. 2). Утилизация стоков дождеванием позволяет автоматизировать полив и экономить минеральные удобрения, повысить степень охраны окружающей среды от загрязнений отходами КРС и повысить урожайность сельскохозяйственных культур.

Переработка отходов производится сепарацией, основными показателями переработки следует считать плотность подготов-

ленного навоза и влажность при процессе гомогенизации. Стоки после переработки являются ценнейшим органическим удобрением, которое можно утилизировать дождеванием.

При проектировании ОС с использованием стоков следует применять полиэтиленовые трубы и круговые дождевальные машины, которые исключают ручной труд.

При внедрении оросительной системы с использованием животноводческих стоков на площади 254,3 га получен урожай кукурузы на зерно 138 ц/га, что на 20% выше по сравнению с орошением водой из природного источника, урожайность при котором составляет 115 ц/га для условий Гулькевичского района Краснодарского края.

Список литературы / References

1. Киселева М.Г., Смирнова Р.Р. Современные биологические способы утилизации отходов животноводства // Российский журнал проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. 2011. № 2 (6). С. 72–74.
2. Kiseleva M.G., Smirnova R.R. The available biological methods on utilization of animal husbandry wastage // Russian title: Problemy Veterinarnoi Sanitarii, Gigieny i Ecologii. 2011. № 2 (6). P. 72–74 (in Russian).
3. Романенко Н.А., Падченко И.К., Чебышев Н.В. Санитарная паразитология. М.: Медицина, 2000. 320 с.
4. Romanenko N.A., Padchenko I.K., Chebyshev N.V. Sanitary parasitology. M.: Medicine, 2000. 320 p. (in Russian).
5. Воробьева П.П. Экологически безопасное использование сточных вод и животноводческих стоков при возделывании сельскохозяйственных культур: дис...докт. с.-х. наук. Барнаул, 1997. 36 с.
6. Vorobiova R.P. Environmentally safe use of wastewater and livestock waste in the cultivation of crops: dis ... dr. agric. sciences. Barnaul, 1997. 36 p (in Russian).
7. Хаджиди А.Е., Кузнецова М.Е. Проблема утилизации очищенных сточных вод перерабатывающих сельскохозяйственных предприятий на земельных полях орошения // Труды Кубанского государственного аграрного университета. 2012. Вып. 5 (38). С. 156–163.

Khadzhidi A.E., Kuznetsova M.E. The problem of disposal of treated wastewater processing agricultural enterprises in the agricultural irrigation fields // *Proceedings of the Kuban State Agrarian University*. 2012. Vol. 5 (38). P. 156–163 (in Russian).

5. Кузнецова М.Е., Хаджиди А.Е., Кузнецов Е.В., Полторак Я.А. Комплексная утилизация жидкой фракции навоза крупного рогатого скота дождеванием // *Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации*. 2018. № 4 (32). С. 77–88. DOI: 10.31774/2222-1816-2018-4-77-88.

Kuznetsova M.E., Khadzhidi A.E., Kuznetsov E.V., Poltorak Ya.A. Integrated Utilization of Liquid Cattle Manure with Drip Irrigation // *Scientific journal of the Russian Research Institute of Land Reclamation Problems*. 2018. № 4 (32). P. 77–88. DOI: 10.31774/2222-1816-2018-4-77-88 (in Russian).

6. Сафронова Т.И., Хаджиди А.Е., Холод Е.В. Обоснование метода управления агроресурсным потенциалом агроландшафтов // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 2–1. [Электронный ресурс]. URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=21067> (дата обращения: 2.03.2019).

Safronova T.I., Khadzhidi A.E., Kholod E.V. Justification of the management method of agroresource potential of agro-landscapes // *Modern problems of science and education*. 2015. № 2–1. [Electronic resource]. URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=21067> (date of access: 2.03.2019) (in Russian).

7. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. М.:Стандартинформ, 2002. 5 с.

8. Стовманенко А.Ю., Анушенков А.Н. Перспективы применения трубопроводов из полимерных материалов при

транспортировании литых закладочных смесей // *Известия Уральского государственного горного университета*. 2016. Вып. 4 (44). С. 68–71. DOI: 10.21440/2307-2091-2016-4-68-71.

Stovmanenko A.Yu., Anushenkov A.N. Perspectives of using pipelines from polymer materials during transportation of cast packing filled mixtures // *News of the Ural State Mining University*. 2016. Issue 4 (44). P. 68–71 (in Russian).

9. Абезин В.Г., Семенов С.Я., Скрипкин Д.В., Беспалов А.Г. Совершенствование конструкции дождевальной машины кругового действия // *Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование*. 2015. № 2 (38). С. 208–212.

Abesin V.G., Semenenko S.Ya., Skripkin D.V., Besspalov A.G. Improving the design of a circular irrigation machine // *Proceedings of the Nizhnevolzhsky agrouni complex of the complex: science and higher professional education*. 2015. № 2 (38). P. 208–212 (in Russian).

10. Irshad M., Eneji A.E., Hussain Z., Ashraf M. Chemical characterization of fresh and composted livestock manures. *Journal of soil science and plant nutrition*. Version On-line ISSN 0718-9516. J. Soil Sci. Plant Nutr. vol. 13 no. 1 Temuco mar. 2013. Epub 06-Feb-2013. DOI: 10.4067/S0718-95162013005000011.

11. Шепталов В.Б. Подготовка сточных вод и режим орошения сельскохозяйственных культур в условиях лесостепной зоны Челябинской области: дис. ... канд. с.-х. наук. Барнаул, 2011. 120 с.

Sheptalov V.B. Sewage treatment and irrigation of crops in the forest steppe zone of the Chelyabinsk region: dis. ... cand. agric. nauk. Barnaul, 2011. 120 p (in Russian).

УДК 631.6:626.87:519.21(571.51)

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПТИМАЛЬНОГО
ПРОЕКТИРОВАНИЯ АГРОЛАНДШАФТОВ****Сафронова Т.И., Приходько И.А.***ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина»,
Краснодар, e-mail: mail@kubsau.ru*

Проблемы сохранения почвенного плодородия, учет при проектировании агроландшафтов изменяющихся климатических условий являются важными проблемами. Располагая результатами проведенного анализа, можно спрогнозировать соответствие или несоответствие намечаемых мероприятий природному потенциалу, установить очередность мероприятий, а также ограничения, которыми следует руководствоваться при их использовании, чтобы не допустить возникновения экологических проблем. Комплексная оценка качества почв включает оценки физических, гидрохимических, гидробиологических показателей. Характер и объем исходной информации должен исходить из концепции сохранения экологического благополучия почв, при котором обеспечивается устойчивость экосистемы и её нормальное функционирование. Необходим анализ экологической ситуации и комплексная мелиоративная оценка территории. Такой подход обусловлен возрастающими потребностями практики и развитием информационных технологий. Неопределенность параметров требует разработки специальной методики. Авторами получено выражение, позволяющее количественно оценить ущерб с учетом вероятностной неопределенности экологических, экономических и других факторов проекта. Предложенный в работе подход планирования может быть основой программы, соответствующей оптимальной производственной деятельности при условии поддержания состояния внешней среды на заданном уровне, и может быть использован при определении очередности осуществления мероприятий для сравнительного анализа различных вариантов природоохранных мероприятий. Направление моделирования оптимального проектирования только начинает развиваться. Авторы предлагают один из возможных вариантов модели оптимального проектирования, подчеркивая, что почвенные процессы могут быть описаны и проанализированы аналитически, с учетом действия неконтролируемых факторов внешней среды. Результаты моделирования можно использовать в последующем решении целевых задач.

Ключевые слова: математическая модель, мелиоративная система, неопределенность, устойчивость агроландшафта**A THEORETICAL MODEL FOR OPTIMAL DESIGN
OF AGRICULTURAL LANDSCAPES****Safronova T.I., Prikhodko I.A.***Kuban State Agrarian University named I.T. Trubilin, Krasnodar, e-mail: mail@kubsau.ru*

Problems of soil fertility preservation, consideration of changing climatic conditions in the design of agricultural landscapes are important problems. Having the results of the analysis, it is possible to predict the compliance or inconsistency of the planned activities to the natural potential, to establish the sequence of activities, as well as the restrictions that should be followed when using them to prevent the occurrence of environmental problems. Comprehensive assessment of soil quality includes assessment of physical, hydrochemical, hydrobiological parameters. The nature and scope of the baseline information should be based on the concept of soil ecological well-being, which ensures the sustainability of the ecosystem and its normal functioning. It is necessary to analyze the environmental situation and a comprehensive meliorative assessment of the territory. This approach is driven by the growing needs of practice and the development of information technology. Uncertainty of parameters requires the development of a special technique. The authors obtained an expression that allows quantifying the damage taking into account the probabilistic uncertainty of environmental, economic and other factors of the project. The proposed approach of planning can be the basis of the program corresponding to the optimal production activities, provided the state of the environment at a given level and can be used in determining the priority of activities for a comparative analysis of different options for environmental activities. The direction of optimal design modeling is just beginning to develop. The authors suggest one of the possible variants of the optimal design model, emphasizing that soil processes can be described and analyzed analytically, taking into account the action of uncontrolled environmental factors. The results of modeling can be used in the subsequent solution of target problems.

Keywords: mathematical model, reclamation system, uncertainty, stability of agricultural landscape

Высокая сельскохозяйственная нагрузка на районы земледельческой части Краснодарского края требует сохранения и воспроизводства плодородия этих почв.

Восстановление и развитие орошения и осушения земель намечено осуществить в два этапа: I – 2009–2015 гг., II – 2016–2020 гг. [1–3].

На первом этапе необходимо обеспечить восстановление, реконструкцию и эффективное использование имеющихся оросительных и осушительных систем,

осуществить научные исследования и научно-технические разработки инновационного развития орошения и осушения земель. К 2015 г. намечено провести реконструкцию, модернизацию и повысить эффективность использования орошаемых земель на площади 2,2 млн га, осушаемых – 1 млн га. Ввод новых орошаемых и осушаемых земель намечен на 2014–2015 годы по 200 тыс. га в год.

На втором этапе намечено довести площади орошаемых и осушенных земель до

уровня, позволяющего производить сельскохозяйственную продукцию в количестве, достаточном для удовлетворения потребности страны в продуктах питания.

Цена принимаемых решений очень велика. Необходимо определить оптимальный перечень мелиоративных работ, обеспечивающий максимальную эффективность мелиорации при заданных ограничениях на капиталовложения и другие ресурсы.

В последние годы из-за недостатка средств на мелиоративные мероприятия углубились явления вторичного засоления и осолонцевания почв в результате вымывания из пахотного слоя гумуса, кальция, коллоидных и питательных веществ. Из-за повышенных требований на подаваемую воду (не отвечающих истинным потребностям) образуются большие переполивов, приводящие к подъему уровня грунтовых вод и непроизводственному сбросу неиспользованной воды за пределы оросительной системы. В этой связи требуется обоснование приемов регулирования процессов на мелиорируемых землях [1].

В современном сельскохозяйственном производстве особенно важна проблема устойчивости агроландшафта. Для достижения оптимального уровня экологического равновесия и устойчивости агроландшафта необходим количественный подход. При этом экологические требования должны быть приоритетными.

Оптимизация распределения ресурсов при планировании мелиоративных мероприятий – сложная квалитетическая задача. Постановка задачи при распределении ресурсов состоит в производстве сельскохозяйственной продукции в заданном объеме при сохранении экологической устойчивости агроландшафта. В каждом мелиоративном проекте проводится анализ влияния намечаемых мероприятий на окружающую среду, определяются меры по нейтрализации или ограничению ущерба.

Особенность оценки эффективности природоохранных проектов состоит в необходимости учета вероятностного характера происходящих процессов [4; 5]. Степень возможности определенных сценариев характеризуется их вероятностью или вероятностными распределениями. Для учета стохастического характера процессов необходим выбор подходящих вероятностных моделей.

Отличие проектов, разрабатываемых для детерминированных ситуаций, от проектов, учитывающих факторы неопределенности, состоит в том, что во втором случае условия реализации проекта неизвестны [6; 7].

Однако какова цена намечаемого мероприятия в совокупности обязательных к рассмотрению факторов и есть ли возможность оценки влияния каждого или их групп на конечный результат? Естественно, такая широта постановки вопроса не может быть решена экспериментально или только анализом и обобщением априорной информации. Именно для выхода из подобных ситуаций наиболее приемлемо математическое моделирование процессов, возможностями которого далее и воспользуемся. Была поставлена цель – разработать математическую модель процесса снижения цены намечаемых мелиоративных мероприятий [8; 9].

Материалы и методы исследования

В основе разрабатываемой математической модели заложены принципы количественных и качественных методов оценок природно-климатических, почвенных, водных и эколого-агроландшафтных критериев и показателей для принятия оптимальных решений на основе аппроксимации имеющихся данных.

Математические модели такого типа не могут быть конечного вида и находятся в состоянии совершенствования (дополнения) на протяжении всего своего времени использования. Путем добавления в них новых данных по рассматриваемым природно-климатическим, почвенным, водным и эколого-агроландшафтным показателям и критериям, а также степени их взаимовлияния друг на друга при различных условиях их сочетания программа коррелирует принимаемые решения для принятия оптимально адекватного управленческого решения для конкретного хозяйства [10; 11].

Составим математическую модель изменения цены мероприятий, обеспечивающих удовлетворительное мелиоративное состояние системы, максимальную прибыль с учетом потерь от неблагоприятного состояния.

Пусть цена намечаемого мероприятия – S и цена выполняемых мероприятий $S(t)$ – непрерывная функция времени t . При $t = 0$ $S(0) = S_0$ и функция $S(t)$ – монотонно убывающая. Обозначим R – вероятность наступления неблагоприятного состояния. Заметим, что эта вероятность $R(S)$ зависит от цены выполненных мероприятий. Намечаемые мероприятия образуют пуассоновский поток интенсивности λ . В работе [1] получены основные характеристики случайных величин – цены состояния и промежутка времени до наступления благоприятного состояния.

Плотность вероятностей промежутка времени до наступления благоприятного состояния определяется следующим выражением:

$$p(\tau) = \lambda R(S(\tau)) \exp\left(-\int_0^{\tau} \lambda R(S(t)) dt\right).$$

Обозначим S_m – минимальную цену мелиоративных мероприятий, при которых неудовлетворительное состояние системы наступает непременно.

Пусть $K(\tau)$ – ущерб, который будет нанесен мелиоративной системе, если удовлетворительное состояние системы наступит в момент времени τ .

Составим выражение для дохода Q :

$$Q = \int_0^{\infty} (S(\tau) - K(\tau)) \lambda R(S(\tau)) \exp\left(-\int_0^{\tau} \lambda R(S(t)) dt\right) d\tau \quad (1)$$

и потребуем, чтобы выполнялось условие $Q \Rightarrow \max_{S(\tau)}$.

Используя методы вариационного исчисления, заменим $S(\tau)$ на $S(\tau) + \delta S(\tau)$. При этом Q изменится на величину

$$\begin{aligned} \delta Q = & \int_0^{\infty} \delta S(\tau) \left[\lambda R(S(\tau)) + (S(\tau) - K(\tau)) \lambda R'(S(\tau)) \right] \exp\left(-\int_0^{\tau} \lambda R(S(t)) dt\right) d\tau + \\ & + \int_0^{\infty} (S(\tau) - K(\tau)) \lambda R(S(\tau)) \cdot \left(-\int_0^{\tau} \lambda R'(S(t)) \delta S(t) dt \right) \exp\left(-\int_0^{\tau} \lambda R(S(t)) dt\right) d\tau. \end{aligned}$$

После преобразования получим:

$$\begin{aligned} & -\int_0^{\infty} \lambda R'(S(t)) \delta S(t) dt \int_t^{\infty} (S(\tau) - K(\tau)) \lambda R(S(\tau)) \cdot \exp\left(-\int_0^{\tau} \lambda R(S(t)) dt\right) d\tau = \\ & = -\int_0^{\infty} \lambda R'(S(\tau)) \delta S(\tau) d\tau \int_{\tau}^{\infty} (S(t) - K(t)) \lambda R(S(t)) \cdot \exp\left(-\int_0^t \lambda R(S(v)) dv\right) dt. \end{aligned} \quad (2)$$

При $\delta S(\tau)$ под знаком интеграла в δQ стоит выражение

$$\begin{aligned} & \left[\lambda R(S(\tau)) + (S(\tau) - K(\tau)) \lambda R'(S(\tau)) \right] \exp\left(-\int_0^{\tau} \lambda R(S(t)) dt\right) - \\ & - \lambda R'(S(\tau)) \int_{\tau}^{\infty} (S(t) - K(t)) \lambda R(S(t)) \cdot \exp\left(-\int_0^t \lambda R(S(v)) dv\right) dt. \end{aligned} \quad (3)$$

На экстремали [1] оно должно равняться нулю:

$$\begin{aligned} & \left[\lambda R(S(\tau)) + (S(\tau) - K(\tau)) \lambda R'(S(\tau)) \right] \exp\left(-\int_0^{\tau} \lambda R(S(t)) dt\right) = \\ & = \lambda R'(S(\tau)) \int_{\tau}^{\infty} (S(t) - K(t)) \lambda R(S(t)) \cdot \exp\left(-\int_0^t \lambda R(S(v)) dv\right) dt. \end{aligned} \quad (4)$$

Разделим обе части этого выражения на $\lambda R'(S(\tau))$ и продифференцируем по τ . Тогда получим:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{d}{d\tau} \frac{R(S(\tau))}{R'(S(\tau))} + (S'(\tau) - K'(\tau)) \right] \exp \left(- \int_0^\tau \lambda R(S(v)) dv \right) - \\ & - \left[\frac{R(S(\tau))}{R'(S(\tau))} + (S(\tau) - K(\tau)) \right] \lambda R(S(\tau)) \exp \left(- \int_0^\tau \lambda R(S(v)) dv \right) = \\ & = -(S(\tau) - K(\tau)) \lambda R(S(\tau)) \exp \left(- \int_0^\tau \lambda R(S(v)) dv \right). \end{aligned}$$

Сократим экспоненты и приведем подобные

$$\frac{d}{d\tau} \frac{R(S(\tau))}{R'(S(\tau))} + (S'(\tau) - K'(\tau)) - \lambda \frac{R^2(S(\tau))}{R'(S(\tau))} = 0.$$

Вычислив производную

$$\frac{d}{d\tau} \frac{R(S(\tau))}{R'(S(\tau))} = \frac{(R'(S(\tau)))^2 - R(S(\tau))R''(S(\tau))}{(R'(S(\tau)))^2} S'(\tau) = \left[1 - \frac{R(S(\tau))R''(S(\tau))}{(R'(S(\tau)))^2} \right] S'(\tau),$$

разделим обе части этого выражения на $\lambda R'(S(\tau))$ и продифференцируем по τ . После преобразований получим дифференциальное уравнение для оптимального значения $S(\tau)$:

$$\left[2 - \frac{R(S(\tau))R''(S(\tau))}{(R'(S(\tau)))^2} \right] S'(\tau) - \lambda \frac{R^2(S(\tau))}{R'(S(\tau))} - K'(\tau) = 0. \quad (5)$$

Дифференциальное уравнение (5) – первого порядка относительно $S(\tau)$.

Чтобы найти произвольную постоянную, входящую в общее решение уравнения (5), составим дополнительное условие, положив на экстремали $\tau = 0$. Получим:

$$\frac{R(S(0))}{R'(S(0))} + S(0) - K(0) = \int_0^\infty (S(t) - K(t)) \lambda R(S(t)) \cdot \exp \left(- \int_0^t \lambda R(S(v)) dv \right). \quad (6)$$

Далее рассмотрим частный случай выражения ущерба $K(\tau) = K_0 \tau$. Дифференциальное уравнение для линейной зависимости $K(\tau)$ будет иметь вид:

$$\left[2 - \frac{R(S(\tau))R'(S(\tau))}{(R'(S(\tau)))^2} \right] S'(\tau) - \lambda \frac{R^2(S(\tau))}{R'(S(\tau))} - K_0 = 0. \quad (7)$$

Можно показать, что решение уравнения (7) имеет вид $S(\tau) = S_0$.

Тогда $S'(\tau) = 0$, и в результате получаем алгебраическое уравнение:

$$-\lambda \frac{R^2(S_0)}{R'(S_0)} = K_0. \quad (8)$$

Примем зависимость цены от времени функцией $S(t) = S = S_m + (S_0 - S_m)e^{-\alpha t}$. В этом случае $S(0) = S_0$ и $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = S_m$.

Исходя из полученного, выражение (8) принимает вид:

$$K_0 = \lambda \frac{(S_m - S_0)^2}{S_m - S_m}, \quad (9)$$

где S_m – минимальная цена мелиоративных мероприятий, при которых неудовлетворительное состояние системы наступает непременно, $R(S_m) = 1$;

S_M – максимальная цена мероприятий, при которой не отмечается ущерб природной среде, $R(S_M) = 0$ [12; 13].

Оптимальную стоимость мелиоративных мероприятий получаем из выражения (9):

$$S_0 = S_M - \sqrt{\frac{K_0(S_M - S_m)}{\lambda}}. \quad (10)$$

Полученная нами формула (10) позволяет количественно оценить ущерб с учетом вероятностной неопределенности экологических, экономических и других факторов проекта, произвести выбор оптимальных параметров эксплуатации мелиоративной системы, а также решать другие задачи, связанные с рациональным использованием природных ресурсов.

Одним из приоритетных направлений мелиоративных проектов является разработка и внедрение природоохранных технологий, которые обеспечивают повышение экологической безопасности агроландшафтов и способствуют предотвращению негативных процессов при антропогенном воздействии. Примеры возможных мероприятий: система обработки почвы, направленная на улучшение ее структуры, строения и водно-физических свойств; внесение органических и минеральных удобрений; мероприятия по устранению щелочности и кислотности почв, осушению заболоченных земель; промывка почв. Затраты на промывку почвы зависят от степени засоления, следует также учитывать ущерб от недопромывки почв [14; 15].

Результаты исследования и их обсуждение

Мелиоративные объекты должны быть объектами повышенного внимания и ответственности, что в свою очередь накладывает особые требования к методам оценки влияния проектируемых и эксплуатируемых мелиоративных систем.

Исследования должны основываться на «комплексном подходе» с определением степени влияния каждого мероприятия на планируемый результат и учетом как можно большего количества взаимовлияющих факторов на результат других выполняемых мероприятий, входящих в состав «комплексного подхода». Однако из-за различных материально-технических возможностей и экономических ресурсов хозяйств не все и не в полном объеме фундаментальные положения могут быть реализованы, что затрудняет создание единой межхозяйственной (межрегиональной) базы данных с достаточной степенью адекватности.

