

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ПОВОЛЖСКИЙ РЕГИОН

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

№ 1 (5)

2014

СОДЕРЖАНИЕ

БИОЛОГИЯ

- Козьминых В. О.* Фауна и население жесткокрылых насекомых (Insecta, Coleoptera) природного комплекса «Ергач» (Пермский край)..... 3
- Каташов Д. А., Хрянин В. Н.* Влияние фитогормонов и селената натрия на содержание пигментов и продуктивность растений рапса сорта «Ратник» (*Brassica napus*)..... 25
- Мазей Н. Г., Можяева Г. Ф., Рытикова О. В., Вяль Ю. А., Ростовцева М. В.* Редкие виды растений местной флоры в коллекции Пензенского Ботанического сада имени И. И. Спрыгина..... 35
- Ганбаров Д. Ш. оглы* Виды рода *Astracantha* Podlech Нахичеванской автономной республики Азербайджана 45

ХИМИЯ

- Вилкова Н. Г., Нуштаева А. В., Горбунова Л. С.* Влияние электролита на агрегацию гидрофобизованных частиц кремнезема и изменение краевого угла 52
- Гольдфейн М. Д., Розанцев Э. Г.* Свободные радикалы и органические парамагнетики 60
- Нуштаева А. В.* Исследование утончения эмульсионных пленок, стабилизированных твердыми частицами, методом приложенного перепада давлений 73
- Власов Д. Ю., Киреев С. Ю.* Методики определения количества электричества при поляризации электрода импульсным током 83

ГЕОГРАФИЯ

- Яковлев П. И.* Определение подземной составляющей речного стока по гидрохимическим данным на примере Верхней Волги на участке от истока до г. Старицы 92

UNIVERSITY PROCEEDINGS
VOLGA REGION

NATURAL SCIENCES

№ 1 (5)

2014

CONTENTS

BIOLOGY

- Kozminykh V. O.* Fauna and population of coleoptera (Insecta, Coleoptera) of the natural complex «Ergach» (Perm region)..... 3
- Katashov D. A., Khryanin V. N.* Influence of phytohormones and sodium selenate on pigment content and productivity of rape plants «Ratnik» kind (*Brassica napus*) 25
- Mazei N. G., Mozhaeva G. F., Rytikova O. V., Vyal Yu. A., Rostovtseva M. V.* Rare plant species of local flora in the collection of I. I. Sprygin Penza botanical garden 35
- Ganbarov D. Sh. oglu* Biological features of the species of *Astracantha* Podlech in Nakhchivan autonomous republic..... 45

CHEMISTRY

- Vilkova N. G., Nushtaeva A. V., Gorbunova L. S.* Effect of electrolyte on aggregation of hydrophobized silica particles and changing of contact angle..... 52
- Gol'dfeyn M. D., Rozantsev E. G.* Free radicals and organic paramagnetics 60
- Nushtaeva A. V.* Investigation of thinning of emulsion films stabilized by solid particles via pressure drop technique 73
- Vlasov D. Yu., Kireev S. Yu.* Methods of determining the amounts of electricity in the course of electrode polarization by pulse currents 83

GEOGRAPHY

- Yakovlev P. I.* Determination of underground constituent of river runoff according to hydrochemical data by the example of Upper Volga river in the zone from the source to Staritsy town..... 92

ФАУНА И НАСЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ НАСЕКОМЫХ (INSECTA, COLEOPTERA) ПРИРОДНОГО КОМПЛЕКСА «ЕРГАЧ» (ПЕРМСКИЙ КРАЙ)¹

Аннотация.

Актуальность и цели. Эколого-фаунистические исследования беспозвоночных животных, проводимые на уникальной природной территории Кунгурской островной лесостепи в Пермском крае, являются важными и актуальными. Цель работы – изучение численного и таксономического разнообразия, структуры группировок и динамики активности жесткокрылых насекомых (Insecta, Coleoptera) в наиболее характерных биоценозах ландшафтного комплекса «Ергач», расположенного на западной окраине Кунгурской лесостепи в окрестностях пос. Ергач Кунгурского района Пермского края.

Материалы и методы. В течение трех лет (2010–2012 гг.) изучались состав, биоразнообразие естественных группировок, экологическая структура и динамика населения герпетобионтных жесткокрылых (Insecta, Coleoptera) в типовых биогеоценозах природного комплекса «Ергач»: на гипсово-известковых каменистых обнажениях прируслового юго-западного склона правого берега реки Бабки, на участке разнотравного пойменного луга, в остепненном папоротниковом сосняке и вторичном разнотравном березняке. Сбор беспозвоночных осуществлялся с помощью почвенных пластиковых ловушек, а также ручным методом.

Результаты. На территории Ергача изучены состав и структура населения, биотопическое распределение и активность жесткокрылых (Insecta, Coleoptera) из 34 семейств. Выделены восемь основных групп для обоснования закономерностей распределения напочвенных жесткокрылых по биоценозам: жужелицы (Carabidae), стафилины (Staphylinidae), мертвоеды (Silphidae), лейодиды (Leiodidae), пластинчатоусые жуки (Scarabaeidae, Trogidae, Geotrupidae), чернотелки (Tenebrionidae), листоеды (Chrysomelidae) и долгоносики (Curculionidae, Brentidae), их преобладание в локалитетах составляет около 97 %. Приведен общий таксономический состав жесткокрылых – 126 видов из 13 семейств. Установлен состав (80 видов из 32 родов), исследованы структура населения в биоценозах и относительная активность жужелиц (Coleoptera, Carabidae), проведен анализ биоразнообразия их сообществ.

Выводы. На территории ландшафтного комплекса «Ергач» в Кунгурской островной лесостепи Пермского края изучены таксономический состав и структура населения, распределение по биотопам и активность жесткокрылых насекомых (Insecta, Coleoptera). Представлен анализ параметров биоразнообразия жужелиц (Coleoptera, Carabidae) как одного из наиболее значимых в биоценозах семейств жесткокрылых.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Программы стратегического развития Пермского государственного гуманитарно-педагогического университета на 2012–2016 гг. (грант № Ф-025).

Ключевые слова: жесткокрылые насекомые, Insecta, Coleoptera, таксономический состав, биоразнообразие, средняя динамическая плотность, относительное обилие, природный комплекс «Ергач», Кунгурская островная лесостепь, Пермский край.

V. O. Kozminykh

FAUNA AND POPULATION OF COLEOPTERA (INSECTA, COLEOPTERA) OF THE NATURAL COMPLEX «ERGACH» (PERM REGION)

Abstract.

Background. Ecological and faunistic studies of invertebrate animals of the unique nature territory of Kungur insular forest steppe in the Perm Area are necessary and topical. The purpose of investigation is to study numerical and taxonomic diversity, structure of communities and activity dynamics of beetles (Insecta, Coleoptera) in the most typical biocenoses of the natural complex «Ergach» in the west of Kungur forest steppe in Ergach village surroundings of Kungur District of Perm region.

Materials and methods. For three years (2010–2012) the author studied the composition, biological diversity of natural communities, ecological structure and population dynamics of herpetobiont beetles (Insecta, Coleoptera) in the typical biogeocenoses of the natural complex «Ergach», such as gypsum-lime rocky outcrops of near-flow south-western slope of the right bank of Babka river, herbaceous flood-plain meadow, steppe fern pine forest and secondary birch forest. Invertebrates were collected by plastic soil traps and manually as well.

Results. On Ergach territory the author studied the composition and population structure, distribution by biocenoses and activity of beetles (Insecta, Coleoptera) from 34 families. Eight main groups were formed to establish regularities of soil beetles distribution by biocenoses: carabids (Carabidae), staphylinids (Staphylinidae), silphids (Silphidae), leiodids (Leiodidae), scarabaeids (Scarabaeidae, Trogidae, Geotrupidae), darkling beetles (Tenebrionidae), leaf beetles (Chrysomelidae) and weevils (Curculionidae, Brentidae), their domination in localities gets close to 97 %. The total taxonomic composition of beetles (126 species from 13 families) was specified. The carabid beetles (Coleoptera, Carabidae) composition was defined (80 species from 32 genus), their population structure in biocenoses and relative abundance were investigated, biodiversity analysis of their communities was conducted.

Conclusions. The author studied the taxonomic composition and population structure, distribution by biocenoses and activity of beetles (Insecta, Coleoptera) in the natural complex «Ergach» of Kungur insular forest steppe of Perm region. The article presents the analysis of biodiversity data of carabids (Coleoptera, Carabidae) as one of the most significant beetle families in biocenoses.

Key words: beetles, Insecta, Coleoptera, taxonomic structure, biological diversity, average density dynamics, relative abundance, Nature Territory «Ergach», Kungur insular forest steppe, Perm region.

Эколого-фаунистические исследования беспозвоночных животных, проводимые в Пермском крае на территории Кунгурской островной лесостепи, являются важными и актуальными [1–8]. В настоящем сообщении приведены подробные сведения о численном и таксономическом разнообразии, структуре группировок и динамике активности жесткокрылых насекомых

(Insecta, Coleoptera) в наиболее характерных биоценозах ландшафтного комплекса «Ергач», расположенного на западной окраине Кунгурской лесостепи в окрестностях пос. Ергач Кунгурского района Пермского края. Обсуждаются результаты анализа параметров биоразнообразия жужелиц (Coleoptera, Carabidae) – представителей одного из наиболее значимых в биоценозах, активных и многочисленных семейств напочвенных жесткокрылых.

Кунгурская лесостепь, находящаяся в юго-восточной части Пермского края, является уникальным ландшафтом с наиболее северными в Евразии реликтовыми участками ковыльных и каменистых степей, остепненными сосново-березовыми лесами, гипсовыми и известковыми обнажениями, склоновыми каменистыми осыпями и считается «ботаническим памятником» Предуралья [9–12]. На территории Кунгурской лесостепи расположен проектируемый Сылвенский национальный природный парк [13, 14], объединяющий такие охраняемые природные территории (ОПТ) регионального значения, как «Ледяная гора» и Кунгурская Ледяная пещера, «Спасская гора», «Подкаменная гора», Пермь-Сергинская карстовая каменистая степь [14–17]. Кроме ботанических, здесь регулярно проводятся орнитологические исследования [18, 19] и осуществляется работа по изучению фауны и экологии беспозвоночных (см., например, публикации [1–8, 20–24]).

К восточному участку Кунгурской лесостепи примыкает комплексный заказник «Предуралье», находящийся своей основной частью в пределах Кишертского района Пермского края [25].

В окрестностях пос. Ергач отчетливо представлены ландшафтные элементы экосистем Кунгурской лесостепи. На обнажениях правого берега р. Бабки ведется промышленная разработка месторождения природного гипса с детально изученным составом [26]. В результате ботанических исследований на скальных обнажениях и в остепненном разнотравном сосняке природного комплекса «Ергач» обнаружены популяции остролодочника уральского *Oxytropis uralensis* (L.) DC – степного эндемика региона [27]. Недалеко от железнодорожной станции Ергач расположен зоологический памятник природы – ОПТ «Ергачинская колония грачей» [13, 16, 28]. В окрестностях Ергача на прирусловых террасах р. Бабки ежегодно проводятся исследования герпетологи Пермского государственного гуманитарно-педагогического университета (ПГГПУ) под руководством Н. А. Литвинова [29].

Целенаправленного изучения фауны беспозвоночных, и в частности насекомых Ергача, ранее не проводилось. Известны лишь отрывочные сведения о сборах пчелиных (Hymenoptera, Apoidea) на этой территории в 2000–2007 гг. В. А. Лыковым (ПГНИУ) [8, 21]. В 2013 г. опубликовано сообщение о структуре населения пауков и многоножек известковых обнажений в окрестностях Ергача [3], основанное на описываемых ниже сборах. Следует отметить, что в заголовке и тексте этой статьи ошибочно указан локалитет: исследованы известковые обнажения вблизи пос. Ергач по правому берегу р. Бабки, а не более отдаленной к востоку р. Сылвы.

Материал и методы исследований

В течение трех лет (2010–2012 гг.) изучались состав, биоразнообразие естественных группировок, экологическая структура и динамика населения герпетобионтных жесткокрылых (Insecta, Coleoptera) в нескольких типовых

биогеоценозах, обычных для экосистем природного комплекса «Ергач». Исследования проводились на гипсово-известковых каменистых обнажениях и осыпях прируслового юго-западного склона правого берега р. Бабки по краю разреженного сосняка (биоценоз I; здесь же расположены места отлова гадюки *Vipera berus* L. сотрудниками ПГГПУ), на участке разнотравного пойменного луга (II), в остепненном папоротниковом сосняке (III) и вторичном разнотравном березняке (IV) (рис. 1–4 (фотографии сделаны автором в 2010–2012 гг.) и табл. 1–4).



Рис. 1. Гипсово-известковые обнажения на склоне (сентябрь 2010 г.)



Рис. 2. Разнотравный пойменный луг у р. Бабки (июнь 2012 г.)



Рис. 3. Сосняк папоротниковый остепненный (август 2011 г.)



Рис. 4. Березняк разнотравный (сентябрь 2011 г.)

Сбор беспозвоночных осуществлялся в течение полевого сезона с мая до сентября, проводились также зимние учеты. Материал собран с помощью почвенных пластиковых ловушек с диаметром отверстия 65–70 мм, расположенных в линиях по 10–80 ловушек в биоценозе на расстоянии около 3 м друг от друга и заполненных на треть солевым фиксатором – раствором хлорида натрия. При маршрутных переходах материал собирали также вручную. Количественные данные по разнообразию и составу семейств жесткокрылых (в том числе жуужелиц – *Carabidae*, рассматриваемых отдельно), некоторых других групп беспозвоночных (полужесткокрылые и перепончатокрылые насекомые, пауки, сенокосцы, многоножки), биотопическому распределению и экологическим параметрам сообществ: средней динамической плотности

(уловистости), численному и видовому обилию жесткокрылых с экспертной оценкой по С. Ю. Грюнталю [30], – приведены в табл. 1–4. Сведения о видовом составе некоторых семейств жесткокрылых в изученных биоценозах природного комплекса «Ергач» представлены в табл. 5. Результаты анализа биологического разнообразия сообществ жуков (Coleoptera, Carabidae) содержатся в табл. 3, 4. Виды жуков перечислены в этих таблицах в современном таксономическом порядке [31, 32]; для краткости в названиях большинства видов подроды не указаны. Динамика разнообразия жуков в биоценозах комплекса «Ергач» представлена на рис. 5.

Условные обозначения в табл. 1–5:

Нумерация биоценозов: известковые обнажения (I), пойменный луг (II), сосняк папоротниковый (III), березняк (IV).

ПЛ – сборы в почвенные ловушки.

РС – ручные сборы.

СДП – средняя динамическая плотность по численному составу жуков (уловистость), экземпляров / 100 ловушко-суток.

СДПВ – средняя динамическая плотность по видовому составу Carabidae в целом (видов / 1000 ловушко-суток) – см. табл. 4.

О – численное обилие жесткокрылых (%).

Э – экспертная оценка обилия: Е – единично попадающийся вид: обилие менее 0,02 %, Р – редко встречающийся: обилие менее 1 % (но более 0,02 %), С – субдоминант: обилие от 1 до 5 %, Д – доминант: обилие более 5 % (градация приведена по С. Ю. Грюнталю [30] с дополнениями – введен параметр «единично»).

Результаты и обсуждение

Всего в окрестностях комплекса «Ергач» собрано более 30 000 экземпляров жесткокрылых, относящихся к 34 семействам (см. табл. 1). В сборах ловушками (учтено около 22 000 ловушко-суток) преобладают 8 семейств жуков, активных на поверхности почвы. Эти семейства приведены в порядке убывания численности: жуки (Carabidae, относительное обилие 47 %, отмечено 80 видов – см. табл. 3), стафилины (Staphylinidae, обилие 30 %), мертвоеды (Silphidae, около 6 %, 9 видов – см. табл. 5), долгоносики (Curculionidae, 4 %), листоеды (Chrysomelidae, 3 %), пластинчатоусые жуки (Scarabaeidae вместе с тремя представителями близких семейств Trogidae и Geotrupidae, 3 %, всего 10 видов – см. табл. 5), чернотелки (Tenebrionidae, 2 %, 4 вида – см. табл. 5), лейодиды (Leiodidae, 1 %). Общее численное обилие доминантов и субдоминантов во всех изученных биоценозах составляет около 97 %. Первые четыре из перечисленных семейств жуков выделены в качестве эталонных групп при расчетах сравнительных показателей активности герпетобионтов. Общая средняя динамическая плотность (СДП) популяций жесткокрылых довольно высокая и составляет 140 экземпляров на 100 ловушко-суток, значения СДП по отдельным семействам указаны в табл. 1, сравнительные данные по динамике в различных биоценозах – в табл. 2.

На ксерофитном склоне с известковыми обнажениями, расположенными по краю разреженного сосняка, наибольшим количеством особей представлены 4 семейства жуков: почвенные долгоносики (Curculionoidea, 41 %), чернотелки (Tenebrionidae, около 18 %; абсолютно преобладает песчаный медляк *Opatrum sabulosum* L.), жуки (Carabidae, 17 %, 32 вида; доминируют ксероморфные *Ophonus puncticollis* Pk., *Harpalus rubripes* Duft. и *Cala-*

thus erratus Sahlb.) и подстилочные жуки-приутайки (Byrrhidae, около 6 %), общее обилие этих жесткокрылых составляет около 82 %. Суммарная сезонная динамическая плотность популяций указанных таксонов составляет около 44 особей на 100 ловушко-суток (см. табл. 2). В работе [3] был отмечен уникальный для ксерофитных местообитаний состав населения пауков известковых обнажений комплекса «Ергач»; здесь зарегистрированы 41 вид пауков (собрано 868 экз.) и 6 видов многоножек (82 экз.) – см. табл. 1.

Таблица 1

Общая оценка численного разнообразия семейств жесткокрылых насекомых (Insecta, Coleoptera) и некоторых других групп беспозвоночных, их распределение по биоценозам природного комплекса «Ергач»

Семейства жесткокрылых и некоторые группы других беспозвоночных, расчетные параметры	Количество жесткокрылых, собранных в биоценозах, экземпляров						Общие экологические параметры популяций		
	Биоценозы I–IV и методы сборов – ПЛ, РС						СДП	О (с РС)	Э
	Известковые обнажения (I)	Пойменный луг (II)	Сосняк папоротниковый (III)	Березняк (IV)	Ручные сборы (РС)	Всего экземпляров			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Отряд Coleoptera – жесткокрылые насекомые									
Dytiscidae		1	2	1		4	0,02	0,01	Е
Carabidae	261	69	6913	7299	31	14 573	66,48	47,37	Д
Hydrophilidae	3		8	7	1	19	0,09	0,06	Р
Histeridae ¹	1		23	62	2	88	0,40	0,29	Р
Leiodidae			167	153		320	1,46	1,04	С
Silphidae		3	697	1108	1	1809	8,25	5,88	Д
Staphylinidae	68	36	3976	5143	4	9227	42,09	29,99	Д
Scarabaeidae ²	25	1	570	368	29	993	4,53	3,23	С
Byrrhidae	88	2	6	3	1	100	0,46	0,33	Р
Buprestidae	10	29			5	44	0,20	0,14	Р
Elateridae	30	14	60	79	24	207	0,94	0,67	Р
Cantharidae	3		2		6	11	0,05	0,04	Р
Dermestidae	9		2		2	13	0,06	0,04	Р
Anobiidae		1				1	0,005	0,003	Е
Malachiidae				1	8	9	0,04	0,03	Р
Nitidulidae	3	2	3	1	6	15	0,07	0,05	Р
Cryptophagidae	49			2	1	52	0,24	0,17	Р
Coccinellidae	33	4	23	16	12	88	0,40	0,29	Р
Latridiidae		1	1		1	3	0,01	0,01	Е
Mordellidae	4				9	13	0,06	0,04	Р
Tenebrionidae ³	271	124	95	41	3	534	2,44	1,74	С
Meloidae			1			1	0,005	0,003	Е
Cerambycidae			17	3	192	212	0,97	0,69	Р
Bruchidae			1	1		2	0,01	0,007	Е
Chrysomelidae	41	22	456	489	36	1044	4,76	3,39	С
Curculionidae ⁴	628	112	244	286	43	1313	5,99	4,27	С
Scolytidae			7		1	8	0,04	0,03	Р
Прочие Coleoptera ⁴	4		6	20	33	63	0,29	0,20	Р
Coleoptera larvae	90	42	922	1012		2066	9,42	–	–
Общее количество экземпляров имаго Coleoptera в биоценозах	1531	421	13 280	15 083	451	30 766	Общая СДП 140,35 экз. / 100 ловушко-суток		
Количество семейств Coleoptera	17	15	25 ²	23 ^{1,2}	23	Всего: 34 семейства (с Lucanidae, Cleridae, Lampyridae, Throscidae ⁴ ; см. также табл. 5)			

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Прочие группы насекомых и беспозвоночных									
Heteroptera – полужесткокрылые насекомые	385	114	442	405	12	1358	6,19	–	–
Hymenoptera – перепончатокрылые насекомые	163	16	248	317	6	750	3,42	–	–
Aranei – пауки	868 ⁵	200	1463	1817	23	4371	19,94	–	–
Opiliones – сенокосцы	1	3	162	150		316	1,44	–	–
Multitarsa – многоножки	82 ⁵	37	534	566		1219	5,56	–	–
Количество ловушко-суток (ПЛ) ⁶	3496	331	10 292	7802	–	Всего: 21 921 ловушко-суток			
Сроки сборов	18.IX.2010–6.V.2011 ⁷ ; 6.V.2011–9.IX.2011; 9.IX.2011–12.V.2012 ⁷ ; 12.V.2012–26.VII.2012								
Итоговые данные по динамике и обилию преобладающих семейств жесткокрылых									
Общее количество доминантных семейств с СДП > 5 экз. / 100 ловушко-суток – 4, с обилием > 5 % – 3 (из 34 семейств). Общее обилие доминантов (Carabidae, Staphylinidae, Silphidae и Curculionidae ⁴) – 83,24 % (с учетом PC)									
Общее количество преобладающих (доминантных и субдоминантных) семейств с обилием > 1 % – 8 (из 34 семейств). Общее обилие доминантов и субдоминантов – 96,90 % (с учетом PC)									
Ряд доминантов и субдоминантов (приведен в порядке увеличения обилия): Leiodidae < Tenebrionidae ³ < Scarabaeidae ² ~ Chrysomelidae < Curculionidae ⁴ < Silphidae < Staphylinidae < Carabidae									

В мезофильных условиях остепненного соснового леса и березняка не только сохраняется, но и увеличивается степень доминирования жуков (Carabidae), их количество возрастает почти до половины численного состава всего населения жесткокрылых. Видовой состав Carabidae в лесных массивах выглядит разнообразнее, чем на участке известковых обнажений (это в основном обусловлено значительно большим объемом выборки): в сосняке обнаружено 57, а в березняке – 45 видов. Вместе с тем в составе преобладающих групп здесь появляются стафилины (Staphylinidae, обилие около 30 %) и мертвоеды (Silphidae, 5–7 %), значительно более активные, чем на обнажениях прируслового склона (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительные показатели средней динамической плотности и относительного обилия жесткокрылых (Insecta, Coleoptera) в типовых биоценозах природного комплекса «Ергач»

Семейства жесткокрылых и расчетные параметры	Экологические параметры популяций жесткокрылых:											
	СДП (экз. / 100 ловушко-суток), О (%) в биоценозах и экспертная оценка обилия (Э)											
	Известковые обнажения (I)			Пойменный луг (II)			Сосняк папоротникового (III)			Березняк (IV)		
1	СДП	О	Э	СДП	О	Э	СДП	О	Э	СДП	О	Э
Dytiscidae				0,30	0,24	Р	0,02	0,015	Е	0,01	0,007	Е
Carabidae	7,47	17,05	Д	20,85	16,39	Д	67,17	52,06	Д	93,55	48,39	Д
Hydrophilidae	0,09	0,20	Р				0,08	0,06	Р	0,09	0,05	Р
Histeridae ¹	0,03	0,07	Р				0,22	0,17	Р	0,79	0,41	Р
Leiodidae							1,62	1,26	С	1,96	1,01	С
Silphidae				0,91	0,71	Р	6,77	5,25	Д	14,20	7,35	Д
Staphylinidae	1,95	4,44	С	10,88	8,55	Д	38,63	29,94	Д	65,92	34,10	Д
Scarabaeidae ²	0,72	1,63	С	0,30	0,24	Р	5,54	4,29	С	4,72	2,44	С
Byrrhidae	2,52	5,75	Д	0,60	0,48	Р	0,06	0,05	Р	0,04	0,02	Р

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Buprestidae	0,29	0,65	P	8,76	6,89	Д						
Elateridae	0,86	1,96	C	4,23	3,33	C	0,58	0,45	P	1,01	0,52	P
Cantharidae	0,09	0,20	P				0,02	0,015	E			
Dermestidae	0,26	0,59	P				0,02	0,015	E			
Anobiidae				0,30	0,24	P						
Malachiidae										0,01	0,007	E
Nitidulidae	0,09	0,20	P	0,60	0,48	P	0,03	0,02	P	0,01	0,007	E
Cryptophagidae	1,40	3,20	C							0,03	0,01	E
Coccinellidae	0,94	2,16	C	1,21	0,95	P	0,22	0,17	P	0,21	0,11	P
Latridiidae				0,30	0,24	P	0,01	0,008	E			
Mordellidae	0,11	0,26	P									
Tenebrionidae ³	7,75	17,70	Д	37,46	29,45	Д	0,92	0,72	P	0,53	0,27	P
Meloidae							0,01	0,008	E			
Cerambycidae							0,17	0,13	P	0,04	0,02	P
Bruchidae							0,01	0,008	E	0,01	0,007	E
Chrysomelidae	1,17	2,68	C	6,65	5,23	Д	4,43	3,43	C	6,27	3,24	C
Curculionidae ⁴	17,96	41,02	Д	33,84	26,60	Д	2,37	1,84	C	3,67	1,90	C
Scolytidae							0,07	0,05	P			
Прочие Coleoptera ⁴	0,11	0,26	P				0,06	0,05	P	0,26	0,13	P
Coleoptera larvae	2,57	–	–	12,69	–	–	8,96	–	–	12,97	–	–
Итоговые данные по динамике и обилию преобладающих семейств жесткокрылых												
СДП Coleoptera в целом	43,79		127,19		129,03		193,32					
Количество семейств с СДП > 5 экз. / 100 ловушко-суток	3		6		4		4					
Количество доминантных семейств (Д) с обилием > 5 %	4		6		3		3					
Ряды доминантов (в порядке увеличения обилия)	Byrrhidae < Carabidae ~ Tenebrionidae ³ < Curculionidae ⁴		Chrysomelidae < Buprestidae < Staphylinidae < Carabidae < Curculionidae ⁴ < Tenebrionidae ³		Scarabaeidae ² < Silphidae < Staphylinidae < Carabidae		Chrysomelidae < Silphidae < Staphylinidae < Carabidae					
Обилие доминантов (Д), %	81,52		93,11		91,54		93,08					
Общее количество доминантов (Д) и субдоминантов (С) с обилием > 1 %	10		7		7		7					
Общее обилие доминантов (Д) и субдоминантов (С), %	97,58		96,44		98,06		98,43					

Примечания к табл. 1, 2:

¹ Приведены данные по двум близким семействам: Histeridae и Sphaeritidae, входящим в надсемейство Histeroidea. При количественном подсчете учтены оба семейства.

² Приведены данные в объеме надсемейства Scarabaeoidea, включая отдельные семейства Trogidae, Geotrupidae и Scarabaeidae, а также Lucanidae. При количественном подсчете учтены первые три семейства.

³ Семейство Tenebrionidae в широком смысле, включая подсемейства Lagriinae и Alleculinae.

⁴ Учтены данные по надсемейству Curculionoidea, включающему семейства Brentidae (= Arionidae) и Rhynchitidae, но семейство Scolytidae, обычно рассматри-

ваемое в составе Curculionoidea, представлено отдельно. Среди прочих Coleoptera преобладает семейство Throscidae, отмечены представители семейств Cleridae и Lampyridae.

⁵ Структура населения пауков (41 вид) и многоножек (6 видов), данные по их обилию и попадаемости в ловушки на известковых обнажениях приведены в статье [3].

⁶ Данные суммированы за основной период сборов, без «зимнего» учета.

⁷ «Зимний» учет беспозвоночных (ПЛ) проводился с сентября предыдущего до мая последующего года с однократной выборкой материала в мае из ловушек.

При переходе от открытых склоновых ксерофильных стаций к относительно более затененным влагоемким разнотравным мезофильным лесным биоценозам большую активность начинают проявлять комплексы жесткокрылых с более широким трофическим спектром при сохранении доминирования подстилочно-трещинных форм. Общее численное обилие доминантных семейств жесткокрылых в лесных биоценозах достигает 93 %, сезонная динамическая плотность популяций высокая – доходит до 193 особей на 100 ловушко-суток.

На территории ландшафтного комплекса «Ергач» собрано значительное количество – более 14 500 – экземпляров жуужелиц (семейство Carabidae), относящихся к 80 видам из 32 родов (см. табл. 3). В сборах ловушками преимущественно преобладают 8 видов герпетобионтов, среди них по численному обилию и средней динамической плотности выделяются 5 доминантов. Эти виды жуужелиц представлены по убыванию численности в соответствии с рангом – порядковым номером вида, ранжированного по обилию [33, 34] (в скобках указан номер ранга и относительное обилие в биоценозах): *Pterostichus melanarius* Ill. (1, 38 %), *Pterostichus niger* Schall. (2, 17 %), *Pterostichus uralensis* Motsch. (3, 12 %), *Carabus cancellatus* Ill. (4, 11 %), *Pterostichus oblongopunctatus* F. (5, 6 %) (см. динамику разнообразия жуужелиц на рис. 5). Все указанные виды-доминанты являются представителями лесной экологической группы. Преобладающие в биоценозах (доминантные и субдоминантные) группы семейства Carabidae с численным обилием > 1 % представлены 8 видами (10 % от всего количества видов в группировках; см. табл. 3). При этом к пяти перечисленным выше таксонам добавляются *Curtonotus gebleri* Dej. (ранг 6, обилие 2,6 %), *Harpalus latus* L. и *Carabus granulatus* L. (ранги 7 и 8, около 1,7 %). Общее численное обилие доминантов и субдоминантов во всех изученных биоценозах составляет около 91 %. Все 8 видов могут быть выделены в качестве эталонных при расчетах сравнительных показателей активности жуужелиц, и на основе этих данных построен график, отражающий динамику обилия Carabidae в лесных биоценозах комплекса «Ергач» (рис. 5). Отметим, что обилие жуужелиц первых шести рангов резко различается в сосняке (III) и березняке (IV) вследствие смены у доминантов экологических ниш. Из внешнего вида графической кривой [33, 34] также следует, что *альфа*-разнообразии группировок жуужелиц в сосняке больше, чем в березняке (см. рис. 5), и это подтверждается значениями индексов видового богатства (см. табл. 4). Общая средняя динамическая плотность группировок жуужелиц невысокая – составляет 66 экземпляров на 100 ловушко-суток, значения СДП по отдельным видам указаны в табл. 3, сравнительные данные по динамике в различных биоценозах – в табл. 4.

На ксерофитном склоне с известковыми обнажениями наибольшим количеством особей представлены 4 вида жуужелиц: *Ophonus puncticollis* Pk.

(обилие более 34 %), *Harpalus rubripes* Duft. (11 %), *Calathus erratus* Sahlb. (около 9 %) и *Ophonus stictus* Steph. (5 %), общее обилие этих жуков составляет 60 %. Суммарная сезонная динамическая плотность популяций этих таксонов очень низкая – составляет немногим более 4 особей на 100 ловушко-суток (см. табл. 4). Этот факт согласуется с близкими данными по паукам известковых обнажений комплекса «Ергач», у которых при низкой уловистости отмечен уникальный для ксерофитных местообитаний состав населения [3]. Аналогично сообществам пауков необычными для жужелиц являются совместное присутствие значительного количества – 13 видов – представителей ксерофильной экологической группы (табл. 3, 4), максимальная численность *Ophonus puncticollis* Pk., как правило, встречающегося единично, и небольшая доля луговых видов, что не отмечалось ранее в ксерофитных ландшафтах.

В остепненном сосновом лесу и березняке абсолютными доминантами являются обычные широко распространенные виды: *Pterostichus melanarius* Ill. и *Pterostichus niger* Schall., в сосняке к ним добавляются *Pterostichus uralensis* Motsch. и *Pterostichus oblongopunctatus* F., а в березняке – многочисленный *Carabus cancellatus* Ill. (см. табл. 3, 4; рис. 5). Среди субдоминантов в сосняке выделяются *Curtonotus gebleri* Dej., *Carabus cancellatus* Ill. (в 6 раз менее обильный, чем в березняке), *Harpalus laevipes* Zett., *Harpalus latus* L., *Calathus micropterus* Duft. и *Carabus granulatus* L. – всего 10 преобладающих по численности видов. Из видов с обилием более 1 % в березняке также отмечены *Pterostichus oblongopunctatus* F., *Carabus granulatus* L., *Harpalus latus* L. и *Pterostichus uralensis* Motsch. – весь комплекс состоит из 7 доминантов и субдоминантов. При переходе от открытых склоновых ксерофильных стадий к более затененным разнотравным мезофильным лесным биоценозам большую активность начинают проявлять комплексы жужелиц с широким трофическим спектром. Общее численное обилие пяти доминантных видов Carabidae в лесных биоценозах достигает 87 %, сезонная динамическая плотность их популяций гораздо выше, чем на участке известковых обнажений – доходит до 140 особей на 100 ловушко-суток. Отметим, что максимальное видовое обилие жужелиц характерно для сосняка и сочетания двух биоценозов: сосняк – известковые обнажения (см. табл. 4).

Таблица 3

Распределение жужелиц (Insecta: Coleoptera, Carabidae) по биоценозам природного комплекса «Ергач», общая оценка численного разнообразия группировок, динамической плотности и относительного обилия

Виды жужелиц и некоторые расчетные параметры	Количество жужелиц (Carabidae) в биоценозах, экземпляров						Общие экологические параметры		
	Биоценозы I–IV и методы сборов (ПЛ, РС)					Всего экземпляров	СДП	О	Э
	I, ПЛ	II, ПЛ	III, ПЛ	IV, ПЛ	РС				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Cicindela campestris</i> L.	13	4		1	5	23	0,10	0,16	Р
<i>Leistus ferrugineus</i> L.	1		4			5	0,02	0,03	Р
<i>Notiophilus aestuans</i> Motsch.			3	3		6	0,03	0,04	Р
<i>Notiophilus aquaticus</i> L.		1	3			4	0,02	0,03	Р
<i>Notiophilus germinyi</i> Fauv.			8			8	0,04	0,05	Р
<i>Notiophilus palustris</i> Duft.			44	16		60	0,27	0,41	Р
<i>Notiophilus biguttatus</i> F.			20			20	0,09	0,14	Р

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Carabus granulatus</i> L.			77	167	1	245	1,12	1,68	С
<i>Carabus cancellatus</i> Ill.	5		208	1421	2	1636	7,46	11,23	Д
<i>Carabus glabratus</i> Pk.			29	4		33	0,15	0,23	Р
<i>Carabus hortensis</i> L.			2			2	0,01	0,01	Е
<i>Carabus schoenherrii</i> F.-W.	1		41	18		60	0,27	0,41	Р
<i>Carabus convexus</i> F.		1		1		2	0,01	0,01	Е
<i>Carabus sibiricus</i> F.-W.			1			1	0,005	0,007	Е
<i>Cychrus caraboides</i> L.			51	58		109	0,50	0,75	Р
<i>Dyschiriodes aeneus</i> Dej.	1					1	0,005	0,007	Е
<i>Trechus (Epaphius) secalis</i> Pk.			1	2		3	0,01	0,02	Р
<i>Asaphidion pallipes</i> Duft.	3					3	0,01	0,02	Р
<i>Bembidion quadrimaculatum</i> L.		2	3			5	0,02	0,03	Р
<i>Bembidion lampros</i> Hbst.			7	10	1	18	0,08	0,12	Р
<i>Bembidion semipunctatum</i> Don.		1				1	0,005	0,007	Е
<i>Bembidion mannerheimi</i> Sahlb.			2	1		3	0,01	0,02	Р
<i>Poecilus cupreus</i> L.				10	2	12	0,05	0,08	Р
<i>Poecilus versicolor</i> Sturm		7	20	7	7	41	0,19	0,28	Р
<i>Pterostichus oblongopunctatus</i> F.			731	171		902	4,11	6,19	Д
<i>Pterostichus nigrita</i> Pk.			1	1		2	0,01	0,01	Е
<i>Pterostichus rhaeticus</i> Heer			3			3	0,01	0,02	Р
<i>Pterostichus melanarius</i> Ill.		9	2493	3088		5590	25,50	38,36	Д
<i>Pterostichus uralensis</i> Motsch.			1634	102		1736	7,92	11,91	Д
<i>Pterostichus strenuus</i> Pz.			63	4		67	0,31	0,46	Р
<i>Pterostichus niger</i> Schall.		1	617	1873		2491	11,36	17,09	Д
<i>Dolichus halensis</i> Schall.			1	1		2	0,01	0,01	Е
<i>Calathus erratus</i> Sahlb.	23	1	1	4		29	0,13	0,20	Р
<i>Calathus melanocephalus</i> L.	3	1	2	1		7	0,03	0,05	Р
<i>Calathus micropterus</i> Duft.			89	3		92	0,42	0,63	Р
<i>Agonum gracilipes</i> Duft.			2	2		4	0,02	0,03	Р
<i>Agonum versutum</i> Sturm				1		1	0,005	0,007	Е
<i>Agonum fuliginosum</i> Pz.			66	1		67	0,31	0,46	Р
<i>Platynus assimilis</i> Pk.			1			1	0,005	0,007	Е
<i>Oxypselaphus obscurus</i> Hbst.			1			1	0,005	0,007	Е
<i>Anchomenus dorsalis</i> Pont.	1	8		6	1	16	0,07	0,11	Р
<i>Synuchus vivalis</i> Ill.	3		1			4	0,02	0,03	Р
<i>Amara (Amara) aenea</i> Deg.	1			1		2	0,01	0,01	Е
<i>Amara (Amara) communis</i> Pz.	13	7	6	12	2	40	0,18	0,27	Р
<i>Amara (Amara) convexior</i> Steph.	7	10	4	1	1	23	0,10	0,16	Р
<i>Amara (Amara) familiaris</i> Duft.			1			1	0,005	0,007	Е
<i>Amara (Amara) montivaga</i> Sturm					1	1	–	0,007	Е
<i>Amara (Amara) nitida</i> Sturm			4			4	0,02	0,03	Р
<i>Amara (Amara) ovata</i> F.	1		4	4		9	0,04	0,06	Р
<i>Amara (Amara) similata</i> Gyll.				1		1	0,005	0,007	Е
<i>Amara (Bradytus) consularis</i> Duft.	2					2	0,01	0,01	Е
<i>Amara (Celia) bifrons</i> Gyll.	1					1	0,005	0,007	Е
<i>Amara (Celia) brunnea</i> Gyll.			5	9		14	0,06	0,10	Р
<i>Amara (Celia) ingenua</i> Duft.		1				1	0,005	0,007	Е
<i>Amara (Celia) municipalis</i> Duft.			1	2		3	0,01	0,02	Р
<i>Amara (Celia) praetermissa</i> Sahlb.			1			1	0,005	0,007	Е
<i>Curtonotus gebleri</i> Dej.	3	2	302	66		373	1,70	2,56	С
<i>Anisodactylus binotatus</i> F.	7				1	8	0,04	0,05	Р
<i>Bradycellus caucasicus</i> Chaud.		1				1	0,005	0,007	Е
<i>Harpalus affinis</i> Schrnk.	2					2	0,01	0,01	Е
<i>Harpalus latus</i> L.			107	147		254	1,16	1,74	С
<i>Harpalus luteicornis</i> Duft.	1			1		2	0,01	0,01	Е
<i>Harpalus laevipes</i> Zett. (= <i>quadripunctatus</i> Dej.)			109	14		123	0,56	0,84	Р
<i>Harpalus rubripes</i> Duft.	30	2	2	1	4	39	0,18	0,27	Р
<i>Harpalus rufipes</i> Deg.	9		62	7	1	79	0,36	0,54	Р
<i>Harpalus smaragdinus</i> Duft.	4					4	0,02	0,03	Р

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Harpalus tardus</i> Pz.	1		1			2	0,01	0,01	Е
<i>Ophonus stictus</i> Steph.	14	1		1	1	17	0,08	0,12	
<i>Ophonus azureus</i> F.		1	1		1	3	0,01	0,02	Р
<i>Ophonus cordatus</i> Duft.	1					1	0,005	0,007	Е
<i>Ophonus puncticollis</i> Pk.	90		2			92	0,42	0,63	Р
<i>Panagaeus bipustulatus</i> F.			3	18		21	0,10	0,14	Р
<i>Licinus depressus</i> Pk.			5	1		6	0,03	0,04	Р
<i>Badister bullatus</i> Schrnk.	1					1	0,005	0,007	Е
<i>Badister lacertosus</i> Sturm	5		59	36		100	0,46	0,69	Р
<i>Dromius schneideri</i> Crotch			1			1	0,005	0,007	Е
<i>Syntomus truncatellus</i> L.	1	3	1			5	0,02	0,03	Р
<i>Microlestes maurus</i> Sturm	6	3	1			10	0,05	0,07	Р
<i>Cymindis angularis</i> Gyll.			1			1	0,005	0,007	Е
<i>Brachinus crepitans</i> L.	7	2				9	0,04	0,06	Р
Всего Carabidae N (экз.)	261	69	6913	7299	31	14573	Итого среди всех Coleoptera		
Количество особей самого обильного вида N _{max} (экз.) ¹	90	10	2493	3088		5590	66,48	47,37	Д
Всего Carabidae S (видов)	32	22	57	45	15	80			
Количество ловушко-суток (ПЛ) ²	3496	331	10292	7802	–	Всего: 21 921 ловушко-суток			
Сроки сборов	18.IX.2010–6.V.2011 ³ ; 6.V.2011–9.IX.2011; 9.IX.2011–12.V.2012 ³ ; 12.V.2012–26.VII.2012								
<i>Итоговые данные по динамике и обилию преобладающих видов жуужелиц для всех биоценозов</i>									
Количество доминантных видов жуужелиц с СДП > 5 экз. / 100 ловушко-суток – 4, с численным обилием > 5 % – 5 (это составляет 5–6 % от всего состава – 80 видов). Общее обилие видов-доминантов (<i>Carabus cancellatus</i> Ill., <i>Pterostichus melanarius</i> Ill., <i>Pterostichus niger</i> Schall., <i>Pterostichus oblongopunctatus</i> F., <i>Pterostichus uralensis</i> Motsch.) – 84,78 % (с учетом PC) ⁴									
Количество преобладающих (доминантных и субдоминантных) видов жуужелиц с численным обилием > 1 % – 8 (10 % от всего видового состава). Общее обилие видов-доминантов и субдоминантов – 90,76 % (с учетом PC)									
Количество видов жуужелиц с численным обилием > 0,1 % (более 1 экз. / 1000 особей) – 30 (37 % от всего видового состава); общее обилие этих видов – 98,79 % (с учетом PC)									
Ряд доминантов и субдоминантов в целом для локальной фауны «Ергач» (8 видов; приведен в порядке увеличения численного обилия): <i>Carabus granulatus</i> L. < <i>Harpalus latus</i> L. < <i>Curtonotus gebleri</i> Dej. < <i>Pterostichus oblongopunctatus</i> F. < <i>Carabus cancellatus</i> Ill. < <i>Pterostichus uralensis</i> Motsch. < <i>Pterostichus niger</i> Schall. < <i>Pterostichus melanarius</i> Ill.									

Таблица 4

Сравнительные показатели средней динамической плотности и относительного обилия жуужелиц (Coleoptera, Carabidae) в биоценозах комплекса «Ергач»

Виды жуужелиц и параметры, характеризующие их сообщества	Экологические параметры популяций жуужелиц: СДП (экз. / 100 ловушко-суток), О (%) в биоценозах и экспертная оценка обилия (Э)											
	Известковые обнажения (I)			Пойменный луг (II)			Сосняк папоротниковый (III)			Березняк (IV)		
	СДП	О	Э	СДП	О	Э	СДП	О	Э	СДП	О	Э
<i>Cicindela campestris</i> L.	0,37	4,98	С	1,21	5,80	Д				0,01	0,01	Е
<i>Leistus ferrugineus</i> L.	0,03	0,38	Р				0,04	0,06	Р			
<i>Notiophilus aestuans</i> Motsch.							0,03	0,04	Р	0,04	0,04	Р
<i>Notiophilus aquaticus</i> L.				0,30	1,45	С	0,03	0,04	Р			
<i>Notiophilus germinyi</i> Fauv.							0,08	0,12	Р			
<i>Notiophilus palustris</i> Duft.							0,43	0,64	Р	0,21	0,22	Р
<i>Notiophilus biguttatus</i> F.							0,19	0,29	Р			
<i>Carabus granulatus</i> L.							0,75	1,11	С	2,14	2,29	С
<i>Carabus cancellatus</i> Ill.	0,14	1,92	С				2,02	3,01	С	18,21	19,47	Д
<i>Carabus glabratus</i> Pk.							0,28	0,42	Р	0,05	0,05	Р
<i>Carabus hortensis</i> L.							0,02	0,03	Р			
<i>Carabus schoenherri</i> F.-W.	0,03	0,38	Р				0,40	0,59	Р	0,23	0,25	Р

Продолжение табл. 4

<i>Carabus convexus</i> F.				0,30	1,45	C				0,01	0,01	E
<i>Carabus sibiricus</i> F.-W.							0,01	0,01	E			
<i>Cychrus caraboides</i> L.							0,50	0,74	P	0,74	0,79	P
<i>Dyschiriodes aeneus</i> Dej.	0,03	0,38	P									
<i>Trechus secalis</i> Pk.							0,01	0,01	E	0,03	0,03	P
<i>Asaphidion pallipes</i> Duft.	0,09	1,15	C									
<i>Bembidion quadrimaculatum</i> L.				0,60	2,90	C	0,03	0,04	P			
<i>Bembidion lampros</i> Hbst.							0,07	0,10	P	0,13	0,14	P
<i>Bembidion semipunctatum</i> Don.				0,30	1,45	C						
<i>Bembidion mannerheimi</i> Sahlb.							0,02	0,03	P	0,01	0,01	E
<i>Poecilus cupreus</i> L.										0,13	0,14	P
<i>Poecilus versicolor</i> Sturm				2,11	10,14	Д	0,19	0,29	P	0,09	0,10	P
<i>Pterostichus oblongopunctatus</i> F.							7,10	10,57	Д	2,19	2,34	C
<i>Pterostichus nigrata</i> Pk.							0,01	0,01	E	0,01	0,01	E
<i>Pterostichus rhaeticus</i> Heer							0,03	0,04	P			
<i>Pterostichus melanarius</i> Ill.				2,72	13,04	Д	24,22	36,06	Д	39,58	42,31	Д
<i>Pterostichus uralensis</i> Motsch.							15,88	23,64	Д	1,31	1,40	C
<i>Pterostichus strenuus</i> Pz.							0,61	0,91	P	0,05	0,05	P
<i>Pterostichus niger</i> Schall.				0,30	1,45	C	5,99	8,93	Д	24,01	25,66	Д
<i>Dolichus halensis</i> Schall.							0,01	0,01	E	0,01	0,01	E
<i>Calathus erratus</i> Sahlb.	0,66	8,81	Д	0,30	1,45	C	0,01	0,01	E	0,05	0,05	P
<i>Calathus melanocephalus</i> L.	0,09	1,15	C	0,30	1,45	C	0,02	0,03	P	0,01	0,01	E
<i>Calathus micropterus</i> Duft.							0,86	1,29	C	0,04	0,04	P
<i>Agonum gracilipes</i> Duft.							0,02	0,03	P	0,03	0,03	P
<i>Agonum versutum</i> Sturm										0,01	0,01	E
<i>Agonum fuliginosum</i> Pz.							0,64	0,95	P	0,01	0,01	E
<i>Platynus assimilis</i> Pk.							0,01	0,01	E			
<i>Oxypselaphus obscurus</i> Hbst.							0,01	0,01	E			
<i>Anchomenus dorsalis</i> Pont.	0,03	0,38	P	2,42	11,59	Д				0,08	0,08	P
<i>Synuchus vivalis</i> Ill.	0,09	1,15	C				0,01	0,01	E			
<i>Amara aenea</i> Deg.	0,03	0,38	P							0,01	0,01	E
<i>Amara communis</i> Pz.	0,37	4,98	C	2,11	10,14	Д	0,06	0,09	P	0,15	0,16	P
<i>Amara convexior</i> Steph.	0,20	2,68	C	3,02	14,49	Д	0,04	0,06	P	0,01	0,01	E
<i>Amara familiaris</i> Duft.							0,01	0,01	E			
<i>Amara nitida</i> Sturm							0,04	0,06	P			
<i>Amara ovata</i> F.	0,03	0,38	P				0,04	0,06	P	0,05	0,05	P
<i>Amara similata</i> Gyll.										0,01	0,01	E
<i>Amara consularis</i> Duft.	0,06	0,77	P									
<i>Amara bifrons</i> Gyll.	0,03	0,38	P									
<i>Amara brunnea</i> Gyll.							0,05	0,07	P	0,12	0,12	P
<i>Amara ingenua</i> Duft.				0,30	1,45	C						
<i>Amara municipalis</i> Duft.							0,01	0,01	E	0,03	0,03	P
<i>Amara praetermissa</i> Sahlb.							0,01	0,01	E			
<i>Curtonotus gebleri</i> Dej.	0,09	1,15	C	0,60	2,90	C	2,93	4,37	C	0,85	0,90	P
<i>Anisodactylus binotatus</i> F.	0,20	2,68	C									
<i>Bradycellus caucasicus</i> Chaud.				0,30	1,45	C						
<i>Harpalus affinis</i> Schrnk.	0,06	0,77	P									
<i>Harpalus latus</i> L.							1,04	1,55	C	1,88	2,01	C
<i>Harpalus luteicornis</i> Duft.	0,03	0,38	P							0,01	0,01	E
<i>Harpalus laevipes</i> Zett.							1,06	1,58	C	0,18	0,19	P
<i>Harpalus rubripes</i> Duft.	0,86	11,49	Д	0,60	2,90	C	0,02	0,03	P	0,01	0,01	E
<i>Harpalus rufipes</i> Deg.	0,26	3,45	C				0,60	0,90	P	0,09	0,10	P
<i>Harpalus smaragdinus</i> Duft.	0,11	1,53	C									
<i>Harpalus tardus</i> Pz.	0,03	0,38	P				0,01	0,01	E			
<i>Ophonus stictus</i> Steph.	0,40	5,36	Д	0,30	1,45	C				0,01	0,01	E
<i>Ophonus azureus</i> F.				0,30	1,45	C	0,01	0,01	E			
<i>Ophonus cordatus</i> Duft.	0,03	0,38	P									
<i>Ophonus puncticollis</i> Pk.	2,57	34,48	Д				0,02	0,03	P			
<i>Panagaeus bipustulatus</i> F.							0,03	0,04	P	0,23	0,25	P
<i>Licinus depressus</i> Pk.							0,05	0,07	P	0,01	0,01	E
<i>Badister bullatus</i> Schrnk.	0,03	0,38	P									