В связи с этим одним из основных направлений наших исследований является разработка математической модели для принятия управленческих решений по рациональному возделыванию сельскохозяйственных культур. Полученные результаты могут усовершенствовать теоретические основы формирования оценки мелиоративного состояния агроландшафтов с учетом неопределенности исходных данных.

В основе разрабатываемой математической модели заложены принципы количественных и качественных методов оценок природно-климатических, почвенных, водных критериев и показателей для принятия оптимальных эколого-адаптивных решений на основе аппроксимации имеющихся данных. Характеристики климатических ресурсов: количество солнечной радиации, сумма активных температур, максимальные, минимальные и среднегодовые значения температуры воздуха, количество осадков за вегетационный период, по месяцам года и др. Почвенные ресурсы характеризуются типом и разновидностью почвы, мощностью гумусового слоя, pH почвы, содержанием питательных элементов, физическим состоянием (структурно-агрегатный состав, влагоемкость, плотность, водопроницаемость).

Антропогенное воздействие на агроландшафт характеризуют внесенные удобрения (органические и минеральные), пестициды (вид, количество), семена, мелиоранты, используемая техника и тому подобное.

Разрабатываемый подход может быть научно обоснованной стратегией природопользования, совершенством технологий мелиорации, так как позволяет учесть антропогенное воздействие и количественные оценки природно-климатических, почвенных и водных ресурсов. Использование результатов приостановит прогрессирующее загрязнение окружающей среды и деградации природных экосистем.

Заключение

Экологические проблемы должны быть учтены на всех уровнях планирования. Необходимо создать оптимальную систему природопользования и землепользования, сочетающую экономическую эффективность и экологическую устойчивость. При выборе управляющего воздействия часто возникает вопрос о замене одних управляющих факторов другими, имеющими сходное влияние на перевод объекта управления в данное состояние. Намеченный подход позволяет решить эту задачу и найти оптимальное соотношение мероприятий по

предотвращению экологического ущерба. Предложенная модель дает возможность изменять входные условия, имитировать реальный режим эксплуатации, исследовать отклики объекта на изменение начальных условий, на изменение параметров моделируемой системы. В ходе разработки проектов сопоставляется несколько вариантов.

Разработанная модель может быть использована для сравнительного анализа различных вариантов природоохранных мероприятий, для определения очередности осуществления мероприятий, своевременной разработки мероприятий по недопустимому ухудшению почвенно-мелиоративного состояния орошаемых земель.

Список литературы / References

1. Чеботарев М.И., Приходько И.А. Инновационный комплекс технологических операций для повышения мелиоративного состояния почв рисовой оросительной системы // Труды КубГАУ. 2011. № 28. С. 169–172.
2. Chebotarev M.I., Prikhodko I.A. Innovative complex of technological operations to improve the soil reclamation condition of the rice irrigation system // Trudy KubGAU. 2011. № 28. P. 169–172 (in Russian).
3. Сафронова Т.И., Степанов В.И. Математическое моделирование в задачах агрофизики. Учебное пособие для студентов высших аграрных учебных заведений, обучающихся по направлениям 110200 «Агрономия», 280400 «Природообустройство». Краснодар, 2012. 110 с.
4. Safronova T.I., Stepanov V.I. Mathematical modeling in problems of agrophysics. A manual for students of higher agricultural educational institutions studying in areas 110200 «Agronomy», 280400 «Environmental Engineering». Krasnodar, 2012. 110 p. (in Russian).
5. Сафронова Т.И., Соколова И.В. Вероятностная модель снижения цены мелиоративного мероприятия // Научный журнал КубГАУ. 2017. № 132 (08) [Электронный ресурс]. URL: <http://ej.kubagro.ru/2017/08/pdf/26.pdf> (дата обращения: 16.03.2019). DOI: 10.21515/1990-4665-132-026.
6. Safronova T.I., Sokolova I.V. Probabilistic model of price reduction of ameliorative event // Scientific journal KubGAU. 2017. № 132 (08) [Electronic resource]. URL: <http://ej.kubagro.ru/2017/08/pdf/26.pdf> (date of access: 16.04.2018) (in Russian).
7. Сафронова Т.И., Соколова И.В. О дисциплине «Математическое моделирование и проектирование» на агрономическом факультете // Математика в образовании: сборник статей. Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова; Межрегиональная общественная организация «Женщины в науке и образовании». Чебоксары, 2016. С. 88–92.
8. Safronova T.I., Sokolova I.V. About the discipline «Mathematical modeling and design» at the agronomical faculty // Mathematics in education: collection of articles. Chuvash State University named after I.N. Ulyanova; Interregional public organization «Women in science and education». Cheboksary, 2016. P. 88–92 (in Russian).
9. Владимиров С.А. Комплексные мелиорации переувлажненных и подтопленных агроландшафтов: учебное пособие. Краснодар: КубГАУ, 2009. 243 с.
10. Vladimirov S.A. Integrated land reclamation of wetlands and flooded agro-landscapes: a training manual. Krasnodar: KubGAU, 2009. 243 p. (in Russian).
11. Владимиров С.А., Амелин В.П., Крылова Н.Н. Методологические аспекты перехода на экологически чистое устойчивое рисоводство Кубани // Природообустройство. 2008. № 1. С. 24–30.
12. Vladimirov S.A., Amelin V.P., Krylova N.N. Methodological aspects of the transition to environmentally friendly sustainable rice cultivation of the Kuban // Prirodoobustroystvo. 2008. № 1. P. 24–30. (in Russian).
13. Владимиров С.А. Исследование и оценка климатического потенциала предпосевного периода риса в условиях учхоза «Кубань» Кубанского ГАУ // Труды КубГАУ. 2009. № 20. С. 271–281.
14. Vladimirov S.A. Study and assessment of the climatic potential of the pre-sowing period of rice in the conditions of the Kuban state farm of the Kuban State Agrarian University // Trudy KubGAU. 2009. № 20. P. 271–281 (in Russian).
15. Амелин В.П., Владимиров С.А. Методика расчета эффективности использования земель рисового ирригированного фонда // Труды КубГАУ. 2009. № 19. С. 227–230.
16. Amelin V.P., Vladimirov S.A. Method of calculating the efficiency of land use of rice irrigated fund // Trudy KubGAU. 2009. № 19. P. 227–230 (in Russian).
17. Владимиров С.А., Амелин В.П., Гронь Е.И. Алгоритм реконструкции и проектирования ландшафтно-мелиоративных систем нового поколения // Труды КубГАУ. 2009. № 19. С. 209–215.
18. Vladimirov S.A., Amelin V.P., Gron E.I. Algorithm of reconstruction and design of landscape-land-reclamation systems of a new generation // Trudy KubGAU. 2009. № 19. P. 209–215 (in Russian).
19. Амелин В.П., Владимиров С.А. Экологически чистая ресурсо- и энергосберегающая технология возделывания риса и севооборотных культур // Труды КубГАУ. 2007. № 8. С. 165–170.
20. Amelin V.P., Vladimirov S.A. Environmentally friendly resource and energy saving technology of cultivation of rice and crop rotation // Trudy KubGAU. 2007. № 8. P. 165–170 (in Russian).
21. Владимиров С.А. Эффективность ландшафтных преобразований как фактор устойчивого и безопасного рисоводства // Труды КубГАУ. 2009. № 21. С. 158–164.
22. Vladimirov S.A. Efficiency of landscape transformations as a factor of sustainable and safe rice farming // Trudy KubGAU. 2009. № 21. P. 158–164 (in Russian).
23. Владимиров С.А., Хатхоху Е.И., Крылова Н.Н., Чебанова Е.Ф. Интенсификация рисоводства как фактор экологической напряженности // Труды КубГАУ. 2018. № 70. С. 147–155. DOI: 10.21515/1999-1703-70-147-155.
24. Vladimirov S.A., Khatkhokhu E.I., Krylova N.N., Chebanova E.F. Intensification of rice growing as a factor of ecological stress // Trudy KubGAU. 2018. № 70. P. 147–155 (in Russian).
25. Прус Д.В., Кайтмесов А.Х., Владимиров С.А. Комплексная оценка природно-ресурсного потенциала формирования устойчивой урожайности культур в условиях правобережья Кубани // Научное обеспечение агропромышленного комплекса: сборник статей по материалам IX Всероссийской конференции молодых ученых (г. Краснодар, 24–26 ноября 2015 г.) Краснодар: Изд-во КубГАУ, 2016. С. 865–866.
26. Prus D.V., Kaitmesov A.Kh., Vladimirov S.A. Comprehensive assessment of the natural resource potential of the formation of sustainable crop yields in the conditions of the right-saving Kuban. // Scientific support of the agro-industrial complex: materials of the IX All-Russian Conference of Young Scientists (Krasnodar, November 24–26, 2015) Krasnodar: KubGAU, 2016. P. 865–866 (in Russian).
27. Владимиров С.А. Критерии продуктивного использования земельных ресурсов и устойчивости агроландшафтов // Земельные и водные ресурсы: мониторинг эколого-экономического состояния и модели управления: материалы международной научно-практической конференции, посвященной 10-летию Института землеустройства, кадастров и мелиорации (г. Улан-Удэ, 23–25 апреля 2015 г.). Улан-Удэ: Бурятская государственная сельскохозяйственная академия имени В.П. Филиппова, 2015. С. 187–191.
28. Vladimirov S.A. Criteria of productive use of land resources and sustainability of agricultural landscapes // Land and Water Resources: Monitoring of Ecological and Economic Status and Management Models: materials of the international scientific and practical conference dedicated to the 10th anniversary of the Institute of Land Management, Cadastre and Land Reclamation (Ulan-Ude, April 23–25, 2015). Ulan-Ude: Buryat State Academy of Agriculture named after V.R. Filippova, 2015. P. 187–191. (in Russian).
29. Владимиров С.А. Теоретические основы энергетического механизма влияния климата предпосевного периода на формирование урожайности риса // Земельные и водные ресурсы: мониторинг эколого-экономического состояния и модели управления: материалы международной научно-практической конференции, посвященной 10-летию Института землеустройства, кадастров и мелиорации (г. Улан-Удэ, 23–25 апреля 2015 г.). Улан-Удэ, 2015. С. 182–187.
30. Vladimirov S.A. Theoretical basis of the energy mechanism of the influence of the pre-sowing climate on rice yield formation // Land and Water Resources: Monitoring of the Ecological and Economic Status and Management Models: materials of the International Scientific and Practical Conference dedicated to the 10th anniversary of the Institute of Land Management, Cadastres and Land Reclamation (Ulan-Ude, April 23–25, 2015). Ulan-Ude, 2015. P. 182–187 (in Russian).

УДК 528.8(571.63-25)

**ПРАВОВОЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗОНИРОВАНИЕ
ОСТРОВОВ АРХИПЕЛАГА ИМПЕРАТРИЦЫ ЕВГЕНИИ****Борисов Р.В.***ФГБУН «Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения
Российской академии наук», Владивосток, e-mail: ruslanbor93@gmail.com*

Архипелаг Императрицы Евгении с недавнего времени активно внедряется в единую социально-экономическую сеть г. Владивосток, являясь его составной частью. Проведение на островах архипелага крупных строительных работ может привести к коренной трансформации геосистем. В связи с этим формирование системы устойчивого развития приобретает особую актуальность. Важным вопросом является соблюдение всех прописанных в нормативно-правовых документах норм по хозяйственному использованию охранных земель, а также обеспечение государственного надзора в области охраны и использования этих территорий. Регулирование отношений в области использования земель и ресурсов возможно благодаря инструменту правового экологического зонирования, позволяющему наглядно представить действие природоохранного регламента и осуществить долговременный прогноз развития территории. Нами было выполнено правовое экологическое зонирование островов Русский, Шкота, Попова, Рейнеке и Рикорда, являющихся наиболее крупными островами архипелага. В соответствии с нормативно-правовой базой для рассматриваемых островов были определены категории охранных земель: водоохранная зона, особо охраняемые природные территории и территория объектов культурно-исторического наследия. Согласно нормативно-правовым документам на данных территориях запрещается всякая деятельность, влекущая за собой нарушение целостности взятых за основу объектов. Обработка данных дистанционного зондирования, цифровых моделей рельефа и данных государственных реестров позволила выполнить расчет площадей охранных земель и получить картографическое отображение правового экологического зонирования островов. Были проанализированы ограничения и конфликтные ситуации хозяйственного использования охранных земель островов. Выполненное в настоящей работе правовое экологическое зонирование островов архипелага Императрицы Евгении является важным этапом для дальнейших исследований, направленных на формирование сбалансированной системы управления островными природно-хозяйственными системами.

Ключевые слова: острова Русский, Шкота, Попова, Рейнеке, Рикорда, охранные земли, водоохранная зона, особо охраняемые природные территории, объекты культурно-исторического наследия

**LEGAL ECOLOGICAL ZONING OF THE ISLANDS
OF THE EMPRESS EUGENIE ARCHIPELAGO****Borisov R.V.***The Pacific Geographical Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, e-mail: ruslanbor93@gmail.com*

The Empress Eugenie Archipelago has recently been actively introduced into the single socio-economic network of Vladivostok, being its integral part. Conducting major construction works on the islands of the archipelago can lead to a radical transformation of geosystems. In this connection, the formation of a sustainable development system is of particular relevance. An important issue is the observance of all the norms for the economic use of protected lands prescribed in regulatory documents, as well as the provision of state supervision in the field of protection and use of these territories. Regulation of relations in the field of land use and resources use is possible thanks to a tool of legal ecological zoning, which allows to visualize the effect of environmental regulations and make a long-term forecast of the development of the territory. We have carried out legal ecological zoning of the islands of Russky, Shkot, Popov, Reyneke and Rikord, which are the largest islands of the archipelago. In accordance with the regulatory framework for the islands under consideration, categories of protected lands were identified: a water protection zone, specially protected natural areas, and the territory of cultural and historical heritage sites. According to the regulatory documents in these territories, any activity implying a violation of the integrity of the objects taken as a basis is prohibited. The processing of remote sensing data, digital elevation models and data from state registries made it possible to calculate the area of protected lands and get a cartographic display of legal ecological zoning of the islands. Restrictions and conflicts of economic use of the protected lands of the islands were analyzed. The legal ecological zoning of the islands of the archipelago of Empress Eugenia performed in this work is an important stage for further research aimed at creating a balanced management system of island natural-economic systems.

Keywords: islands of Russky, Shkot, Popov, Reyneke, Rikord, protected lands, water protection zone, specially protected natural areas, cultural heritage sites

Архипелаг Императрицы Евгении расположен в заливе Петра Великого Японского моря и состоит из пяти крупных, площадью более 100 га (Русский, Шкота, Попова, Рейнеке, Рикорда), и многочисленных малых по площади островов. Все острова вхо-

дят в состав Владивостокского городского округа. С недавнего времени развитию архипелага уделяется особое внимание как на региональном, так и на федеральном уровнях. В рамках подготовки к саммиту АТЭС 2012 г. на наиболее крупном и бли-

жайшем к материковой части Владивостока о-ве Русский был возведен комплекс конференц-центров, гостиниц, которые в настоящее время используются в качестве кампуса Дальневосточного федерального университета. Мост, связавший о-в Русский с основной частью города, и дальнейшее строительство объектов инфраструктуры способствуют внедрению архипелага в единую социально-экономическую сеть г. Владивосток. Согласно генеральному плану Владивостокского городского округа [1] на островах архипелага Императрицы Евгении планируется дальнейшая реализация крупных строительных работ, что может привести к коренной трансформации геосистем. Для устойчивого развития островов необходимым является соблюдение всех прописанных в нормативно-правовых документах норм по хозяйственному использованию охранных земель, а также обеспечение государственного надзора в области охраны и использования этих территорий.

Регулирование отношений в области использования земель и ресурсов возможно на основе инструмента правового экологического зонирования, позволяющего наглядно представить действие природоохранного регламента и осуществить долговременный прогноз развития территории. В основе правового экологического зонирования лежит разделение территории на определенное число зон, где для каждого земельного участка в пределах этих зон устанавливаются закрепленные в различных нормативно-правовых документах ограничения природопользования, учитывающие различные свойства территории. Четкая фиксация прописанных в нормативно-правовых документах норм хозяйственного использования охранных земель является важным этапом перспективного планирования, направленного на устойчивое развитие территории [2].

Целью настоящей работы является правовое экологическое зонирование островов архипелага Императрицы Евгении, определенное нормативно-правовыми документами, с применением методов геоинформационного моделирования, и выявление конфликтных ситуаций природопользования. В рамках поставленной цели был выполнен комплекс задач: определены категории охранных земель в соответствии с нормативно-правовой базой; обработаны данные дистанционного зондирования (ДДЗ), цифровые модели рельефа (ЦМР) и данные государственных реестров; выполнено картографирование охранных

земель; проанализированы ограничения и конфликтные ситуации хозяйственного использования охранных земель островов.

Материалы и методы исследования

Нами использовались качественные и количественные методы исследования, ключевыми из которых явились картографический и картографо-статистический. Была проанализирована нормативно-правовая база охранных земель. ДДЗ, представленные на сервере GoogleEarth, обрабатывались с использованием программного пакета ArcMap 10.3. Анализ осуществлялся для островов Русский, Шкота, Попова, Рейнеке и Рикорда.

Результаты исследования и их обсуждение

В соответствии с нормативно-правовой базой на территории исследуемых островов были определены три категории охранных земель: водоохранная зона (за исключением акватории взятых за основу водных объектов), особо охраняемые природные территории (ООПТ), а также территория объектов культурно-исторического наследия (ОКН). Согласно нормативно-правовым документам [3–5] на данных территориях запрещается всякая деятельность, влекущая за собой нарушение целостности взятых за основу объектов. Обработка ДДЗ, ЦМР и данных государственных реестров [6] позволила рассчитать площадь охранных земель для каждого из островов, представленных в таблице.

В ходе анализа водоохранной зоны островов были выделены водотоки, крупнейшим из которых является расположенная на о-ве Русский река Русская протяженностью около 5 км. Река Русская считается самой большой из островных рек Приморского края. Она берет свое начало в южных склонах горы Русская, течет в южном и юго-западном направлениях и впадает в бух. Мелководная. Другие водотоки островов значительно уступают ей в размерах. Также нами было выделено 14 озер на о-ве Русский с общей акваторией 0,14 км² и 4 озера на о-ве Попова с акваторией 0,02 км². На основе Федерального закона от 03.06.2006 № 74-ФЗ «Водный кодекс Российской Федерации» [3] ширина буферной зоны каждого водотока и озера составляет 50 м, а ширина водоохранной зоны моря – 500 м. На основе данных показателей была рассчитана площадь водоохранной зоны крупных островов – 7336,97 га, что составляет 58,5% территории островов.

Охранные земли островов Русский, Шкота, Попова, Рейнеке и Рикорда

Острова	Категории охранных земель											
	Водоохранная зона								ООПТ		ОКН	
	морья		водотоков		озер		всего					
	Га	%	Га	%	Га	%	Га	%	Га	%	Га	%
Русский	4683,71	47,0	1080,09	10,8	31,15	0,3	5350,48	53,7	4,65	0,1	196,01	2,0
Шкота	241,97	96,3	—	—	—	—	241,97	96,3	—	—	2,35	0,9
Попова	858,54	66,2	41,12	3,2	7,54	0,6	889,52	68,6	216,30	16,7	3,28	0,3
Рейнеке	407,04	76,1	6,22	1,2	—	—	407,12	76,2	—	—	—	—
Рикорда	447,87	92,2	24,19	5,0	—	—	447,87	92,2	—	—	—	—
Всего	6639,12	53,0	1151,61	9,2	38,69	0,3	7336,97	58,5	220,95	1,8	201,65	1,6

В водоохраных зонах устанавливается специальный режим осуществления хозяйственной и иной деятельности в целях предотвращения загрязнения, засорения, заиления указанных водных объектов и истощения их вод, а также сохранения среды обитания водных биологических ресурсов и других объектов животного и растительного мира. В границах водоохраных зон запрещается: использование сточных вод в целях регулирования плодородия почв; размещение кладбищ, скотомогильников, объектов размещения отходов производства и потребления, химических, взрывчатых, токсичных, отравляющих и ядовитых веществ, пунктов захоронения радиоактивных отходов; осуществление авиационных мер по борьбе с вредными организмами; движение и стоянка транспортных средств за исключением их движения по дорогам и стоянки на дорогах и в специально оборудованных местах, имеющих твердое покрытие. Другие запрещенные виды деятельности перечислены в статье 65 Федерального закона от 03.06.2006 № 74-ФЗ «Водный кодекс Российской Федерации». При этом в границах водоохраных зон допускаются проектирование, строительство, реконструкция, ввод в эксплуатацию, эксплуатация хозяйственных и иных объектов при условии оборудования таких объектов сооружениями, обеспечивающими охрану водных объектов от загрязнения, засорения, заиления и истощения вод в соответствии с водным законодательством и законодательством в области охраны окружающей среды [3].

Согласно данным информационно-аналитической системы «ООПТ России» [7] в южной части о-ва Попова располагается северный район Дальневосточного морского биосферного заповедника ДВО РАН площадью 216,3 га, что составляет 16,7% территории о-ва Попова. Заповедник, об-

щая площадь которого составляет 64316,3 га (совместно с 98% акватории), имеет статус федерального значения. На его территории представлены уникальные морские и островные экосистемы. На заповедник возложены такие задачи, как осуществление охраны природных территорий в целях сохранения биологического разнообразия и поддержания в естественном состоянии охраняемых природных комплексов и объектов, организация и проведение научных исследований, осуществление государственного экологического мониторинга и др. На территории заповедника запрещается: высадка и нахождение не работающих в учреждении лиц, не имеющих специального разрешения администрации заповедника; движение и стоянка транспортных средств, не связанных с функционированием заповедника, вне дорог и вне специально предусмотренных для этого мест; пролет летательных аппаратов ниже 2000 метров над территорией заповедника без согласования с администрацией заповедника или специально уполномоченным федеральным органом исполнительной власти, а также преодоление самолетами над территорией заповедника звукового барьера. Полный перечень запрещенных видов деятельности приводится в Положении о Дальневосточном морском биосферном государственном природном заповеднике, утвержденном в Приказе Федерального агентства научных организаций от 12.10.2016 № 50н [8]. При этом расположенный на о-ве Попова северный район заповедника является экскурсионно-просветительским участком, в котором открыты для учебных и туристских групп гостиница, музей заповедника «Природа моря и ее охрана», организован эколого-образовательный центр. На полуострове Ликандер создается островной ботанический сад. Несмотря на экскурсионно-просветительское назначение участка,

его посещение регламентируется выше обозначенным Положением.