<i>Badister lacertosus</i> Sturm	0,14	1,92	C				0,57	0,85	P	0,46	0,49	P
<i>Dromius schneideri</i> Crotch							0,01	0,01	E			
<i>Syntomus truncatellus</i> L.	0,03	0,38	P	0,91	4,35	C	0,01	0,01	E			
<i>Microlestes maurus</i> Sturm	0,17	2,30	C	0,91	4,35	C	0,01	0,01	E			
<i>Cymindis angularis</i> Gyll.							0,01	0,01	E			
<i>Brachinus crepitans</i> L.	0,20	2,68	C	0,60	2,90	C						
<i>Итоговые данные по динамике и обилию жуужелиц</i>												
СДП (по численному составу Carabidae в целом, экз. / 100 ловушко-суток)	7,47			20,85			67,17			93,55		
СДПВ (по видовому составу Carabidae в целом, видов / 1000 ловушко-суток) ⁵	9,15			66,47 ⁶			5,54			5,77		
Количество видов с СДП > 5 экз. / 100 ловушко-суток	0			0			4			3		
Количество видов с СДП > 1 экз. / 100 ловушко-суток	1			6			8			7		
Количество доминантных видов с обилием > 5 %	4			6			4			3		
Общее численное обилие доминантов, %	60,15			65,22			79,20			87,44		
Ряды доминантов (в порядке увеличения численного обилия)	<i>Ophonus stictus</i> Steph. < <i>Calathus erratus</i> Sahlb. < <i>Harpalus rubripes</i> Duft. < <i>Ophonus puncticollis</i> Pk.			<i>Cicindela campestris</i> L. < <i>Poecilus versicolor</i> Sturm ~ <i>Amara communis</i> Pz. < <i>Anchomenus dorsalis</i> Pont. < <i>Pterostichus melanarius</i> Ill. < <i>Amara convexior</i> Steph.			<i>Pterostichus niger</i> Schall. < <i>Pterostichus oblongopunctatus</i> F. < <i>Pterostichus uralensis</i> Motsch. < <i>Pterostichus melanarius</i> Ill.			<i>Carabus cancellatus</i> Ill. < <i>Pterostichus niger</i> Schall. < <i>Pterostichus melanarius</i> Ill.		
Количество доминантных и субдоминантных видов с обилием > 1 %	18			22			10			7		
Общее численное обилие доминантов и субдоминантов, % ⁴	93,87			100,00 ⁶			92,10			95,48		
Видовое обилие Carabidae по отдельным биоценозам, % ⁴	40,00			27,50			71,25			56,25		
Видовое обилие всех Carabidae в нескольких биоценозах, % (в строках: сумма биоценозов, общее количество видов, видовое обилие)	I+II	I+III	I+IV	II+I	II+III	II+IV	III+I	III+II	III+IV	IV+I	IV+II	IV+III
	42	72	61	42	65	54	72	65	66	61	54	66
	52,50	90,00	76,25	52,50	81,25	67,50	90,00	81,25	82,50	76,25	67,50	82,50
	I+II+III			II+I+IV			III+II+IV			IV+I+III		
	76			67			70			76		
95,00			83,75			87,50			95,00			
Результат: максимальное видовое обилие жуужелиц характерно для сосняка (III) и сочетания сосняк – известковые обнажения (III+I)												
<i>Индексы альфа-биоразнообразия (п. 1–3) и бета-биоразнообразия (п. 4) группировок жуужелиц</i>												
<i>1. Индексы видового богатства</i>												
«Нумерическое видовое богатство» (количество видов на 1000 особей)	122,61 ⁶			318,84 ⁶			8,25			6,17		
	Всего: 5,49 видов на 1000 экз. Carabidae во всех исследованных биоценозах; сравнительное разнообразие выше в сосняке (III)											
Индекс Маргалефа D _{Mg}	5,57			4,96			6,33			4,95		
	Для всех биоценозов: 8,24; биоразнообразие максимально в сосняке (III)											
Индекс Менхиника D _{Mn}	1,98			2,65			0,69			0,53		
	Для всех биоценозов: 0,66; разнообразие наиболее выражено на участке пойменного луга (II) ⁷											
<i>2. Индексы неоднородности (основаны на относительном обилии видов)</i>												
Индекс Шеннона – Уивера H'	2,53			2,72 ⁶			2,07			1,61		
	В целом для изученных биоценозов H' = 2,11											
Индекс Пиелу E (выравненность) ⁸	0,73			0,88 ⁶			0,51			0,42		
	В целом для изученных биоценозов E = 0,48											

Окончание табл. 4

3. Индексы доминирования												
Индекс Симпсона D^9	0,15		0,08 ⁶		0,21		0,28					
	В целом для изученных биоценозов $D = 0,21$											
Индекс полидоминантности по Симпсону $1/D^9$	6,52		11,81 ⁶		4,78		3,51					
	В целом для изученных биоценозов $1/D = 4,79$											
Мера доминирования Макинтоша D	0,65		0,81		0,55		0,47					
	В целом для изученных биоценозов $D = 0,55$											
Выравненность по Макинтошу E	0,74		0,90		0,63		0,55					
	В целом для изученных биоценозов: 0,61											
Индекс доминирования Бергера – Паркера d^{10}	0,34		0,14 ⁶		0,36		0,42					
	В целом для изученных биоценозов $d = 0,38$											
Обратный индекс доминирования Бергера – Паркера $1/d^{10}$	2,90		6,90 ⁶		2,77		2,36					
	В целом для изученных биоценозов $1/d = 2,61$											
4. Индексы дифференцирующего бета-разнообразия												
Сравниваемые биоценозы	II	III	IV	I	III	IV	I	II	IV	I	II	III
Количество общих видов j	12	17	16	12	14	13	17	14	36	16	13	36
Индекс Жаккара C_j^{11}	0,29	0,24	0,26	0,29	0,22	0,24	0,24	0,22	0,55	0,26	0,24	0,55
Индекс Серенсена – Чекановского C_s^{11}	0,44	0,38	0,42	0,44	0,35	0,39	0,38	0,35	0,71	0,42	0,39	0,71
	Результат: максимальное сходство по видовому составу имеют комплексы жуужелиц в сосняке (III) и березняке (IV), а наибольшее различие выражено между сообществами сосняка (III) и пойменного луга (II)											

Примечания к табл. 3, 4:

¹ Количество особей самого обильного вида N_{\max} необходимо для расчета прямого и обратного индексов Бергера – Паркера.

² Данные суммированы за основной период сборов без «зимнего» учета с использованием почвенных ловушек.

³ «Зимний» учет проводился с сентября предыдущего до мая последующего года с однократной выборкой материала в мае из ловушек.

⁴ Численное и видовое обилие приведены в таблицах с учетом ручных сборов.

⁵ Средняя динамическая плотность по видовому составу Carabidae для всех изученных биоценозов в сумме составляет 3,65 вида / 1000 ловушко-суток.

⁶ Результаты недостаточно достоверны из-за коротких сроков работы и сравнительно небольшого объема выборки на участке пойменного разнотравного луга (II) или из-за низкой плотности сообществ жуужелиц на известковых обнажениях (I) и вследствие этого недостатка материала для сравнительной оценки.

⁷ Индекс чувствителен к объему выборки, который на участке пойменного луга (II) недостаточен.

⁸ Индекс Пиелу E (выравненность на основе индекса Шеннона – Уивера) показывает отношение наблюдаемого разнообразия к максимальному.

⁹ Индекс Симпсона D – «вероятность межвидовых встреч», варьирует от 0 до 1; разнообразие увеличивается при уменьшении значения D . Индекс полидоминантности по Симпсону $1/D$ характеризует увеличение биоразнообразия при возрастании значения $1/D$.

¹⁰ Индекс доминирования Бергера – Паркера d – относительная значимость наиболее обильного вида. Биоразнообразие увеличивается при уменьшении значений d – степени доминирования вида. На величину этого индекса в значительной степени влияет объем выборки. Обратный индекс доминирования Бергера – Паркера $1/d$ показывает увеличение разнообразия при возрастании значений $1/d$.

¹¹ Параметры меры сходства (индексы) Жаккара C_j и Серенсена – Чекановского C_s показывают полное совпадение видового состава сообществ при предельном значении «1», а при минимальном значении «0» выборки не содержат общих видов и могут считаться совершенно различными.

Динамика разнообразия сообществ жуужелиц (Coleoptera, Carabidae) в биоценозах комплекса «Ергач»

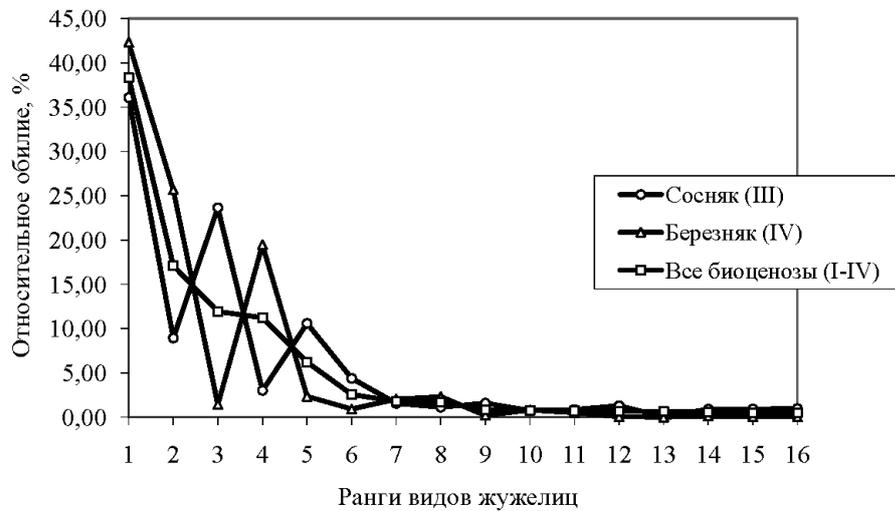


Рис. 5. Кривая доминирования – разнообразия по Уиттекеру в сообществах жуужелиц (Coleoptera, Carabidae) природного комплекса «Ергач»

Анализ индексов биоразнообразия показывает, что в целом наиболее разнообразным по количеству особей и видов является комплекс жуужелиц на участке остепненного сосняка. Результаты по разнообразию группировок разнотравного пойменного луга недостаточно репрезентативны из-за коротких сроков работы и небольшого объема выборки в сравнении с остальными биоценозами. Низкая плотность жуужелиц на известковых обнажениях также не позволяет сделать однозначные выводы по структуре доминирования, степени выравненности и однородности этой группировки. Как и следовало ожидать, судя по индексам *бета*-разнообразия, максимальное сходство в видовом составе имеют лесные комплексы, а наибольшее различие выражено между популяциями жуужелиц сосняка и пойменного луга (см. табл. 4).

Предварительный список видов жесткокрылых, зарегистрированных в окрестностях комплекса «Ергач», приведен в табл. 5 – в него включены 126 видов из 13 семейств. Впервые для Урала указан *Gnathoncus buyssoni* Auz. (семейство Histeridae). В Кунгурском районе Пермского края впервые отмечен жук-таежник *Sphaerites glabratus* F. (семейство Sphaeritidae).

Таблица 5
Сведения о видовом составе некоторых семейств жесткокрылых (Insecta, Coleoptera), найденных на территории природного комплекса «Ергач»

Семейства жесткокрылых (в скобках приведено количество видов)	Видовой состав жесткокрылых (Insecta, Coleoptera), найденных в окрестностях комплекса «Ергач» (в круглых скобках указаны номера биоценозов и метод сбора – PC ¹)
1	2
Carabidae (80)	Виды жуужелиц и их распределение по биоценозам представлены в табл. 3, 4
Sphaeritidae (1)	<i>Sphaerites glabratus</i> F. (IV) ²
Histeridae (6)	<i>Gnathoncus buyssoni</i> Auz. (IV) ³ , <i>Hister funestus</i> Er. (I), <i>Hister unicolor</i> L. (III, IV, PC), <i>Margarinotus (Paralister) ventralis</i> Mars. (IV), <i>Margarinotus (Ptomister) brunneus</i> F. (III, IV), <i>Margarinotus (Ptomister) striola</i> Sahlb. (III, IV, PC)

Окончание табл. 5

1	2
Silphidae (9)	<i>Nicrophorus humator</i> F. (III, IV), <i>Nicrophorus investigator</i> Zett. (III, IV), <i>Nicrophorus vespillo</i> L. (III, IV), <i>Nicrophorus vespilloides</i> Hbst. (III, IV), <i>Oiceoptoma thoracicum</i> L. (III, IV, PC), <i>Silpha carinata</i> Hbst. (II, III, IV), <i>Silpha obscura</i> L. (III, IV), <i>Silpha tristis</i> Ill. (III), <i>Phosphuga atrata</i> L. (III, IV)
Trogidae (1)	<i>Trox sabulosus</i> L. (III)
Geotrupidae (2)	<i>Geotrupes stercorosus</i> Scr. (III, IV, PC), <i>Bolboceras armiger</i> Scop. (I)
Scarabaeidae (7)	<i>Diastictus vulneratus</i> Sturm (I, III), <i>Melolontha hippocastani</i> F. (II, IV), <i>Rhizotrogus (Amphimallon) solstitialis</i> L. (I), <i>Serica brunnea</i> L. (III), <i>Oxythyrea funesta</i> Poda (PC), <i>Trichius fasciatus</i> L. (PC), <i>Cetonia aurata</i> L. (PC)
Buprestidae (2)	<i>Trachys minutus</i> L. (I), <i>Trachys scrobiculata</i> Ksw. (I, II)
Elateridae (11)	<i>Agrypnus murinus</i> L. (I, IV, PC), <i>Agriotes obscurus</i> L. (II, III, IV, PC), <i>Agriotes sputator</i> L. (I, II, III, IV), <i>Dalopius marginatus</i> L. (IV), <i>Selatosomus aeneus</i> L. (I, II, III, IV, PC), <i>Selatosomus cruciatus</i> L. (III), <i>Mosotalesus impressus</i> F. (III, PC), <i>Prosternon tessellatum</i> L. (I, III, IV, PC), <i>Athous haemorrhoidalis</i> F. (III, IV, PC), <i>Athous subfuscus</i> Müll. (III), <i>Cidnopus minutus</i> L. (I)
Dermestidae (1)	<i>Dermestes murinus</i> L. (III)
Cleridae (1)	<i>Trichodes apiarius</i> L. (PC)
Tenebrionidae (4) ⁴	<i>Lagria hirta</i> L. (I, III, IV, PC), <i>Opatrum sabulosum</i> L. (I, II, IV, PC), <i>Crypticus quisquilius</i> L. (I), <i>Scaphidema metallicum</i> F. (IV)
Chrysomelidae (1) ⁵	<i>Galeruca tanacetii</i> L. (PC)
Итого: 13 семейств, 126 видов жесткокрылых	

Примечания к табл. 5.

¹ Условные обозначения биоценозов: известковые обнажения (I), пойменный луг (II), сосняк папоротниковый (III), березняк (IV) – и методов сбора: сборы в почвенные ловушки (ПЛ) – во всех четырех биоценозах, ручные сборы (PC).

² *Материал*: Пермский край, Кунгурский район, в 3 км вост. пос. Ергач, вторичный березняк, почвенная ловушка, 17.V.–7.VI.2011, 1 экз., Козьминых. Отметим, что жук-таежник *Sphaerites glabratus* F. впервые найден в Кунгурском районе Пермского края.

³ *Материал*: Пермский край, Кунгурский район, в 3 км вост. пос. Ергач, вторичный березняк, почвенная ловушка, 7–21.VI.2011, 1 экз., Козьминых. На Урале *Gnathoncus buyssoni* Auz. обнаружен впервые.

⁴ Семейство Tenebrionidae в широком смысле, включая подсемейства Lagriinae и Alleculinae.

⁵ Видовой состав Chrysomelidae представлен по предварительным данным. Материал находится на определении у А. О. Беньковского (Институт экологии и эволюции, Москва).

Заключение

Таким образом, на территории ландшафтного комплекса «Ергач» в Кунгурской островной лесостепи Пермского края изучены таксономический состав и структура населения, биотопическое распределение и активность жесткокрылых (Insecta, Coleoptera) из 34 семейств. Выделены 8 основных групп для выявления закономерностей распределения напочвенных жесткокрылых по биоценозам и расчетов показателей активности: жужелицы (Carabidae), стафилины (Staphylinidae), мертвоеды (Silphidae), лейодиды (Leiodidae), пластинчатоусые жуки (Scarabaeidae, Trogidae, Geotrupidae), чернотелки (Tenebrionidae), листоеды (Chrysomelidae) и долгоносики (Curculionidae, Brentidae), их преобладание в локалитетах является почти абсолютным и составляет около 97 %. Установлено, что на ксерофитном участке известковых обнажений доминируют напочвенные долгоносики, чернотелки, жужелицы и подстилочные жуки-приутайки (Byrrhidae), суммарное обилие которых составля-

ет около 82 %. В мезофильных условиях лесных массивов значительно возрастает роль жуужелиц, стафилинов и мертвоедов. Для изученных биоценозов окрестностей Ергача приведен видовой состав некоторых жесткокрылых (126 видов) из 13 семейств. Установлен таксономический состав (80 видов из 32 родов), исследованы структура населения в биоценозах и относительная активность жуужелиц (Coleoptera, Carabidae), проведен анализ биоразнообразия их сообществ. Выделены 10 преобладающих по численности видов Carabidae для выявления закономерностей распределения и динамики герпетобионтов в лесных биоценозах: *Pterostichus melanarius* Ill., *P. niger* Schall., *P. uralensis* Motsch., *P. oblongopunctatus* F., *Carabus cancellatus* Ill., *C. granulatus* L., *Curtonotus gebleri* Dej., *Harpalus laevipes* Zett., *H. latus* L., *Calathus micropterus* Duft. Преобладание этих видов в биоценозах комплекса «Ергач» является почти количественным и составляет около 91 %. Наиболее разнообразным по численному и видовому составу является комплекс жуужелиц на участке остепненного сосняка. По показателям дифференцирующего разнообразия выраженное сходство имеют лесные комплексы, а максимально различаются сообщества жуужелиц сосняка и пойменного луга. Отмечена уникальность населения жуужелиц участка известковых обнажений прируслового склона, где найдены 13 ксерофильных видов, а доля луговых видов незначительна.

Автор выражает признательность Н. А. Литвинову, заведующему кафедрой зоологии естественнонаучного факультета Пермского гуманитарно-педагогического университета, за помощь в организации и проведении полевых работ в окрестностях комплекса «Ергач».

Список литературы

1. **Есюнин, С. Л.** Редкие и охраняемые беспозвоночные заповедного урочища «Спаская Гора» / С. Л. Есюнин, В. О. Козьминых // Насекомые в естественных и антропогенных биогеоценозах Урала : материалы IV совещания энтомологов Урала (Пермь, 24–26 марта 1992 г.). – Екатеринбург, 1992. – С. 46–48.
2. **Есюнин, С. Л.** Редкие и уникальные виды пауков Пермского края / С. Л. Есюнин // Проблемы Красных книг регионов России : материалы межрегион. науч.-практ. конф. (Пермь, 30 ноября – 1 декабря 2006 г.). – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 2006. – С. 216–220.
3. **Есюнин, С. Л.** Фауна и население пауков и многоножек известковых обнажений р. Сылвы (Пермский край, Кунгурский район) / С. Л. Есюнин, Г. Ш. Фарзалиева // Вестник Пермского ун-та. Серия: Биология. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 2013. – Вып. 2. – С. 26–29.
4. **Козьминых, В. О.** Материалы к изучению биоразнообразия жесткокрылых насекомых (Insecta, Coleoptera) памятника природы «Ледяная гора и Кунгурская Ледяная пещера» (Пермский край) / В. О. Козьминых // Пещеры : межвуз. сб. науч. тр. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 2012. – Вып. 35. – С. 67–75.
5. **Козьминых, В. О.** Экологические группировки жуужелиц (Coleoptera, Carabidae) заповедного урочища Спаская Гора (Пермская область) / В. О. Козьминых, С. Л. Есюнин // Экологические группировки жуужелиц (Coleoptera, Carabidae) в естественных и антропогенных ландшафтах Урала. – Свердловск, 1991. – С. 39–50.
6. **Воронин, А. Г.** Локальные фауны жуужелиц (Coleoptera, Carabidae) Пермского края: географические аспекты изученности / А. Г. Воронин // Географический Вестник. Научный периодический журнал Пермского университета. – Пермь : Изд-во Пермского гос. ун-та, 2006. – Вып. 2 (4). – С. 135–142.

7. **Дедюхин, С. В.** Особенности фауны жуков-фитофагов (Coleoptera, Chrysomeloidea, Curculionoidea) северной части Кунгурской островной лесостепи / С. В. Дедюхин // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел биол. – 2011. – Т. 116, вып. 2. – С. 20–28.
8. **Лыков, В. А.** Пчелы (Hymenoptera, Apoidea) островной Кунгурской лесостепи / В. А. Лыков // Вестник Пермского ун-та. Серия: Биология. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 2008. – Вып. 9. – С. 32–36.
9. **Шилова, С. И.** Флора островной Кунгурской лесостепи : автореф. дис. ... канд. биол. наук / Шилова С. И. – Л., 1982. – 18 с.
10. **Шилова, С. И.** Кунгурская лесостепь / С. И. Шилова // Памятники природы Пермской области. – Пермь : Пермское книжное изд-во, 1983. – С. 69–73.
11. **Овеснов, С. А.** Конспект флоры Пермской области / С. А. Овеснов. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 1997. – 252 с.
12. **Овеснов, С. А.** Ботанико-географическое районирование Пермской области / С. А. Овеснов // Вестник Пермского университета. Серия: Биология. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 2000. – Вып. 2. – С. 13–21.
13. **Стенно, С. П.** История заповедного дела в Пермском крае / С. П. Стенно. – Пермь : Изд-во Пермского гос. ун-та, 2006. – 238 с.
14. **Бузмаков, С. А.** Выявление территорий, перспективных для создания природного парка в Пермском крае / С. А. Бузмаков, А. А. Зайцев, П. Ю. Санников // Известия Самарского научного центра РАН. – 2011. – Т. 13, № 1 (6). – С. 1492–1495.
15. **Белковская, Т. П.** Спасская гора / Т. П. Белковская // Памятники природы Пермской области. – Пермь : Пермское книжное изд-во, 1983. – С. 73–75.
16. Перечень охраняемых и рекомендуемых к охране природных территорий Пермской области на 1 июля 1988 года / под ред. Г. А. Воронова, Ж. А. Чистяковой, С. П. Стенно. – Пермь : Изд-во Пермского гос. ун-та, 1988. – 156 с.
17. **Санников, П. Ю.** Актуальные проблемы сети охраняемых природных территорий Пермского края / П. Ю. Санников // Географический Вестник. Научный периодический журнал Пермского университета. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 2012. – Вып. 4 (23). – С. 67–80.
18. **Карякин, И. В.** ПERNАТЫЕ хищники Уральского региона. Соколообразные (Falconiformes), СОВООБРАЗНЫЕ (Strigiformes) / И. В. Карякин. – Пермь : Изд-во Центра полевых исследований Союза охраны животных Урала, 1998. – 467 с.
19. **Наумкин, Д. В.** Численность и биотопическое распределение птиц Кунгурской островной лесостепи (Пермский край) / Д. В. Наумкин // Беркут. – 2010. – Т. 19, № 1–2. – С. 26–38.
20. **Воронин, А. Г.** Ландшафтно-географические группы жужелиц (Coleoptera, Carabidae) Среднего Урала / А. Г. Воронин, С. Л. Есюнин // Географический Вестник. Научный периодический журнал Пермского университета. – Пермь : Изд-во Пермского гос. ун-та, 2006. – Вып. 1 (3). – С. 141–144.
21. **Лыков, В. А.** Обзор фауны пчелиных (Hymenoptera, Apoidea) Пермского края / В. А. Лыков // Вестник Пермского ун-та. Серия: Биология. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 2007. – Вып. 5. – С. 61–68.
22. **Дедюхин, С. В.** Интересные находки жесткокрылых насекомых (Hexapoda: Coleoptera) в островной Кунгурской лесостепи Пермского края / С. В. Дедюхин // Вестник Удмуртского гос. ун-та. – Ижевск : Изд-во Удмуртского гос. ун-та, 2007. – Вып. 10. – С. 70–75.
23. **Дедюхин, С. В.** Жесткокрылые-фитофаги (Coleoptera: Chrysomeloidea, Curculionoidea) степного фаунистического комплекса на территории островной Кунгурской лесостепи / С. В. Дедюхин // Зоологические исследования в регионах России и на сопредельных территориях : материалы Междунар. науч. конф. – Саранск : Прогресс, 2010. – С. 49–51.
24. **Дедюхин, С. В.** Материалы по интересным находкам жуков-долгоносиков (Coleoptera, Curculionoidea) на востоке Русской равнины / С. В. Дедюхин // Вест-

- ник Удмуртского ун-та. Серия Биология. Науки о Земле. – Ижевск : Изд-во Удмуртского гос. ун-та, 2011. – Вып. 2. – С. 90–104.
25. Заказник «Предуралье» / под ред. проф. В. В. Маланина // Вестник Пермского университета. Серия: Биология. – Пермь : Изд-во Пермского ун-та, 2000. – Вып. 3. – 329 с.
26. **Баталин, Б. С.** Об аналогии между литогенезом хомогенных пород и свойствами сульфатсодержащих шламов / Б. С. Баталин // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов : материалы Всерос. науч. интернет-конф. с междунар. участием (Казань, 29 октября 2013 г.). – Казань : Изд-во ИП Синяев Д. Н., 2013. – С. 34–39.
27. **Баландин, С. В.** Мониторинг состояния популяций охраняемых видов растений семейства Fabaceae Lindl. на территории Пермского края / С. В. Баландин // Географический Вестник. Научный периодический журнал Пермского университета. – Пермь : Изд-во Пермского гос. ун-та, 2009. – Вып. 1. – С. 45–50.
28. **Дьяконов, Б. В.** Ергачинская колония грачей / Б. В. Дьяконов, Т. И. Соколова, А. И. Шураков // Памятники природы Пермской области. – Пермь : Пермское книжное изд-во, 1983. – С. 95–99.
29. **Бакиев, А. Г.** Змеи в коллекции Института экологии Волжского бассейна РАН / А. Г. Бакиев, И. В. Шурина, О. В. Зайцева, А. А. Поклонцева // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. – 2009. – Т. 18, № 1. – С. 30–41.
30. **Грюнталь, С. Ю.** Организация сообществ жуужелиц (Coleoptera, Carabidae) лесов Восточно-Европейской (Русской) равнины / С. Ю. Грюнталь. – М. : Галлея-Принт, 2008. – 484 с.
31. A Checklist of the Ground Beetles of Russia and Adjacent Lands (Insecta, Coleoptera, Carabidae) / eds. O. L. Kryzhanovskij, I. A. Belousov, I. I. Kabak, B. M. Kataev, K. V. Makarov, V. G. Shilenkov. – Sofia ; Moscow : Pensoft Publ., 1995. – 271 p.
32. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 1. Archostemata – Мухophaga – Adephaga / eds. I. Löbl, A. Smetana. – Denmark, Stenstrup : Apollo Books, 2003. – 819 p.
33. **Лебедева, Н. В.** Биоразнообразие и методы его оценки / Н. В. Лебедева, Н. Н. Дроздов, Д. А. Криволицкий. – М. : Изд-во МГУ, 1999. – 95 с.
34. География и мониторинг биоразнообразия / под ред. Н. С. Касимова. – М. : Изд-во науч. и учеб.-метод. центра Глобального Экологического Фонда МГУ, 2002. – 432 с.

References

1. Esyunin S. L., Koz'minykh V. O. *Nasekomye v estestvennykh i antropogennykh biogeotsenozakh Urala: materialy IV soveshchaniya entomologov Urala (Perm', 24–26 marta 1992 g.)* [Insects in natural and anthropogenic biogeocenoses of Ural: proceedings of IV conference of Ural entomologists (Perm, 24–26 March 1992)]. Ekaterinburg, 1992, pp. 46–48.
2. Esyunin S. L. *Problemy Krasnykh knig regionov Rossii: materialy mezhregion. nauch.-prakt. konf. (Perm', 30 noyabrya – 1 dekabrya 2006 g.)* [Problems of Red books of Russian regions: proceedings of the interregional scientific and practical conference (Perm, 30 November – 1 December 2006)]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 2006, pp. 216–220.
3. Esyunin S. L., Farzalieva G. Sh. *Vestnik Permskogo un-ta. Seriya: Biologiya* [Bulletin of Perm University. Series: Biology]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 2013, iss. 2, pp. 26–29.
4. Koz'minykh V. O. *Peshchery: mezhvuz. sb. nauch. tr.* [Caves: interuniversity collected papers]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 2012, iss. 35, pp. 67–75.
5. Koz'minykh V. O., Esyunin S. L. *Ekologicheskie gruppirovki zhuzhelits (Coleoptera, Carabidae) v estestvennykh i antropogennykh landshaftakh Urala* [Ecological groups of ground beetles (Coleoptera, Carabidae) in natural and anthropogenic landscapes of Ural]. Sverdlovsk, 1991, pp. 39–50.

6. Voronin A. G. *Geograficheskiy Vestnik. Nauchnyy periodicheskiy zhurnal Permskogo universiteta* [Geographical Bulletin. Scientific periodical journal of Perm University]. Perm: Izd-vo Permskogo gos. un-ta, 2006, iss. 2 (4), pp. 135–142.
7. Dedyukhin S. V. *Byulleten' Moskovskogo obshchestva ispytateley prirody. Otdel biol.* [Bulletin of The Imperial Society of Naturalists of Moscow. Biological department]. 2011, vol. 116, iss. 2, pp. 20–28.
8. Lykov V. A. *Vestnik Permskogo un-ta. Seriya: Biologiya* [Bulletin of Perm University. Series: Biology]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 2008, iss. 9, pp. 32–36.
9. Shilova S. I. *Flora ostrovnoy Kungurskoy lesostepi: avtoref. dis. kand. biol. nauk* [Flora of insular Kungur forest steppe: author's abstract of dissertation to apply for the degree of the candidate of biological sciences]. Leningrad, 1982, 18 p.
10. Shilova S. I. *Pamyatniki prirody Permskoy oblasti* [Natural monuments of Perm region]. Perm: Permskoe knizhnoe izd-vo, 1983, pp. 69–73.
11. Ovesnov S. A. *Konspekt flory Permskoy oblasti* [Flora summary of Perm region]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 1997, 252 p.
12. Ovesnov S. A. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Biologiya* [Bulletin of Perm University. Series: Biology]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 2000, iss. 2, pp. 13–21.
13. Stenno S. P. *Istoriya zapovednogo dela v Permskom krae* [History of reserve management in Perm region]. Perm: Izd-vo Permskogo gos. un-ta, 2006, 238 p.
14. Buzmakov S. A., Zaytsev A. A., Sannikov P. Yu. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [Bulletin of Samara scientific center of the Russian Academy of Sciences]. 2011, vol. 13, no. 1 (6), pp. 1492–1495.
15. Belkovskaya T. P. *Pamyatniki prirody Permskoy oblasti* [Natural monuments of Perm region]. Perm: Permskoe knizhnoe izd-vo, 1983, pp. 73–75.
16. *Perechen' okhranyaemykh i rekomenduemykh k okhrane prirodnykh territoriy Permskoy oblasti na 1 iyulya 1988 goda* [List of protected and recommended for protection territories of Perm region on 1 July 1988]. Eds. G. A. Voronov, Zh. A. Chistyakova, S. P. Stenno. Perm: Izd-vo Permskogo gos. un-ta, 1988, 156 p.
17. Sannikov P. Yu. *Geograficheskiy Vestnik. Nauchnyy periodicheskiy zhurnal Permskogo universiteta* [Geographical Bulletin. Scientific periodical journal of Perm University]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 2012, iss. 4 (23), pp. 67–80.
18. Karyakin I. V. *Pernatye khishchniki Ural'skogo regiona. Sokoloobraznye (Falconiformes), Sovoobraznye (Strigiformes)* [Feathered predators of Ural region. Birds of prey (Falconiformes), Owls (Strigiformes)]. Perm: Izd-vo Tsentra polevykh issledovaniy Soyuzakh okhrany zhivotnykh Urala, 1998, 467 p.
19. Naumkin D. V. *Berkut*. 2010, vol. 19, no. 1–2, pp. 26–38.
20. Voronin A. G., Esyunin S. L. *Geograficheskiy Vestnik. Nauchnyy periodicheskiy zhurnal Permskogo universiteta* [Geographical Bulletin. Scientific periodical journal of Perm University]. Perm: Izd-vo Permskogo gos. un-ta, 2006, iss. 1 (3), pp. 141–144.
21. Lykov V. A. *Vestnik Permskogo un-ta. Seriya: Biologiya* [Bulletin of Perm University. Series: Biology]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 2007, iss. 5, pp. 61–68.
22. Dedyukhin S. V. *Vestnik Udmurtskogo gos. un-ta*. [Bulletin of Udmurt State University]. Izhevsk: Izd-vo Udmurtskogo gos. un-ta, 2007, iss. 10, pp. 70–75.
23. Dedyukhin S. V. *Zoologicheskie issledovaniya v regionakh Rossii i na sopredel'nykh territoriyakh: materialy Mezhdunar. nauch. konf.* [Zoological research in Russian regions and in neighbouring territories: proceedings of the International scientific conference]. Saransk: Progress, 2010, pp. 49–51.
24. Dedyukhin S. V. *Vestnik Udmurtskogo un-ta. Seriya Biologiya. Nauki o Zemle* [Bulletin of Udmurt University. Series: Biology. Geoscience]. Izhevsk: Izd-vo Udmurtskogo gos. un-ta, 2011, iss. 2, pp. 90–104.
25. Malanina V. V. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Biologiya* [Bulletin of Perm University. Series: Biology]. Perm: Izd-vo Permskogo un-ta, 2000, iss. 3, 329 p.
26. Batalin B. S. *Fundamental'nye i prikladnye aspekty novykh vysokoeffektivnykh materialov: materialy Vseros. nauch. internet-konf. s mezhdunar. uchastiem (Kazan', 29 ok-*

- tyabrya 2013 g.) [Fundamental and applied aspects of new high-performance materials: proceedings of the All-Russian scientific internet conference with international participation]. Kazan: Izd-vo IP Sinyaev D. N., 2013, pp. 34–39.
27. Balandin S. V. *Geograficheskiy Vestnik. Nauchnyy periodicheskiy zhurnal Permskogo universiteta* [Geographical Bulletin. scientific periodical journal of Perm University]. Perm: Izd-vo Permskogo gos. un-ta, 2009, iss. 1, pp. 45–50.
28. D'yakonov B. V., Sokolova T. I., Shurakov A. I. *Pamyatniki prirody Permskoy oblasti* [Natural monuments of Perm region]. Perm: Permskoe knizhnoe izd-vo, 1983, pp. 95–99.
29. Bakiev A. G., Shurshina I. V., Zaytseva O. V., Poklontseva A. A. *Samarskaya Luka: problemy regional'noy i global'noy ekologii*. [Samarskaya Luka: problems of regional and global ecology]. 2009, vol. 18, no. 1, pp. 30–41.
30. Gryuntal' S. Yu. *Organizatsiya soobshchestv zhuzhelits (Coleoptera, Carabidae) lesov Vostochno-Evropeyskoy (Russkoy) ravniny* [Organization of ground beetle (Coleoptera, Carabidae) societies of East-European (Russian) plain forests]. Moscow: Galleya-Print, 2008, 484 p.
31. *A Checklist of the Ground Beetles of Russia and Adjacent Lands (Insecta, Coleoptera, Carabidae)*. Eds. O. L. Kryzhanovskiy, I. A. Belousov, I. I. Kabak, B. M. Kataev, K. V. Markarov, V. G. Shilenkov. Sofia; Moscow: Pensoft Publ., 1995, 271 p.
32. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 1. Archostemata – Myxophaga – Adephaga*. Eds. I. Löbl, A. Smetana. Denmark, Stenstrup: Apollo Books, 2003, 819 p.
33. Lebedeva N. V., Drozdov N. N., Krivolutskiy D. A. *Bioraznoobrazie i metody ego otsenki* [Biodiversity and methods of its estimation]. Moscow: Izd-vo MGU, 1999, 95 p.
34. *Geografiya i monitoring bioraznoobraziya* [Geography and monitoring of biodiversity]. Ed. by N. S. Kasimov. Moscow: Izd-vo nauch. i ucheb.-metod. tsentra Global'nogo Ekologicheskogo Fonda MGU, 2002, 432 p.
-

Козьминых Владислав Олегович

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии,
Пермский государственный
гуманитарно-педагогический
университет
(Россия, г. Пермь, ул. Сибирская, 24)

E-mail: kvoncstu@yahoo.com, kvoncstu@mail.ru

Kozminykh Vladislav Olegovitch

Doctor of chemical sciences, professor,
head of sub-department of chemistry, Perm
State Humanitarian Pedagogical University
(24 Sibirskaya street, Perm, Russia)

УДК 592.173

Козьминых, В. О.

Фауна и население жесткокрылых насекомых (Insecta, Coleoptera) природного комплекса «Ергач» (Пермский край) / В. О. Козьминых // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 3–24.

Д. А. Каташов, В. Н. Хрянин

ВЛИЯНИЕ ФИТОГОРМОНОВ И СЕЛЕНАТА НАТРИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ПИГМЕНТОВ И ПРОДУКТИВНОСТЬ РАСТЕНИЙ РАПСА СОРТА «РАТНИК» (*BRASSICA NAPUS*)

Аннотация.

Актуальность и цели. Проведены эксперименты с целью выяснения роли фитогормонов и микроэлементов в изменении пигментного состава листьев и продуктивности фотосинтеза растений рапса. Это важно для решения вопроса повышения урожайности данной сельскохозяйственной культуры.

Материалы и методы. Объектом исследования был рапс (*Brassica napus*) сорта «Ратник», выращенного в полевых условиях. Для определения пигментов листа использовали спектрофотометрический метод. Концентрацию пигментов рассчитывали по формуле Lichtenthaler, 1987. Значимость результатов оценивали с использованием критерия Стьюдента.

Результаты. Показано, что обработка растений цитокинином (6-БАП) повышала содержание хлорофиллов *a* и *b* на 40 и 25 % соответственно, селенатом натрия – на 12 и 22 %, брассинолидом (БС) – только хлорофилла *a* на 20 % по сравнению с контролем. Значительное увеличение хлорофиллов *a/b* обнаружено при обработке гиббереллином (ГК) – на 48–70 %, хотя общее содержание хлорофиллов у растений данного варианта было ниже, чем у контрольных. Содержание каротиноидов не изменялось при обработке растений ауксином (ИУК), фузикоцином и селенатом натрия, но несколько снижалось при обработке 6-БАП (до 33 %), ГК и БС. Выяснено, что 6-БАП увеличивает соотношение суммы хлорофиллов к каротиноидам в два раза, а БС – на 60 %. Продуктивность фотосинтеза повышалась у растений, обработанных 6-БАП и БС, на 25–38 % за счет увеличения хлорофиллов и соотношения хлорофиллов к каротиноидам, а под действием ГК – на 23 % за счет повышения ассимиляционного числа, интенсивности фотосинтетического фосфорилирования.

Выводы. Повышение урожайности рапса под действием фитогормонов (цитокинина, брассинолида и гиббереллина) происходит за счет увеличения как количества семян, так и массы семян с одного растения. Результаты полевых опытов дают возможность рекомендовать эти фитогормоны для применения в растениеводстве.

Ключевые слова: рапс, фитогормоны, селенат натрия, фотосинтез, пигменты, хлорофилл, каротиноиды, продуктивность.

D. A. Katashov, V. N. Khryanin

INFLUENCE OF PHYTOHORMONES AND SODIUM SELENATE ON PIGMENT CONTENT AND PRODUCTIVITY OF RAPE PLANTS «RATNIK» KIND (*BRASSICA NAPUS*)

Abstract.

Background. The authors conducted experiments to elucidate the role of plant hormones and trace elements in changing pigment composition of leaves and photosynthetic productivity of rape plants. It is important to address the issue of productivity increase of the plant.

Materials and methods. The object of the study is rape (*Brassica napus*) of «Ratnik» kind, growing in field conditions. To determine leaf pigments the authors used

the spectrophotometric method. The concentration of the pigment was calculated by the Lichtenhaler formula, 1987. Significance of the results was assessed using the Student's test.

Results. It is shown that treatment of plants by cytokinin (6-BAP) increased the content of a and b chlorophyll at 40 % and 25 %, respectively, by sodium selenate – 12 % and 22 %, by brassinolide (BL) – only chlorophyll totaled 20 % as compared with the control. Chlorophyll *a/b* significantly increased due to treatment with gibberellins (GA) by 48–70 %, while the total chlorophyll content of plants of the present kind was lower than that of the control. Carotenoids content was not changed in treatment of plants by auxin (IAA), fusicoccin and sodium selenate, but somewhat decreased after treatment by 6-BAP (33 %), GA and BS. It is revealed that 6-BAP increases the ratio of the amount of chlorophyll to carotenoids twice, and BL – 60 %. Photosynthetic productivity was increased in plants treated with 6-BAP and BL by 25–38 % due to the increase in chlorophyll level and ratios of chlorophyll to carotenoids, and under the action of GA – 23 % due to improvement of the assimilation number, intensity of photosynthetic phosphorylation.

Conclusions. Increased productivity of rape under the influence of phytohormones (cytokinin, brassinolide and gibberellin) is caused both by increasing the number of seeds and seed weight per plant. Results of field experiments allow to recommend these plant hormones for use in crop production.

Key words: rape, plant hormones, sodium selenate, photosynthesis, pigments, chlorophyll, carotenoids, productivity.

Рапс – важнейшая сельскохозяйственная культура, из которой производят сотни пищевых продуктов и десятки технических изделий. *Brassica napus* является одним из перспективных видов для целей фиторемедиации [1]. Поэтому повышение урожайности рапса селекционными и химическими методами имеет большое практическое значение. Известно, что пигменты играют решающую роль в процессе фотосинтеза и в конечном итоге продуктивности растений в целом. Исходя из этого целью работы было выяснение действия фитогормонов и микроэлемента селена на содержание основных пигментов зеленого листа и урожайность растений рапса.

Материал и методика

В качестве объекта исследования использовались растения рапса (*Brassica napus*) сорта «Ратник». Растения выращивались на физиологическом участке Ботанического сада им. И. И. Спрыгина, в открытом грунте, на естественной длине дня. Первая серия опытов включала замачивание семян в растворах фитогормонов: индолилуксусная кислота (ИУК – 5 мкМ), гибберелловая кислота (ГК – 10 мкМ), 6-бензиламинопурина (6-БАП – 5 мкМ), брассинолид (БС – 1 мкМ), фузикоцин (ФК – 1 мкМ), – растворе селената натрия (0,005 мкМ) в течение 12 ч. Вторая серия опытов – опрыскивание растений в фазу третьего листа. В работе использовались растения, взятые в фазу цветения. Для анализа брали листья третьего яруса. Количество хлорофиллов *a* и *b* и сумму каротиноидов определяли спектрофотометрическим методом. Навеску растительного материала растирали с CaCO₃ и 80 %-м ацетоном. Полученный гомогенат фильтровали и полученный экстракт количественно переносили в мерную колбу. Для расчета концентрации хлорофиллов *a* и *b* и каротиноидов в вытяжке пигментов определяли оптическую плотность вытяжки на спектрофотометре Varian Cary 50 при длинах волн, соответст-

вующих максимумам поглощения определяемых пигментов в данном растворителе: $\lambda = 663, 646$ и 470 нм. Контроль – чистый растворитель (80 %-й ацетон), $l_{\text{кюв}} = 1$ см. Концентрацию пигментов в вытяжке рассчитывали по следующим формулам (формула Lichtenthaler, 1987, для определения хлорофиллов и каротиноидов в 80 %-м ацетоне):

$$C_{\text{Chl } a} [\text{мг/л}] = 12,21 D_{663} - 2,81 D_{646};$$

$$C_{\text{Chl } b} [\text{мг/л}] = 20,13 D_{646} - 5,03 D_{663};$$

$$C_{\text{car}} [\text{мг/л}] = (1000 D_{470} - 3,27 C_{\text{Хл } a} - 100 C_{\text{Хл } b})/229.$$

Установив концентрацию пигмента в вытяжке, определяли его содержание в исследуемой ткани с учетом объема вытяжки и массы пробы:

$$F [\text{мг/г сыр. массы}] = (V C) / P.$$

Рассчитывали соотношение пигментов $\text{Chl } a/\text{Chl } b$ и $(\text{Chl } a + b)/\text{car}$.

Продуктивность фотосинтеза определяли по методике Ф. Д. Сказкина и др. [2].

Все эксперименты были проведены в трех биологических и 10 аналитических повторностях. Статистическую обработку результатов осуществляли с помощью критерия Стьюдента [3].

Результаты и обсуждение

Нами была поставлена серия опытов по изучению влияния фитогормонов и селената натрия на содержание пигментов и продуктивность растений рапса (*Brassica napus*). Используемые в опытах концентрации фитогормонов и селената натрия были подобраны в серии предварительных опытов.

Пигментный состав является основным из индикаторов, характеризующих работу фотосинтетического аппарата. В свою очередь фотосинтез является важнейшим процессом, обеспечивающим продуктивность растений. Поэтому изучение состава пигментов и их соотношений играет большую роль в понимании увеличения продуктивности растений. В ходе опытов было установлено, что замачивание семян и опрыскивание растений рапса приводили к изменению содержания пигментов. Наибольшее значение хлорофилла *a* наблюдалось при обработке растений 6-БАП (рис. 1). В данном варианте опытов содержание пигмента увеличилось на 40 %, что соответствует результатам опытов с другими растениями [4]. Содержание хлорофилла *a* повышалось и при обработке растений брассинолидом и селенатом натрия на 20 и 12 % соответственно. Обработка растений ГК и фузикоцином незначительно снижала содержание хлорофилла *a*. Влияния ИУК на содержание пигмента в ходе исследований не обнаружено.

Содержание хлорофилла *b*, так же как и хлорофилла *a*, увеличивалось при обработке растений 6-БАП, при этом максимальное значение наблюдалось в опыте с опрыскиванием растений (рис. 2). Содержание пигмента увеличивалось на 25 %. Опрыскивание селенатом Na способствовало увеличению содержания пигмента на 22 %. Обработка растений ГК и фузикоцином способствовала значительному снижению содержания хлорофилла *b*. Минимальное содержание пигмента, на 45 % ниже контроля, было отмечено при опрыскивании растений рапса ГК. При обработке ИУК и брассинолидом существенных изменений в содержании хлорофилла *b* не выявлено.

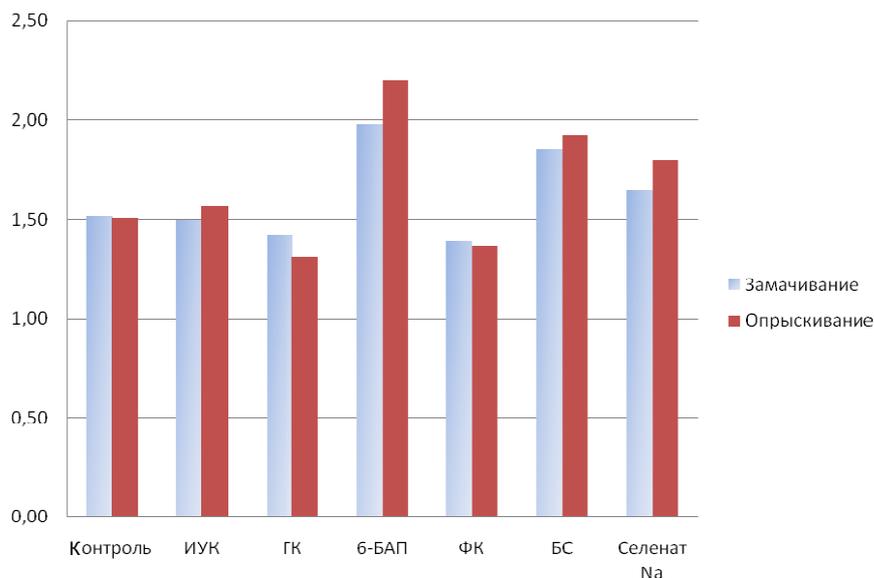


Рис. 1. Содержание хлорофилла *a*, мг/г сырого веса

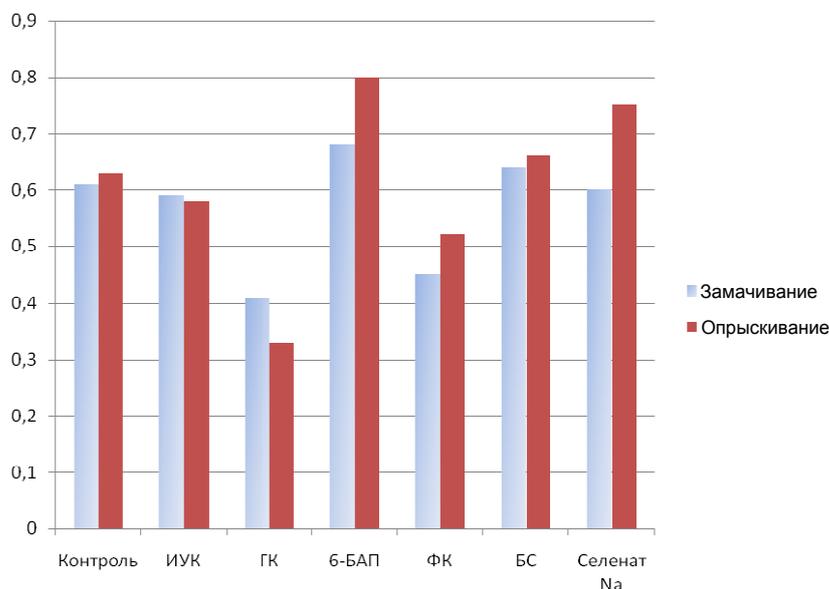


Рис. 2. Содержание хлорофилла *b*, мг/г сырого веса

О степени сформированности фотосинтетического аппарата можно судить по соотношению содержания хлорофилла *a* к хлорофиллу *b*. Как известно, в пигмент-белковые комплексы реакционных центров входит хлорофилл *a*, а в светособирающий комплекс – хлорофиллы *a* и *b*. При этом содержание хлорофилла *a* в светособирающем комплексе превышает содержание хлорофилла *b* [5, 6]. Поскольку хлорофилл *b* практически полностью содержится в светособирающем комплексе, увеличение содержания хлорофилла *a* приводит не только к изменению соотношения хлорофилла *a* к хлорофиллу *b*, но и к относительному увеличению количества реакционных центров и сниже-

нию относительного числа светособирающих комплексов. Установлено, что для высокопродуктивных сортов растений характерно увеличение соотношения хлорофилла *a* к хлорофиллу *b*. Таким образом, данное соотношение можно использовать в изучении степени сформированности фотосинтетического аппарата растений. В ходе наших экспериментов было выяснено, что обработка растений рапса ГК, несмотря на общее снижение содержания хлорофиллов, вызывает значительное увеличение отношения хлорофиллов *a/b*, в опытах с замачиванием семян на 48 %, с опрыскиванием растений на 70 % (табл. 1). Соотношение хлорофилла *a/b* увеличивалось и при обработке 6-БАП, замачивании семян фузикоцином, опрыскивании растений брассинолидом.

Таблица 1

Влияние фитогормонов и селената натрия на содержание пигментов и их отношений

Вариант		Содержание пигментов, мг/г сырого веса				Отношения	
		Хлорофилл <i>a</i>	Хлорофилл <i>b</i>	Сумма хлорофиллов	Каротиноиды	<i>a/b</i>	<i>a + b/</i> каротиноиды
Контроль	Замачивание	1,52 ± 0,12	0,61 ± 0,02	2,13 ± 0,14	0,45 ± 0,01	2,49	4,73
	Опрыскивание	1,51 ± 0,11	0,63 ± 0,04	2,14 ± 0,15	0,42 ± 0,01	2,39	5,09
ИУК	Замачивание	1,50 ± 0,09	0,59 ± 0,04	2,09 ± 0,13	0,44 ± 0,02	2,54	4,75
	Опрыскивание	1,57 ± 0,08	0,58 ± 0,03	2,15 ± 0,11	0,43 ± 0,01	2,71	5,00
ГК	Замачивание	1,42 ± 0,10 *	0,41 ± 0,01 ***	1,83 ± 0,11 **	0,38 ± 0,03 **	3,46 ***	4,81
	Опрыскивание	1,31 ± 0,08 **	0,33 ± 0,01 ***	1,64 ± 0,09 ***	0,34 ± 0,01 **	3,97 ***	4,92
6-БАП	Замачивание	1,98 ± 0,08 ***	0,68 ± 0,07	2,66 ± 0,15 *	0,30 ± 0,02 **	2,91 *	8,87 ***
	Опрыскивание	2,20 ± 0,10 ***	0,80 ± 0,05 ***	3,00 ± 0,15 ***	0,28 ± 0,01 **	2,75 *	10,71 ***
ФК	Замачивание	1,39 ± 0,04 *	0,45 ± 0,04 **	1,84 ± 0,08 *	0,43 ± 0,02	3,08 **	4,27
	Опрыскивание	1,37 ± 0,08 *	0,52 ± 0,03 *	1,89 ± 0,11 *	0,42 ± 0,01	2,63	4,50
БС	Замачивание	1,85 ± 0,07 **	0,64 ± 0,02	2,49 ± 0,09 *	0,34 ± 0,01 **	2,89 *	7,32 ***
	Опрыскивание	1,82 ± 0,09 **	0,66 ± 0,02	2,48 ± 0,11 *	0,30 ± 0,02 **	2,76 *	8,26 ***
Селенат Na	Замачивание	1,65 ± 0,09 *	0,60 ± 0,04	2,25 ± 0,13	0,43 ± 0,01	2,75 *	5,23
	Опрыскивание	1,80 ± 0,09 **	0,75 ± 0,03 ***	2,55 ± 0,12 *	0,45 ± 0,01	2,40	5,67

Примечание. ($M \pm m$; $n = 20$; * – $p \leq 0,05$; ** – $p \leq 0,01$; *** – $p \leq 0,001$ по отношению к контролю).