На о-ве Русский расположены ООПТ – три памятника природы регионального значения, которые представляют собой геологические разрезы общей площадью 4,65 га (0,1 % территории о-ва Русский). Самым крупным является разрез Тобизинский, представляющий собой стратотипическое обнажение пород нижнего триаса, расположенное в береговой линии острова, между мысами Карамзина и Пологий. Другой разрез – Анизийский – находится в береговой линии между мысом Каразина и бух. Чернышева и представлен выходами горных пород анизийского яруса среднего отдела триаса, являющимися толщей алевролитов с прослоями песчаников, содержащих богатый комплекс двустворчатых моллюсков. В береговой линии побережья бух. Чернышева расположен геологический разрез Чернышевский, представленный выходами горных пород нижнего триаса, являющимися толщей алевролитов с известковыми концентрациями, содержащих богатый комплекс двустворчатых моллюсков и аммонитов верхов оленекского яруса нижнего триаса [7].

В ходе анализа ОКН островов были выделены объекты преимущественно Владивостокской крепости. Владивостокской крепостью является комплекс уникальных долговременных оборонительных сооружений. Этот архитектурный ансамбль был построен в конце XIX – начале XX вв. на территории современного Владивостокского городского округа. При постройке был учтен опыт Русско-японской войны, поэтому крепость является наиболее укреплен-

ной из всех крепостей, строившихся и перестраивавшихся [9]. Согласно обновленным материалам «Паспорта памятника» объекта культурного наследия федерального значения «Комплекс фортификационных сооружений Владивостокской крепости, 1889–1914 гг., инж. К.И. Величко, А.П. Шошин, К.С. Чернокнижников и др.» [10], а также сведениям из Единого государственного реестра объектов культурного наследия (памятников истории и культуры) народов Российской Федерации [6] на рассматриваемых островах представлено 6 фортов, 27 батарей, 13 капониров и 3 погребов. За исключением двух батарей (по одной на о-ве Шкота и о-ве Попова) все эти объекты расположены на о-ве Русский. Площадь ОКН – 201,65 га (1,6% территории островов) – была рассчитана путем картографирования на основе представленного на градостроительном портале администрации г. Владивосток градостроительного зонирования [11]. К ОКН также относятся памятники археологии, которые по информации сотрудников ИИАЭ ДВО РАН широко представлены на островах, но они не поставлены на государственный баланс и не занесены в реестр.

Как видно из представленного анализа, наибольшую площадь охранных земель занимает водоохранная зона островов – 7336,97 га (58,5% территории островов). На земли ООПТ и ОКН приходится 220,95 га (1,8% территории островов) и 201,65 (1,6% территории островов) соответственно (таблица). На рис. 1 представлена созданная нами диаграмма для наглядного отображения структуры охранных земель крупных островов.

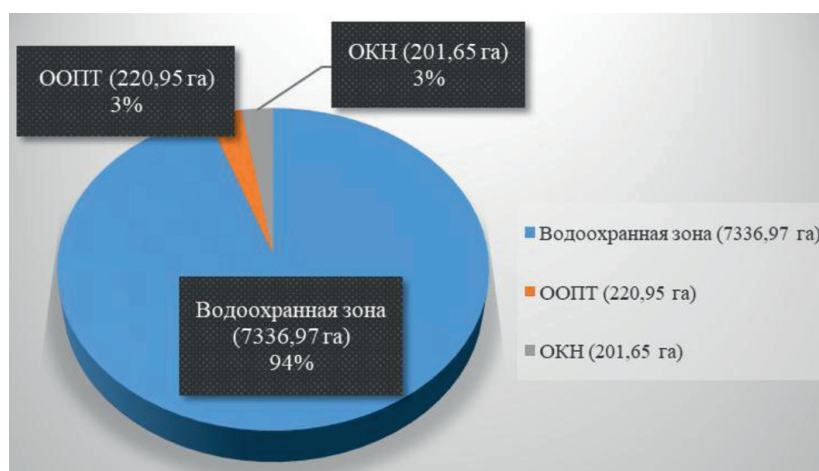


Рис. 1. Структура охранных земель островов Русский, Шкота, Попова, Рейнеке и Рикорда

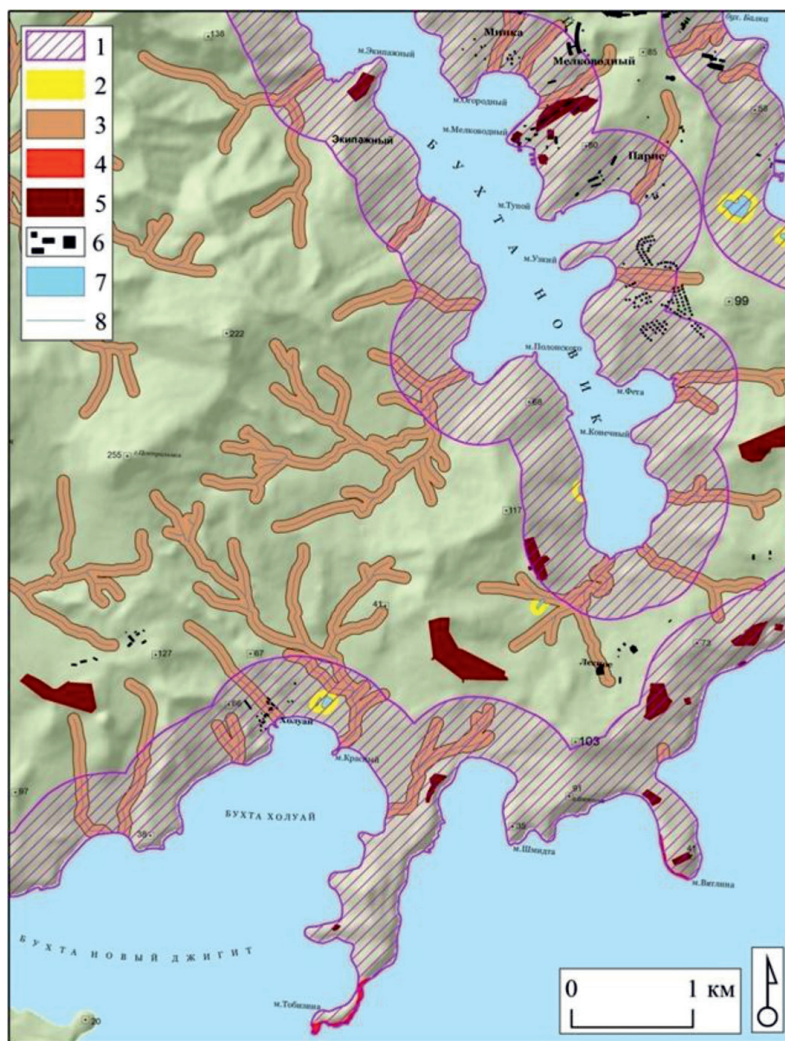


Рис. 2. Фрагмент карты правового экологического зонирования о-ва Русский.
Условные обозначения: 1 – водоохранная зона моря; 2 – водоохранная зона озер;
3 – водоохранная зона водотоков; 4 – ООПТ; 5 – ОКН; 6 – зона застроек; 7 – озера; 8 – водотоки

На рис. 2 представлен фрагмент картографического отображения правового экологического зонирования островов архипелага Императрицы Евгении на примере центральной части о-ва Русский.

Несмотря на перечисленные запреты, в водоохранных зонах островов наблюдаются ярко выраженные конфликты природопользования. Кладбище о-ва Русский размещено на берегу моря, где до сих пор проводят захоронения. Из-за необорудованных мест стоянки автомобили оставляют на пляже. Водоохранная зона моря все больше сталкивается с проблемой обилия оставляемых рекреантами бытовых отходов, несмотря на периодические мероприятия по уборке территории, выполняемые

общественными организациями, представителями администраций и равнодушными гражданами. Необходимо отметить, что на территории ООПТ – памятника природы регионального значения «Геологический разрез Анизийский» также были замечены бытовые отходы. Несмотря на особый статус, объект никто не убирает и не содержит в должном виде [12]. Аналогичная картина отмечена нами на ряде ОКН – в фортах Владивостокской крепости, которые расположены на вершинах сопков и постоянно используются в нерегламентированной рекреационной деятельности.

Помимо большого количества бытовых отходов, водоохранная зона моря сталкивается с проблемой незаконной застройки

прибрежной рекреационной зоны. По словам прокурора Приморского края Сергея Бессчасного, «продукты жизнедеятельности многочисленных закусочных и нелегальных баз отдыха уходят напрямую в море. При этом иски о сносе незаконных построек предъявляются только прокурорами, муниципалитетами и органами контроля проблемы не видят. Их бездеятельность, полное отсутствие инициативы возведены в устойчивую систему» [13]. Это является одним из примеров конфликтов природопользования, так как предусматриваемый нормативно-правовыми документами контроль хозяйственной деятельности сталкивается с незаконной и неконтролируемой застройкой и последующей эксплуатацией.

Заключение

В Федеральных законах четко определены разрешенные и запрещенные виды хозяйственной деятельности, эксплуатации природных ресурсов, границы буферных зон и т.д. Разработанная нормативно-правовая база по использованию охранных земель разных категорий позволила выполнить правовое экологическое зонирование островов, в котором наглядно отображены нормы хозяйственного использования охранных земель. Для сведения к минимуму конфликтов природопользования необходимым является совершенствование государственного надзора должностными лицами органов и государственных учреждений в области охраны и использования охранных земель. Выполненное в настоящей работе правовое экологическое зонирование островов архипелага Императрицы Евгении является важным этапом для дальнейших исследований, направленных на формирование сбалансированной системы управления островными природно-хозяйственными системами, основой для принятия планировочных решений и внесения изменений в градостроительные планы и концепции развития. Эта работа будет способствовать сохранению природного каркаса территории, учета интересов государственных программ, бизнеса и местного населения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-77-00001).

Список литературы / References

1. Постановление Администрации Приморского края от 12.02.2018 № 61-па «О внесении изменений в генеральный план Владивостокского городского округа Приморского края» // Официальный сайт администрации города Владивосток [Электронный ресурс]. URL: http://old.vlc.ru/life_city/architecture_and_construction/general_plan (дата обращения: 28.03.2019).
2. Resolution of the Administration of Primorsky Krai of 12.02.2018 No. 61-pa «On Amendments to the Master Plan of the Vladivostok Urban District of the Primorsky Krai» // Ofitsial'nyy sayt administratsii goroda Vladivostok [Electronic resource]. URL: http://old.vlc.ru/life_city/architecture_and_construction/general_plan (date of access: 28.03.2019) (in Russian).
3. Лесных С.И. Правовое экологическое зонирование как инструмент устойчивого развития туризма региона в условиях строгих экологических ограничений // Современные проблемы сервиса и туризма. 2018. Т. 12. № 3. С. 22–30. DOI: 10.24411/1995-0411-2018-10302.
4. Lesnykh S.I. Legal ecological zoning as a tool of tourism sustainable development in the region under restrictive ecological limitation // Sovremennye problemy servisa i turizma. 2018. № 12(3). P. 22–30 (in Russian).
5. Водный кодекс Российской Федерации от 3 июня 2006 г. № 74-ФЗ // Российская газета. 8 июня 2006 г. [Электронный ресурс]. URL: <https://rg.ru/2006/06/08/voda-kodeks.html> (дата обращения: 28.03.2019).
6. Water Code of the Russian Federation of June 3, 2006 № 74-FZ // Rossiyskaya gazeta. 8 iyunya 2006 g. [Electronic resource]. URL: <https://rg.ru/2006/06/08/voda-kodeks.html> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).
7. Федеральный закон «Об особо охраняемых природных территориях» от 14.03.1995 N 33-ФЗ (последняя редакция) // Официальный сайт компании «Консультант-Плюс» [Электронный ресурс]. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_6072 (дата обращения: 28.03.2019).
8. Federal Law «On Specially Protected Natural Areas» dated March 14, 1995 N 33-FZ (last revised) // Ofitsial'nyy sayt kompanii «Konsul'tantPlyus» [Electronic resource]. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_6072 (date of access: 28.03.2019) (in Russian).
9. Федеральный закон «Об объектах культурного наследия (памятниках истории и культуры) народов Российской Федерации» от 25.06.2002 № 73-ФЗ (последняя редакция) // Официальный сайт компании «КонсультантПлюс» [Электронный ресурс]. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_37318 (дата обращения: 28.03.2019).
10. Federal Law «On Cultural Heritage Objects (Historical and Cultural Monuments) of the Peoples of the Russian Federation» dated June 25, 2002 № 73-FZ (last revised) // Ofitsial'nyy sayt kompanii «Konsul'tantPlyus» [Electronic resource]. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_37318 (date of access: 28.03.2019) (in Russian).
11. Сведения из Единого государственного реестра объектов культурного наследия (памятников истории и культуры) народов Российской Федерации // Открытые данные Министерства культуры России [Электронный ресурс]. URL: <https://opendata.mkrf.ru/opendata/7705851331-egrkn> (дата обращения: 28.03.2019).
12. Information from the Unified State Register of Cultural Heritage Objects (Historical and Cultural Monuments) of the Peoples of the Russian Federation // Otkrytyye dannyye Ministerstva kul'tury Rossii [Electronic resource]. URL: <https://opendata.mkrf.ru/opendata/7705851331-egrkn> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).
13. Информационно-аналитическая система «Особо охраняемые природные территории России» [Электронный ресурс]. URL: <http://oopt.aari.ru> (дата обращения: 28.03.2019).
14. Information and analytical system «Specially Protected Natural Areas of Russia» // Informatsionno-analiticheskaya sistema «Osobo okhranyayemyye prirodnnyye territorii Rossii». [Electronic resource]. URL: <http://oopt.aari.ru> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).
15. Приказ Федерального агентства научных организаций от 12.10.2016 № 50н «Об утверждении Положения о Дальневосточном морском биосферном государственном природном заповеднике» // Информационно-аналитиче-

ская система «Особо охраняемые природные территории России» [Электронный ресурс]. URL: <http://oort.aari.ru/doc/Приказ-Федерального-агентства-научных-организаций-от-12102016-№50н> (дата обращения: 28.03.2019).

Order of the Federal Agency of Scientific Organizations No. 50n dated October 12, 2016 «On Approval of the Regulations on the Far Eastern Marine Biosphere State Nature Reserve» // Informationsionno-analiticheskaya sistema «Osobo okhranyayemye prirodnyye territorii Rossii». [Electronic resource]. URL: <http://oort.aari.ru/doc/Приказ-Федерального-агентства-научных-организаций-от-12102016-№50н> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).

9. Владивостокская крепость // Сайт Владивостокской команды KFSS [Электронный ресурс]. URL: <http://kfss.ru/object/obekty-vladivostokskoy-kreposti/vladivostokskaya-krepost> (дата обращения: 28.03.2019).

Vladivostok fortress // Sayt Vladivostokskoy komandy KFSS [Electronic resource]. URL: <http://kfss.ru/object/obekty-vladivostokskoy-kreposti/vladivostokskaya-krepost> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).

10. Интерактивная карта Владивостокской крепости [Электронный ресурс]. URL: <http://fortvl.ru> (дата обращения: 28.03.2019).

Interactive map of the Vladivostok fortress // Interaktivnaya karta Vladivostokskoy kreposti [Electronic resource]. URL: <http://fortvl.ru> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).

11. Геоинформационный портал администрации города Владивосток [Электронный ресурс]. URL: <http://maps.vlc.ru> (дата обращения: 28.03.2019).

Geoinformation portal of the city administration of Vladivostok // Geoinformatsionnyy portal administratsii goroda Vladivostok [Electronic resource]. URL: <http://maps.vlc.ru> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).

12. Сезон еще не начался, а уже кругом мусор: бухты Русского острова завалены бытовыми отходами // Новости Владивостока на VL.ru. 21 апреля 2017 г. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.newsvl.ru/vlad/2017/04/21/158551> (дата обращения: 28.03.2019).

The season has not yet begun, and garbage is all around: the bays of the Russkiy island are inundated with household waste // Novosti Vladivostoka na VL.ru. 21 aprelya 2017 g. [Electronic resource]. URL: <https://www.newsvl.ru/vlad/2017/04/21/158551> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).

13. Бездействие и безынициативность – прокурор края о решении экологических проблем Приморья // Лента новостей – PrimaMedia. 1 декабря 2017 г. [Электронный ресурс]. URL: <https://primamedia.ru/news/650423> (дата обращения: 28.03.2019).

Inaction and lack of initiative – the regional prosecutor on solving environmental problems of Primorye // Lenta novostey – PrimaMedia. 1 dekabrya 2017 g. [Electronic resource]. URL: <https://primamedia.ru/news/650423> (date of access: 28.03.2019) (in Russian).

УДК 631.417.2:630*23(571.63)

ВЛИЯНИЕ ПИРОГЕННОГО ФАКТОРА НА ПРОЦЕССЫ ГУМУСООБРАЗОВАНИЯ БУРОЗЕМОВ ОСТРОВНЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЮГА ПРИМОРЬЯ

Латышева Л.А.

ФГБУН «Тихоокеанский институт географии ДВО РАН», Владивосток, e-mail: l.a.lat@mail.ru

Исследовали особенности процессов гумусообразования в буроземах островных территорий юга Приморья, сформированных под растительностью на разных стадиях послепожарных сукцессий: под изреженными дубовыми лесами с хорошо развитым травяно-кустарниковым ярусом, разнотравно-кустарниковыми группировками и молодым грабовым лесом, сформировавшимся на месте сгоревшего гмелинополынного. Установлено, что динамика физико-химических показателей, содержания и состава гумуса в буроземах исследованного ряда является производной после пожарной стадии восстановления растительности и обусловлена различной интенсивностью проявления в их профиле аккумулятивно-гумусового и иллювиально-гумусового процессов почвообразования. Во всех исследованных буроземах гумусообразование протекает по фульватно-гуматному типу. Отличительной особенностью буроземов под изреженными дубовыми лесами и под зарослями полыни Гмелина является сохранение фульватно-гуматного типа гумусообразования, и в иллювиально-гумусовых горизонтах. Показано, что одним из основных факторов, определяющих глубину гумусового профиля и визуальную выраженность его окраски, является характер профильной дифференциации отдельных фракций гумусовых кислот. В буроземах пирогенизированных в составе гумуса значительно увеличивается доля гумусовых кислот ГК-2 и ФК-2 с максимальной аккумуляцией в иллювиально-гумусовом горизонте, что и обуславливает усиление серых тонов окраски их ВМhi горизонта. Влияние пожара на качественный состав гумуса сглаживается на стадии восстановления леса. Тип гумуса в ВМhi горизонте сменяется на гуматно-фульватный. Подвижность гумуса возрастает, о чем свидетельствует увеличение содержания агрессивной фракции гумусовых кислот ФК-1а наряду с ГК-1 и ГК-2 в составе их гумуса, с хорошо выраженной аккумуляцией в нижней части иллювиально-гумусового горизонта.

Ключевые слова: юг Приморья, острова, буроземы, послепожарные сукцессии, тип гумусообразования

THE IMPACT OF FIRES ON HUMUS FORMATION OF BUROZEMS IN ISLANDS OF THE SOUTH PART OF RUSSIAN FAR EAST

Latysheva L.A.

Pacific Geographical Institute FEB RAS, Vladivostok, e-mail: l.a.lat@mail.ru

We studied the features of processes of humus formation in the island territories of South Primorye, formed under vegetation of different stages post-fire successions: light oak forests with a well-developed grass-shrub, wormwood communities and young hornbeam forest, developed on the site of the burnt gmelinopolynnik. It is shown that the dynamic of the physicochemical properties, content and composition of humus of the burozems studied series is derived post-fire recovery of vegetation and is caused by various intensity display in their profile humus-accumulative and humus-illuvial processes. In all investigated burozems humus of the fulvate-humate type are formed. The distinctive feature of the group composition of humus burozems under light oak forests and thickets of *Artemisia Gmelinii* is the preservation of fulvate-humate composition of humus in the humus-illuvial horizons. The dynamics of separate fractions of humus in soil profiles control the depth of humus profile and visual manifestation of its colour. In composition of humus in burozems pirogenic increases significantly the levels of humus acids HA-2 and FA-2 with a maximum accumulation in the humus-illuvial horizon, that provide for strengthening of gray coloring of their ВМhi horizon. The impact of fire on humus composition of burozems smoothed on forest recovery stage. Type of humus in ВМhi horizon turns on humate-fulvate. Mobility of humus increases, as evidenced by the increase in the levels of humus acids of the aggression FA-1a along with HA-1 and HA-2 in humus composition, with a pronounced accumulation in the lower part of humus-illuvial horizon.

Keywords: south part of Far East, island, burozem, post-fire successions, type of humus formation

В настоящее время исследование пост-пирогенных изменений почвенно-растительного покрова представляет значительный интерес для решения генетических и эволюционных проблем почвоведения. В прибрежно-островной зоне юга Приморья пожары являются одним из основных факторов, определяющих своеобразие и функционирование островных экосистем и эволюцию их почвенного покрова. Пожары могут оказывать как прямое воздействие на почву (через пиролиз), приводя к унич-

тожению подстилки, а иногда и к частичному прогоранию гумусового горизонта, так и косвенное за счет смены одних растительных сообществ другими. В процессе постпирогенных сукцессий происходят существенные изменения состава растительных сообществ, наблюдается изреживание древостоя, изменяется его продуктивность и, как следствие этого, изменяются морфологические и физико-химические показатели распространенных здесь почв. При этом в наибольшей степени трансформации под-

вержено органическое вещество почв, его количественное содержание, качественный состав и профильное распределение.

Анализ имеющихся литературных данных показал, что, несмотря на огромное число публикаций, посвященных оценке влияния пирогенного фактора на различные экосистемы, работы, характеризующие пирогенную трансформацию почв прибрежно-островной зоны юга Дальнего Востока, практически отсутствуют.

Цель настоящего исследования на примере островов залива Петра Великого выявить влияние пирогенного фактора на специфику процессов гумусообразования и гумусонакопления в представленных здесь буроземах.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на двух наиболее крупных материковых островах залива Петра Великого: о. Русский (97,6 км²) и о. Рейнеке (4,63 км²).