Одним из компонентов пигментной системы растений являются каротиноиды. Результаты исследования количественного содержания каротиноидов показали, что обработка растений рапса 6-БАП приводит к снижению содержания каротиноидов на 33 % (рис. 3). Количество каротиноидов также снизилось при обработке растений ГК и брассинолидом. Применение ИУК, фузикокцина и селената Na на содержание данного пигмента влияния не оказало.

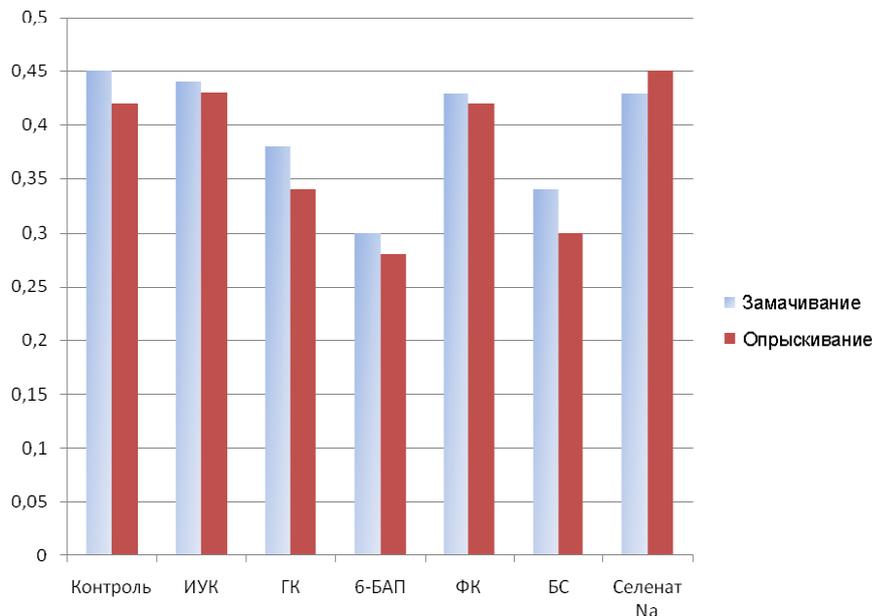
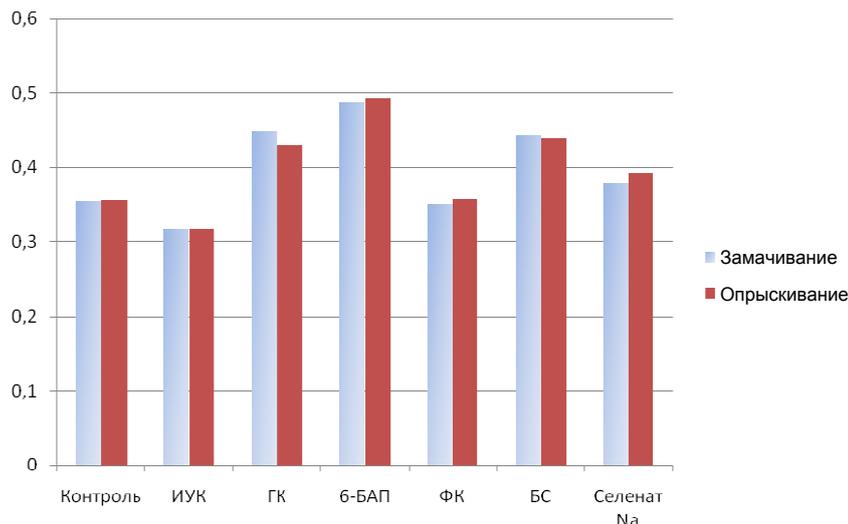


Рис. 3. Содержание каротиноидов, мг/г сырого веса

Еще одним показателем сформированности фотосинтетического аппарата является соотношение суммы хлорофиллов к сумме каротиноидов. В ходе исследований было выяснено, что обработка растений рапса 6-БАП увеличивает это соотношение в два раза, а обработка брассинолидом – на 60 %.

Результаты опытов по выяснению влияния фитогормонов и микроэлемента селена на продуктивность фотосинтеза показали, что наибольшей продуктивностью фотосинтеза обладали растения, обработанные 6-БАП, у которых продуктивность увеличивалась на 38 % (рис. 4). Данный показатель увеличивался и при использовании ГК и БС на 23 и 25 % соответственно. Обработка ИУК уменьшала продуктивность фотосинтеза на 10 %. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение продуктивности фотосинтеза при обработке растений 6-БАП и БС происходило за счет увеличения содержания хлорофиллов и отношения хлорофиллов к каротиноидам. Как известно, ГК усиливает процесс фотосинтетического фосфорилирования, в первую очередь нециклического [7], но одновременно снижает содержание хлорофилла. Исходя из этого можно считать, что ГК, повышая интенсивность использования единицы молекул хлорофилла (ассимиляционное число), приводит к увеличению продуктивности фотосинтеза растений.

Рис. 4. Продуктивность фотосинтеза, г/ч/м²

Следующим этапом исследования являлось определение урожайности растений рапса. Результаты опытов показывают, что обработка растений 6-БАП и брассинолидом вызывала увеличение количества плодов на одном растении на 33 и 10 % соответственно (табл. 2). Количество плодов увеличилось на 13 % при опрыскивании раствором селената натрия. Обработка растений рапса ИУК и ГК вызывала уменьшение количества плодов на одном растении на 10 %. При этом количество семян в плоде при обработке ГК увеличивалось на 16 %, а при обработке ИУК уменьшалось на 15 %. В результате этого урожайность растений обработанных ИУК была крайне низкой, масса семян, собранных с одного растения, уменьшалась на 34 %. Урожайность растений, обработанных ГК, оказалась несколько выше, чем у контрольных растений за счет увеличения количества семян в плоде. Наибольшая продуктивность была у растений, обработанных 6-БАП, масса семян с одного растения увеличивалась на 22 % при замачивании семян и на 28 % при опрыскивании растений. Обработка растений фузикоцином значительного влияния на урожайность рапса не оказала. Применение брассинолида способствовало увеличению массы семян с одного растения в обеих сериях опытов на 17 %. Этот показатель увеличивался на 20 % при опрыскивании растений рапса селенатом натрия.

Увеличение массы 1000 семян на 10 % выявлено при обработке такими фитогормонами, как 6-БАП, БС и ФК, особенно при опрыскивании растений.

Обработка растений рапса ИУК не вызывала изменения содержания пигментов и приводила к снижению продуктивности фотосинтеза на 10 %. При этом продуктивность растений, обработанных ауксином, также падала. Это связано не только с отсутствием влияния ИУК на содержание пигментов, но и способностью ИУК вызывать эффект апикального доминирования, что приводит к ингибированию роста боковых побегов. Обработка растений 6-БАП приводит к значительному увеличению содержания хлорофиллов, увеличению отношения хлорофилла *a* к *b* и суммы хлорофиллов к сумме каротиноидов, а также повышению продуктивности фотосинтеза. Все это способствует развитию основных составляющих фотосинтетического аппарата, что, ви-

димо, и стало причиной резкого повышения урожайности растений рапса. Применение ГК приводит к уменьшению содержания хлорофиллов, причем содержание хлорофилла *b* уменьшалось значительно больше, чем хлорофилла *a*, а это, в свою очередь, приводит к увеличению соотношения хлорофилла *a* к *b*. В результате этого увеличивалось количество реакционных центров, что, по всей видимости, и стало причиной увеличения урожайности растений рапса. Влияние фузикоцина на пигментный состав оказалось сходным с действием ГК, содержание хлорофиллов при обработке этим гормоном несколько уменьшалось, урожайность растений при этом не изменилась. Обработка растений брассинолидом вызывает увеличение содержания хлорофилла *a*, количество других пигментов изменялось незначительно. Это способствовало увеличению соотношения хлорофиллов *a* к *b* и суммы хлорофиллов к сумме каротиноидов.

Таблица 2

Влияние фитогормонов и селената натрия на продуктивность растений рапса

Вариант опыта		Количество плодов на одном растении, шт.	Количество семян в плоде, шт.	Количество семян с одного растения, шт.	Масса семян с одного растения, г	Масса 1000 семян, г
Контроль	Замачивание	90,7 ± 2,5	24,3 ± 0,8	2204,01	7,577	3,438
	Опрыскивание	91,0 ± 2,8	24,4 ± 0,6	2220,40	7,565	3,408
ИУК	Замачивание	82,9 ± 2,9 **	19,0 ± 1,4 **	1575,10 ***	5,338 ***	3,389
	Опрыскивание	80,5 ± 2,0 **	17,9 ± 1,7 ***	1440,95 ***	4,893 ***	3,396
ГК	Замачивание	82,4 ± 1,8 **	27,8 ± 0,5 *	2290,72	7,783	3,399
	Опрыскивание	83,3 ± 2,5 **	28,2 ± 0,8 *	2349,06 *	7,991 *	3,402
6-БАП	Замачивание	120,5 ± 2,7 ***	22,1 ± 0,9	2663,05 **	9,296 ***	3,491
	Опрыскивание	118,8 ± 2,7 ***	23,4 ± 0,7	2779,92 ***	9,754 ***	3,509
ФК	Замачивание	84,7 ± 2,8	25,4 ± 0,7	2151,38	7,621	3,543
	Опрыскивание	90,8 ± 3,0	24,6 ± 0,7	2233,68	7,824	3,504
БС	Замачивание	98,8 ± 1,9 *	25,2 ± 0,9	2489,76 **	8,721 **	3,508
	Опрыскивание	99,9 ± 2,1 *	25,0 ± 1,0	2497,50 **	8,818 **	3,531
Селенат Na	Замачивание	92,3 ± 2,6	24,6 ± 0,8	2270,58	7,876	3,470
	Опрыскивание	105,6 ± 2,8 **	24,9 ± 0,7	2629,44 **	9,146 ***	3,479

Примечание. ($M \pm m$; $n = 20$; * – $p \leq 0,05$; ** – $p \leq 0,01$; *** – $p \leq 0,001$ по отношению к контролю).

Заключение

Результаты работы позволяют сделать вывод о том, что обработка растений фитогормонами (цитокинин, брассинолид и гиббереллин), особенно при опрыскивании в фазу третьего листа, приводит не только к изменению пигментного состава в листьях, но и повышению продуктивности фотосинтеза и урожайности растений. Повышение урожайности рапса происходит за счет увеличения как количества семян, так и массы семян с одного растения. Трехлетние полевые опыты дают возможность рекомендовать эти фитогормоны для применения в растениеводстве с целью повышения продуктивности рапса.

Список литературы

1. **Шевякова, Н. И.** Полиамины повышают устойчивость рапса к Ni и накопление металла в надземной массе растений / Н. И. Шевякова, Е. Н. Ильина, Л. А. Стеценко, Вл. В. Кузнецов // Физико-химические механизмы адаптации растений к антропогенному загрязнению в условиях крайнего севера : тез. докл. конф. – Апатиты : ООО «КаЭМ», 2009. – С. 363–364.
2. **Сказкин, Ф. Д.** Практикум по физиологии растений / Ф. Д. Сказкин, Е. П. Ловчиновская, М. С. Миллер, В. В. Аникиев. – Л. : Советская наука, 1958. – 340 с.
3. **Шмидт, В. М.** Математические методы в ботанике : учеб. пособие / В. М. Шмидт. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1984. – 288 с.
4. **Кулаева, О. Н.** Цитокинины, их структура и функции / О. Н. Кулаева. – М. : Наука, 1973. – 264 с.
5. **Рубин, А. Б.** Регуляция первичных стадий фотосинтеза при изменении физиологического состояния растений / А. Б. Рубин, П. С. Венедиктов, Т. Е. Кренделева, В. З. Пашченко // Фотосинтез и продукционный процесс / под ред. А. А. Ничипорович. – М. : Наука, 1988. – С. 29–39.
6. **Lichtenthaler, H. K.** Chlorophylls and Carotenoids, the Pigments of Photosynthetic Biomembranes / H. K. Lichtenthaler // *Methods Enzymology* / eds. R. Douce, L. Packer. – N. Y. : Academic, 1987. – P. 350–382.
7. **Якушкина, Н. И.** Некоторые особенности влияния гиббереллина и кинетина на содержание хлорофилла и процесс фотофосфорилирования / Н. И. Якушкина, Г. П. Пушкина // Физиол. раст. – 1971. – Т. 18, вып. 5. – С. 898–903.

References

1. Shevyakova N. I., Il'ina E. N., Stetsenko L. A., Kuznetsov V. V. *Fiziko-khimicheskie mekhanizmy adaptatsii rasteniy k antropogennomu zagryazneniyu v usloviyakh kraynego severa : tez. dokl. konf.* [Physical-chemical mechanisms of plant adaptation to anthropogenic pollution in conditions of the Extreme North: conference report theses]. Apatity: ООО «КаЭМ», 2009, pp. 363–364.
2. Skazkin F. D., Lovchinovskaya E. P., Miller M. S., Anikiev V. V. *Praktikum po fiziologii rasteniy* [Workshop on plant physiology]. Leningrad: Sovetskaya nauka, 1958, 340 p.
3. Shmidt V. M. *Matematicheskie metody v botanike: ucheb. posobie* [Mathematical methods in botany: tutorial]. Leningrad: Izd-vo LGU, 1984, 288 p.
4. Kulaeva O. N. *Tsitokininy, ikh struktura i funktsii* [Cytokinins, structure and functions thereof]. Moscow: Nauka, 1973, 264 p.
5. Rubin A. B., Venediktov P. S., Krendeleva T. E., Pashchenko V. Z. *Fotosintez i produktsionnyy protsess* [Photosynthesis and productional process]. Moscow: Nauka, 1988, pp. 29–39.

6. Lichtenthaler H. K. *Methods Enzymology*. Eds. R. Douce, L. Packer. New York: Academic, 1987, pp. 350–382.
7. Yakushkina N. I., Pushkina G. P. *Fiziol. rast.* [Plant physiology]. 1971, vol. 18, iss. 5, pp. 898–903.

Каташов Денис Александрович

аспирант, Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: earendil73@rambler.ru

Katashov Denis Aleksandrovich

Postgraduate student, Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Хрянин Виктор Николаевич

доктор биологических наук, профессор, кафедра ботаники, физиологии и биохимии растений, Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: viktor.khryanin@gmail.com

Khryanin Viktor Nikolaevich

Doctor of biological sciences, professor, sub-department of botany, plant physiology and biochemistry, Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

УДК 581. 14

Каташов, Д. А.

Влияние фитогормонов и селената натрия на содержание пигментов и продуктивность растений рапса сорта «Ратник» (*Brassica napus*) / Д. А. Каташов, В. Н. Хрянин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 25–34.

Н. Г. Мазей, Г. Ф. Можяева, О. В. Рытикова,
Ю. А. Вяль, М. В. Ростовцева

РЕДКИЕ ВИДЫ РАСТЕНИЙ МЕСТНОЙ ФЛОРЫ В КОЛЛЕКЦИИ ПЕНЗЕНСКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА ИМЕНИ И. И. СПРЫГИНА

Аннотация.

Актуальность и цели. Значительная роль в деле сохранения растений отводится ботаническим садам, так как введение в культуру редких и исчезающих видов в коллекциях садов – это дополнительный способ сохранения генофонда редких растений и обеспечение дальнейшей возможности их реинтродукции и репатриации. Согласно второму изданию Красной книги Пензенской области список редких и исчезающих видов растений в регионе включает 200 таксонов сосудистых растений. В коллекционном фонде растений Пензенского Ботанического сада им. И. И. Спрыгина, насчитывающем около 2 тыс. таксонов, 38 видов являются редкими и подлежат охране в местной региональной флоре. В статье приводится характеристика всех этих видов.

Результаты. Из 38 видов редких растений, находящихся в коллекции ботанического сада, 16 оценены как высокоустойчивые в культуре, проходят полный цикл развития, цветут и плодоносят; у 15 видов семена завязываются, но не всегда вызревают; 7 видов находятся в вегетативном состоянии – отдельные растения цветут, но не плодоносят.

Выводы. Создание и содержание коллекции живых растений охраняемых видов флоры Пензенской области в Ботаническом саду им. И. И. Спрыгина ПГУ обеспечивают практическую реализацию одной из основных экологических задач, входящих в компетенцию ботанических садов, по сохранению редких растений. Целенаправленное разведение этих видов в культуре способствует созданию резервных фондов растений с целью их дальнейшей реинтродукции в естественные места обитания и является, таким образом, наиболее надежным способом сохранения *ex situ*. Кроме того, введение в культуру редких видов, имеющих хозяйственное значение и в силу этого особенно подвергающихся истреблению (пищевые, лекарственные, декоративные растения), позволит существенно снизить антропогенное воздействие на их природные популяции и эффективно сохранить эти виды в естественных ценозах.

Ключевые слова: ботанический сад, редкие виды, интродукция.

N. G. Mazei, G. F. Mozhaeva, O. V. Rytikova,
Yu. A. Vyal, M. V. Rostovtseva

RARE PLANT SPECIES OF LOCAL FLORA IN THE COLLECTION OF I. I. SPRYGIN PENZA BOTANICAL GARDEN

Abstract.

Background. Botanical gardens play a significant role in preservation of plants' biodiversity, since the introduction of rare and endangered species into the culture in collections of the gardens represent an additional way to preserve the gene pool of rare plants and provide further opportunities for reintroduction and repatriation. According to the second edition of the Red Book of the Penza region the list of rare

and endangered plant species in the region includes 200 taxa of vascular plants. In the plant collection of I. I. Sprygin Penza Botanical garden (altogether consisting of two thousand taxa) 38 species are rare and should be protected in the local regional flora. The article presents the characteristics of all these species.

Results. Out of 38 species of rare plants presented in the collection of the Botanical Garden, 16 are rated as highly stable in culture, undergo a complete cycle of development, bloom and bear fruits; 15 species are tied, but not always ripen; 7 species are in vegetative state – individual plants bloom but not fruit.

Conclusions. Establishment and maintenance of the collection of living plants of protected species of Penza region flora in the I. I. Sprygin Penza Botanical Garden of Penza State University provides practical implementation of one of the major environmental problems for botanical gardens, namely, preservation of rare plants. Purposeful cultivation of these species in the culture helps to create reserve funds of plants with prospects of further reintroduction into natural habitats, and it is thus the most reliable way to maintain *ex situ*. Furthermore, the introduction into the culture of rare species having economic importance and in this connection especially suffering from extermination (edible, medicinal, ornamental plants), will significantly reduce human impact on their natural populations and effectively preserve these species in native ecosystems.

Key words: botanical garden, rare species, introduction.

Постоянное увеличение антропогенной нагрузки влечет за собой обеднение природной флоры. Опасность такой ситуации определяется не только потерей конкретных растительных ресурсов, но и влиянием этих потерь на общие процессы жизнедеятельности всего живого на планете.

Значительная роль в деле сохранения растений отводится ботаническим садам, так как введение в культуру редких и исчезающих видов в коллекциях садов – это дополнительный способ сохранения генофонда редких растений и обеспечение дальнейшей возможности их реинтродукции и репатриации [1, 2].

На территории Пензенской области произрастает 1800 видов сосудистых растений [3] и отдельные из них, состояние которых вызывает серьезные опасения за их дальнейшее сохранение на территории области, включены в Красную книгу Пензенской области. Согласно второму изданию Красной книги [4] список редких и исчезающих видов растений включает 200 таксонов сосудистых растений: 5 – из отдела плаунообразные – *Lycopodiophyta*; 1 – из отдела хвощеобразные – *Equisetophyta*; 7 – из отдела папоротникообразные – *Polypodiophyta*; 2 – из отдела голосеменные – *Gymnospermae* (*Pino-phyta*); 185 – из отдела покрытосеменные (цветковые) – *Angiospermae* (*Magnoliophyta*) [4].

В коллекционном фонде растений Ботанического сада им. И. И. Спрыгина, насчитывающем около 2 тыс. таксонов (видов, разновидностей, сортов и форм), 38 видов являются редкими и подлежат охране в местной региональной флоре. Они включены в Красную книгу Пензенской области [1] со статусами от 0(Ex) и 1(E) – исчезнувшие или находящиеся под угрозой исчезновения – до 4(I) – с неопределенным статусом, требующие дополнительного изучения.

Редкие виды растений представлены в коллекционном фонде ботанического сада как в структуре родовых комплексов, так и отдельно – на участках площадью до 1 м².

Из отдела голосеменных растений в Красную книгу Пензенской области входят два вида: *Juniperus communis* L. и *Ephedra distachya* L. Оба они культивируются в ботаническом саду.

Juniperus communis L. – можжевельник обыкновенный. Статус 2. Голарктический вид зоны хвойных лесов. Вид на южной границе ареала. В коллекции один образец. Кустарник имеет высоту 2 м, диаметр кроны 60 см. Теневынослив. Зимостойкость высокая. В культуре чувствует себя удовлетворительно. Болезнями и вредителями не поражается. Декоративен. Редко используется в озеленении.

Ephedra distachya L. – эфедра двуколосковая. Статус 1. Европейско-западноазиатский вид. Получен в 2009 г. из природного местообитания «Ольшанские склоны». Вечнозеленый кустарничек высотой 30 см, растение двудомное (в коллекции женский и мужской экземпляры), практически не разрастается, не цветет, плохо переносит зиму.

Отдел покрытосеменные представлен в Красной книге Пензенской области 185 видами, 36 из них интродуцированы в коллекции ботанического сада. Семейство *Asteraceae* – астровые – представлено 2 родами и 4 видами.

Senecio schwetsovii Korsh. – крестовник Швецова. Статус 3. Восточно-европейский западноазиатский вид. Малолетнее травянистое короткокорневищное растение. Культивируется в ботаническом саду с 2009 г., в культуре хорошо себя чувствует. Корневище горизонтальное ползучее или косо восходящее, около 1 см толщиной. Высота растений более 200 см. Стебель прямой, простой, лишь в соцветии ветвистый, слегка паутинисто опушенный, гранисто-бороздчатый. Листья голые, сизо-зеленые, нижние яйцевидные, острые, постепенно оттянутые в крылатый черешок, у прикорневых листьев почти равный пластинке или вдвое более короткий, с неравно зубчатыми, нередко вниз завернутыми краями. Листовая пластинка длиной от 15 до 30 см и шириной от 4,5 до 10 см, средние стеблевые листья сидячие, яйцевидно-ланцетные или ланцетовидные, с округлым или слегка сердцевидным основанием, по краям неравномерно мелкозубчатые или почти цельнокрайние.

Соцветие щитковидно-метельчатое, корзинки многочисленные (200–500), на ножках, с 2–3 мелкими линейными листьями. Обертка широко-колокольчатая, 5–6 мм длиной и вверху 4–6 мм шириной. Язычковые цветки обыкновенно в числе 5, длиной 10 и 4 мм. Цветет обильно в июне-августе, дает полноценные семена. Размножается семенами. Декоративен в период цветения.

Galatella villosa (L.) Reichenb. fil. – солонечник мохнатый. Статус 3. Европейско-западносибирский вид. В коллекции один экземпляр, получен из природного местообитания «Большая Ендова» в 2012 г., цветет.

Galatella angustissima (Tausch) Novopork. – солонечник узколистый. Статус 2. Европейско-сибирский вид. В местной флоре обитает на крутых склонах и холмах, на щебнистых и песчаных почвах [1]. В коллекцию Ботанического сада экземпляр солонечника поступил из местной флоры в 2009 г. Многолетнее растение, 35 см высотой, со слабым паутинистым опушением и с мелкими шипиками. Стебли немногочисленные прямостоящие, в верхней части разветвленные, заканчивающиеся одной, реже 2–3 корзинками на длинных ножках. Листья сидячие, к основанию постепенно суженные, на верхушке заостренные, без точечных железок, зеленые, нижние – линейные или линейно-ланцетные, до 3–4 мм шириной, средние и верхние – обычно

узколинейные, 2–7 см длиной и 1–2 мм шириной, брактей на веточках соцветия сильно уменьшенные, многочисленные. Корзинки в рыхлом соцветии о 20–50 цветках. Цветы диска трубчатые, желтые, плодущие. Краевые язычковые неплодущие, голубые до 20 мм длиной и 3–4 мм шириной. Цветет в июле-августе, дает семена. Семянки продолговатые, до 4 мм длиной покрытые длинными прилегающими волосками, хохолок в 1,5 раза длиннее семянки. В культуре хорошо себя чувствует.

Galatella linosyris (L.) Reichenb. fil. – солонечник льновидный. Статус 3. Европейско-западноазиатский вид. Многолетнее травянистое короткокорневищное растение. Получен в 2012 г. из природного местообитания «Ольшанские склоны». Цветет с августа по сентябрь. В культуре хорошо себя чувствует, цветет, дает семена.

Семейство *Fabaceae* – бобовые – представлено 1 родом и 4 видами.

Astragalus austriacus Jacq. – астрагал австрийский. Статус 3. Европейско-западносибирский вид. В коллекции один образец, выращен из семян, привезенных из заповедника «Островцовская лесостепь» в 2010 г. Многолетнее травянистое стержнекорневое растение высотой 35 см. Стебли многочисленные. Цветет в июне-июле, плодоносит в июле-августе. Размножается семенами, полноценных семян дает мало.

Astragalus varius S.G. Gmel. – астрагал изменчивый. Статус 3. Восточноевропейско-западносибирский вид. В коллекции один образец, выращенный из семян, собранных в окрестностях с. Рамзай. Полукустарничек высотой 35 см. Начало вегетации – вторая декада мая. Цветет в июне-июле. Размножается семенами, но полноценных семян дает мало. Декоративен в период цветения.

Astragalus asper Jacq. – астрагал шершавый. Статус 1. Европейский вид. Многолетнее травянистое стержнекорневое растение. В коллекции ботанического сада с 2012 г. – один образец, выращенный из семян, собранных в природном местообитании «Большая ендова». Цветет в мае-июне, плодоносит в августе, семян дает мало. Декоративен.

Astragalus onobrychis L. – астрагал эспарцетный. Статус 3. Европейско-западносибирский вид. В коллекции один экземпляр. Получен в 2010 г. из природного местообитания «Ольшанские склоны». Многолетнее травянистое стержнекорневое каудексовое растение высотой 40 см. Цветет обильно в июне-июле, плодоносит с июля. Семена полноценные.

Семейство *Caryophyllaceae* – гвоздичные – представлено 3 родами и 3 видами.

Gypsophila altissima L. – качим высочайший. Статус 3. Европейско-сибирский вид. В коллекции ботанического сада с 1980 г. один образец. Многолетнее травянистое стержнекорневое растение. Растения высотой 40–80 см, хорошо себя чувствуют в условиях культуры, цветут каждый год в июне-июле и дают полноценные семена. Образует самосев. Выходит за пределы обрабатываемого участка. Декоративен во время вегетации.

Lychnis chalconica L. – зорька обыкновенная. Статус 3. Восточноевропейско-азиатский вид. В коллекции ботанического сада более 40 лет. Многолетнее короткокорневищное травянистое растение высотой 60–80 см. Цветет в июне-июле, плодоносит в июле-августе. Размножается семенами. Дает обильный самосев. Культивируется как декоративный вид. Зимостойкое и неприхотливое растение.

Dianthus arenarius L. – гвоздика песчаная. Статус 3. Европейский вид. Подушковидный стержнекорневой полукустарничек. Получен в 2009 г. из ботанического сада г. Йошкар-Ола – один образец. Цветет в июне-июле, плодоносит в июле-августе, хорошо разрастается вегетативно. В теплые зимы подпревает. Можно использовать как декоративное почвопокровное и ароматическое растение.

Семейство *Hyacinthaceae* – гиацинтовые – представлены 1 видом.

Scilla sibirica L. – пролеска сибирская. Статус 3. Европейско-кавказский вид. В коллекции ботанического сада более 40 лет. Луковичный весенний эфемероид. Цветет в апреле-мае, плодоносит в мае-июне. Размножается семенами и луковичами. В культуре чувствует себя хорошо, обильно разрастается. Активно используется в озеленении.

Семейство *Gentianaceae* – горечавковые – представлено 1 видом.

Gentiana cruciata L. – горечавка крестовидная. Статус 3. Европейско-западносибирский вид. В ботаническом саду культивируется с 2010 г. – один образец, полученный из природного местообитания «Ольшанские склоны», живое растение. Многолетнее травянистое короткокорневищное растение, цветет в июне-августе, плодоносит в июле-сентябре, семена не всегда полноценны. Может культивироваться как декоративное и лекарственное растение.

Семейство *Iridaceae* – ирисовые – представлено 2 родами и 6 видами.

Iris aphylla L. – ирис безлистный. Статус 3. Европейско-средиземноморский степной вид. В культуре с 2011 г. – один образец, полученный из природного местообитания «Большая ендова». Травянистый корневищный вегетативно-малоподвижный многолетник, цветет в мае-июне, плодоносит в июле, дает полноценные семена. Размножается вегетативно и семенами. Декоративен в период цветения, эффектно смотрится в групповых посадках.

Iris halophila Pall. – ирис солончаковый. Статус 2. Юговосточно-европейско-западноазиатский вид. Получен из Саратовского ботанического сада в 2009 г. – один образец. Многолетнее травянистое растение с ветвящимся корневищем, разрастается плохо, цветет, плодоносит.

Iris pineticola Клоков – ирис боровой. Статус 0. Юговосточно-европейский вид. Многолетник с ползучим корневищем. Получен из Пермского ботанического сада в 2012 г., вегетирует.

Iris sibirica L. – ирис сибирский. Статус 2. Евразийский вид. Многолетнее травянистое корневищное растение. Получен посадочным материалом из местной флоры в 1980-х гг. – один образец. Цветение наблюдается в мае-июне. Длина цветоносов от 86 до 114 см (в среднем 97,5). Цветки основного образца ярко-синие, диаметром 7–8 см, по 2–4 шт. на цветоносе. Семена созревают в августе. Их продуктивность высокая. Хорошо размножается вегетативно. Зимостойкий вид. Декоративен в период цветения. Эффектно смотрится в групповых посадках. Используется в озеленении.

Gladiolus tenuis M. Bieb. – шпажник тонкий. Статус 3. Европейско-средиземноморско-азиатский вид. В ботаническом саду культивируется с 1996 г. Клубнелуковичный многолетник. Цветет в июне-июле, плодоносит в августе. Хорошо размножается вегетативно.

Семейство *Liliaceae* – лилейные – представлено 2 родами и 2 видами.

Fritillaria ruthenica Wikstr. – рябчик русский. Статус 3. Евразийский вид. Луковичный эфемероид. В коллекции ботанического сада с 2011 г., в культуре чувствует себя хорошо, цветет, дает семена.

Tulipa biebersteiniana Schult. Et chult fil. – Тюльпан Биберштейна. Статус 2. Восточноевропейско-азиатский вид. Луковичный столонообразующий многолетник. В коллекции ботанического сада два образца: один с 1985 г., второй – получен в 2009 г. из коллекций Саратовского ботанического сада. Цветет в мае, образует семена. Хорошо размножается вегетативно.

Семейство *Ranunculaceae* – лютиковые – представлено 4 родами и 4 видами.

Adonis vernalis L. – адонис весенний. Статус 3. Евро-сибирский вид. В коллекции один образец. Короткокорневищное многолетнее травянистое растение. Цветет в апреле-мае, полноценные семена дает редко.

Anemone sylvestris L. – ветреница лесная. Статус 3. Евро-азиатский вид. Многолетнее, короткокорневищное корнеотпрысковое растение. Получено в 2010 г. из природного местообитания «Ольшанские склоны». Вегетативно почти не разрастается, цветет в мае-июне, семена не всегда полноценны.

Clematis recta L. – ломонос прямой. Статус 1. Средиземноморско-европейский вид. В коллекции ботанического сада с 1981 г., хорошо себя чувствует в условиях культуры. Травянистый вертикально-корневищный симподиально возобновляющийся многолетник. Цветет в июне-июле и плодоносит в августе, дает полноценные семена. Ломонос прямой, декоративен как во время цветения, так и во время плодоношения.

Pulsatilla patens (L.) Mill. – прострел раскрытый. Статус 3. Европейско-западноазиатский вид. Многолетнее корневищное растение. Цветет в апреле-мае, плодоносит.

Семейство *Malvaceae* – мальвовые – представлено 1 видом.

Althaea officinalis L. – алтей лекарственный. Статус 1. Европейско-азиатский вид. Получено в 2009 г. из Саратовского ботанического сада деленкой взрослого растения. В первый же год цвело и плодоносило, но в зиму 2012–2013 гг. все разросшееся растение почти вымерзло. В середине вегетационного периода растение дало вегетативные побеги, которые в августе зацвели и дали полноценные семена. Многолетнее травянистое стержнекорневое растение. Размножается вегетативно и семенами. Широко используется как лекарственное растение.

Семейство *Scrophulariaceae* – норичниковые – представлено 3 родами и 3 видами.

Gratiola officinalis L. – авран лекарственный. Статус 4. Европейско-западноазиатско-североамериканский, плюризональный вид. В ботаническом саду культивируется с 2011 г., один образец, полученный из коллекций ботанического сада ВИЛАР. Многолетнее травянистое длиннокорневищное растение. Разрастается слабо, цветет, вызревших семян не было.

Veronica incana L. – вероника седая. Статус 2. Европейско-азиатский вид. Был получен в 2009 г. из ботанического сада г. Йошкар-Ола в количестве двух экземпляров. Многолетнее травянистое короткокорневищное растение. Растение активно разрастается, цветет, плодоносит. Можно использовать как декоративное.

Digitalis grandiflora Mill. – наперстянка крупноцветковая. Статус 2. Европейско-западноазиатский вид. В коллекции ботанического сада с 1980 г., хорошо себя чувствует в условиях культуры. Многолетнее короткокорневищное растение, цветет в июне-июле, плодоносит. Размножается семенами

и вегетативно. Наперстянка активно используется в декоративном озеленении и как лекарственное растение.

Семейство *Orchidaceae* – орхидные – представлено 1 видом.

Dactylorhiza incarnata L. Soo – пальчатокоренник мясо-красный. Статус 3. Евразийский вид. Многолетнее травянистое растение со стеблекорневым клубнем, в культуре недавно – с 2012 г., получен из природного местообитания «Светлая поляна», растение цело. Очень декоративно в период цветения.

Семейство *Rosaceae* – розовые – представлено 4 родами и 4 видами.

Potentilla alba L. – лапчатка белая. Статус 3. Европейский вид. Культивируется в ботаническом саду с 2002 г. – один образец. Короткокорневищное многолетнее травянистое растение, разрастается хорошо, обильно цветет в мае, дает семена, размножается в основном вегетативно. Используется как лекарственное в народной медицине. Декоративно.

Amygdalus nana L. – миндаль низкий. Статус 3. Европейско-азиатский лесостепной вид. Невысокий длиннокорневищный кустарник в коллекции ботанического сада с 2004 г. Мезоксерофит. Цветет в апреле-мае. Плодоносит. Размножается семенами и вегетативно (порослью). Декоративен в период цветения. Активно используется в озеленении.

Rosa corymbifera Wokh. – роза щитконосная. Статус 3. Европейско-западноазиатский вид. Листопадный кустарник высотой 1,5–2,5 м, цветет, плодоносит.

Spiraea crenata L. – спирея городчатая. Статус 3. Евро-азиатский степной и лесостепной вид. В коллекции ботанического сада два образца: один более 10 лет, второй – получен в 2011 г. из природного местообитания «Ольшанские склоны». Аэроксильный летнезеленый кустарник. Цветет в мае, плодоносит. В культуре чувствует себя хорошо, декоративен. Может быть рекомендован для использования в озеленении.

Семейство *Crassulaceae* – толстянковые – представлено 1 видом.

Sempervivum ruthenicum (Sims) Opiz. – молодило русское. Статус 2. Европейский вид. В коллекции ботанического сада с 1980 г. – один образец. Многолетнее вечнозеленое травянистое растение с розетками суккулентных листьев. Размножается в основном вегетативно, цветет не каждый год, семена вызревают.

Семейство *Lamiaceae* – яснотковые – представлено 2 родами и 2 видами.

Prunella grandiflora (L.) Scholler – черноголовка крупноцветковая. Статус 3. Восточноевропейский вид. Культивируется в ботаническом саду с 1999 г. Травянистый кистекорневой корневищный многолетник. Цветет с июня по сентябрь. Плодоносит. Размножается семенами и вегетативно. Декоративно.

Salvia verticillata L. – шалфей мутовчатый. Статус 3. Европейско-западноазиатский вид. Многолетнее травянистое короткокорневищное растение, хорошо себя чувствует в условиях культуры, цветет в июне-июле, дает полноценные семена. Иногда используется в озеленении.

Кроме описанных видов растений, в интродукционном питомнике пензенского ботанического сада проходят первичную интродукцию следующие растения, включенные в Красную книгу Пензенской области:

Inula germanica L. – девясил германский. Статус 1. Европейско-западноазиатский вид. Многолетнее травянистое длиннокорневищное растение.

Scorzonera ensifolia Bieb. – козелец мечелистный. Статус 2. Восточно-европейско-азиатский вид. Многолетнее травянистое стержнекорневое растение.

Onosma simplicissima L. – оносма простейшая. Статус 1. Степной вид древнесредиземноморского родства. Растение получено из природного местообитания «Субботинские склоны».

Valeriana tuberosa L. – валериана клубненосная. Статус 1. Восточноевропейско-западноазиатский вид. Многолетнее травянистое растение с клубневидными и нитевидными корнями.

Cephalaria litvinovii Bobr. – головчатка Литвинова. Статус 1. Восточноевропейский вид. Эндемик. Многолетнее травянистое каудексовое растение высотой до 200 см.

Minuartia setacea (Thuill.) Hauek s.l. – минуарция щетинковая. Статус 1. Европейский вид. Многолетнее травянистое стержнекорневое растение.

Limonium tomentellum (Boiss.) O. Kuntze – кермек опушенный. Статус 2. Восточноевропейско-западноазиатский вид. Многолетнее розеточное каудексовое растение.

Linum flafum L. – лен желтый. Статус 3. Европейский вид. Многолетнее стержнекорневое каудексовое травянистое растение.

Thymus pallasianus H. Bg. – чабрец Палласа. Статус 1. Европейско-казахский вид. Вегетативно-подвижный ползучий полукустарничек.

Таким образом, из 38 видов редких растений, находящихся в коллекции ботанического сада, 16 (42 %) оценены как высокоустойчивые в культуре, проходят полный цикл развития, цветут и плодоносят; у 15 видов (39,5 %) семена завязываются, но не всегда вызревают; 7 видов (18,5 %) находятся в вегетативном состоянии – отдельные растения цветут, но не плодоносят.

Создание и содержание коллекции живых растений охраняемых видов флоры Пензенской области в Ботаническом саду им. И. И. Спрыгина ПГУ обеспечивают практическую реализацию одной из основных экологических задач, входящих в компетенцию ботанических садов, по сохранению редких растений. Целенаправленное разведение этих видов в культуре способствует созданию резервных фондов растений с целью их дальнейшей реинтродукции в естественные места обитания и является, таким образом, наиболее надежным способом сохранения *ex situ*. Кроме того, введение в культуру редких видов, имеющих хозяйственное значение и в силу этого особенно подвергающихся истреблению (пищевые, лекарственные, декоративные растения), позволит существенно снизить антропогенное воздействие на их природные популяции и эффективно сохранить эти виды в естественных ценозах.

Список литературы

1. **Лапин, П. И.** Роль интродукции в сохранении генофонда редких и исчезающих видов растений / П. И. Лапин. – М. : Наука, 1984. – 210 с.
2. **Агаев, М. Г.** Интродукция растений как интегральная наука / М. Г. Агаев // Ботанические исследования в Азиатской России : материалы 11 съезда Российского ботанического общества. – Барнаул, 2003. – Т. 3. – С. 148–149.
3. **Васюков, В. М.** Растения Пензенской области / В. М. Васюков. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2004. – 184 с.
4. Красная книга Пензенской области. Т. 1. Грибы, лишайники, мхи, сосудистые растения / под ред. А. И. Иванова. – 2-е изд. – Пенза, 2013. – 300 с.

References

1. Lapin P. I. *Rol' introduksii v sokhraneniі genofonda redkikh i ischezayushchikh vidov rasteniy* [Role of introduction in preservation of gene pool of rare and endangered species of plants]. Moscow: Nauka, 1984, 210 p.
2. Agaev M. G. *Botanicheskie issledovaniya v Aziatskoy Rossii: materialy 11 s"ezda Rossiyskogo botanicheskogo obshchestva* [Botanical research in Asian Russia: proceedings of 11 assembly of the Russian botanical society]. Barnaul, 2003, vol. 3, pp. 148–149.
3. Vasyukov V. M. *Rasteniya Penzenskoy oblasti* [Plants of Penza region]. Penza: Izd-vo PGU, 2004, 184 p.
4. *Krasnaya kniga Penzenskoy oblasti. T. 1. Griby, lishayniki, mkhi, sosudistye rasteniya* [Red book of Penza region. Volume 1. Fungi, lichen, mosses, vascular plants]. Ed. by A. I. Ivanov. Penza, 2013, 300 p.

Мазей Наталья Григорьевна

кандидат биологических наук, доцент,
кафедра ботаники, физиологии
и биохимии растений, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: natashamazei@mail.ru

Mazei Natalya Grigorievna

Candidate of biological sciences, associate
professor, sub-department of botany, plant
physiology and biochemistry, Penza
State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Можяева Галина Федоровна

биолог, Ботанический сад
им. И. И. Спрыгина, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. К. Маркса, 2а)

E-mail: botsad.penza@mail.ru

Mozhaeva Galina Fedorovna

Biologist, I. I. Sprygin Penza Botanical
Garden, Penza State University
(2a K. Marks street, Penza, Russia)

Рыткова Ольга Владимировна

биолог, Ботанический сад
им. И. И. Спрыгина, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. К. Маркса, 2а)

E-mail: botsad.penza@mail.ru

Rytikova Olga Vladimirovna

Biologist, I. I. Sprygin Penza Botanical
Garden, Penza State University
(2a K. Marks street, Penza, Russia)

Вяль Юлия Александровна

кандидат биологических наук, доцент,
кафедра ботаники, физиологии
и биохимии растений, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: vyal81@mail.ru

Vyal Yulia Alexandrovna

Candidate of biological sciences, associate
professor, sub-department of botany, plant
physiology and biochemistry, Penza State
University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Ростовцева Марина Владимировна

директор, Ботанический сад
им. И. И. Спрыгина, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. К. Маркса, 2а)

E-mail: botsad.penza@mail.ru

Rostovtseva Marina Vladimirovna

Director, I. I. Sprygin Penza Botanical
Garden, Penza State University
(2a K. Marks street, Penza, Russia)

УДК 58.006

Мазей, Н. Г.

Редкие виды растений местной флоры в коллекции Пензенского Ботанического сада имени И. И. Спрыгина / Н. Г. Мазей, Г. Ф. Можяева, О. В. Рытикова, Ю. А. Вяль, М. В. Ростовцева // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 35–44.

Д. Ш. оглы Ганбаров

**ВИДЫ РОДА *ASTRACANTHA* PODLECH НАХИЧЕВАНСКОЙ
АВТОНОМНОЙ РЕСПУБЛИКИ АЗЕРБАЙДЖАНА****Аннотация.**

Актуальность и цели. Нахичеванская автономная республика является специфическим горным районом и резко отличается от других регионов Кавказа своим богатым растительным покровом и разнообразием флоры. Важным компонентом растительности являются представители рода *Astracantha*. Кроме того, некоторые виды этого рода, произрастающие в республике, имеют ценное народнохозяйственное значение, в связи с чем мониторинг состояния их популяций является необходимым. Целью настоящей работы явились выявление видового состава растений рода *Astracantha* на территории Нахичеванской автономной республики, а также описание растительных ассоциаций, в которых они встречаются.

Результаты. В Нахичеванской автономной республике род *Astracantha* представлен следующими видами: *Astracantha alexeenkoana*, *A. andreji*, *A. aurea*, *A. barba-carpina*, *A. flavirubens*, *A. gudrathi*, *A. jucunda*, *A. insidiosa*, *A. karabaghensis*, *A. karjaginii*, *A. meyeri*, *A. microcephala*, *A. oleifolia*, *A. stenonychioides*, *A. vedica*. Два вида – *A. karjaginii* и *A. aurea* – обычно развиваются на участках с повышенным антропогенным воздействием. Из-за редкости они были занесены в Красную книгу Нахичеванской автономной республики. Описаны растительные ассоциации, в которых встречаются представители рода. Отмечено, что виды рода *Astracantha* – ценные кормовые, лекарственные и технические растения. Описаны способы использования.

Выводы. Подчеркнута важность расширения научно-исследовательских работ по поиску новых видов астраканты – камеденосев, изучению степени камеденосности, уточнению зоны распространения *Astragalus lagurus*, *A. mesites* и *A. strictifolius* на территории Нахичеванской автономной республики.

Ключевые слова: астраканта, редкие виды, Нахичеванская автономная республика.

D. Sh. oglu Ganbarov

**BIOLOGICAL FEATURES OF THE SPECIES OF *ASTRACANTHA*
PODLECH IN NAKHCHIVAN AUTONOMOUS REPUBLIC****Abstract.**

Background. Nakhchivan autonomous republic is a specific mountain region contrasting with other regions of the Caucasus due to rich plant cover and flora diversity. An important component of vegetation are the representatives of *Astracantha* species. Besides, some kinds of the said species, growing in the republic, are economically important. That is why monitoring of population conditions of such plants is necessary. The study aims at revealing species composition of *Astracantha* on the territory of Nakhchivan autonomous republic, as well as describing vegetative associations where the species grow.

Results. In Nakhchivan autonomous republic *Astracantha* species is presented by the following kinds: *Astracantha alexeenkoana*, *A. andreji*, *A. aurea*, *A. barba-carpina*, *A. flavirubens*, *A. gudrathi*, *A. jucunda*, *A. insidiosa*, *A. karabaghensis*, *A. karjaginii*, *A. meyeri*, *A. microcephala*, *A. oleifolia*, *A. stenonychioides*, *A. vedica*.

Two kinds – *A. karjaginii* and *A. aurea* – typically grow in areas with high anthropogenic impact. Being rare the said kinds were registered in the red book of Nakhchivan autonomous republic. The article describes vegetative associations, including the representatives of the species. It is pointed out that *Astracantha* is a valuable fodder, medical and industrial plant.

Conclusions. The author emphasizes the importance of expanding the search of new kinds of *Astracantha*, the study of the degree of gummiferousness, need to update the spread zones *Astragalus lagurus*, *A. mesites* and *A. strictifolius* on the territory of Nakhchivan autonomous republic.

Key words: astracantha, rare species, Nakhchivan Republic.

Нахичеванская автономная республика (НАР) является специфическим горным районом и резко отличается от других регионов Кавказа своим богатым растительным покровом и разнообразием флоры. Важным компонентом растительности являются представители рода *Astracantha* Podlech семейства Fabaceae Lindl. [1], которое относится к порядку Fabales. Кроме того, некоторые виды этого рода, произрастающие в республике, имеют ценное народно-хозяйственное значение, в связи с чем мониторинг состояния их популяций является необходимым. Целью настоящей работы явились выявление видового состава растений рода *Astracantha* на территории Нахичеванской автономной республики, а также описание растительных ассоциаций, в которых они встречаются.

Материалы и методика

Изучение флористического состава проводилось в 2012–2013 гг. на территории горы Араджыг Джульфинского района НАР. Гора Араджыг расположена на севере с. Арафса на высоте 1600 м над уровнем моря. Между селением Арафса и горой расположены реки Гавуксучай и Арафсачай, которые сходятся в долине Хазинадара вдоль Суговушан. Высота горы Араджыг составляет 3071 м над уровнем моря. На северо-западе горы расположены и дубовые леса. Луга-кустарники, каменно-скальные растения, горные степи, высокотравье, послелесные луга, субальпийские луга, альпийские луга, альпийские ковры создают вертикальную зональность. Полевые исследования проводились по общепринятым флористическим и геоботаническим методам. Название видов приводятся по С. К. Черепанову [2].

Результаты и обсуждение

В НАР род *Astracantha* Podlech представлен следующими видами: *Astracantha alexeenkoana* (B. Fedtsch. et Ivanova) Podlech, *A. andreji* (Rzazade) Czer., *A. aurea* (Willd.) Podlech, *A. barba-carpina* (Al. Fed., Fed. et Rzazade) Podlech, *A. flavirubens* (Al. Fed., Fed. et Rzazade) Podlech, *A. gudrathi* (Al. Fed., Fed. et Rzazade) Podlech, *A. jucunda* (Al. Fed., Fed. et Rzazade) Czer., *A. insidiosa* (Boriss.) Podlech, *A. karabaghensis* (Bunge) Podlech, *A. karjaginii* (Boriss.) Podlech, *A. meyeri* (Boiss.) Podlech, *A. microcephala* (Willd.) Podlech, *A. oleifolia* (DC.) Podlech, *A. stenonychioides* (Freyn et Bornm.) Podlech, *A. vedica* (Takht.) Czer. [3].

На территории горы Араджыг Джульфинского района нами в ходе экспедиции в период с 18 августа по 26 сентября 2012 г. найдено 6 видов рода

Astracanta Podlech: *Astracantha aurea* (Willd.) Podlech, *A. karjagini* (Boriss.) Podlech, *A. microcephala* (Willd.) Podlech, *A. oleifolia* (DC.) Podlech, *A. insidiosa* (Boriss.) Podlech, *A. barba-carpina* (Al. Theod., Fed. et Rzazade) Podlech. Два вида – *A. karjagini* (Boriss.) Podlech и *A. aurea* (Willd.) Podlech – обычно развиваются на участках с повышенным антропогенным воздействием. Из-за редкости они были занесены в Красную книгу НАР [4]. Ниже приведем описания этих видов.

***A. karjagini* (Boriss.) Podlech.** Околоцветник фиолетовый, чуть выше чашки, длина паруса 2 см, ширина 7 мм. Завязь яйцевидная с густыми волосками. Семязоля бледно-зеленого цвета. Входит в тип северный Персидского географического ареала. Встречается на территории горы Араджыг на верхнем горном поясе, на песчано-каменистых склонах, в горных лугах и в скалистых местах. Этот вид встречается и в других районах НАР в верхнем горном поясе. На высокогорье солнечная радиация выше, чем в низменностях. С другой стороны низкие температуры воздуха и сильные ветры сокращают период вегетации.

***A. aurea* (Willd.) Podlech.** Околоцветник голый, продолговато-прямой, кривой, короче чашечки. Чашечка 6–8 мм длиной, яйцеобразная, односеменная, с белыми волосками, одногнездная. Цветут в июле-августе, а в августе-сентябре созревают семена. Подушкообразный куст 5–25 см высотой, ветви многочисленные, прямые, основа прямолинейная или ползучая покрыта густыми колючками. Колючки 2,0–3,5 см длиной, тонкие, с волосками, концы голые, продолговато-острые или шилообразные, подцветник 5–15 мм длиной, кожнообразный. Листья 5–10 пар, обычно сложные, продолговато-кинжалные, эллипсообразные, или эллипсо-прямые, с двух сторон с суженными концами, концы острые, покрыты густыми серыми волосками, редко бывают голыми. Ксеромезофит. Входит в географический ареал Атропатан. Этот вид распространен на средних и высоких горных поясах. Он встречается в Ордубадском районе, в горах Гапыджыг, Гарангуш и Союг, произрастает на каменно-песчаных склонах гор в горных лугах и скалистых местах. Размножается семенами.

Ареалы обоих видов в последнее время сокращаются, биология их на территории НАР слабоизучена. Представляется целесообразным организовать заповедник на территориях, где распространены эти виды, включая территорию Ордубадского национального парка им. Гасана Алиева, с целью сохранения исчезающих популяций и организации более подробного изучения биологических особенностей этих видов.