Современный лесной фонд островов представлен производными преимущественно дубовыми, дубово-липовыми лесами с участием граба, клена, берез, ясени. К настоящему времени сохранность лесов на о. Русский доходит до 50%. На о. Рейнеке растительность представлена преимущественно злаково-разнотравными, травяно-кустарниковыми и древесно-кустарниковыми сообществами с проективным покрытием травостоя 70–90%. Производные широколиственные леса имеют ограниченное распространение – до 11% [1]. Для островных территорий характерна специфика биоклиматических условий и геохимического воздействия моря, что предопределяет своеобразие процессов островного почвообразования и, как следствие, своеобразие морфологического строения и свойств почв [2]. На исследуемых островах преобладают зональные для данного региона почвы – буроземы. Они представлены преимущественно буроземами типичными и буроземами темными [3]. Среди типа буроземы темные наиболее широко распространены: буроземы темные типичные и буроземы темные иллювиально-гумусовые. На островах повсюду отмечаются следы пирогенного воздействия на почвенно-растительный покров. Там, где воздействие пирогенного фактора было наиболее сильным – формируются пирогенезированные подтипы буроземов. География перечисленных подтипов буроземов островных территорий тесно связана с характером

растительности и интенсивностью геохимического воздействия моря на почвенный покров. Геохимическое воздействие моря уменьшается по мере удаления от побережья и усиливается на открытых участках или на участках с незначительной сомкнутостью древостоя.

Для выявления влияния пирогенного фактора на процессы гумусообразования изучили содержание и состав гумуса буроземов под растительностью в ряду: изреженные дубовые леса с хорошо развитым травяно-кустарниковым ярусом, разнотравно-кустарниковыми группировки и молодой грабовый лес, сформировавшийся на месте сгоревшего гмелинополынного.

Содержание гумуса определяли общепринятым методом, групповой и фракционный состав гумуса по схеме Тюрина, в модификации Понамарева и Плотниковой [4]. Статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием программ Microsoft Excel.

Результаты исследования и их обсуждение

Наиболее сильное воздействие на почву, как считает Сапожников [5], оказывает не сам огонь, а послепожарные сукцессионные изменения в растительном покрове, которые способны или изменить направление почвообразования, или лишь усилить те процессы, которые протекали в почве.

На островах наблюдается трансформация дубово-широколиственных лесов под влиянием пожаров в изреженные дубняки, травяно-кустарниковые и травянистые растительные сообщества, на фоне усиливающегося влияния переноса солей на процессы почвообразования в буроземах активизируются процессы аккумуляции, а в ряде мест и миграции гумусовых веществ (иллювиально-гумусовый процесс). Это предопределяет эволюцию буроземов типичных в буроземы темные, а последних в буроземы темные иллювиально-гумусовые с различной степенью выраженности иллювиально-гумусового процесса почвообразования в их профиле [6]. Направленность и интенсивность послепожарного почвообразования в островных буроземах зависят от стадии распада древостоя и замены его вторичными сукцессиями растительности и от пространственной динамики геохимического воздействия моря.

На участках острова под пирогенными сукцессиями изреженных дубовых лесов с хорошо развитым травяно-кустарниковым

ярусом формируются буроземы с большой мощностью гумусового горизонта, наличием темных гумусовых затеков в нижней части горизонта AU и BMhi, темно-серой окраской и наличием кутан на структурных отдельностях в горизонте BMhi, что свидетельствует об иллювиальной природе его формирования.

Разрез 23-02. Заложен в северо-восточной части острова, в 750 м восточнее пос. Аякс о. Русский. Склон северо-восточной экспозиции, крутизной 10. Абсолютная высота – 40 м над уровнем моря. Растительность – изреженный широколиственный лес из дуба монгольского и липы амурской с примесью березы даурской и клена мелколистного. Формула древостоя – 4Дм4Ла1Бд1Км+Бм, Гс. Сомкнутость древостоя – 0,4; средний диаметр – 33–37 см; высота древостоя – 10–12 м. Кустарниковый ярус хорошо развит, густой: преобладает калина Саржента с примесью лещины разнолистной, единично встречаются чубушник, акатник, бересклет. В травяном покрове – осоково-папоротниковое разнотравье. Буроземы под дубовыми лесами имеют следующий набор генетических горизонтов: О (0–5 см)–AU (5–16 см)–AUBMhi (16–25(27) см)–BMhi (25(27)–53 см)–BC (53–60 см).

Следы пирогенного воздействия средней интенсивности диагностируются по присутствию частичек древесного угля в подстилке. Согласно классификации почв России [3] исследуемые буроземы соответствуют типу буроземов темных. На подтиповом уровне их можно выделить как буроземы темные иллювиально-гумусовые [6].

При более сильных низовых пожарах происходит замена лесной растительности на разнотравно-кустарниковые растительные группировки, часто гари зарастают полынью Гмелина. Подобные почвы были нами описаны в западной части о. Русский. Подстилка прогоревшая, фрагментарная, отмечается обильное присутствие частиц угля и обгоревших растительных остатков как в верхней части почвенного профиля, так и в иллювиальной. Наличие темных гумусовых затеков по всему почвенному профилю и характерной темно-серой окраски иллювиального горизонта этих буроземов позволило диагностировать их как буроземы темные иллювиально-гумусовые пирогенезированные.

Разрез 26-02. Заложен на западном побережье острова в 600 м юго-восточнее мыса Таран, в 750 м севернее побережья

бухты Круглая о. Русский. Абсолютная высота – 75 м над уровнем моря. Склон северо-западной экспозиции, крутизной 5°. Растительность – заросли полыни Гмелина, высотой 1,2–1,5 м; редко злаки, осока. Проективное покрытие – 90%.

О pir (0–0,5 см)–AU pir (0,5–18(24) см)–BMhi pir (18(24)–36 см)–BM (36–64 см)–BMC (64–70 см).

Лесовозобновление на отдельных участках гмелинополынных сопровождается определенными изменениями морфологического строения буроземов. Визуально это проявляется в более глубокой окраске их профиля и более морфологически выраженных признаках иллювиирования гумуса на границах горизонтов [7]. Такие буроземы были описаны нами на острове Рейнеке под молодым грабовым лесом (45 лет), сформировавшимся на месте сгоревшего гмелинополынного.

Разрез 23-03. Верхняя часть северного склона самой высокой сопки на о. Рейнеке, крутизной 17°. Растительность: грабовый лес (40–45 лет), сформировавшийся на месте сгоревшего гмелинополынного. Формула древостоя: 7Гр1Дм1Кл1Яб. Сомкнутость крон 0,8–0,9; средний диаметр древостоя 8–10 см; высота 10 м. Подлесок очень редкий, травостой развит слабо. Проективное покрытие менее 5%.

Почвенный профиль этих буроземов включает следующие горизонты: О (0–4 см)–AU (4–14 см)–BMhi (14–43 см)–BMhi (43–82 см)–BC (82–90 см).

В буроземах под грабовым лесом, по сравнению с буроземами дубняков и гмелинополынных, глубина иллювиальной толщи возрастает до 82 см с сохранением темно-серой и темно-серой с буроватым оттенком окраски структурных отдельностей [7].

Профильная дифференциация содержания гумуса и его качественного состава отражает различную степень проявления аккумулятивно-гумусового и иллювиально-гумусового процессов почвообразования в буроземах разных стадий послепожарного восстановления растительности.

В буроземах, сформированных под зарослями полыни Гмелина и испытывавших наиболее сильное воздействие огня (следы пирогенного воздействия отмечаются и на глубине 25 см), наблюдается пирогенное уменьшение содержания гумуса (7,6–0,77%). В буроземах на участках под изреженным дубняком и под грабовым лесом содержание гумуса повышается до 14,92–17%. Развитие в профиле этих почв иллювиально-гумусового процесса проявляется

в повышенном содержании гумуса в BMhi горизонте (2,64–4,08 %).

В групповом составе гумуса всех исследуемых буроземов преобладают гуминовые кислоты; гумусообразование идет по фульватно-гуматному типу, отношение $C_{гк}/C_{фк}$ колеблется от 1,60 до 1,16. Наиболее существенные различия в составе гумуса исследуемых буроземов прослеживаются в процессах гумусообразования в иллювиальной части их почвенного профиля. Отличительной особенностью качественного состава гумуса буроземов дубовых лесов и гмелинопопынников является сохранение фульватно-гуматного типа гумусообразования и в иллювиально-гумусовом горизонте (1,09–1,21), тогда как в буроземах под грабовым лесом он сменяется на гуматно-фульватный. Проведенная статистическая обработка полученных результатов показала, что коэффициент вариации (табл. 1) по содержанию в островных буроземах гумуса и гумусовых кислот не превышает 10 %, что свидетельствует о незначительной степени рассеивания данных и отражает устойчивость протекающих в этих почвах процессов [8].

Своеобразие морфологической дифференциации гумусового профиля рассматриваемого ряда буроземов (мощность горизонтов, интенсивность окраски) предопределяется профильной динамикой содержания БГК, ЧГК, ФК-1, ФК-2 фракций гумусовых кислот под различными послепожарными сукцессиями растительности (табл. 2).

Для буроземов под дубовыми лесами фракции ГК-1 и ФК-1, гуминовых и фульвокислот имеют хорошо выраженный иллювиальный характер профильного распределения, а фракция ЧГК и ФК-2 аккумулятивный. Повышенное содержание гумуса в иллювиально-гумусовом горизонте буроземов дубняков, по сравнению с буроземами гмелинопопынников и грабового леса, обусловлено в основном бурыми гуминовыми кислотами. Доля ГК-2 и ФК-2 в составе гумуса падает, хотя абсолютное содержание этих фракций и остается самым высоким в ряду исследуемых буроземов. Это в целом и придает серую с буроватым оттенком окраску иллювиальной части профиля буроземов дубняков. Буроземы пирогенезированные под гмелинопопынником выделяются более укороченным гумусовым профилем (0,5–36 см), с обилием в нем частиц древесного угля. Для них характерно повышение подвижности не только ГК-1, но ГК-2 с максимумом осаждения в иллювиально-гумусовом горизонте и, как следствие, усиление серых тонов окраски их BMhi горизонта. Несмотря на более низкое по сравнению с другими рассматриваемыми буроземами содержание гумуса (2,64–3,14–6,23 %) в их BMhi горизонте, в его составе значительно повышается доля гуминовых кислот, особенно ГК-2 (13,7 %) фракции, а отношение $C_{гк}/C_{фк}$ увеличивается до 1,21 в BMhi горизонте против 1,09 в буроземах под изреженными дубняками.

Таблица 1

Статистические показатели содержания гумуса и гумусовых кислот
в островных буроземах

Горизонт	Гумус				Гуминовые кислоты			Фульвокислоты		
	о. Русский. Бурозем темный иллювиально-гумусовый пирогенезированный									
	M*	n	V	S	M	V	S	M	V	S
AU pir	7,6	8	1,686	0,1281	1,57	2,18	0,0343	1,47	1,66	0,0248
BMhi pir	2,64	8	4,363	0,1152	0,68	2,75	0,0187	0,56	2,63	0,0147
BM	0,77	8	7,844	0,0604	0,11	1,48	0,0163	0,27	6,93	0,0187
о. Русский. Бурозем темный иллювиально-гумусовый, разрез 23–02										
AU	14,92	8	1,490	0,2224	2,88	0,69	0,0203	2,5	2,13	0,053
AUBMhi	6,23	8	2,38	0,1483	1,2	1,23	0,0147	1,10	1,70	0,0187
BMhi	4,08	8	1,13	0,046	0,55	2,57	0,0141	0,72	2,04	0,0147
о. Рейнке. Бурозем темный иллювиально-гумусовый, разрез 23–02										
AU	17,12	8	1,10	0,1884	3,06	0,92	0,0280	2,64	0,85	0,0225
BMhi	3,14	8	3,27	0,1026	0,72	2,97	0,0214	0,88	2,10	0,0185
BMhi	1,78	8	5,022	0,0894	0,41	4,88	0,020	0,54	4,53	0,0245

Примечание. M – средний показатель, n – число выборки, v – коэффициент вариации, s – стандартное отклонение.

Таблица 2

Качественный состав гумуса островных буроземов
(числитель – % от веса почвы, знаменатель – % от $C_{\text{общ}}$)

Горизонт глубина см	C % общ.	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты					НО*	C _{гк} / C _{фк}
		1	2	3	сумма	1a	1	2	3	сумма		
о. Русский. Бурозем темный иллювиально-гумусовый пирогенезированный, разрез 26-02												
AU pir 0,5–18(24)	4,41	0,84 19,05	0,40 9,10	0,33 7,48	1,57 35,61	0,18 4,08	0,09 20,40	0,20 4,54	0,19 4,30	1,47 33,33	1,37 31,07	1,06
BMhi pir 18(24)–36	1,53	0,35 22,88	0,21 13,70	0,12 7,84	0,68 44,44	0,11 7,19	0,18 11,76	0,16 10,46	0,11 7,19	0,56 36,60	0,29 18,95	1,21
BM 36–64	0,45	0,05 11,11	0,03 6,67	0,03 6,67	0,11 24,44	0,06 13,33	0,05 11,11	0,07 15,56	0,09 20,00	0,27 60,00	0,07 15,56	0,42
о. Русский. Бурозем темный иллювиально-гумусовый, разрез 23-02												
AU 5–16	8,65	1,29 14,9	0,79 9,13	0,8 9,2	2,88 33,29	0,3 3,47	0,53 6,10	1,09 12,6	0,58 6,7	2,5 28,9	3,27 37,80	1,15
AUBMhi 16–25(27)	3,61	0,66 18,28	0,22 6,09	0,32 8,86	1,2 33,24	0,23 6,37	0,26 7,20	0,29 8,03	0,32 8,86	1,10 30,47	1,31 36,9	1,09
BMhi 25(27)–53	2,37	0,38 16,03	0,08 3,38	0,09 3,79	0,55 23,21	0,16 6,75	0,07 2,95	0,21 8,86	0,28 11,81	0,72 30,38	1,10 46,41	0,76
о. Рейнеке. Бурозем темный иллювиально-гумусовый, разрез 23-02												
AU 5–16	9,93	1,41 14,20	0,58 5,84	1,07 10,78	3,06 30,81	0,29 2,92	1,04 10,47	0,80 8,06	0,51 5,14	2,64 26,58	4,23 42,60	1,16
BMhi 25–35	1,82	0,41 22,53	0,17 9,34	0,14 7,69	0,72 39,56	0,45 24,72	0,19 10,44	0,05 2,75	0,19 10,44	0,88 48,35	0,22 12,09	0,82
BMhi 43–82	1,03	0,24 23,3	0,10 9,71	0,07 6,80	0,41 39,81	0,23 22,33	0,04 3,88	0,01 0,97	0,16 15,33	0,54 52,43	0,08 7,78	0,76

Примечание. * Негидролизуемый остаток.

Тенденцию к возрастанию доли гуминовых кислот в составе гумуса почв после прохождения пожаров отмечали и другие авторы [9–10]. По данным Сапожникова [5], заметнее всего увеличивается содержание ГК-2 в иллювиальных горизонтах почвы на фоне увеличения содержания обменных Са и Mg. Он связывает это с перемещением сразу после пожаров в глубь профиля богатых Са и Mg почвенных растворов.

Влияние пожара на качественный состав гумуса буроземов сглаживается в ходе восстановления лесной стадии послепожарной сукцессии растительности. В буроземах под грабовым лесом о. Рейнеке, сформировавшимся на месте сгоревшего гмелинопопынника, фульватно-гуматный тип гумусообразования прослеживается только в аккумулятивно-гумусовом горизонте (C_{гк}/C_{фк} 1,6). В иллювиально-гумусовом горизонте содержание гуминовых кислот падает, и тип гумуса становится гуматно-фульватным (C_{гк}/C_{фк} 0,82). Несмотря на низкое содержание гумуса в BMhi горизонте, визуально гумусовый профиль растянут до 82 см и имеет темно-серую с буроватым оттенком окраску. Это может быть обусловлено как способностью почвенных профилей

сохранять память о предыдущих стадиях своего формирования [11], так и увеличением доли ГК-2 (с 5,84 до 9,71 %) основного красящего в серые тона компонента в составе гумуса в нижней части иллювиально-гумусового горизонта этих буроземов. Здесь же наблюдается и заметный рост в составе гумуса фракции ГК-1. Среди фульвокислот почти в два раза увеличивается содержание агрессивной фракции фульвокислот (ФК-1a) с максимальной аккумуляцией в иллювиально-гумусовом горизонте, тогда как в буроземах под изреженными дубовыми лесами и под зарослями полыни Гмелина доля ФК-1a в составе гумуса плавно возрастает вниз по профилю.

Заключение

Проведенные исследования показали, что в буроземах островных территорий юга Приморья, разных стадий восстановления послепожарных сукцессий растительности, прогрессирует аккумулятивно-гумусовый и иллювиально-гумусовый процесс почвообразования. Различия в интенсивности проявления этих процессов в исследуемых буроземах отражают стадию восстановления растительности, обуславливая

специфику процессов гумусообразования, профильную динамику отдельных фракций гумусовых кислот и своеобразие их морфологического профиля. Буроземы под изреженными дубняками и молодым грабовым лесом выделяются существенно более высоким содержанием гумуса по сравнению с буроземами гмелинополынных. Процессы гумусообразования протекают по фульватно-гуматному типу во всех буроземах исследованного ряда. На участках под изреженными дубняками и гмелинополынными, где следы пирогенного воздействия в почвенном профиле визуально хорошо выражены, гумус сохраняет свой фульватно-гуматный состав и в иллювиально-гумусовых горизонтах. Отношение С_{гк}/С_{фк} возрастает в средней части профиля буроземов гмелинополынных, как следствие усиления воздействия пирогенного фактора. В составе гумуса увеличивается доля гуминовых кислот ГК-2 и ГК-1 на фоне снижения почвенной кислотности и увеличения степени насыщенности основаниями. Влияние пожара на качественный состав гумуса буроземов сглаживается на стадии восстановления леса на месте сгоревшего гмелинополынного. Тип гумуса в иллювиальном горизонте сменяется на гуматно-фульватный. В составе гумуса возрастает содержание агрессивной фракции ФК-1а с хорошо выраженной аккумуляцией в иллювиально-гумусовом горизонте.

Список литературы / References

1. Урусов В.М., Чипизубова М.Н., Майоров И.С. Динамика растительного покрова Дальнего Востока. Владивосток: Дальневост. Фед. ун-т, 2013. 126 с.
2. Yrusov V.M., Chipizubova M.N., Mayorov I.S. Plant cover dynamics of the Far East. Vladivostok: Far Eastern Federal University, 2013. 126 p. (in Russian).
3. Пшеничников Б.Ф., Пшеничникова Н.Ф. Специфика формирования буроземов на островах залива Петра Великого (юг Дальнего Востока) // Вестник Дальневосточного отделения РАН. 2013. № 5. С. 87–96.
4. Pshenichnikov B.F., Pshenichnikova N.F. Specific city of burozem formation on the Peter the Great Bay islands (south of the Russian Far East) // Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences. 2013. № 5. P. 87–96 (in Russian).
5. Шилов Л.Л. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
6. Shilov L.L. Classification and diagnostic system of Russian soils. Smolensk: Oikumena, 2004. 342 p. (in Russian).
7. Воробьева Л.А., Ладонин Д.В., Лопухина О.В., Рудак Т.А., Кирюшин А.В. Химический анализ почв. Вопросы и ответы: учеб. пособие. М., 2012. 186 с.
8. Vorobyova L.A., Ladonin D.V., Lopukhina O.V., Rudakova T.A., Kiryushin A.V. Chemical analysis of soil. Questions and answers: ucheb. posobie. M., 2012. 186 p. (in Russian).
9. Сапожников А.П., Карпачевский Л.О., Ильина Л.С. Послепожарное почвообразование в кедрово-широколиственных лесах // Лесной вестник. 2001. № 1. С. 132–164.
10. Sapozhnikov A.P., Karpachevskii L.O., Ilna L.S. Postpyrogenic soil formation in Siberian pine-broad-leaved forests // Forestry Bulletin. 2001. № 1. P. 132–164 (in Russian).
11. Пшеничников Б.Ф., Пшеничникова Н.Ф., Латышева Л.А. Антропогенная динамика морфологического строения и лесорастительных свойств буроземов острова Русский // Вестник КрасГАУ. 2010. № 12. С. 24–28.
12. Pshenichnikov B.F., Pshenichnikova N.F., Latysheva L.A. Anthropogenic Dynamics of Burozem Morphological Structure and Properties for Forest Growing in the Russian Island // Bulletin of KrasGAU, 2010. № 12. P. 24–28 (in Russian).
13. Латышева Л.А. Роль органического вещества илистой фракции в динамике качественного состава гумуса буроземов острова Рейнеке // Вестн. Том. Гос. ун-та. Биология. 2015. № 3 (31). С. 17–26. DOI: 10.17223/19988591/31/2
14. Latysheva L.A. The role of clay fraction organic matter in the dynamics of the qualitative composition of humus burozems of Reineke Island // Vestnik TGU. Biologiya. 2015. № 3 (31). P. 17–26 (in Russian).
15. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М: Книжный дом «Либроком», 2009. 327 с.
16. Dmitriev T.A. Mathematical statistics in soil science. M.: Book house «Librokom», 2009. 327 p. (in Russian).
17. Краснощеков Ю.Н., Чередникова Ю.С. Постпирогенная трансформация почв кедровых лесов в южном Прибайкалье // Почвоведение. 2012. № 10. С. 1057–1067.
18. Krasnoshchekov Y.N., Cherednikova Y.S. Postpyrogenic transformation of soils under Pinus sibirica forests in the southern Lake Baikal basin // Eurasian Soil Science. 2012. T. 45. № 10. P. 929–938. DOI: 10.1134/S1064229312100055.
19. Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. Направленность изменения лесных почв Приамурья под воздействием пирогенного фактора // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2009. № 3. С. 66–74.
20. Tsybart A.S., Gennadiev A.N. Trend of forest soils transformation under the influence of pyrogenic factor in the Amur River region // Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seria 5. Geografia. 2009. № 3. P. 66–74 (in Russian).
21. Таргульян В.О., Горячкин С.В. Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антропосферных взаимодействий. М.: Изд. ЛКИ, 2008. 692 с.
22. Targulian V.O., Goryachkin S.V. Soil memory: Soil as memory of Biosphere-Geosphere-Anthroposphere-Interactions. M.: Izd. LKI, 2008. 692 p. (in Russian).

УДК 550.387

**ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОЛЯ,
ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОРАЗВЕДКЕ МАГНИТНЫХ ГОРНЫХ РУД****Урусова Б.И., Узденова Ф.А., Лайпанов У.М.***ФГБОУ ВО «Карачаево-Черкесский государственный университет имени У.Д. Алиева»,
Карачаевск, e-mail: urusova50@mail.ru*

Предметом исследования данной работы являются периодические электромагнитные волны с целью их применения в электроразведке полезных ископаемых, в частности для выявления магнитных горных руд. Методом использования ряда Фурье, члены которого представляли собой гармонические колебания с частотами, кратными основной, с амплитудами и фазами, различными для каждого члена и зависящими от характера разлагаемой функции, вычислили амплитуды и фазы магнитных полей. А также, используя теорему о наложении полей, рассмотрели каждую гармоническую составляющую в отдельности в зависимости величины M от времени, определили круговые колебания как результат сложения двух взаимно перпендикулярных колебаний с одинаковыми амплитудами и с разностью фаз $\pi/2$. Во всех остальных случаях получили уравнение с определенным решением. Определена величина вектора H как сумма двух колебаний: одного с нулевой фазой и амплитудой, равной вещественной части $|M_0|$, и другого – отличающегося от первого по фазе $\pi/2$ с амплитудой, равной мнимой части M_0 . Вычислены необходимые условия максимума и минимума для вектора M , а также определена его величина и направление. Определены фазы для составляющей большой и малой оси соответственно. Используя полученные данные и измеряя электромагнитные величины во всех точках в любой момент времени, определили местонахождение полезных ископаемых, в частности магнитных горных руд. В горно-разведывательной отрасли не всегда удается применять традиционные методы для выявления местонахождения магнитных горных руд в силу различных причин, поэтому впервые нам удалось предложить простой оригинальный метод в электроразведке полезных ископаемых.

Ключевые слова: электромагнитное поле, гармонические и линейные колебания, амплитуда, фаза, частота, ряд Фурье, условие максимума и минимума, комплексная величина, электроразведка, магнитная горная руда

**PERIODIC ELECTROMAGNETIC FIELD USED IN ELECTROMAGNETICS
MAGNETIC MINE ORES****Urusova B.I., Uzdenova F.A., Laypanov U.M.***Karachay-Cherkess State University named after U.D. Aliyev, Karachaevsk, e-mail: urusova50@mail.ru*

The subject of the study of this work is periodic electromagnetic waves, for the purpose of their application in the electrical exploration of minerals, in particular for the detection of magnetic rock ores. By using the Fourier series, where the members, which were harmonic oscillations with frequencies multiple of the main and with amplitudes and phases different for each member and depending on the nature of the decomposed function, calculated the amplitudes and phases of magnetic fields. The method of using the Fourier series, whose members were harmonic oscillations with frequencies multiple of the main, as well as with amplitudes and phases, according to the difference in nature of the decomposed function, calculated the amplitudes and phases of magnetic fields. And also, using the theorem on the imposition of fields considered each harmonic component separately depending on the value of M on time, determined the circular oscillations, as a result of the addition of two mutually perpendicular oscillations with the same amplitudes and phase difference $\pi/2$. In all other cases, we obtained an equation with a certain solution. The value of the vector H is determined as the sum of two oscillations, one with zero phase and amplitude equal to the real part $|M_0|$ and the other different from the first phase $\pi/2$ and with an amplitude equal to the imaginary part M_0 . The necessary conditions for the maximum and minimum for the vector M are calculated, and its magnitude and direction are determined. The phases for the component of the major and minor axes are determined, respectively. Using the obtained data and measuring the electromagnetic values at all points at any time the location of minerals, in particular magnetic rock ores is determined. In the mining and exploration industry, it is not always possible to use traditional methods to identify the location of magnetic mountain ores for various reasons, so for the first time we were able to offer a simple original method in the electrical exploration of minerals.

Keywords: electromagnetic field, harmonic and linear oscillations, amplitude, phase, frequency, Fourier series, maximum and minimum conditions, complex value, electrical prospecting, magnetic ore

В горно-разведывательной отрасли не всегда удается применять традиционные методы для выявления местонахождения магнитных горных руд в силу удаленности объектов исследования, сложности и экономической дороговизны, неоднородности состава и т.д. [1; 2]. Поэтому к настоящему времени в Карачаево-Черкесской Республике (КЧР) не исследованы магнитные горные породы.

Для магнитных горных пород как предмета исследований условия образования

в них различных намагниченностей являются весьма специфичными.

Наряду с этим следует учитывать также «немагнитные» внешние воздействия, оказывающие решающее влияние на приобретение различных видов намагниченностей.

Все это вместе приводит к возникновению особых видов намагниченностей, отличных от идеальной.

Целью данной работы является получение периодических электромагнитных полей, для того чтобы выявить местонахож-

дение полезных ископаемых, в частности магнитных руд (КЧР).

Материалы и методы исследования

Для достижения данной цели разложили периодическую функцию в ряд Фурье, члены которого представляют собой гармонические колебания с частотами, кратными основной, и с амплитудами и фазами, различными для каждого члена и зависящими от характера разлагаемой функции.

Далее, используя теорему о наложении полей, рассмотрели каждую гармоническую составляющую в отдельности в зависимости величины M от времени:

$$M = M_0 \cos(2\pi f t + \delta), \quad (1)$$

где f – частота колебаний;
 δ – начальная фаза.

Решение задачи заключается в нахождении M_0 и δ как функций координат в комплексном виде:

$$\bar{M} = M_0 e^{i 2\pi f t} = R_e \bar{M} + \lim \bar{M}, \quad (2)$$

где $M = R_e \bar{M}$ или $M = \lim \bar{M}$.

Тогда уравнения для переменного поля являются линейными и однородными:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} H &= \frac{4\pi}{c} D + \frac{4\pi}{c} I, \operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} B, \\ \operatorname{div} B &= 0, \operatorname{div} D = 0, \\ D &= \frac{4\pi}{c} E, B = \mu H, I = \delta E. \end{aligned} \right\} \quad (3) \quad \text{или}$$

Величину $\bar{M}$ в уравнении (2) использовали в виде:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= |\bar{M}_0| e^{i\delta} e^{i 2\pi f t} = \\ &= |\bar{M}_0| [\cos(2\pi f t + \delta) + i \sin(2\pi f t + \delta)], \quad (4) \end{aligned}$$

где $|\bar{M}_0| = M_0$ – вещественная часть.

Полученную формулу (4) подставляли в систему уравнений (3), отделяя вещественную часть от мнимой, а также учитывая комплексные величины и дифференцируя по t , получили:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} H &= \frac{4\pi}{c} (i 2\pi f t D + I), \operatorname{rot} E = -\frac{i 2\pi}{c} f B, \\ \operatorname{div} B &= 0, \operatorname{div} D = 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

И на основании (4) имеем:

$$\begin{aligned} M_0 \cos(2\pi f + \delta) &= M_0 \cos \delta 2\pi f t - \\ &- M_0 \sin \delta 2\pi f t = M_0 \cos \delta 2\pi f t + \\ &+ M_0 \sin \delta \cos\left(2\pi f t + \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Формула (6) является суммой двух колебаний, одного с нулевой фазой и амплитудой, равной вещественной части $|\bar{M}_0|$, и другого – отличающегося от первого по фазе $\frac{\pi}{2}$ и с амплитудой, равной мнимой части M_0 .

Далее рассмотрели, как меняется величина и направление вектора M , имеющего составляющие:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= M_{0x} \cos(\omega t + \delta_x) = R_e \overline{M_{0x}} e^{i\omega t} \\ M_y &= M_{0y} \cos(\omega t + \delta_y) = R_e \overline{M_{0y}} e^{i\omega t} \\ M_z &= M_{0z} \cos(\omega t + \delta_z) = R_e \overline{M_{0z}} e^{i\omega t} \end{aligned} \right\}, \quad (7)$$

где $\omega = 2\pi f$ – круговая частота;

$\overline{M_{0x}}, \overline{M_{0y}}, \overline{M_{0z}}$ – комплексные амплитуды.

Результаты исследования и их обсуждение

Разлагая $\overline{M_{0x}}, \overline{M_{0y}}, \overline{M_{0z}}$ на вещественные и мнимые части, получили:

$$\left. \begin{aligned} \overline{M_{0x}} &= \alpha_x + i\beta_x \\ \overline{M_{0y}} &= \alpha_y + i\beta_y \\ \overline{M_{0z}} &= \alpha_z + i\beta_z \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \alpha_x \cos \omega t - \beta_x \sin \omega t \\ M_y &= \alpha_y \cos \omega t - \beta_y \sin \omega t \\ M_z &= \alpha_z \cos \omega t - \beta_z \sin \omega t \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

где

$$\alpha_x = \left| \sqrt{\alpha_x^2 + \beta_x^2} \right|;$$

$$\alpha_y = \left| \sqrt{\alpha_y^2 + \beta_y^2} \right|;$$

$$\alpha_z = \left| \sqrt{\alpha_z^2 + \beta_z^2} \right|;$$

$$\cos \delta_x = \frac{\alpha_x}{\left| \sqrt{\alpha_x^2 + \beta_x^2} \right|};$$

$$\sin \delta_x = \frac{\beta_x}{\left| \sqrt{\alpha_x^2 + \beta_x^2} \right|}.$$

Из последних формул следует, что

$$\operatorname{tg} \delta_x = \frac{\beta_x}{\alpha_x}. \quad (10)$$

Обозначая

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \alpha_x \alpha_y \alpha_z, \\ \beta &= \beta_x \beta_y \beta_z \end{aligned} \right\}, \quad (11)$$

и на основании формулы (9) можно переменный вектор M рассмотреть как сумму двух векторов:

$$M_1 = \alpha \cos \omega t, \quad (12)$$

$$M_2 = -\beta \sin \omega t, \quad (13)$$

где M_1 и M_2 представляют собой линейные колебания с одинаковой частотой, но с разностью фаз $\frac{\pi}{2}$.

Известно, что два линейных колебания разных направлений, фаз и амплитуд, но одинаковой частоты при сложении дают эллиптическое колебание. Единичный вектор нормали этой плоскости равен:

$$n = \frac{[\beta \alpha]}{||[\beta \alpha]||}. \quad (14)$$

Если в формуле (14) $\alpha = 0$ и $\beta = 0$ мы имеем неопределенность, если $\alpha \parallel \beta$, то имеем линейное колебание.

Квадрат векторов M из (9) равно:

$$M^2 = \alpha^2 \cos^2 \omega t + \beta^2 \sin^2 \omega t - (\alpha\beta) \sin 2\omega t. \quad (15)$$

Учитывая в формуле (15), что

$$\left. \begin{aligned} \cos^2 \omega t &= \frac{1 + \cos 2\omega t}{2} \\ \sin^2 \omega t &= \frac{1 - \cos 2\omega t}{2} \end{aligned} \right\}, \quad (16)$$

получили:

$$M^2 = \frac{1}{2} [(\alpha^2 + \beta^2) + (\alpha^2 - \beta^2) \cos 2\omega t - 2(\alpha\beta) \sin 2\omega t]. \quad (17)$$

Далее, приравнявая $\frac{dM}{dt} = 0$, получили:

$$\frac{d}{dt} M^2 = -\omega [(\alpha^2 - \beta^2) \sin 2\omega t + 2(\alpha\beta) \cos 2\omega t] = 0. \quad (18)$$

Если $\alpha^2 = \beta^2$ и $(\alpha\beta) = 0$ одновременно, то имеем круговые колебания, как результат сложения двух взаимно перпендикулярных колебаний с одинаковыми амплитудами и с разностью фаз $\frac{\pi}{2}$. Во всех остальных случаях уравнение (18) имеет определенное решение [3]:

$$\operatorname{tg} 2\omega t_0 = \frac{2(\alpha\beta)}{\beta^2 - \alpha^2}. \quad (19)$$

Необходимым условием максимума является:

$$\left(\frac{d^2 M^2}{dt^2} \right)_{t=t_0} = -2\omega^2 [(\alpha^2 - \beta^2) \cos 2\omega t_0 - 2(\alpha\beta) \sin 2\omega t_0] < 0. \quad (20)$$

Из формулы (20) определяли:

$$\left. \begin{aligned} \cos 2\omega t_0 &= -\frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{\sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4(\beta\alpha)^2}} \\ \sin 2\omega t_0 &= -\frac{2\alpha\beta}{\sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4(\beta\alpha)^2}} \end{aligned} \right\}. \quad (21)$$

Тогда получим для $M_{\max}^2$ выражение:

$$M_{\max}^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha^2 - \beta^2) + \sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4(\beta\alpha)^2} \right]. \quad (22)$$

Обозначая величину большой полуоси через m , получили:

$$m = \sqrt{\frac{(\alpha^2 + \beta^2) - \sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4(\beta\alpha)^2}}{2}}. \quad (23)$$

А малую полуось, обозначая через m' и учитывая, что $2\omega t'_0 = 2\omega t_0 \pm \pi$, получили:

$$m' = \sqrt{\frac{(\alpha^2 + \beta^2) + \sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4(\beta\alpha)^2}}{2}}. \quad (24)$$

Для удобства вычисления допустили:

$$\begin{aligned} (\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4(\beta\alpha)^2 &= (\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2\beta^2 \cos^2(\widehat{\alpha\beta}) = (\beta^2 - \alpha^2)^2 + \\ + 4\alpha^2\beta^2 \cos^2(\widehat{\alpha\beta}) - 4\alpha^2\beta^2 &= (\beta^2 - \alpha^2)^2 - 4\alpha^2\beta^2 \sin^2(\widehat{\alpha\beta}) = (\beta^2 + \alpha^2)^2 - 4(\alpha\beta)^2. \end{aligned} \quad (25)$$

Аналогично можно вычислить и другие элементы, определяющие пространственные колебания.

Таким образом, определив $\alpha_x, \beta_x, \alpha_y, \beta_y$ в плоскости XY, получили колебания с составляющими:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \alpha_x \cos \omega t - \beta_x \sin \omega t, \\ M_y &= \alpha_y \cos \omega t - \beta_y \sin \omega t. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Тогда:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 = (\alpha_x^2 + \beta_x^2) \cos^2 \omega t + (\beta_y^2 + \alpha_y^2) \sin^2 \omega t - (\alpha_x \beta_x + \alpha_y \beta_y) \sin 2\omega t, \quad (27)$$

$$\left. \begin{aligned} T &= \beta_x^2 + \beta_y^2 + \alpha_x^2 + \alpha_y^2, \\ B &= \beta_x^2 + \beta_y^2 - \alpha_x^2 - \alpha_y^2, \\ Q &= 2(\alpha_x \beta_x + \alpha_y \beta_y). \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

С учетом последней формулы выражение (27) принимает вид:

$$M^2 = \frac{1}{2} (T - P \cos 2\omega t - Q \sin 2\omega t). \quad (29)$$

Условие максимума для выражения (29) имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM^2}{dt} &= \omega(P \sin 2\omega t - Q \cos 2\omega t) = 0, \\ \frac{d^2M^2}{dt^2} &= 2\omega^2(P \cos 2\omega t + Q \sin 2\omega t) < 0, \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Первое условие дает нам:

$$\operatorname{tg} 2\omega t_0 = \frac{Q}{P}. \quad (31)$$

А второе показывает, что для максимума взяли решение соответствующее:

$$\left. \begin{aligned} \cos 2\omega t_0 &= -\frac{P}{\sqrt{P^2 + Q^2}}, \\ \sin 2\omega t_0 &= -\frac{Q}{\sqrt{P^2 + Q^2}}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Подставляя формулы (32) и (31) в (29), получили:

$$M_{\min}^2 = \frac{1}{2} \left(T + \sqrt{P^2 + Q^2} \right). \quad (33)$$

Выражение (33) есть фаза для составляющей большой оси:

$$\delta_p = -\omega t_0, \quad (34)$$

а фаза для малой оси соответственно равна:

$$\delta_q = -\omega t_0 \pm \frac{\pi}{2}. \quad (35)$$

Причем если вектор обходит эллипс против часовой стрелки, то по оси z имеет знак (+), а в противоположном направлении соответственно знак (-) [4].

Измеряя электромагнитные величины, можно вычислить поле по формуле (9) во всех измеренных точках в любой момент времени [5–6].

Исследования показали, что одна и та же среда по отношению к полям различной частоты характеризуется различными параметрами, являющимися функциями частоты. А присутствие нескольких частот дает наложение полей, поэтому мы пользовались фильтрами частот.

Полученную математическую модель мы использовали на практике для выявления новых месторождений полезных ископаемых на природных объектах КЧР, методом электрического зондирования.

В избранном регионе устанавливали: автокомпенсатор электроразведки (АЭ-72), батарею, две катушки с проводом для разноса питающих электродов, и на расстоянии 2 м друг от друга заземляли два приемных провода (MN). А вдоль линии (MN) заземляли питающие электроды (AB) на расстоянии 3 м от центра и измеряли величину тока в питающей линии и напряжения на питающих приемных электродах (рис. 1).

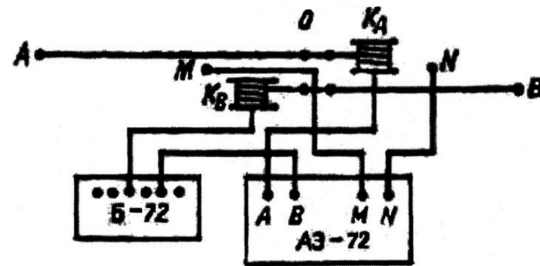


Рис. 1. Схема установки электрического зондирования

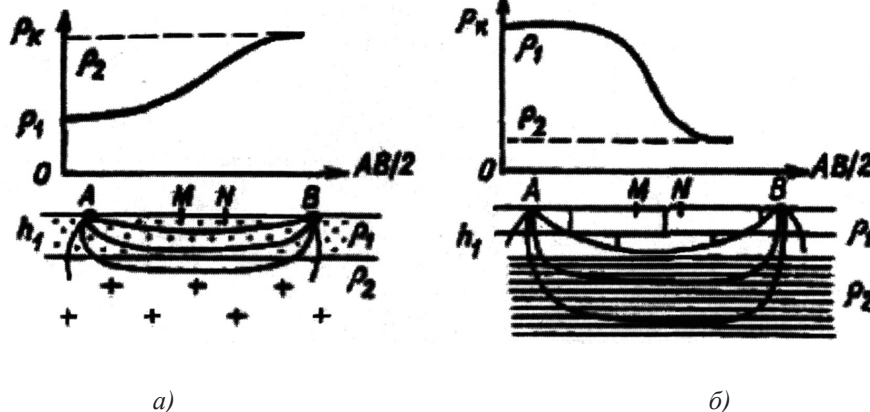


Рис. 2. Двухслойные кривые электрического зондирования с $\rho_1 < \rho_2$ (а) и с $\rho_1 > \rho_2$ (б)

Результаты исследования регионов КЧР

№ п/п	Регион	№ образцов	Возраст породы	Название породы
1	Верхне-Маринский, Карачаевский район, КЧР	3/1066	$\gamma\pi\text{PZ}_3$	Железняк
2	Правобережье р. Марухи, Зеленчукский район, КЧР	2/1033	$\gamma\pi\text{PZ}_3$	Гранит-аплит
3	Уруп-Власинчихинский комплекс, Зеленчукский район, КЧР	9/1051	$v\text{PR-PZ}_1$	Карбонат
4	Учкуланское ущелье, Карачаевский район, КЧР	19/1047	PZ_1Kr	Габбро

И по формуле:

$$\rho_k = k \frac{\Delta U}{I},$$

где $k = 0,1\pi \frac{AM \cdot AN}{MN}$ – коэффициент установки, определяли ρ_k .

Увеличивая разносы питающих электродов, последовательно в геометрической прогрессии и для каждого разноса рассчитывали ρ_k и строили кривые электрического зондирования (рис. 2). После переносили аппаратуру, оборудование на новую точку – и так для каждого региона проводили измерения. Результаты исследования регионов КЧР приведены в таблице.

Выводы

– Впервые исследованы и получены периодические электромагнитные поля для выявления полезных ископаемых, в частности магнитных горных пород (КЧР).

– Определены круговые колебания электромагнитных волн как результат сложения двух взаимно перпендикулярных колебаний с одинаковыми амплитудами и с разностью фаз $\pi/2$.

– Определена величина вектора магнитного поля H как сумма двух колебаний, одного с нулевой фазой и амплитудой, равной вещественной части $|M_0|$, и другого, отличающегося от первого по фазе $\pi/2$ с амплитудой, равной мнимой части M_0 .

– Вычислены необходимые условия максимума и минимума для вектора M , а также определена его величина и направление.

– При помощи полученной математической модели выявлены полезные ископаемые в горных регионах КЧР.

Список литературы / References

1. Трухин В.И., Максимочкин В.И. Магнетизм горных пород земной коры и особенности эволюции Земли // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2008. № 1. С. 68–72.
2. Trukhin V.I., Maksimochkin V.I. Magnetism of rocks of crust and feature of evolution of Earth // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 3. Fizika. Astronomiya. 2008. № 1. P. 68–72 (in Russian).
3. Редозубов А.А., Виноградов А.М., Ратушняк А.Н. Специальный курс электроразведки: учебное пособие. Екатеринбург, 2010. 416 с.
4. Redozubov A.A. Vinogradov A.M., Ratushnyak A.N. Special course of electroinvestigation: manual. Yekaterinburg, 2010. 416 p. (in Russian).
5. Тарасов Л.В. Земной магнетизм. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2012. 184 с.
6. Tarasov L.V. Earth magnetism. Dolgoprudny: Izd. dom «Intellekt», 2012. 184 p. (in Russian).
7. Давыдов В.В. Физика: механика, электричество и магнетизм: учебное пособие. Новосибирск: НГТУ, 2017. 168 с.
8. Davydkov V.V. Physics: mechanics, electricity and magnetism: manual. Novosibirsk: NGTU, 2017. 168 p. (in Russian).
9. Урусова Б.И. The theoretical explanation of the magnetic viscosity of mining ores. Materials of the XII International scientific and practical confrens «Fundamental and applied science 2016», October 30 – November 7, 2016. V.16. Physics. Mathematics. Sheffield Science and Education LTD.
10. Урусова Б.И. Физика магнитных явлений горных пород. СПб.: Изд. Инфо-да, 2010. 124 с.
11. Urusova B.I. Physics of magnetic phenomena of rocks. Saint-Petersburg: Izd. Info-da, 2010. 124 p. (in Russian).

УДК 622.276.43

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ППД ЗАВОДНЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ТЕРРИГЕННОГО И КАРБОНАТНОГО ОБЪЕКТОВ РАЗРАБОТКИ

Фадеев А.П.

Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть», Пермь,
e-mail: Aleksandr.Fadeev@pnn.lukoil.com

Выполнен анализ влияния закачки воды в пласт на добычу нефти для турнейских карбонатных и тульских терригенных отложений. Для анализа использованы статистические методы: корреляционный и регрессионный анализ. Использовались данные по ежемесячной и накопленной добыче нефти, а также ежемесячной и накопленной закачке воды в продуктивный пласт. По этим данным были выполнены исследования по оценке влияния объема месячной закачки воды в пласт на месячную добычу нефти. Для исследования было принято такое условие, что нагнетательная скважина оказывает влияние только на близкорасположенные добывающие скважины. Между параметрами месячной закачки и месячной добычи нефти было обосновано отсутствие корреляционной зависимости. Далее для оценки эффективности нагнетания воды в пласт было принято решение использовать данные накопленного объема закачки воды и накопленного объема добычи нефти. Было выявлено, что между параметрами накопленного объема закачки воды и накопленного объема добычи нефти существует явная зависимость. На графиках было выделено два периода работы добывающих скважин: в первый период режим работы нагнетательных скважин циклический, во второй – постоянный. Результат оценки влияния закачки на добычу нефти показывает, что закачка воды в пласт имеет разную степень влияния на разных объектах разработки. Было выявлено, что в тульских отложениях закачка воды в пласт эффективна только при циклическом режиме, так как при смене режима закачки на постоянный эффективность по всем скважинам, независимо от выработки запасов и их расположения, значительно уменьшилась. Опираясь на полученный результат, можно сказать, что для каждого объекта разработки необходимо реализовывать индивидуальный режим закачки воды в пласт согласно геологическим условиям.

Ключевые слова: месторождение, добыча нефти, закачка воды, добывающая скважина, нагнетательная скважина, коэффициент корреляции, уравнение регрессии, выработка запасов, система ППД

STATISTICAL ANALYSIS OF THE SYSTEM PPD OF THE FLOOD ON THE EXAMPLE OF TERRIGENOUS AND CARBONATE OBJECTS OF DEVELOPMENT

Fadeev A.P.

«PermNIPIneft» branch of «LUKOIL-Engineering», Perm, e-mail: Aleksandr.Fadeev@pnn.lukoil.com

The analysis of the effect of water injection into the reservoir on oil production for the Tournaisian carbonate and Tula terrigenous sediments has been performed. For the analysis, statistical methods were used: correlation and regression analysis. We used data on monthly and cumulative oil production, as well as monthly and cumulative water injection into the reservoir. According to these data, studies have been performed to assess the impact of the volume of monthly water injection into the reservoir on monthly oil production. For the study, it was assumed that the injection well affects only nearby producing wells. The absence of correlation between the parameters of the monthly injection and monthly oil production was justified. Further, to assess the efficiency of water injection into the reservoir, it was decided to use the data of the accumulated volume of water injection and the accumulated volume of oil production. It was found that there is a clear relationship between the parameters of the accumulated volume of water injection and the accumulated volume of oil production. The graphs highlighted two periods of operation of producing wells: in the first period, the mode of operation of injection wells is cyclic, in the second – constant. The result of the evaluation of the effect of injection on oil production shows that the injection of water into the reservoir has a different degree of influence at different development sites. It was found that in the Tula deposits, water injection into the reservoir is effective only in cyclic mode, since when changing the injection mode to a constant one, the efficiency of all wells, regardless of the development of reserves and their location, has significantly decreased. Based on the result obtained, it can be said that for each development object it is necessary to implement an individual mode of water injection into the reservoir according to geological conditions.

Keywords: field, oil production, water injection, production well, injection well, correlation coefficient, regression equation, reserves development, PPD system

В настоящее время большинство месторождений нефти и газа на территории Пермского края разрабатывается с использованием системы поддержания пластового давления (ППД). В связи с этим существует возможность выполнить оценку эффективности систем ППД в различных геологических условиях.

Цель исследования: оценить влияние закачки воды на добычу нефти для терригенных и карбонатных отложений.

Для анализа использованы статистические методы: корреляционный и регрессионный анализ. Использовались данные по ежемесячной и накопленной добыче нефти, а также ежемесячной и накопленной закачке

ке воды в продуктивный пласт и геолого-физические характеристики объектов исследования.

В данной статье выполняется анализ влияния закачки воды в пласт на добычу нефти из тульских терригенных и турнейских карбонатных отложений.

Приведем краткую геолого-физическую характеристику объекта Т: коэффициент песчаности – 0,21–0,8 д. ед., коэффициент пористости – 0,06–0,18 д. ед., коэффициент нефтенасыщенности – 0,25–0,96 д. ед., коэффициент проницаемости (ГИС) – 0,0003–0,252 мкм², коэффициент расчлененности – 1–7 ед., коллектор – известняк.

Для объекта Тл2а: коэффициент песчаности – 0,2–0,79 д. ед., коэффициент пористости – 0,11–0,26 д. ед., коэффициент нефтенасыщенности – 0,5–0,95 д. ед., коэффициент проницаемости (ГИС) – 0,0012–1,565 мкм², коэффициент расчлененности – 2–5 ед., коллектор – песчаник.

Отсюда видно различие объектов разработки по геологическим характеристикам.

Схема размещения скважин по терригенному и карбонатному объектам приведена на рис. 1.

Исследование системы ППД на примере объекта разработки Т

Для оценки влияния закачки воды (V_{H_2O}) в пласт на добычу нефти ($V_{НЕФТИ}$) из пласта Т использовались данные по нагнетательной скважине 472. Анализ влияния закачки на добычу нефти выполнен с июля 1993 г. по апрель 2018 г.

Ранее были выполнены исследования влияния закачки воды на добычу нефти, которые представлены в работах [1; 2].

Для исследования построены уравнения регрессии зависимости месячной добычи нефти $V_{НЕФТИ}^M$ от месячной закачки $V_{H_2O}^M$ по скважинам по объекту разработки Т (табл. 1).

Таблица 1
Уравнения регрессии зависимости $V_{НЕФТИ}^M$ от $V_{H_2O}^M$

Скважины	Свободный член	Угловой член	Коэффициент корреляции – г
Скв. 403	81,348	0,007	–0,083
Скв. 404	129,69	0,026	0,167
Скв. 405	64,540	–0,011	–0,151
Скв. 474	29,808	0,01	0,146
Скв. 477	100,175	0,006	0,046
Скв. 478	50,446	–0,00006	–0,001

Анализ значений свободных и угловых членов уравнений регрессии, а также коэффициентов г показывает, что количественно оценить влияние $V_{H_2O}^M$ на $V_{НЕФТИ}^M$ с помощью уравнений регрессии не представляется возможным. Это хорошо видно по очень низким значениям коэффициентов корреляции г. Для оценки влияния объема закачанной воды в пласт на добычу нефти используем накопленные значения закачиваемой воды в пласт ($\sum V_{H_2O}$) и накопленные значения добычи нефти ($\sum V_{НЕФТИ}$).

Варианты применения статистических методов анализа в научных исследованиях для решения аналогичных задач приведены в работах [3–5].

Изменения значений $\sum V_{НЕФТИ}$ от $\sum V_{H_2O}$ приведены на рис. 2.

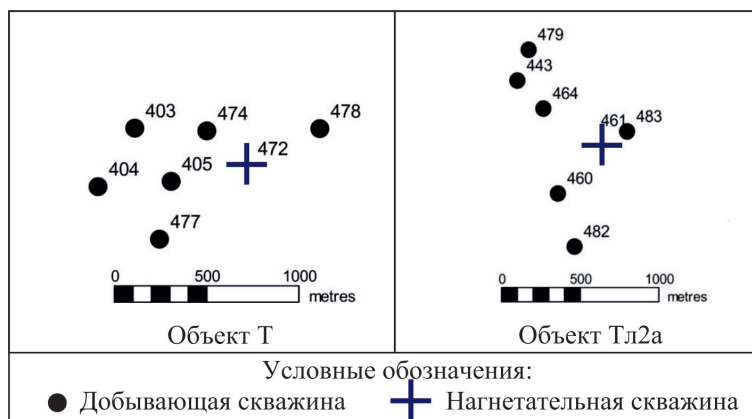


Рис. 1. Схема расположения скважин

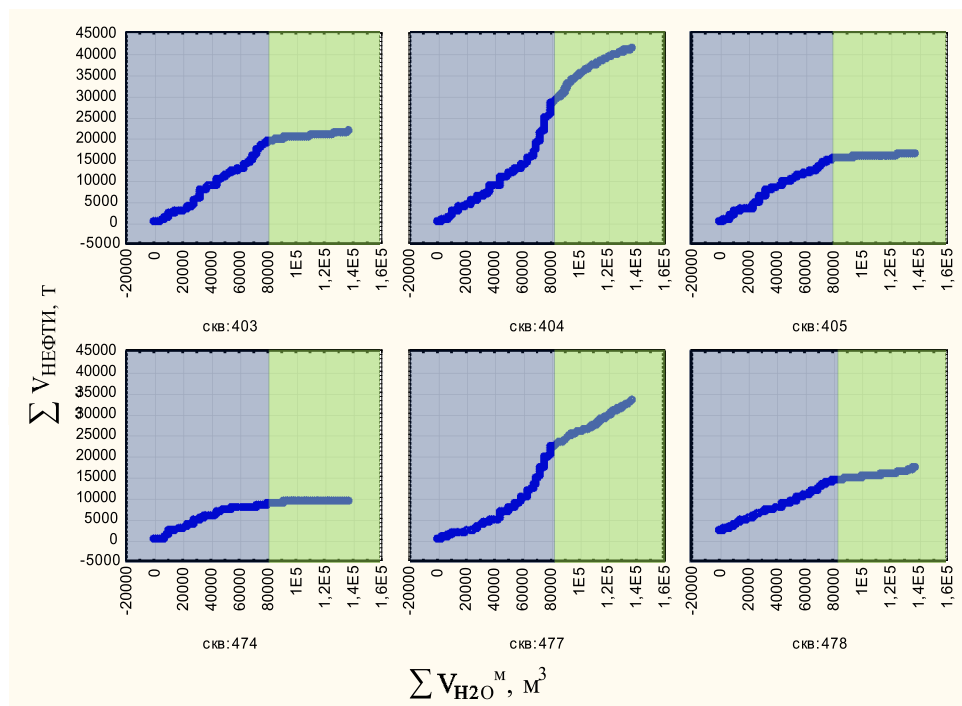


Рис. 2. Изменение значений $\Sigma V_{\text{НЕФТИ}}$ от значений $\Sigma V_{\text{Н2О}}$ по добывающим скважинам

Таблица 2

Уравнения регрессии зависимостей $\Sigma V_{\text{НЕФТИ}}$ от $\Sigma V_{\text{Н2О}}$

Тип закачки	Свободный член	Угловой член	Коэффициент корреляции – r
Скв. 403			
Циклическая	–1478,4517	0,2405	0,994
Постоянная	16475,1763	0,0347	0,986
Скв. 404			
Циклическая	–2524,6643	0,2956	0,966
Постоянная	11952,5843	0,2183	0,978
Скв. 405			
Циклическая	–81,7158	0,1893	0,994
Постоянная	13397,3873	0,0195	0,981
Скв. 474			
Циклическая	577,9304	0,1087	0,965
Постоянная	8358,9565	0,0047	0,769
Скв. 477			
Циклическая	–2968,5178	0,236	0,944
Постоянная	5793,3695	0,1953	0,997
Скв. 478			
Циклическая	1669,7394	0,1476	0,997
Постоянная	10110,2329	0,0461	0,964

Отсюда видно, что при увеличении значений $\Sigma V_{\text{Н2О}}$ для всех шести скважин наблюдается повышение $\Sigma V_{\text{НЕФТИ}}$, но динамика их изменений для скважин индивидуальна. Отметим, что до объема накопленной закачки, равной 80967 м³

(с июля 1993 г. по май 2012 г.), применялась циклическая закачка (синий цвет), а с 81564 по 140000 м³ (с июня 2012 г. по апрель 2018 г.) закачка воды в пласт была постоянной (зелёный цвет). Это позволяет оценить влияние $\Sigma V_{\text{Н2О}}$ на $\Sigma V_{\text{НЕФТИ}}$. Для

количественной оценки влияния $\sum V_{H_2O}$ на $\sum V_{НЕФТИ}$ будем использовать регрессионный анализ. Уравнения регрессии зависимостей $\sum V_{НЕФТИ}$ от $\sum V_{H_2O}$ в период циклической и постоянной закачки приведены в табл. 2.

Отсюда видно, что циклическая закачка эффективна для всех 6 скважин независимо от их местоположения относительно нагнетательной скважины 472. При постоянной закачке эффективность наблюдается только в 404 и 477 добывающих скважинах, которые находятся на юго-западе от нагнетательной скважины 472.

Из анализа средних значений коэффициентов проницаемости по скважинам следует, что наименьшие значения проницаемости наблюдаются в районе скв. 478, максимальные значения в районе скв. 474. Также следует отметить, что наблюдается увеличение коэффициентов проницаемости с северо-востока на юго-запад.

Изменение выработки запасов нефти, приходящихся на каждую добывающую скважину, приведено на рис. 3.

Анализ значений выработки показал, что циклическая закачка оказала наимень-

шее влияние на выработку запасов в скв. 404 и 477, и только постоянная закачка позволила повысить выработку запасов в этих скважинах, расположенных на юго-западе от нагнетательной скважины 472. Следует отметить, что наибольшая выработка за период циклической закачки достигнута в добывающих скважинах 403 и 474. Это объясняется тем, что они располагаются в области максимальных значений коэффициента проницаемости.

Анализ влияния нагнетательной скважины 461, пласт Тл2а

Для оценки влияния закачки воды в пласт на добычу нефти в тульских отложениях использовались данные по нагнетательной скважине 461. Анализ влияния закачки на добычу нефти выполнен с июля 1993 г. по апрель 2018 г.

Как и для объекта разработки Т, был проведен аналогичный анализ влияния $V_{H_2O}^M$ на $V_{НЕФТИ}^M$ в добывающих скважинах 443, 460, 464, 479, 482, 483.

Уравнения регрессии зависимости $V_{НЕФТИ}^M$ от $V_{H_2O}^M$ по скважинам по объекту разработки Тл2а приведены в табл. 3.

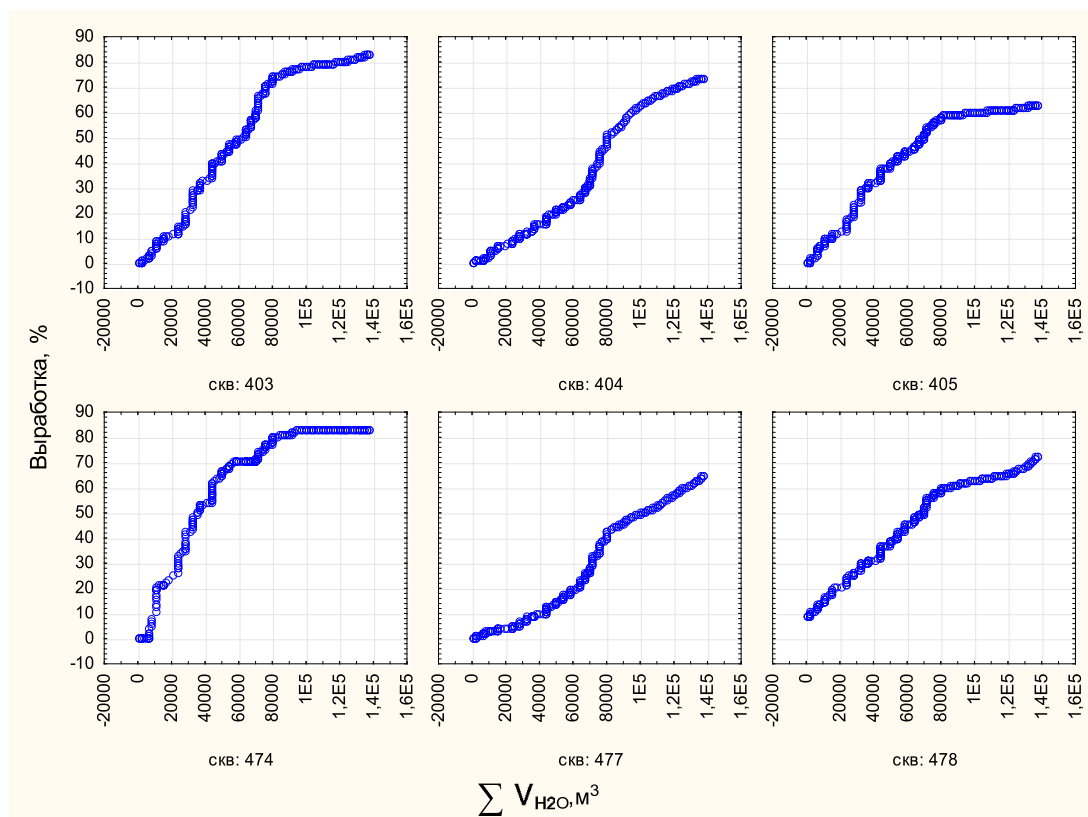


Рис. 3. Изменение выработки запасов нефти, пласт Т

Таблица 3
Уравнения регрессии зависимости
 $V_{\text{НЕФТИ}}^M$ от $V_{\text{H}_2\text{O}}^M$

Скважины	Свобод- ный член	Угловой член	Коэффициент корреляции – r
Скв. 443	43,8009	–0,0069	–0,1934
Скв. 460	138,794	–0,01	–0,0990
Скв. 464	57,835	0,0066	0,1231
Скв. 479	95,384	0,0157	0,1828
Скв. 482	44,8868	0,0116	0,2318
Скв. 482	18,7525	0,0051	0,0904

Отсюда следует, что как для карбонатных, так и для терригенных объектов разработки установить количественное влияние $V_{\text{H}_2\text{O}}^M$ на $V_{\text{НЕФТИ}}^M$ нельзя, о чем убедительно свидетельствуют статистически не значимые коэффициенты корреляции.

Как и для карбонатного объекта разработки, для оценки влияния объема закачанной воды в пласт на добычу нефти будем использовать накопленные значения закачиваемой воды в пласт ($\sum V_{\text{H}_2\text{O}}$) и накопленные значения добычи нефти ($\sum V_{\text{НЕФТИ}}$).

Изменения значений $\sum V_{\text{НЕФТИ}}$ от $\sum V_{\text{H}_2\text{O}}$ приведены на рис. 4.

Отсюда видно, что при увеличении значений $\sum V_{\text{H}_2\text{O}}$ для всех шести скважин наблюдается повышение $\sum V_{\text{НЕФТИ}}$, но динамика их изменения различна. Как и для объекта разработки Т, здесь использовали два вида закачки: вначале циклическая (синий цвет), затем постоянная закачка (зелёный цвет). Циклическая закачка была применена до достижения объема накопленной закачки, равного 70256 м³ (с июля 1993 г. по июнь 2012 г.), затем применялась постоянная закачка (с июля 2012 г. по апрель 2018 г.). Для количественной оценки влияния $\sum V_{\text{H}_2\text{O}}$ на $\sum V_{\text{НЕФТИ}}$ будем использовать регрессионный анализ.

Уравнения регрессии зависимостей $\sum V_{\text{НЕФТИ}}$ от $\sum V_{\text{H}_2\text{O}}$ в период циклической и постоянной закачки представлены в табл. 4.

Анализ уравнений регрессии зависимостей $\sum V_{\text{НЕФТИ}}$ от $\sum V_{\text{H}_2\text{O}}$ показывает, что циклическая закачка оказывает значительное влияние на 5 добывающих скважин. Для скв. 483 эффективность влияния закачки воды на добычу нефти значительно ниже. При постоянной закачке наибольшая эффективность наблюдается в скважине 479, значительно меньше эффективность в скважинах 460, 464, 482 и 483.