Нами были описаны растительные ассоциации травянистых растений на горных склонах горы Араджыг (рис. 1).

Первая ассоциация – *Astragaleto-Acantholimonietum*. В этом фитоценозе травяной покров густой и многокомпонентный. В травостое обнаружены 34 вида растений, из них самые многочисленные – *Astracantha karjagini* (Boriss.) Podlech, *Acantholimon karelinii* (Stschegl.) Bunge, *Onobrychis cornuta* (L.) Desv., *Thymus collinus* Bieb., *Verbascum pyramidatum* Bieb. Продуктивность фитоценоза высокая, но кормовое качество низкое (табл. 1). Из таблицы видно что, виды *Astracantha aurea* (Willd.) Podlech, *A. meyeri*, *A. microcephala*, *A. karjagini* в бобово-злаково-разнотравных фитоценозах играют доминирующую роль.



Рис. 1. Фотография общего вида изученных травянистых фитоценозов

Вторая ассоциация – злаково-соевые многотравники. В сообществах из злаковых распространены *Bromus benekenii* Holub., *Stipa lessingiana* Trin. et Rupr., *Phleum phleoides* Kars., из бобовых – *Lotus corniculatus* L., *Astragalus prilipkoanus* Grossh., *Vicia variabilis* Freyn, из разнотравья – *Pulsatilla violacea* Rupr., *Cirsium aduncum* DC., *Cephalaria procera* Fisch. В летних пастбищах фитоценозы растений среднерослые и густые. Производительность меняется в пределах 23–25 ц/га. В Альпийских поясах растения низкорослые, поэтому травяная масса небольшая, соответственно и производительность низкая – всего 5–6 ц/га.

Третья ассоциация включает разнотравные, бобовые, злаково-бобово-разнотравные группировки (*Astracantheto-Fabaceto-Herbosum*, *Astracantheto-Poaeto-Herbosum*), постоянным компонентом которых являются *Oxybrychis cornuta*, *Acantholimon karelinii*, *Atrofachis spinosa*, *Cotoneaster*, *Crataegus*, *Juniperus*, *Malus*, *Pyrus*, *Scorzonera latifolia*, *Thymus collinus*, *Eryngium campestre*, *Salvia limbata*, *Ziziphora bieberstei*.

Виды рода *Astracantha* – ценные кормовые, лекарственные и технические растения, широко распространенные в Средней Азии (Туркмения, предгорья Копетдага) и Южном Кавказе (в том числе в НАР, в Лерике и пограничной линии с Ираном). Масло или клей (камедь) астраканты считаются ценным сырьем в мировой торговле, раньше возились из Персии и стран малой Азии. Но в последние годы в Азербайджане были обнаружены несколько ценных видов астраканты. Полученный из них клей полностью обеспечивал всю потребность фармакологии. Клей астраканты получается из растений путем разрезов в определенных местах специальным инструментом. Липкая жидкость вытекает из этих разрезов на стволе и постепенно затвердевает. Бледно-желтого цвета материал после сбора очищается, сортируется и отправляется в продажу. Он используется в основном в технических целях, например в авиации, в текстильных отраслях и в бумагопроизводстве. Высококачественный клей астраканты белого цвета, пропускающий свет, хрупкий, горообразный, прозрачный, по вкусу – сладковатое вещество. В состав входят в основном арабиноза, галактоза, ксилоза. Астраканта в медицине использу-

ется для изготовления эмульсий как эмульгаторов, а в таблетках – как связывающее вещество. Таблетки с этим клеем после изготовления не желтеют и не теряют своего качества.

Таблица 1

Состав и структура субальпийских лугов
с преобладанием видов *Astracantha* Podlech

Названия растений	Обилие	Высота, см	Фенологические фазы	Ярус
1. <i>Astracantha aurea</i>	1-2	5–12	Цв.	IV
2. <i>Poa pratensis</i>	1-2	20–80	Цв.	II
3. <i>Astracantha meyeri</i>	2-1	20–50	Цв.	II
4. <i>Juncus lamprocarpus</i>	2	25–60	Цв.	II
5. <i>Bromus riparia</i>	2	30–90	Цв.	II
6. <i>Festuca varia</i>	2-3	40–80	Цв.	I
7. <i>Hordeum villoaceum</i>	2-3	40–95	Цв. пл.	I
8. <i>Poa bulbosa</i>	2-3	10–40	Пл.	III
9. <i>Dactylis glomerata</i>	2-3	50–90	Цв.	I
10. <i>Phleum phleoides</i>	2-1	40–80	Цв. пл.	II
11. <i>Astracantha microcephala</i>	1-2	35–70	Цв.	II
12. <i>Cephalaria procera</i>	3-2	120–150	Цв.	I
13. <i>Poa nemoralis</i>	2-3	30–80	Цв.	II
14. <i>Filipendula vulgaris</i>	1	45–60	Цв.	II
15. <i>Agropyrum repens</i>	2-1	50–150	Цв.	I
16. <i>Carex leporina</i>	2	20–60	Пл.	II
17. <i>Vicia variabilis</i>	2-3	35–45	Цв. пл.	II
18. <i>Carex canescens</i>	2	35–40	Пл.	II
19. <i>Astracantha oleifolia</i>	2-3	28–30	Цв. пл.	II
20. <i>Acantholimon karalinii</i>	2-1	15–35	Цв.	II
21. <i>Trifolium canescens</i>	2	5–30	Цв. пл.	IV
22. <i>Trifolium alpestre</i>	1-2	5–80	Цв. пл.	IV
23. <i>Aster ibericus</i>	1-2	8–25	Цв.	III
24. <i>Astracantha karjaginii</i>	1	30–40	Цв.	II
25. <i>Geranium collinum</i>	2-1	50–60	Цв.	I
26. <i>Astracantha stenonychioides</i>	2	110–145	Цв.	I
27. <i>Onobrychis transcaucasica</i>	2-3	20–50	Цв. пл.	II
28. <i>A. pycnophyllus</i>	3-4	40–45	Цв.	II
29. <i>Saxifraga cymbalaria</i>	2-1	25–30	Цв.	III
30. <i>Ranunculus caucasicus</i>	1-2	10–40	Цв.	II
31. <i>Rumex asetosa</i>	2	60–100	Цв.	I
32. <i>A. barba- carpina</i>	2-3	23–29	Цв. пл.	III
33. <i>Securigeria varia</i>	3-2	25–35	Цв. пл.	III
34. <i>Iris prilipkoana</i>	2	30–60	Цв.	II

В НАР распространение и природные запасы видов рода *Astracantha* были изучены сотрудниками отдела «Систематика растений» института Биоресурсов Нахичеванской автономной республики НАН Азербайджана. Было определено, что за один год с территории региона можно собрать и заготовить десятки тонн клея астраканти.

К сожалению, такой незаменимый, промышленно значимый сырьевой запас остается недоиспользованным.

По данным М. А. Михайлова, в 1931 г. Н. И. Гурвич, Л. И. Прилипко и Д. А. Шитова исследовали смолоносные виды астраканти в НАР. Они уточнили, что 4 вида, включая *Astragalus lagurus* Willd., *A. oleifolius* (DC.) Podlech, *A. aurea* (Willd.) Podlech, *A. strictifolius* Boiss., смолоносные. В НАР население собирает смолу только из *A. microcephalus* (Willd.) Podlech. По нашим расчетам, в 1 га зарослей *Astracantha* около 15 000–22 000 растений. Каждая астраканта в возрасте 5–15 лет может дать 240–280 г масла.

Мы считаем очень важными расширение научно-исследовательских работ по поиску новых видов астраканти – камеденосев, изучение степени камеденосности, уточнение зоны распространения *Astragalus lagurus* Willd., *A. mesites* Boiss et Buhse и *A. strictifolius* Boiss. на территории Нахичеванской автономной республики.

Список литературы

1. **Ибрагимов, А. Ш.** Растительность Нахчыванской Автономной Республики, ее производительность и ботанико-географическое районирование : автореф. дис. ... д-ра биол. наук / Ибрагимов А. Ш. – Баку, 2007. – 44 с.
2. **Черепанов, С. К.** Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР) / С. К. Черепанов. – СПб. : Мир и семья, 1995. – 992 с.
3. **Талыбов, Т. Г.** Таксономический спектр флоры Нахчыванской АР / Т. Г. Талыбов, А. Ш. Ибрагимов. – Нахчыван : Аджеми, 2008. – 350 с.
4. **Талыбов, Т. Г.** Красная книга Нахчыванской АР / Т. Г. Талыбов, А. Ш. Ибрагимов. – Нахчыван : Аджеми, 2010. – 676 с.

References

1. Ibragimov A. Sh. *Rastitel'nost' Nakhchivanskoj Avtonomnoy Respubliki, ee proizvoditel'nost' i botaniko-geograficheskoe rayonirovanie: avtoref. dis. d-ra biol. nauk* [Vegetation of Nakhchivan autonomous republic, productivity and botanical-geographical zoning thereof: author's abstract of dissertation to apply for the degree of the doctor of biological sciences]. Baku, 2007, 44 p.
2. Cherepanov S. K. *Sosudistye rasteniya Rossii i sopredel'nykh gosudarstv (v predelakh byvshego SSSR)* [Vascular plants of Russia and neighbouring countries (within the limits of former USSR)]. Saint Petersburg: Mir i sem'ya, 1995, 992 p.
3. Talybov T. G., Ibragimov A. Sh. *Taksonomicheskij spektr flory Nakhchivanskoj AR* [Taxonomic spectrum of flora of Nakhchivan autonomous republic]. Nakhchivan: Adzhemi, 2008, 350 p.
4. Talybov T. G., Ibragimov A. Sh. *Krasnaya kniga Nakhchivanskoj AR* [Red book of Nakhchivan autonomous republic]. Nakhchivan: Adzhemi, 2010, 676 p.

Ганбаров Даишгын Шахбаз оглы

кандидат биологических наук, доцент,
кафедра ботаники, Нахичеванский
государственный университет
(Азербайджан, Нахичеванская
автономная республика, г. Нахичевань,
Университетский городок)

E-mail: qenberov71@mail.ru

Ganbarov Dashgin Shahbaz oglu

Candidate of biological sciences, associate
professor, sub-department of botany,
Nakhchivan State University
(University campus, Nakhchivan,
Nakhchivan autonomous republic,
Azerbaijan)

УДК 581.9

Ганбаров, Д. Ш. оглы

Виды рода *Astracantha* Podlech Нахичеванской автономной республики Азербайджана / Д. Ш. оглы Ганбаров // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 45–51.

УДК 544.77

Н. Г. Вилкова, А. В. Нуштаева, Л. С. Горбунова

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА АГРЕГАЦИЮ ГИДРОФОБИЗОВАННЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА И ИЗМЕНЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА

Аннотация.

Актуальность и цели. Исследовано влияние электролита на краевой угол, агрегацию гидрофобизованных частиц и снижение межфазного поверхностного натяжения на границах раздела жидкость – газ и жидкость – жидкость.

Материалы и методы. Кремнезем (людокс и аэросил), модифицированный катионными ПАВ, применялся для стабилизации изолированных пенных и эмульсионных пленок. Краевой угол оттекания водной фазы θ_w измеряли методом прижатой капли на поверхности стеклянной пластины, модифицированной суспензией кремнезема. Радиус агрегатов частиц-стабилизаторов определяли методом седиментационного анализа.

Результаты. Повышение концентрации гексилamina в суспензии 2 %-го людокса с добавкой 0,01 моль/л NaCl приводит к возрастанию значений краевых углов оттекания воды на 5–10°. Повышение концентрации NaCl более 0,4 моль/л в суспензиях с такой же концентрацией твердой фазы при степени гидрофобизации $n_g = 0,5$ ммоль/г приводит к возрастанию толщины пенных пленок в 3 раза. При малой степени гидрофобизации величина краевого угла θ_w увеличивается до 35–37° при добавлении электролита (0,1 моль/л KCl). Увеличение концентрации электролита приводит к снижению относительного межфазного натяжения $\Delta\sigma/\sigma$ в 2,9 раза.

Выводы. Увеличение концентрации электролита в водной фазе приводило к возрастанию толщины пенных пленок, что свидетельствует об увеличении радиуса агрегатов частиц-стабилизаторов. Величина краевого угла увеличивалась при добавлении электролита только при малой степени гидрофобизации. Уменьшение относительного межфазного натяжения, вероятно, отражает влияние электролита на взаимодействие агрегатов гидрофобизованных частиц на межфазной границе.

Ключевые слова: пены, эмульсии, твердые частицы, межфазная энергия, краевой угол.

N. G. Vilkova, A. V. Nushtaeva, L. S. Gorbunova

EFFECT OF ELECTROLYTE ON AGGREGATION OF HYDROPHOBIZED SILICA PARTICLES AND CHANGING OF CONTACT ANGLE

Abstract.

Background. The authors studied the influence of electrolyte on the contact angle, aggregation of hydrophobized particles and increase the interfacial tension for water/air and water/oil interfaces.

Materials and methods. Silica (Ludox and Aerosol) modified with cationic surfactant was used for stabilization of model foam and emulsion films. The contact angle θ_W of aqueous phase flowing off was measured by the method of pressed drop at a glass plate, modified with silica suspension. The radius of aggregates of particles was determined by the method of sedimentation analysis.

Results. Increase of hexylamine concentration in 2 % Ludox suspension with 0,01 mol/L NaCl leads to the growth of values of contact angles of water flow off by 5–10°. Increase of sodium chloride concentration by more than 0,4 mol/L in suspension with the same concentration of solid particles with hydrophobization degree $n_g = 0,5$ mmol/g leads to the three times growth of the foam film thickness. At low degree of hydrophobization the contact angle value θ_W increases up to 35–37° with adding of electrolyte (0,1 mol/L KCl). Increase of the electrolyte concentration leads to a 2,9 times decrease of the relative interfacial tension $\Delta\sigma/\sigma$.

Conclusions. Increase of the concentration of electrolyte in the aqueous phase resulted in the foam film thickness growth that indicated an increase in the radius of aggregates of the particles. The magnitude of the contact angle increased by addition of electrolyte only at low hydrophobization degree. Probably, the decrease of the relative interfacial tension reflects the influence of electrolyte on the interaction of aggregates of hydrophobized particles at the interface.

Key words: foams, emulsion, solid particles, interphase energy, contact angle.

Введение

Исследованию свойств пен и пенных пленок, стабилизированных твердыми частицами, посвящены работы [1–6]. Известно, что устойчивость пенного слоя, течение растворов ПАВ через пену, а также толщина пенных пленок во многом зависят от концентрации электролита в исходном растворе. В работе [6] показано, что постепенное повышение степени гидрофобизации твердых частиц в присутствии неизменной концентрации электролита приводит к изменению структуры пленок от бислойных (образованных двумя слоями адсорбированных твердых частиц) до гелеобразных. Строение пенных пленок может быть обусловлено как формированием в исходной суспензии частиц различных размеров и степени гидрофобизации (вследствие изменения концентрации гидрофобизатора-гексилamina или агрегации при изменении концентрации электролита), так и характером их адсорбции на границе раздела фаз.

Целью данной работы является исследование влияния электролита на изменение краевого угла смачивания на границе раздела жидкость – газ, агрегацию гидрофобизованных частиц и снижение межфазной энергии.

1. Материалы и методы исследования

В работе использовали: кремнезем Ludox-HS-40 (в виде 40 %-й водной суспензии) и аэросил А-380; гексиламин (Merck) в качестве модификатора поверхности частиц кремнезема; электролит – хлорид натрия (марки х. ч., прокаленный при 400 °С).

Краевой угол θ измеряли при оттекании водной фазы (угол оттекания воды θ_W) методом прижатой капли [7] на поверхности стеклянной пластины, модифицированной суспензией кремнезема.

Степень гидрофобности твердых частиц n_g (ммоль/г) рассчитывали по формуле

$$n_g = C_S / C_{SiO_2} , \quad (1)$$

где C_S – концентрация ПАВ-модификатора, ммоль/л; C_{SiO_2} – содержание кремнезема в водной фазе, г/л.

Радиус агрегатов гидрофобизированных частиц-стабилизаторов и фракционный состав исходных суспензий определяли методом седиментационного анализа.

2. Результаты и обсуждение

Измерением краевого угла оттекания воды (на границе раздела вода – газ) было показано, что увеличение степени гидрофобизации поверхности людокса (с массовым содержанием твердой фазы 2 %) от 0,5 до 2,5 ммоль/г приводит к росту краевого угла от 30 до 55° при постоянной концентрации хлорида натрия (0,01 моль/л). При низкой степени гидрофобизации твердой поверхности ($n_g = 0,5$ ммоль/г) увеличение концентрации электролита от 0,01 до 0,4 моль/л приводит к возрастанию краевого угла от 30 до 36°. Повышение исходной степени гидрофобизации частиц до 2 ммоль/г соответствует росту краевого угла от 42 до 46° (в суспензиях людокс без электролита и с добавкой 0,4 моль/л хлорида натрия соответственно).

На рис. 1 представлено изменение краевых углов оттекания воды (на границе раздела вода – воздух) в суспензиях состава: 2 %-й людокс + гексилламин без электролита и в присутствии 0,01 NaCl, а также 0,5 % аэросила + гексилламин с добавкой 0,1 моль/л KCl (граница раздела вода – октан).

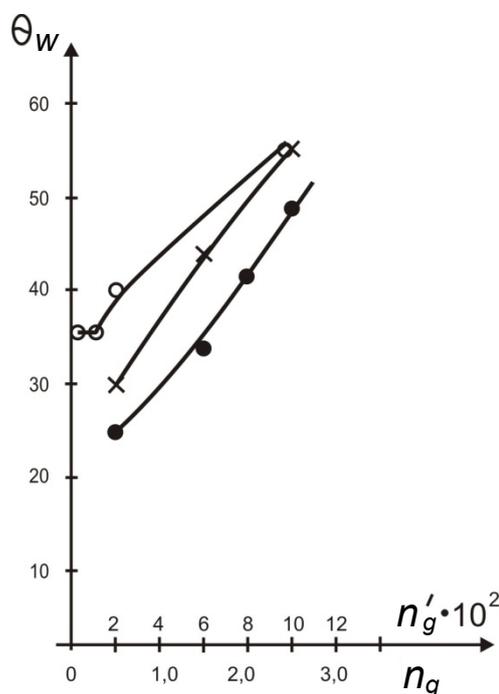
Как видно из приведенного рисунка, повышение концентрации гексилламина в суспензии 2 % Ludox HS-40 с добавкой 0,01 моль/л NaCl приводит к повышению значений краевых углов оттекания воды на 5–10°. Данное явление обусловлено большей агрегацией гидрофобизованных частиц в присутствии хлорида натрия и, возможно, их дальнейшей адсорбцией и взаимодействием на границе раздела фаз.

Краевой угол $\theta_w = 35^\circ$ получен для суспензии состава: 2 % Ludox HS-40 + 0,01 моль/л NaCl и концентрации гексилламина (короткоцепочного ПАВ), равной 20 ммоль/л ($n_g = 1$ ммоль/г, граница раздела вода – воздух). Понижение степени гидрофобизации поверхности частиц людокса до 0,055 ммоль/г приводит к понижению краевого угла оттекания воды до 30° для такой же поверхности раздела фаз.

Интересно отметить, что при модификации частиц Ludox HS-40 длинноцепочным ионогенным ПАВ (цетилтриметиламмония бромидом – ЦТАБ) подобные значения краевого угла ($\theta_w \approx 30^\circ$, граница вода – октан) могут быть получены при значительно меньшей степени гидрофобизации – $n_g = 0,02$ ммоль/г – и концентрации электролита (KCl) 0,1 моль/л. Значение угла $\theta_w = 35^\circ$ было получено на границе раздела вода – октан уже при степени гидрофобизации $n_g = 0,001$ ммоль/г аэросила ЦТАБ и такой же концентрации электролита.

При малой степени гидрофобизации поверхности людокса, модифицированного с помощью ЦТАБ, $n_g = 0,005$, краевой угол θ_w был равен 17° (граница раздела вода – октан) в отсутствие электролита. При добавлении KCl до концентрации 0,1 моль/л угол θ_w увеличивался до 35–37°. Однако изменение

гидрофобизации людокса (+ ЦТАБ) от $n_g = 0,005$ до $n_g = 0,02$ не приводит к заметному изменению толщины модельных эмульсионных пленок (толщина пленок $h = 0,5-0,6$ мкм), несмотря на то, что краевой угол θ_W увеличивается в 1,5 раза на границе вода – масло.



Экспериментальные значения:

- (●) – 2 % Ludox HS-40 без электролита;
- (×) – 2 % Ludox HS-40 с добавкой 0,01 моль/л NaCl;
- (○) – 0,5 % аэросил с добавкой 0,1 моль/л KCl.

Рис. 1. Зависимость краевого угла θ_W от степени гидрофобизации поверхности частиц кремнезема: n_g – степень гидрофобизации на границе вода – воздух; n'_g – степень гидрофобизации на границе вода – октан

Необходимо отметить, что для стабилизации пенных пленок предположительно бислойной структуры из суспензий людокса наибольшее значение имеют гидрофобизованные частицы радиусом 4–5 мкм [3, 4]. Образование крупных агрегированных частиц аэросила со средним радиусом 48 мкм и краевым углом $\theta_W = 52^\circ$ коррелирует с образованием пенных пленок толщиной более 100 мкм без гелеобразования в дисперсионной среде [5].

Для исследования влияния коагуляции на изменение краевого угла смачивания гидрофобизованных частиц кремнезема водой изучена их агрегация методом седиментации. Отметим, что все кривые распределения, полученные данным методом, отражают полидисперсность исходных суспензий кремнезема.

Как видно из табл. 1, при неизменной степени гидрофобизации поверхности людокса ($n_g = 0,5$ ммоль/г) значительное увеличение концентрации электролита от 0,01 до 0,4 моль/л не приводит к заметному увеличению мак-

симального радиуса агрегатов гидрофобизованных частиц. Установлено также, что при концентрации электролита менее 0,4 моль/л и степени гидрофобизации 0,5 ммоль/г 54–75 % агрегатов частиц имеют средний радиус 4 мкм. Вероятно, именно агрегаты такого размера образуют равновесные пенные пленки, состоящие (предположительно) из двух слоев адсорбированных частиц [4]. В частности, показано, что пенные пленки, полученные из суспензии состава: 2 % Ludox HS-40 + 10 ммоль/л гексилamina и концентрации хлорида натрия 5–10 ммоль/л, – могут достигать минимальной равновесной толщины 8–10 мкм. Однако увеличение концентрации гексилamina до 40 ммоль/л (при концентрации хлорида натрия 0,1 моль/л) хотя и приводило к возрастанию максимального радиуса агрегатов частиц в исходной суспензии до 14 мкм и заметному возрастанию краевого угла до 46° (см. табл. 1), по-прежнему не приводило к изменению равновесной толщины пенной пленки.

Таблица 1
Значения максимальных радиусов (r_{\max}) агрегатов гидрофобизованных частиц людокса и краевых углов θ_W в зависимости от концентрации гидрофобизатора и электролита

Состав водной фазы	r_{\max} , мкм	θ_W , °
2 % Ludox HS-40 + 40 ммоль/л гексилamina без электролита	14	42
2 % Ludox HS-40 + 40 ммоль/л гексилamina + + 0,1 моль/л NaCl	14	46
2 % Ludox HS-40 + 10 ммоль/л гексилamina + + 0,01 моль/л NaCl	11,9	30
2 % Ludox HS-40 + 10 ммоль/л гексилamina + + 0,1 моль/л NaCl	11,9	–
2 % Ludox HS-40 + 10 ммоль/л гексилamina + + 0,4 моль/л NaCl	9,73	36,5

Таким образом, в суспензиях Ludox HS-40 с массовым содержанием твердой фазы 2 % и концентрацией хлорида натрия $\leq 0,1$ моль/л изменение степени гидрофобизации поверхности от 0,5 до 2 ммоль/г (в соответствии с возрастанием краевого угла оттекания воды от 30 до 46°) не оказывает влияния на толщину полученных пенных пленок.

По данным седиментационного анализа, агрегаты с радиусом $r_{\text{cp}} = 4$ мкм также составляли 54–75 % при дальнейшем повышении концентрации хлорида натрия от 0,4 до 0,7 моль/л в суспензии состава: 2 % Ludox HS-40 + 10 ммоль/л гексилamina. Однако пенные пленки, полученные из суспензии состава: 2 % Ludox HS-40 + 10 ммоль/л гексилamina с добавлением электролита в количестве 0,4–0,5 моль/л, – разрушались, достигая средней толщины 28 мкм. Показано, что увеличение концентрации хлорида натрия приводит к значительному понижению относительного межфазного натяжения $\Delta\sigma/\sigma$, где $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_p$ – абсолютное понижение межфазного натяжения; σ – межфазное натяжение без частиц; σ_p – эффективное межфазное натяжение в присутствии твердых частиц. В частности, при концентрациях хлорида натрия 0,005 моль/л и 0,4 моль/л в суспензии состава: 2 % Ludox HS-40 + 10 ммоль/л гексилamina, – отношение $\Delta\sigma/\sigma$ было равно 1,53 и 4,47 соответственно.

Ранее показано, что увеличение степени гидрофобизации поверхности людокса от 0,055 до 0,22 ммоль/г при большем (20 %) содержании кремнезема в исходной суспензии не сопровождается заметным увеличением среднего радиуса агрегатов частиц. Подтверждением является формирование пленок бислойной структуры толщиной $h = 8-10$ мкм при таком же изменении степени гидрофобизации поверхности кремнезема.

Увеличение толщины пенной пленки до 24,5 мкм, полученной из 20 %-й суспензии людокса с содержанием 5 ммоль/л хлорида натрия, наблюдали только при концентрации гексилamina 55 ммоль/л и значении краевого угла в исходной суспензии 55° . Подобным образом формирование крупных агрегатов частиц со средним радиусом 48 мкм и гистерезисным краевым углом 52° коррелирует с образованием пенных пленок толщиной более 100 мкм, полученных из суспензии аэросила [5].

Ранее установлено, что повышение степени гидрофобизации аэросила цетиламмонийбромидом от 0,001 до 0,1 ммоль/г хотя и изменяет от 35 до 55° значения θ_w (на границе раздела вода – октан и концентрации КС1 0,1 моль/л), средняя толщина равновесной пленки ($h \approx 16$ мкм) и радиусы агрегатов частиц-стабилизаторов меняются незначительно.