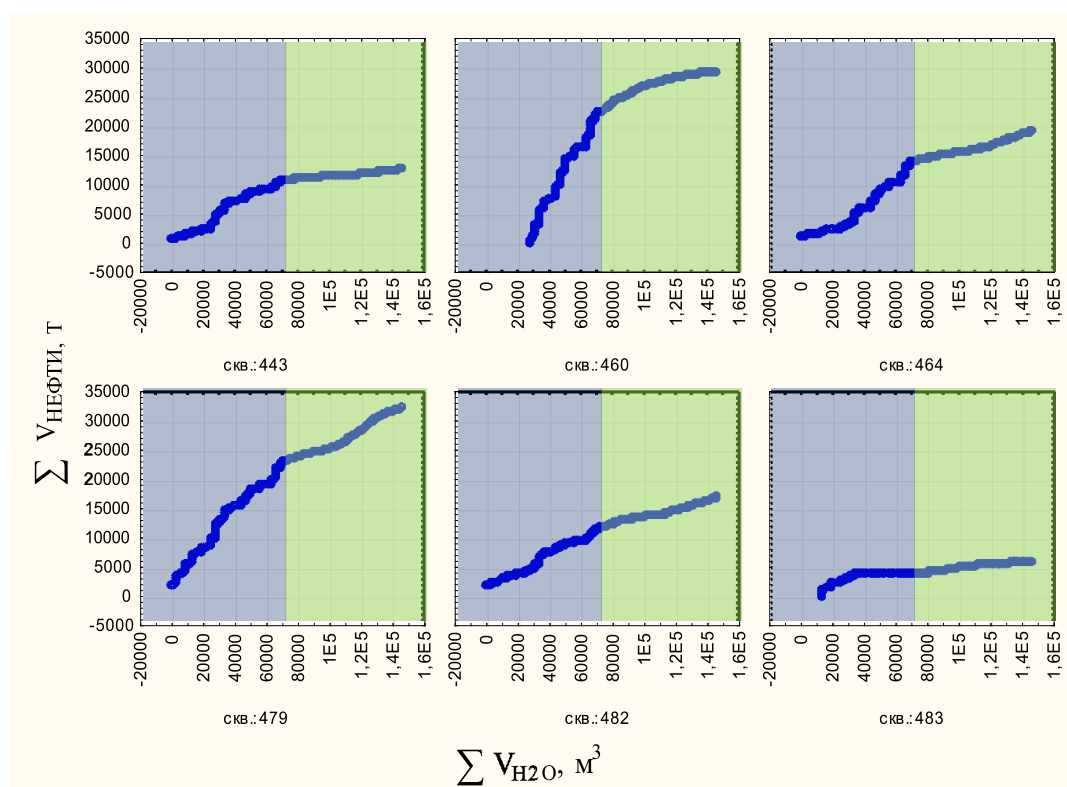


Рис. 4. Изменение значений $\sum V_{\text{НЕФТИ}}$ от значений $\sum V_{\text{H}_2\text{O}}$ по добывающим скважинам

Таблица 4

Уравнения регрессии зависимостей $\sum V_{\text{НЕФТИ}}$ от $\sum V_{\text{H}_2\text{O}}$

Тип закачки	Свободный член	Угловой член	Коэффициент корреляции – r
Скв. 443			
Циклическая	–95,1686	0,1558	0,978
Постоянная	8998,0859	0,0231	0,993
Скв. 460			
Циклическая	–12472,9569	0,4817	0,992
Постоянная	16354,4809	0,0939	0,966
Скв. 464			
Циклическая	–1765,0243	0,1979	0,969
Постоянная	8932,5533	0,0655	0,989
Тип закачки	Свободный член	Угловой член	Коэффициент корреляции – r
Скв. 479			
Циклическая	2827,7977	0,2811	0,986
Постоянная	12951,7522	0,1292	0,984
Скв. 482			
Циклическая	991,0617	0,1441	0,985
Постоянная	7056,7074	0,0641	0,992
Скв. 483			
Циклическая	1660,3539	0,0384	0,741
Постоянная	1802,7082	0,029	0,977

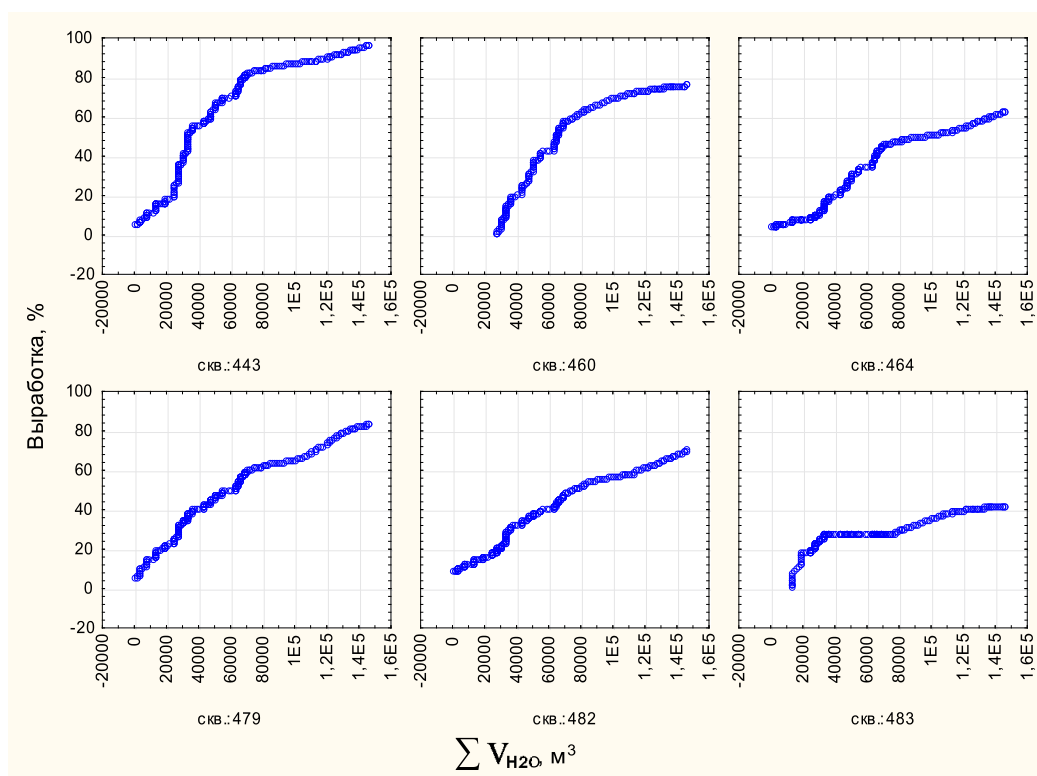


Рис. 5. Изменение выработки запасов нефти, пласт Тл2а

Выполнив анализ средних значений коэффициентов проницаемости, в некоторой степени можно обосновать незначительное влияние закачки воды в пласт на добычу

нефти в скважине 483 из-за низких значений проницаемости. Следует отметить, что наблюдается увеличение коэффициентов проницаемости с северо-востока на юго-запад.

Таблица 5

Коэффициент проницаемости объектов разработки

Объект разработки	Минимальное значение Кпр, мкм ²	Максимальное значение Кпр, мкм ²	Дисперсия
Тл2а	0,0012	1,565	361271,3
Т	0,0003	0,252	8768,955

Изменение выработки запасов нефти, приходящихся на каждую добывающую скважину, приведено на рис. 5.

Анализ значений выработки запасов показал, что в период циклической закачки максимальная выработка запасов наблюдается в скв. 443 (80 %), а в остальных скважинах выработка варьируется от 30 до 60 %. После смены циклической закачки на постоянную её эффективность значительно уменьшилась (для скважин с выработкой запасов на конец периода циклической закачки – до 60 %). Произошло резкое обводнение добывающих скважин, связанное со слоистой неоднородностью пласта. Неоднородность пласта Тл2а подтверждается анализом коэффициентов проницаемости – Кпр (табл. 5).

При использовании постоянного режима закачки воды в неоднородном слоистом пласте происходит опережающее продвижение воды по пропласткам, обладающим наибольшей проницаемостью. Анализ коэффициентов проницаемости объектов разработки показал, что тульский объект в значительной мере характеризуется большей неоднородностью. Следовательно, для объекта разработки Тл2а наилучший эффект дает только циклический режим закачки.

Выводы

В заключение следует сказать, что была выполнена оценка влияния закачки воды на добычу нефти, применены статистические методы, и было обосновано то, что закачка воды в пласт имеет разную степень влияния на терригенном и карбонатном объектах разработки. Было выявлено, что в турнейских отложениях закачка воды в пласт эффективна при циклическом режиме для всех добывающих скважин, постоянная закачка позволяет выработать запасы в скважинах, расположенных на юго-западе от нагнетательной скважины 472. В тульских отложениях закачка воды в пласт эффективна только при циклическом режиме, так как при смене режима закачки на постоянный эффективность по всем скважинам, незави-

симо от выработки запасов и их расположения, значительно уменьшилась. Опираясь на полученный результат, можно сказать, что для каждого объекта разработки необходимо реализовывать индивидуальный режим закачки воды в пласт согласно геологическим условиям.

Список литературы / References

1. Андреев В.Е., Чудинова Д.Ю., Чижов А.П., Чибисов А.В. Оптимизация системы заводнения в терригенных и карбонатных коллекторах // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. № 4. С. 42–53.
- Andreev V.E., Chudinova D.Yu., Chizhov A.P., Chibisov A.V. Optimization system waterflood in terrigenous and carbonate reservoirs // Problems of collection, preparation and transportation of oil and oil products. 2016. № 4. P. 42–53 (in Russian).
2. Максимов М.Н. Оценка эффективности системы ППД на Кальчинском нефтяном месторождении // Вестник Пермского университета. Геология. 2016. № 2. С. 77–82. DOI: 10.17072/psu.geol.31.77.
- Maximov M.N. Evaluation of Formation Pressure Maintenance (FPM) Effectiveness in the Kalchinskoe Oil Field // Vestnik Permского universiteta. Geologiya. 2016. № 2. P. 77–82 (in Russian).
3. Кривошеков С.Н., Галкин В.И., Козлова И.А. Определение перспективных участков геолого-разведочных работ на нефть вероятностно-статистическими методами на примере территории Пермского края // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2012. Т. 11. № 4. С. 7–15.
- Krivoshechikov S.N., Galkin V.I., Kozlova I.A. Determination of potentially oil bearing areas by behavioristical method by the example of Perm region // Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering. 2012. V.11. № 4. P. 7–15 (in Russian).
4. Денисов С.В., Исмагилов Р.Н., Сидельников К.А. Результаты применения метода последовательного прогнозирования вероятностей для дискриминантного анализа сложных моделей пласта // Известия тульского государственного университета. Естественные науки. 2009. С. 211–216.
- Denisov S.V., Ismagilov R.N., Sidelnikov K.A. Results of applying the method of successive prediction of probabilities for discriminant analysis of complex reservoir models // News of Tula State University. Natural Sciences. 2009. P. 211–216 (in Russian).
5. Галкин В.И., Бармин П.М. Применение статистического анализа для оценки влияния поддержания пластового давления на эффективность разработки турнейской залежи Опалихинского нефтяного месторождения // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2000. № 3. С. 53–59.
- Galkin V.I., Barmin P.M. The use of statistical analysis to assess the impact of maintaining reservoir pressure on the development efficiency of the Tournaisian deposit of the Opalikhinsky oil field // Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering. 2000. № 3. P. 53–59 (in Russian).

УДК 550.424.4(571.54/.55)

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ
В ВОДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДУРУЛГУЕВСКОГО ГРАНИТОИДНОГО
МАССИВА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)****Чечель Л.П., Замана Л.В.***ФГБУН «Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН», Чита,
e-mail: lpchechel@mail.ru*

Изучены параметры миграции компонентов, в том числе редких и редкоземельных элементов, в водах, дренирующих горные выработки и отвалы вскрышных пород Дедовогорского вольфрамового и Ангатуйского оловянного месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье. По соотношению основных ионов рассматриваемые воды преимущественно гидрокарбонатные и сульфатно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые с минерализацией менее 200 мг/л, с околонейтральной и слабокислой реакцией. Максимальные концентрации микрокомпонентов достигают, как правило, единиц-десятков и сотен мкг/л. Выделено два типа ассоциаций химических элементов, характеризующих воды, сформировавшиеся в нарушенных горной отработкой и естественных условиях. Первый тип ассоциаций зафиксирован в водах штольневых стока, карьера и хвостохранилища и представлен Mn, Rb, W >> Li, F, Al, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Cs, U >> Sc, Ni, Ga, Sr, Sb. Второй тип ассоциаций химических элементов выявлен в водах ручьев за пределами горнодобывающих территорий. Их отличительной чертой является накопление РЗЭ и пониженные содержания тяжелых металлов. Этот тип ассоциаций представлен Li, Fe, Rb, W >> F, Al, Sc, Ti, V, Ga, As, Sr, Mo, Sn, Cs, ΣРЗЭ, Th. У. Фракционирование редкоземельных элементов, нормализованных по NASC, в водах, формирующихся в естественных и техногенных условиях, также имеет свои особенности. В первом случае их профили имеют очевидное сходство (пологий отрицательный наклон, цериевый и европиевый минимумы); во втором – существенно разнятся (понижение и нарастание значений от легких к тяжелым РЗЭ, отрицательные и положительные аномалии европия).

Ключевые слова: месторождения, водная миграция, концентрации компонентов, ассоциации химических элементов, редкоземельные элементы

**PECULIARITIES OF COMPONENTS DISTRIBUTION AND MIGRATION
IN WATERS OF DEPOSITS OF DURULGUY GRANITOID MASSIF
(EAST TRANSBAIKALIA)****Chechel L.P., Zamana L.V.***Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology of the Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, e-mail: lpchechel@mail.ru*

The parameters of the migration of components, including rare earth elements in waters draining mine workings and waste rock dumps of tungsten and tin deposits in the Eastern Transbaikalia are studied. According to the ratio of the main ions, the waters is predominantly bicarbonate and sulphate-bicarbonate sodium-calcium with mineralization of less than 200 mg/L, with near-neutral and weakly acid reaction. The maximum concentrations of microcomponents reach units-tens and hundreds µg/L. Two types of associations of chemical elements that characterize water formed in mining opening and in the natural conditions are identified. The first type of associations was fixed in the drainage waters of the adit, quarry and tailing and represented Mn, Rb, W >> Li, F, Al, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Cs, U >> Sc, Ni, Ga, Sr, Sb. The second type of associations of chemical elements was found in the waters of streams outside the territories disturbed by mining. Their distinctive feature is the accumulation of REE and low content of heavy metals. This type of associations is represented by Li, Fe, Rb, W >> F, Al, Sc, Ti, V, Ga, As, Sr, Mo, Sn, Cs, ΣREE, Th. U. Fractionation of rare-earth elements in waters formed in natural and disturbed by mining conditions has its own characteristics. In the first case, their profiles have obvious similarities (gentle negative slope, cerium and europium minimums); in the second – significantly different (decrease and increase in values from light to heavy REE, negative and positive anomalies of europium).

Keywords: deposits, water migration, concentration of components, chemical elements associations, rare earth elements

Исследование гидрогеохимических полей рудных месторождений Восточного Забайкалья показало, что особенности их формирования в значительной мере определяются геологическим строением и способом отработки месторождений. Состав вмещающих пород, а также наличие либо отсутствие в рудах сульфидной минерализации оказывают решающее влияние на кислотность подземных и поверхностных вод [1; 2], многократно усиливающееся

в горнодобывающих регионах. Наибольшую опасность для прилегающих ландшафтов и самой уязвимой их части природных вод представляют отходы добычи и переработки сульфидных руд, в зоне окисления которых формируются кислые сульфатные стоки с аномально высокими концентрациями тяжелых металлов [3–5]. Вместе с тем кажущиеся менее опасными нейтральные и щелочные рудничные дренажи несут ничуть не меньшую угрозу, так как в них

большую подвижность проявляют высокотоксичные элементы, включающие As, Sb, Se и др. [5–7].

Цель исследования: изучение условий миграции и накопления компонентов в водах месторождений Дурулгуевской гранитоидной интрузии, выделение типичных для вод района исследований ассоциаций химических элементов.

Материалы и методы исследования

Изучены распределение и особенности миграции компонентов в водах, дренирующих Дедовогорское вольфрамовое и Иналкинское оловянное месторождения, расположенные в бассейне р. Онон в Восточном Забайкалье (рис. 1). Месторождения приурочены к северному флангу Дурулгуевской гранитоидной интрузии, расположенной в пределах Агинской тектонической зоны и относящейся к кукульбейскому (J_3) гранит-лейкогранитному комплексу [8; 9]. Дурулгуевская интрузия прорывает триасовую толщу зуткулейской свиты слабо метатермизованных глинистых сланцев, перемежающихся с песчаниками, алевролитами и редкими прослоями конгломератов. К ее северному эндоконтакту приурочено Дедовогорское кварц-вольфрамит-касситеритовое месторождение, на южном фланге массива расположено Иналкинское кварц-касситеритовое

месторождение, послужившее источником Ангатульской россыпи касситерита на его северном фланге.

Участок Дедовогорского месторождения сложен фацией крупнозернистых порфировидных мусковитовых гранитов, сменяющихся на южном фланге биотитовыми порфировидными гранитами. Рудные тела представлены жилами, главные минералы которых – кварц и вольфрамит, второстепенные – гранат и мусковит, редкие – апатит, арсенопирит, касситерит, пирит, халькопирит, сфалерит, борнит. Особое значение в вещественном составе гранитов, грейзенов и кварцевых жил месторождения играют слюды – биотит и мусковит, являющиеся концентраторами редкометалльной минерализации, сопровождаемой редкими щелочами (Li, Rb, Cs) и фтором. Касситерит на Иналкинском кварц-касситеритовом месторождении встречается в кварцевых, кварцево-полевошпатовых, полевошпатовых и аплит-пегматитовых жилах и сопровождается альбитом, микроклином, мусковитом, топазом, флюоритом, вольфрамитом, молибденитом, висмутином, арсенопиритом и другими минералами. Ангатульская долинная касситеритовая россыпь, источником которой послужило Иналкинское месторождение, сформировалась в пади Большой Ангатуи.

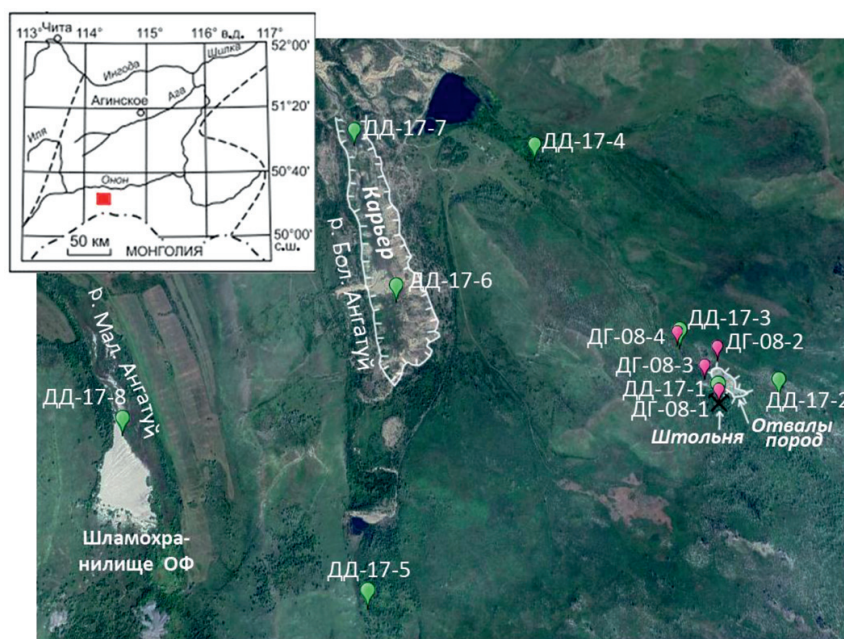


Рис. 1. Местоположение района исследований с нанесением пунктов опробования. На врезке показана территория Агинской зоны (ограничена штриховой линией) [9]

Дедовогорское месторождение обрабатывалось рудником Ангатуи в 1956–1962 гг. подземным способом, в долине р. Малый Ангатуи в настоящее время расположено хвостохранилище обогатительной фабрики. Разработка Ангатуйской оловянной россыпи осуществлялась карьерным способом вплоть до середины 1990-х гг.

В 2008 и 2017 гг. проведено гидрогеохимическое опробование поверхностных вод на территории разработки Дедовогорского вольфрамового месторождения – были исследованы штольневый дренаж, подотвальный сток и ручей, дренирующий месторождение. Кроме того, в 2017 г. были опробованы ручей в карьере отработки Ангатуйской россыпи и небольшой водоем в нижней части хвостохранилища Дедовогорского месторождения (рис. 1). Было отобрано 12 водных проб, химико-аналитические исследования их проводились общепринятыми методами в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита): турбидиметрией (SO_4^{2-}), титрованием (HCO_3^-), потенциометрией (Cl^- , F^-), колориметрией (Si , $\text{P}_{\text{общ.}}$, NO_3^- , NH_4^+). Основные катионы и металлы определялись атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR M6. В 2017 г. дополнительно проводился отбор водных проб для их анализа методом

ICP-MS, который выполнялся в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на приборе высокого разрешения ELEMENT 2 фирмы Finnigan MAT. Для выполнения графических построений были использованы программы Microsoft Excel и OriginPro. Для расчета коэффициентов накопления элементов в водах (Кн) использован кларк речной воды [10].

Результаты исследования и их обсуждение

Исследованные воды характеризуются гидрокарбонатным, сульфатно-гидрокарбонатным и фторидно-сульфатным анионным составом (рис. 2). По данным опробования 2008 г., существенная его доля принадлежит иону SO_4^{2-} (28–37%-экв), тогда как в 2017 г. доля сульфат-иона в составе штольневых и подотвальных вод, а также вод ручья, дренирующего Дедовогорское месторождение, заметно ниже (14–20%-экв). Еще ниже она в водах ручья в карьере отработки Ангатуйской россыпи (4–12%-экв). Наиболее высока доля иона SO_4^{2-} (44%-экв) в водах, дренирующих хвостохранилище, в которых вторым по значимости анионом является фторид-ион (40%-экв). Катионный состав исследованных вод преимущественно Na-Ca, реже Mg-Na-Ca и Ca.

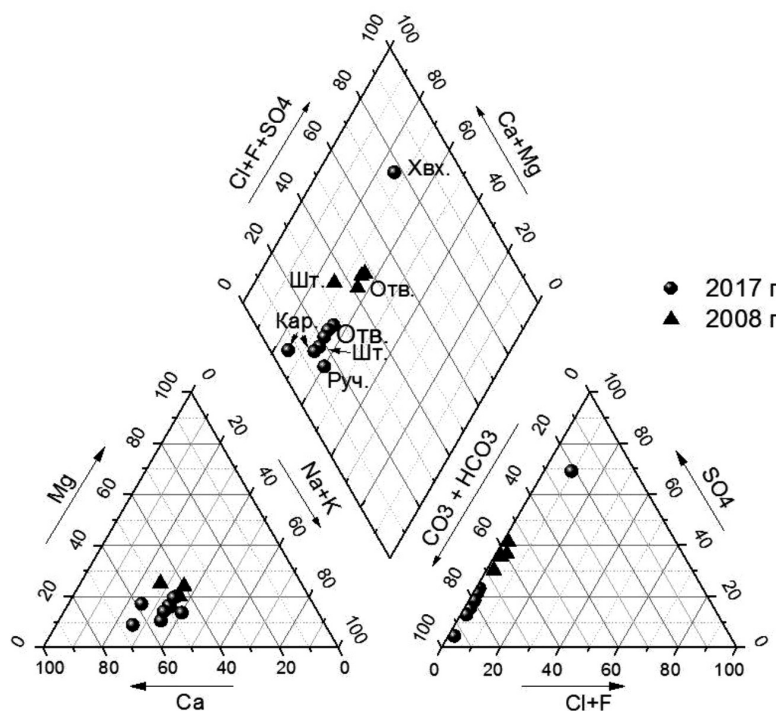


Рис. 2. Диаграмма Пайтера химического состава вод: Хвх. – хвостохранилища, Шт. – штольневого стока, Кар. – стока в карьере, Отв. – стока из-под породных отвалов, Руч. – ручья выше карьера в пади Большой Ангатуи

Таблица 1

Физико-химические параметры состава вод Дурулгуевского массива

Параметр	1	2	3	4	5	6
pH	$\frac{5,98-6,83}{6,41}$	$\frac{6,71-7,06}{6,91}$	$\frac{6,15-6,79}{6,55}$	6,74	$\frac{6,25-6,65}{6,45}$	5,77
Eh, mV	$\frac{218-257}{238}$	$\frac{239-264}{250}$	$\frac{239-297}{270}$	311	$\frac{299-303}{301}$	348
ПО, мгО/л	$\frac{1,20-1,39}{1,30}$	$\frac{4,40-7,20}{5,61}$	$\frac{2,82-6,60}{4,09}$	3,54	$\frac{0,88-1,52}{1,20}$	1,12
CO ₂ , мг/л	$\frac{1,39-1,76}{1,56}$	$\frac{0,92-5,28}{2,53}$	$\frac{0,92-15,4}{6,17}$	9,24	$\frac{5,28-5,72}{5,50}$	24,9
HCO ₃ ⁻	$\frac{35,1-54,9}{45,0}$	$\frac{14,6-22,0}{21,6}$	$\frac{17,6-44,5}{34,3}$	56,7	$\frac{64,1-83,6}{73,9}$	10,4
SO ₄ ²⁻	$\frac{8,05-12,5}{10,3}$	$\frac{6,80-10,7}{8,63}$	$\frac{7,00-8,90}{8,37}$	6,90	$\frac{3,30-7,70}{5,50}$	26,4
Cl ⁻	$\frac{0,85-1,80}{1,33}$	$\frac{0,87-2,80}{1,72}$	$\frac{0,85-1,50}{1,07}$	0,87	$\frac{0,83-0,85}{0,84}$	0,75
F ⁻	$\frac{0,60-1,00}{0,80}$	$\frac{0,27-0,63}{0,41}$	$\frac{0,38-0,98}{0,62}$	0,59	$\frac{1,02-1,11}{1,07}$	9,31
Ca ²⁺	$\frac{6,40-9,76}{8,08}$	$\frac{3,20-5,10}{4,18}$	$\frac{3,90-7,04}{5,88}$	7,66	$\frac{10,4-15,0}{12,7}$	7,34
Mg ²⁺	$\frac{1,14-2,03}{1,59}$	$\frac{1,01-1,15}{1,10}$	$\frac{1,08-1,71}{1,40}$	1,37	$\frac{1,70-2,67}{2,19}$	0,6
Na ⁺	$\frac{4,00-6,59}{5,30}$	$\frac{3,10-4,00}{3,47}$	$\frac{3,50-5,30}{4,65}$	7,21	$\frac{7,28-7,33}{7,31}$	1,6
K ⁺	$\frac{0,32-0,82}{0,58}$	$\frac{0,27-0,74}{0,45}$	$\frac{0,32-0,83}{0,63}$	0,75	$\frac{0,13-0,70}{0,42}$	2,96
Si	$\frac{10,0-12,6}{11,3}$	$\frac{7,60-9,90}{8,64}$	$\frac{8,10-10,3}{9,53}$	16,5	$\frac{11,3-13,2}{12,3}$	0,16
P _{общ.}	$\frac{0,08-0,12}{0,10}$	$\frac{0,083-0,13}{0,099}$	$\frac{0,083-0,098}{0,090}$	0,075	$\frac{0,075-0,090}{0,055}$	0,088
Σ ионов	$\frac{62,8-83,1}{73,0}$	$\frac{32,4-46,6}{41,4}$	$\frac{36,3-69,0}{57,0}$	82,0	$\frac{93,8-113,9}{103,8}$	59,4

Примечание: показаны в числителе – минимальные и максимальные, в знаменателе – средние значения концентраций компонентов; ПО – перманганатная окисляемость; 1 – сток штольни (ДГ-08-1, ДД-17-1); 2 – воды, дренирующие отвал штольни (ДГ-08-2, ДГ-08-3, ДД-17-2); 3 – ручей, дренирующий Дедовогорское месторождение (ДГ-08-4, ДД-17-3, ДД-17-4); 4 – ручей Бол. Ангатуй выше карьера (ДД-17-5); 5 – ручей Бол. Ангатуй в карьере (ДД-17-6, ДД-17-7); 6 – хвостохранилище (ДД-17-8).

По величине щелочно-кислотного показателя pH воды исследованного района в основном околонейтральные и слабокислые (табл. 1). Их минерализация за два периода опробования изменялась в пределах 32,4–113,9 мг/л. Наиболее минерализованные воды зафиксированы в карьере по отработке оловянной россыпи.

Малое количество сульфидов в рудах месторождений, а также достаточно длительный период, прошедший со времени их эксплуатации, явились причиной формирования вод, близких по своим свойствам к фоновым – ультрапресным, нейтральным, преимущественно HCO₃⁻-Ca. Миграция многих металлов в нейтральных средах, как известно, ограничена, и это отражается на их содержаниях в водах. Так, кон-

центрации, достигавшие миллиграммовых значений, в рассматриваемых водах свойственны только двум металлам – Al и Mn. Высоких значений в водах достигают также концентрации железа, цинка, меди, мышьяка и стронция. Максимальные содержания компонентов находятся на уровне единиц-десятков, реже сотен мкг/л (табл. 2).

В отличие от них кислым сульфатным водам золоторудных, вольфрамовых и молибденовых месторождений с высоким содержанием в рудах сульфидных минералов свойственны значительно более высокие содержания металлов – до единиц, десятков и сотен мг/л [3; 4; 11].

Наибольшая техногенная нагрузка на исследуемые воды проявлена на территории, занимаемой хвостохранилищем обо-

гатительной фабрики Ангатуй. Этим водам свойственны аномальные и повышенные содержания Al, Mn, Fe, Zn, Cu, As, Sr, Li, Mo, Cd, W (табл. 2). В штольневых водах зафиксированы максимальные для изученных вод концентрации лития, вольфрама и урана. В водах подотвальных дренажей отмечены высокие содержания алюминия,

железа, лития, стронция и максимальное суммарное количество редкоземельных элементов (РЗЭ). При прохождении вод ручья через карьер по отработке Ангатуйской оловянной россыпи в них заметно возрастают концентрации железа, мышьяка, стронция и других (табл. 2). Концентрации олова при этом самые низкие.

Таблица 2

Средние содержания микрокомпонентов в водах Дурулгуевского массива

Параметр	1	2	3	4	5	6
Li	75,0	18,0	29,5	52,0	56,5	32,0
B	0,38	0,13	0,10	0,07	0,06	27,0
Al	7,90	831,0	159,5	274,0	5,71	3264
Sc	0,004	0,14	0,03	0,05	0,004	0,008
V	0,14	0,96	0,39	0,85	0,12	0,01
Mn	1,26	3,18	0,99	0,97	13,7	1116
Fe	12,3	409,0	81,0	146,0	34,5	576,0
Co	0,03	0,13	0,08	0,08	0,06	4,51
Ni	0,31	1,36	0,78	1,54	0,24	9,30
Cu	5,40	1,97	2,76	2,25	0,72	201,0
Zn	34,0	8,50	11,8	33,0	2,37	282,0
Ga	0,005	0,23	0,05	0,07	0,004	0,12
Ge	0,02	0,02	0,009	0,01	0,006	0,03
As	34,0	1,23	9,75	8,20	127,0	163,0
Se	0,09	0,07	0,05	0,14	0,07	0,14
Rb	2,81	1,90	0,78	0,93	0,76	5,90
Sr	43,0	39,0	53,0	59,0	109,0	100,0
Y	0,04	0,39	0,18	0,22	0,02	0,05
Zr	0,02	0,97	0,26	0,43	0,02	0,02
Nb	0,008	0,08	0,02	0,03	0,002	0,01
Mo	2,55	0,21	0,85	1,45	1,85	20,0
Ag	0,03	0,01	0,013	0,01	0,003	0,11
Cd	0,70	0,08	0,15	0,08	0,02	5,90
Sn	0,01	0,06	0,04	0,03	0,004	0,02
Sb	0,44	0,17	0,16	0,18	0,17	1,27
Cs	0,28	0,19	0,05	0,06	0,05	0,62
Hf	0,0009	0,03	0,009	0,01	0,0006	0,003
W	8,00	0,09	0,42	0,23	0,51	2,36
Re	0,0004	0,0002	0,0001	0,0003	0,0003	0,001
Pb	0,004	0,13	0,05	0,06	0,005	0,02
Th	0,005	0,12	0,04	0,05	0,003	0,006
U	6,60	0,78	0,53	1,49	0,09	0,62
Σ РЗЭ	0,11	2,24	0,97	1,29	0,09	0,26
Σ ЛРЗЭ, %	54	64	64	64	65,0	68
Σ ТРЗЭ, %	46	36	37	36	35,0	32
La_n/Yb_n	0,25	0,60	0,61	0,82	1,23	1,28
Eu/Eu*	0,68	0,88	0,81	0,91	1,52	0,64
Ce/Ce*	0,49	0,70	0,67	0,61	0,71	0,79
Sm/Sm*	1,43	1,18	1,21	1,14	0,86	1,30

Примечание: Σ РЗЭ – суммарное количество редкоземельных элементов; Σ ЛРЗЭ – сумма легких, Σ ТРЗЭ – сумма тяжелых РЗЭ; La_n/Yb_n – отношение, нормированное NASC; $Eu/Eu^* = 2(Eu_n)/(Sm_n + Gd_n)$; $Ce/Ce^* = 2(Ce_n)/(La_n + Pr_n)$; $Sm/Sm^* = 2(Sm_n)/(Pm_n + Eu_n)$.

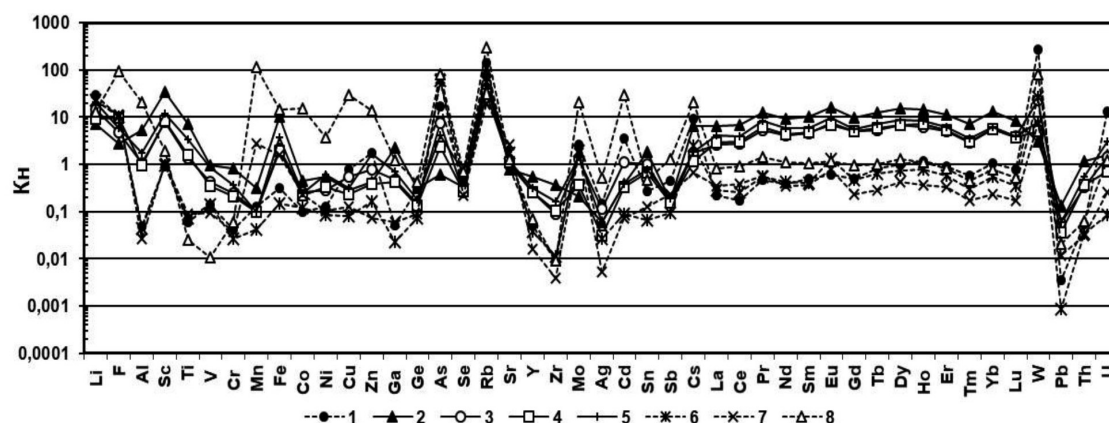


Рис. 3. Спектры распределения элементов, нормированных на кларк речной воды [10], в водах месторождений Дурулгуевского гранитоидного массива. 1 – ДД-17-1, 2 – ДД-17-2, 3 – ДД-17-3, 4 – ДД-17-4, 5 – ДД-17-5, 6 – ДД-17-6, 7 – ДД-17-7, 8 – ДД-17-8

Для оценки техногенного воздействия, а также выделения типичных ассоциаций химических элементов вод гранитоидов Дурулгуевского массива определялся коэффициент накопления (K_n), рассчитанный как частное от деления концентраций элементов на кларк речной воды [10]. Результаты расчетов показаны в виде диаграммы (рис. 3), что позволяет отчетливо видеть два типа распределения элементов.

Первый тип распределения свойственен водам штольневых стока, карьера и хвостохранилища и характеризуется наибольшими значениями K_n (> 100) для Mn, Rb и W (рис. 3 – спектры 1, 8). Также в водах этих объектов (рис. 3 – спектры 1, 6–8) установлены значения коэффициента накопления от 10 до 100 единиц для Li, F, Al, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Cs, U, от 1 до 10 – для Sc, Ni, Ga, Sr и Sb. Присутствие в рудных жилах даже малого количества сульфидных минералов служит источником накопления в водах хвостохранилища тяжелых металлов (рис. 3 – спектр 8).

Второй тип распределения присущ водам, дренирующим гранитоиды Дурулгуевского массива – это стоки из-под отвалов пустых пород, а также ручьев в ненарушенных горной отработкой условиях (рис. 3 – спектры 2–5). Им свойственно накопление редкоземельных элементов и пониженные содержания тяжелых металлов. Максимальные значения K_n (от 10 до 100 единиц) установлены для Li, Fe, Rb, W, на порядок ниже (от 1 до 10 единиц) – F, Al, Sc, Ti, V, Ga, As, Sr, Mo, Sn, Cs, $\Sigma PЗЭ$, Th и U.

Концентрации редкоземельных элементов в рассматриваемых водах невелики, их

суммарные количества достигают первых единиц мкг/л (табл. 2), в отличие от кислых дренажных вод вольфрамовых и молибденовых месторождений, где они, по нашим данным, доходят до 3,6–9,0 мг/л [4; 11].

В целом для рассматриваемых вод характерно преобладание легких лантаноидов над тяжелыми (табл. 2). Нормализованные к NASC значения преимущественно характеризуются обогащением в области тяжелых РЗЭ (табл. 2, рис. 4), что вполне согласуется с литературными данными для нейтральных и слабокислых поверхностных вод [12] и может свидетельствовать о предпочтительной сорбируемости легких лантаноидов ($La_n/Yb_n = 0,25–0,82$). Исключение представляют воды, формирующиеся в карьере отработки Ангатуйской россыпи и в хвостохранилище, которым свойственно обогащение легкими РЗЭ – $La_n/Yb_n = 1,28–1,84$ (табл. 2, рис. 4).

Всем спектрам лантаноидов характерны выраженные цериевые минимумы ($Ce/Ce^* = 0,49–0,79$), фиксируемые многими исследователями в нейтральных и щелочных водах и объясняемые удалением его из раствора в результате частичного окисления Ce^{3+} до малорастворимого Ce^{4+} [12]. Аномалии европия имеют разнонаправленный характер – положительные в водах, дренирующих Ангатуйскую россыпь ($Eu/Eu^* = 1,46–1,58$), и отрицательные в остальных случаях ($Eu/Eu^* = 0,64–0,91$). На двух спектрах (рис. 4 – спектры 1 и 8) отмечается самариевый максимум ($Sm/Sm^* = 1,30–1,43$), накопление которого свойственно двуслюдяным гранитам Дурулгуевского массива [13] (рис. 4 – спектр II).

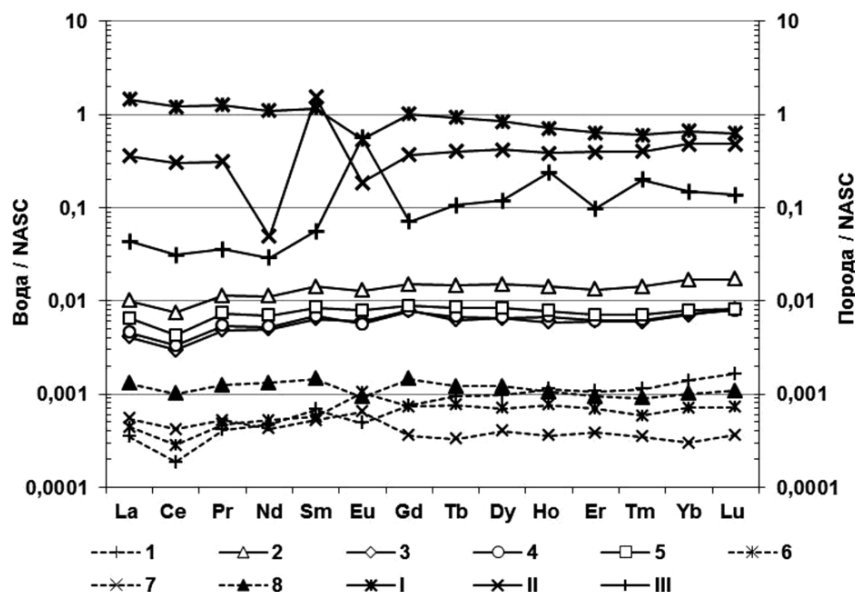


Рис. 4. Спектры распределения нормированных на североамериканский сланец (NASC) концентраций РЗЭ в водах (1- ДД-17-1, 2 – ДД-17-2, 3 – ДД-17-3, 4 – ДД-17-4, 5 – ДД-17-5, 6 – ДД-17-6, 7 – ДД-17-7, 8 – ДД-17-8) и гранитах (I – биотитовых, II – двуслюдяных, III – мусковитовых) Дурулгуевского массива [13]

Конфигурации спектров распределения лантаноидов в водах, дренирующих гранитоиды, имеют очевидное сходство (рис. 4, спектры – 2–5) – пологий отрицательный наклон ($La_n/Yb_n = 0,58–0,82$), выраженный цериевый и более слабый европиевый минимумы. Одновременно с этим очертания профилей, свойственные водам, формирующимся в нарушенных условиях, отличаются большим разнообразием (рис. 4, спектры – 1, 6–8). Они имеют как понижение, так и нарастание значений от легких к тяжелым РЗЭ ($La_n/Yb_n = 0,25–1,84$), а также отрицательные для вод штольни и хвостохранилища Дедовогорского месторождения и положительные для вод Ангатуйской россыпи аномалии европия (табл. 2, рис. 4).

При сравнении нормализованных по NASC профилей РЗЭ в воде и в гранитах [13] можно видеть некоторое сходство, но также и расхождения в их фракционировании (рис. 4), что определяется степенью взаимодействия воды с породой и особенностями миграционного поведения химических элементов. Как известно, содержание компонентов в водах есть разница между их количеством, привнесенным в раствор в процессе растворения горных пород, и количеством, осаждаемым в процессе формирования вторичной минеральной фазы, контролируемым ее растворимостью.

Выводы

В районах разработки Дедовогорского и Ангатуйского месторождений формируются преимущественно ультрапресные, слабобокислые и околонеутральные подземные и поверхностные воды гидрокарбонатного и сульфатно-гидрокарбонатного Na-Ca и Mg-Na-Ca состава, за исключением фторидно-сульфатных кальциевых вод, дренирующих пески хвостохранилища. Максимальные содержания микрокомпонентов достигают единиц-десятков и сотен микрограмм, в редких случаях – единиц миллиграмм в литре. Наибольшая техногенная нагрузка на исследуемые воды зафиксирована на территории, занимаемой хвостохранилищем Дедовогорского месторождения, водам которого свойственны аномальные и повышенные содержания Al, Mn, Fe, Zn, Cu, As, Sr, Li, Mo, Cd, W.

Выделены типичные ассоциации химических элементов в рассматриваемых водах. По степени обогащения вод штольневых стока, карьера и хвостохранилища элементы располагаются в следующем порядке: $Mn, Rb, W \gg Li, F, Al, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Cs, U \gg Sc, Ni, Ga, Sr, Sb$. Особенностью вод ручьев в ненарушенных условиях, а также подотвальных вод является накопление РЗЭ и пониженные содержания тяжелых металлов. По степени обогащения

элементы этих вод располагаются следующим образом: Li, Fe, Rb, W >> F, Al, Sc, Ti, V, Ga, As, Sr, Mo, Sn, Cs, ΣРЗЭ, Th, U.

Фракционирование редкоземельных элементов, нормализованных по NASC, в водах, формирующихся в естественных и нарушенных горной отработкой условиях, также имеет свои особенности. В первом случае конфигурации спектров их распределения однообразны – имеют пологий отрицательный наклон, отрицательные аномалии Се и Еу; во втором им свойственны заметные расхождения – как понижение, так и нарастание значений от легких к тяжелым РЗЭ, как отрицательные, так и положительные аномалии Еу.

Работа выполнена в рамках проекта IX.137.1. 2. «Геохимия редких и редкоземельных элементов в природных и геотехногенных ландшафтах и гидрогеохимических системах».

Список литературы / References

1. Бортникова С.Б., Гаскова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. Новосибирск: Изд-во «Гео», 2006. 169 с.
2. Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Bessonova E.P. Geochemistry of technological systems. Novosibirsk: Izd-vo «Geo», 2006. 169 p. (in Russian).
3. Edelev A.V. Composition of drainage mine waters interacting with sulfide-containing rock: a predictive estimation. Russian Geology and Geophysics. 2013. vol. 54. no. 1. P. 100–119. DOI: 10.1016/j.rgg.2012.12.011.
4. Замана Л.В. Геохимия кислых дренажных вод золоторудных месторождений Восточного Забайкалья // Вода: химия и экология. 2013. № 8. С. 92–97.
5. Zamana L.V. Geochemistry of acidic drainage waters of gold deposits in Eastern Transbaikalia // Water: chemistry and ecology. 2013. № 8. P. 92–97 (in Russian).
6. Чечель Л.П. Эколого-гидрогеохимические последствия отработки вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 6. С. 52–63.
7. Chechel L.P. Ecological and hydrogeochemical consequences of mining tungsten and molybdenum deposits of Eastern Transbaikalia // Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2017. V. 328. №. 6. P. 52–63 (in Russian).
8. Lindsay M.B.J., Moncur M.C., Bain J.G., Jambor J.L., Ptacek C.J., Blowes D.W. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. Applied Geochemistry. 2015. vol. 57. P. 157–177. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.01.009.
9. Nordstrom D.K., Blowes D.W., Ptacek C.J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. Applied Geochemistry. 2015. vol. 57. P. 3–16. DOI:10.1016/j.apgeochem.2015.02.008.
10. Zhou J., Nyirenda M.T., Xie L., Baolong L., Yue Z., Liu H. Mine waste acidic potential and distribution of antimony and arsenic in waters of the Xikuangshan mine, China. Applied Geochemistry. 2017. vol. 77. P. 52–61. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.04.010.
11. Гребенников А.М. Дедовогорское вольфрамовое месторождение // Месторождения Забайкалья. М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 1. Кн. 1. С. 117–124.
12. Grebennikov A.M. Dedovogorskoe tungsten deposit // Transbaikalia deposits. М.: Геоинформмарк, 1995. Vol. 1. Б. 1. P. 117–124 (in Russian).
13. Kozlov V.D. Trace-element composition and origin of granitoids from the Shakhtama complex and Kukul'bei rare-metal complex (Aga zone, Transbaikalia). Russian Geology and Geophysics. 2011. vol. 52. no. 5. P. 526–536. DOI: 10.1016/j.rgg.2011.04.005.
14. Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. 335 с.
15. Solovov A.P., Arkhipov A.Y., Bugrov V.A. Reference book on geochemical prospecting of minerals. М.: Nedra, 1990. 335 p. (in Russian).
16. Чечель Л.П. Редкие металлы в техногенно-трансформированных водах Жирекенского, Шахтаминского и Бугдаинского молибденовых месторождений (Восточное Забайкалье) // Международный научно-исследовательский журнал. 2018. № 10–1 (76). С. 110–114. DOI: 10.23670/IRJ.2018.76.10.024.
17. Chechel L.P. Rare metals in technogenically transformed waters of Zhireken, Shakhtaminsky and Bugdainsky molybdenum deposits (Eastern Transbaikalia) // International scientific and research journal. 2018. № 10–1 (76). P. 110–114 (in Russian).
18. Chudayeva V.A., Chudayev O.V. Accumulation and Fractionation of Rare Earth Elements in Surface Waters of the Russian Far East under the Conditions of Natural and Anthropogenic Anomalies. 2011. Geochemistry Int. Vol. 49. no. 5. P. 498–524. DOI: 10.1134/S0016702911030049.
19. Zagorsky V.E. The Durulgui rare-metal granite-pegmatite system in the eastern Transbaikal region: Petrological and geochronological aspects. Doklady Earth Sciences. 2016. vol. 471. no. 1. P. 1134–1139. DOI: 10.1134/S1028334X1611026X.