Заключение

Таким образом, в суспензиях с концентрацией кремнезема 2 % и концентрациями электролита менее 0,1 моль/л повышение краевого угла оттекания воды хотя и коррелирует со степенью гидрофобизации поверхности частиц, однако не влияет на величину среднего радиуса агрегатов частиц-стабилизаторов и толщину изолированных пенных пленок. Повышение концентрации хлорида натрия (более 0,4 моль/л) в суспензиях с такой же концентрацией твердой фазы при степенях гидрофобизации $n_g = 0,5$ ммоль/г приводит к возрастанию в 3 раза толщины пенных пленок. Установлено, что такое увеличение концентрации электролита хотя и не приводит к заметному изменению распределения агрегатов частиц по размерам в исходной суспензии, но приводит к снижению отношения $\Delta\sigma/\sigma$ в 2,9 раза. Уменьшение относительной межфазной энергии (при адсорбции частиц-стабилизаторов одинакового радиуса), возможно, отражает влияние электролита на расположение и характер взаимодействия гидрофобизованных частиц на межфазной поверхности.

Список литературы

1. **Gonzenbach, U. T.** Stabilization of foams with inorganic colloidal particles / U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauchkler // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – P. 10983–10988.
2. **Kruglyakov, P. M.** About mechanism of foam stabilization by solid particles / P. M. Kruglyakov, S. I. Elaneva, N. G. Vilkova, S. I. Karakashev // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 165. – P. 108–118.
3. **Vilkova, N. G.** Foam films stabilized by solid particles / N. G. Vilkova, S. I. Elaneva, P. M. Kruglyakov, S. I. Karakashev // *Mendeleev Commun.* – 2011. – Vol. 21. – P. 344–345.
4. **Vilkova, N. G.** Effect of hexilamine concentration on the properties of foams and foam films stabilized by Ludox / N. G. Vilkova, S. I. Elaneva, S. I. Karakashev // *Mendeleev Commun.* – 2012. – Vol. 22. – P. 227–228.

5. **Вилкова, Н. Г.** Влияние понижения межфазного натяжения на свойства пен и эмульсий, стабилизированных твердыми частицами / Н. Г. Вилкова, А. В. Нуштаева // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2013. – № 1 (1). – С. 127–134.
6. **Вилкова, Н. Г.** Влияние гидрофобности частиц кремнезема на устойчивость пен и пенных пленок / Н. Г. Вилкова, С. И. Еланева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – С. 62–65.
7. **Нуштаева, А. В.** Стабилизация эмульсий и пен нерастворимыми порошками / А. В. Нуштаева, Н. Г. Вилкова, С. И. Еланева. – Пенза : ПГУАС, 2011. – 200 с.

References

1. Gonzenbach U. T., Studart A. R., Tervoort E., Gauchkler L. J. *Langmuir*. 2006, vol. 22, pp. 10983–10988.
2. Kruglyakov P. M., Elaneva S. I., Vilkova N. G., Karakashev S. I. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011, vol. 165, pp. 108–118.
3. Vilkova N. G., Elaneva S. I., Kruglyakov P. M., Karakashev S. I. *Mendeleev Commun.* 2011, vol. 21, pp. 344–345.
4. Vilkova N. G., Elaneva S. I., Karakashev S. I. *Mendeleev Commun.* 2012, vol. 22, pp. 227–228.
5. Vilkova N. G., Nushtaeva A. V. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Estestvennye nauki* [University proceedings. Volga region. Natural sciences]. 2013, no. 1 (1), pp. 127–134.
6. Vilkova N. G., Elaneva S. I. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [University proceedings. Chemistry and chemical technology]. 2013, vol. 56, pp. 62–65.
7. Nushtaeva A. V., Vilkova N. G., Elaneva S. I. *Stabilizatsiya emul'siy i pen nerastvorimymi poroshkami* [Emulsion and foam stabilization by dissoluble powders]. Penza: PGUAS, 2011, 200 p.

Вилкова Наталья Георгиевна

доктор химических наук, профессор,
кафедра физики и химии, Пензенский
государственный университет
архитектуры и строительства
(Россия, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28)

E-mail: kpyotr10@pguas.ru

Нуштаева Алла Владимировна

кандидат химических наук, доцент,
кафедра физики и химии, Пензенский
государственный университет
архитектуры и строительства
(Россия, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28)

E-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

Горбунова Лидия Сергеевна

студентка, Пензенский государственный
университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: kpyotr10@pguas.ru

Vilkova Natal'ya Georgievna

Doctor of chemical sciences, professor,
sub-department of physics and chemistry,
Penza State University of Architecture
and Construction
(28 G. Titova street, Penza, Russia)

Nushtaeva Alla Vladimirovna

Candidate of chemical sciences, associate
professor, sub-department of physics
and chemistry, Penza State University
of Architecture and Construction
(28 G. Titova street, Penza, Russia)

Gorbunova Lidiya Sergeevna

Student, Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

УДК 544.77

Вилкова, Н. Г.

Влияние электролита на агрегацию гидрофобизованных частиц кремнезема и изменение краевого угла / Н. Г. Вилкова, А. В. Нуштаева, Л. С. Горбунова // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 52–59.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ПАРАМАГНЕТИКИ

Аннотация.

Актуальность и цели. Актуальность темы данной статьи определяется, во-первых, фундаментальными свойствами, строением и реакционной способностью свободных радикалов и органических парамагнетиков, во-вторых, их практической значимостью для большинства химических процессов, протекающих в неживой и живой природе. В связи с этим цель работы состоит в том, чтобы показать возможность синтеза свободных радикалов, обладающих парамагнетизмом, являющимся основной причиной многообразия их уникальных свойств.

Материалы и методы. Первичными материалами для препаративной химии свободных радикалов, в том числе и стабильных радикалов, являются вещества из ряда пероксидов, азонитрилов, производные пиперидинов и др. Методами регенерации свободных радикалов и органических парамагнетиков являются импульсный фотолиз и радиолиз, термолиз и сольволиз, звукохимические и электрохимические методы. Основными методами изучения строения, свойств и реакционной способности свободных радикалов являются квантово-химические расчеты, а также методы электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса.

Результаты. Представленные в статье результаты исследований включают сведения о многообразии свойств органических парамагнетиков совершенно разных типов – ароксидов, нитроксидов (иминоксидов и ароматических нитроксидов), вердазилов, гидразидов, радикалов имидазолинового ряда – и о их реализации в фундаментальных исследованиях и различных важнейших технологиях.

Выводы. Известные и вновь синтезируемые свободные радикалы необходимо постоянно изучать, так как они являются важнейшими химическими реагентами.

Ключевые слова: концепция, свободный радикал, органический парамагнетик, исследование, реакция, строение, структура, свойства, реакционная способность.

М. Д. Gol'dfeyn, E. G. Rozantsev

FREE RADICALS AND ORGANIC PARAMAGNETICS

Abstract.

Background. topicality of the subject of this article is defined, firstly, by fundamental properties, structure and reactivity of free radicals and organic paramagnetics, and secondly, by their practical importance for the majority of the chemical processes taking place in animate and inanimate nature. In this regard, the purpose of this paper is to show the possibility of synthesis of free radicals possessing paramagnetism, which is the main reason for the diversity of their unique properties.

Materials and methods. The primary material for the preparative chemistry of free radicals, including stable radicals, is a number of substances of peroxides, azonitriles, piperidine derivatives, etc. Flash photolysis and radiolysis, thermolysis and solvolysis, sonochemical and electrochemical methods are the regeneration methods of free radicals and organic paramagnetics. The main methods for studying the

structure, properties and reactivity of free radicals are quantum-chemical calculations, as well as the methods of electron paramagnetic resonance and nuclear magnetic resonance.

Results. The results of studies presented in this article include information about the diversity of properties of organic paramagnetics of completely different types – aroksils, nitroxides (iminoxils and aromatic nitroxides), verdazyls, gidrazils, radicals of imidazoline series – and their implementation in basic research and various critical technologies.

Conclusions. Well-known and newly synthesized free radicals need to be constantly studied, as they are the most important chemical agent.

Key words: concept, free radical, organic paramagnetic, research, response, texture, structure, properties, reaction capacity.

Введение

Химия органических парамагнетиков как самостоятельное направление стала оформляться с начала 1960-х гг. К этому времени химикам-органикам были известны лишь отдельные примеры свободных радикалов, которые можно было получить в виде химически гомогенной концентрированной фазы. Очевидно, не имеет смысла говорить о стабильности свободных радикалов, если они не могут существовать в нормальных условиях в виде химически чистой концентрированной фазы. При изучении замороженных (застеклованных) парамагнитных частиц физики пришли к заключению, что в определенных условиях отдельно взятые химические частицы обладают одинаковой стабильностью (временем существования), независимо от их электронного строения. Например, в аргоновом стекле метильный радикал столь же стабилен, как и молекула метана. Однако современного органика-экспериментатора чаще всего интересует не отдельно взятые химические частицы, а макроскопические химические тела в различных агрегатных состояниях. Органическая химия свободных радикалов – это химия парамагнитных паров, жидкостей, сыпучих тел, расплавов и растворов [1]. Для получения химически чистых парамагнетиков широко используются методы экстракции, кристаллизации, дистилляции и хроматографирования. В отличие от обычных органических соединений парамагнетики обладают дополнительными «отпечатками пальцев» – спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и положительной магнитной восприимчивостью, которую легко количественно оценить по силе втягивания образца в неоднородное магнитное поле:

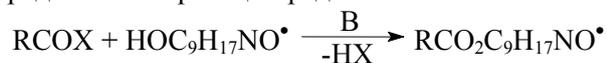
$$f = m\chi H \frac{\delta H}{\delta z},$$

где m – масса образца; χ – магнитная восприимчивость; $\frac{\delta H}{\delta z}$ – градиент магнитного поля в направлении Z .

Своеобразие химической реакционной способности органических парамагнетиков детерминировано присутствием валентных неспаренных электронов, которые принимают участие в формировании новых химических связей и неподеленных электронных пар.

Классическими радикальными реакциями, в которых участвуют стабильные парамагнетики, являются присоединение к ненасыщенным субстратам, гомолитическое замещение при насыщенном атоме углерода, свободно-

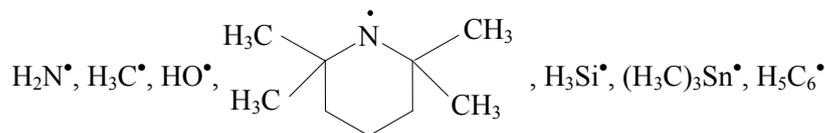
радикальная фрагментация, одноэлектронные окислительно-восстановительные превращения, диспропорционирование и перегруппировки [2]. Сущность реакционной способности свободных радикалов можно охарактеризовать словами В. Хюккеля: «Если радикалы не реагируют с себе подобными, то все же всегда осуществляются реакции, в результате которых получаются вещества с четным числом электронов». В этой связи представляют принципиальный интерес нерадикальные реакции радикалов типа



открытые одним из авторов [3] более четверти века назад. Реакции без затравивания локализованного парамагнитного центра внесли значительный вклад в органическую химию свободных радикалов и стали химической основой метода спиновых меток.

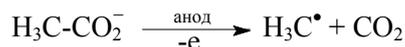
Современные концепции

Свободные радикалы – это химические частицы с неспаренными электронами на граничных орбиталях, обладающие парамагнетизмом и высокой реакционной способностью. Они могут быть нейтральными или заряженными (ион-радикалы), иметь один или большее число неспаренных электронов (полирадикалы), быть короткоживущими (доли секунд) или долгоживущими (до нескольких лет) при 298 К, твердыми, жидкими или газообразными телами. Стабильность химически чистых образцов долгоживущих радикалов определяется скоростями исчезновения парамагнитных частиц вследствие их рекомбинации или диспропорционирования, однако без четкого определения стандартных термодинамических условий выводы о стабильности радикалов не имеют физического смысла. К короткоживущим свободным радикалам относятся химические частицы с выражено локализованными неспаренными электронами (свободными валентностями), например:



Они образуются в процессах фотолиза, радиолиза, термолиза, горения и взрыва. С помощью импульсного фотолиза также генерируют короткоживущие свободные радикалы, причем их концентрации *in statu nascerdi* могут достигать 100 %. Для стабилизации радикалов нередко используют технику низких температур, применяя в качестве хладоагентов жидкие He, H₂, Ne, N₂ и Ar с температурами кипения соответственно: 4,2; 20,4; 27,3; 77,4 и 87,5 К.

Для генерирования короткоживущих радикалов используют различные физические и химические методы воздействия на вещество, в том числе импульсный фотолиз и радиолиз, термолиз и сольволиз, звукохимические и электрохимические методы, например электролиз солей карбоновых кислот:



Энергия светового кванта, поглощаемого веществом в ходе фотолиза, очевидно, должна быть при этом равной или превышать энергию диссоциации расщепляемых химических связей исходных молекул. Легкость термиче-

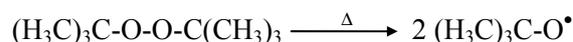
ского распада молекул на радикалы зависит от энергии диссоциации соответствующих химических связей (табл. 1).

Таблица 1

Энергии диссоциации некоторых молекул на свободные радикалы

Тип связи	Д, кДж/М	Тип связи	Д, кДж/М
H-OH	502,1	H ₃ C-CH ₃	352,3
O-O	494,5	O ₂ N-CH ₃	167,3
H-OC(CH ₃) ₃	460,2	ON-Cl	154,8
H-CH ₃	426,8	ON-OCH ₃	152,3
H-OCH ₃	418,4	O ₂ N-Cl	125,5

Для генерации свободных радикалов используют термолиз органических пероксидов, например:



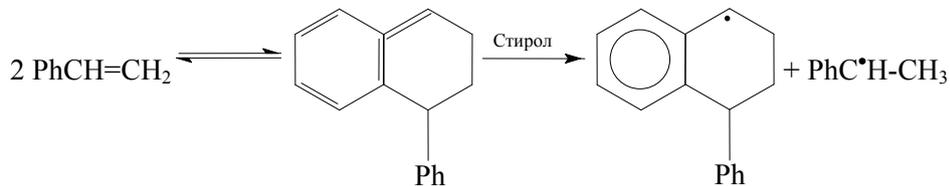
Трет-бутоксильные радикалы достаточно эффективно осуществляют отрыв атома водорода от молекул углеводородов, поскольку HO-связь в трет-бутаноле прочнее HC-связи в углеводородах (см. табл. 1):



Находят применение и так называемые азо-бис-нитрилы. Данные о строении и реакционной способности радикалов получены с помощью таких современных физико-химических методов, которые позволяют исследовать частицы, присутствующие в системе в концентрациях 10^{-8} – 10^{-10} моль/л и исчезающие через 10^{-3} – 10^{-5} с после своего образования. Особенно интересным было применение к исследованию свободных радикалов в газовой фазе спектроскопических методов. Наиболее перспективным оказался метод абсорбционной спектроскопии. Для определенных систем большое значение имеет масс-спектропия. Наряду с этим во многих случаях применяется кинетический метод, который позволяет определять такие кинетические характеристики, как порядок реакции по компоненту, энергия активации и константы скоростей элементарных реакций и процесса в целом, стехиометрические коэффициенты инициирования и ингибирования и т.д. Вместе с тем наиболее плодотворным оказалось применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в основе которого лежит непосредственное изучение поведения неспаренного электрона, определяющего парамагнетизм свободных радикалов. Специфическая и неспецифическая сольватация радикалов в растворах большей частью изменяет их электронное строение, геометрию и реакционную способность, поэтому сольватационные комплексы радикалов могут существенно отличаться по свойствам от соответствующих химически чистых парамагнетиков. Некоторые радикалы могут существовать исключительно в растворах, находясь в термодинамическом равновесии с молекулами. Например, при растворении в воде соли Фреми ($\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_4$) образуется темно-фиолетовый парамагнитный раствор гидратированных анион-радикалов $\text{ON}^\bullet(\text{SO}_3^-)_2$, свойства которого на воздухе при 298 К практически не изменяются в течение многих часов. Стабильность сольватных комплексов радикалов определяется их химическим строением и физико-химическими

свойствами растворителей. К группе органических сольватированных радикалов, существующих в растворах в термодинамическом равновесии с молекулами-димерами, относятся трифенилметил и его многочисленные аналоги. Для сложных сопряженных систем на состояние равновесия в растворах между радикалами и их димерами, кроме сольватационных факторов, оказывают влияние мезомерные и стерические особенности парамагнитных частиц.

Примером молекулярно-индуцированной генерации радикалов является спонтанная полимеризация химически чистого стирола:



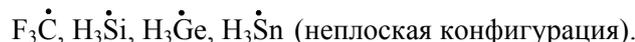
В нормальных термодинамических условиях невозможно получить химически чистые вещества, состоящие из короткоживущих радикалов; их стабильность и реакционную способность большей частью оценивают путем квантово-химических расчетов на основе спектроскопических данных. В основе современных теоретических исследований свободных радикалов лежат магнитно-резонансные спектры и квантово-химические расчеты так называемых магнитно-резонансных параметров. Полезная информация извлекается из сравнения экспериментальных и расчетных величин спектров ЭПР. Для удобства использования квантово-химических методов расчета все свободные радикалы условно подразделяются на две группы, независимо от их химической природы. В π -электронных радикалах неспаренный электрон преимущественно локализован на $2p$ - или π -орбиталях, а соответствующие атомные ядра находятся в узловой плоскости этих орбиталей. К π -электронным отнесены алкильный, аллильный и бензильный радикалы, а также ион-радикалы ароматических углеводородов, циклооктатетраена, дивинила и им подобных систем.

Следует заметить, что проблему структуры ион-радикальных частиц нельзя представлять в столь упрощенном виде, так как ионы, сольватированные ионы, ионные пары и химически чистые соли ион-радикалов резко отличаются по свойствам.

В σ -электронных радикалах неспаренный электрон преимущественно локализован на σ -орбиталях, а атом со свободной валентностью сохраняет электронную конфигурацию исходной молекулы. К σ -электронным свободным радикалам отнесены фенильный, винильный и формильный радикалы, а также карбоксильный и пиридинильный ион-радикалы соответственно:

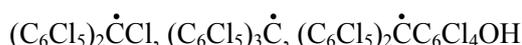


К этой же группе радикалов относятся многочисленные химические частицы с пирамидальным парамагнитным центром, например:



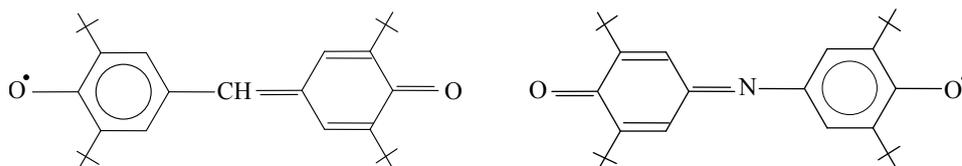
Следует также подчеркнуть невозможность предсказания свойств вещества, исходя из строения его отдельных химических частиц, например, радикалов. Кроме того, в препаративной практике наибольшее значение имеет вещество, а не отдельные его частицы.

К долгоживущим свободным радикалам относятся парамагнитные вещества, химические частицы которых обладают сильно делокализованными неспаренными электронами и большей частью стерически экранированными реакционными центрами [1]. Химически чистые образцы долгоживущих радикалов *триарилметильного ряда* представляют собой устойчивые в воздухе при 298 К, ярко окрашенные кристаллические или аморфные тела с содержанием неспаренных электронов, близким к $6 \cdot 10^{23}$ спин/моль, например, 2,2,2,6,6,6-гексаметокситрифенилметил (т. пл. 409 К) и др. Уникальной термостабильностью и химической стойкостью обладают ярко-зеленый 1,3-бис(дифенилен)-2-(*n*-изопропил-фенил)аллил (т. пл. 462 К) и так называемые «инертные радикалы»



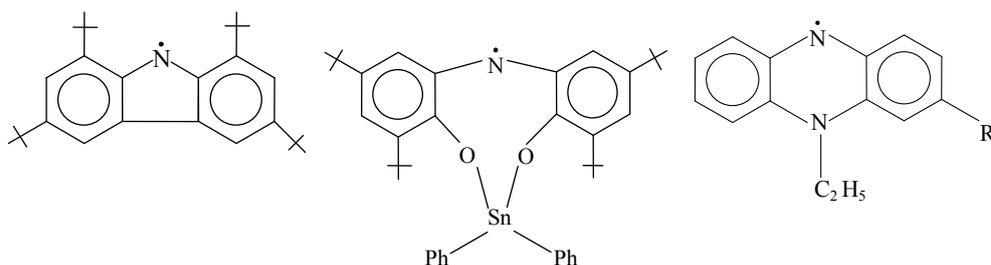
и высокоплавкие вещества оранжево-красного цвета.

Устойчивые на воздухе *ароксильные* радикалы представляют собой парамагнитные интермедиаты реакций одноэлектронного окисления соответствующих производных фенола. В литературе описаны лишь единичные примеры химически чистых веществ этой группы, например, гальвиноксил (т. пл. 426 К) и индофеноксил (т. пл. 409 К):



где $\text{---}+$ – трет-бутильная группа.

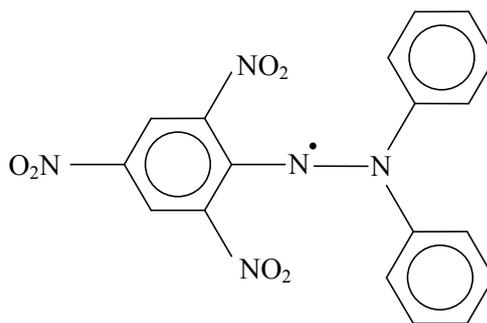
Устойчивые на воздухе при 298 К химически чистые парамагнетики *азильного ряда* большей частью получают путем окисления соответствующих вторичных аминов. Таким образом, например, синтезированы кристаллические темно-синие 1,3,6,8-тетра-трет-бутил-9-карбазил (т. пл. 418 К), 2,4,8,10-тетра-трет-бутил-6,6-дифенилдибенздиоксастанноцил (т. пл. 489 К) и вишнево-красные замещенные *феназильные* радикалы:



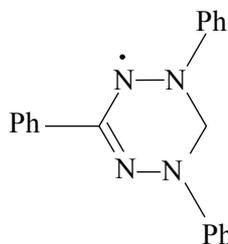
где $\text{R}=\text{CN}, \text{SO}_3\text{H}$.

Долгоживущие *гидразильные* радикалы представляют собой устойчивые на воздухе интенсивно окрашенные кристаллические тела. Типичным

для этого класса веществ является темно-фиолетовый 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (т. пл. 411 К), полученный в 1922 г. Ш. Гольдшмидтом:

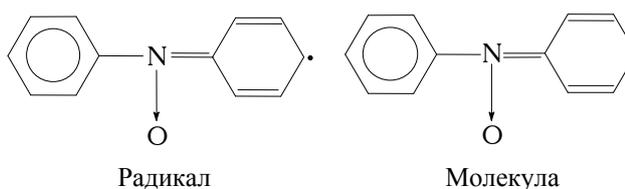


Вердазильные радикалы (тетразилы), открытые в 1962 г. Р. Куном, относятся к числу наиболее стабильных органических парамагнетиков. Периоды полупревращения некоторых химически чистых образцов на воздухе при 298 К составляют многие годы. Характерным представителем радикалов этой группы веществ является 1,3,5-трифенилвердазил (темно-зеленые иглы с т. пл. 416 К):



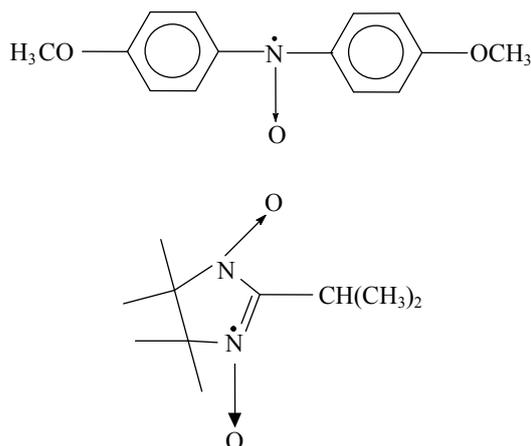
Классические *нитроксильные* радикалы с сильно делокализованными неспаренными электронами традиционно называют азотоксидами или нитроксидами из-за их формального сходства с тривиальными оксидами третичных аминов:

Нитроксиды

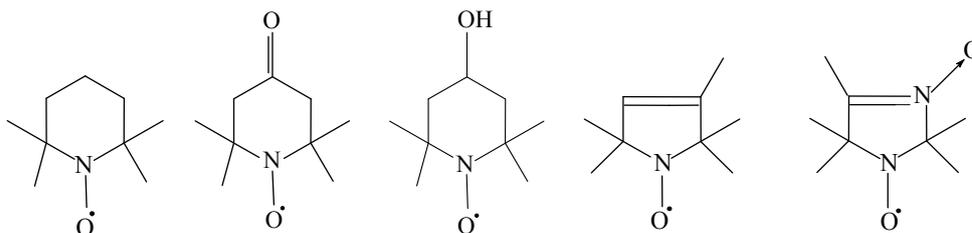


Впервые стабильный органический радикал этого класса был описан в 1901 г. О. Пилоти и Б. фон Шверинем. Химически чистое вещество, названное «порфирексидом», – кирпично-красные кристаллы, устойчивые на воздухе и растворимые в воде с образованием рубиново-красных растворов.

Выраженная делокализация неспаренного электрона (термодинамический фактор) и стерическое экранирование реакционных центров (кинетический фактор) объясняют стабильность многих нитроксильных радикалов ароматического, жирно-ароматического и гетероциклического ряда, например, 4,4-диметоксидифенилнитроксида (т. пл. 434 К):



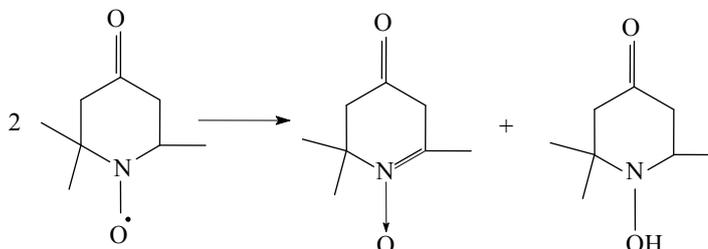
Принципиально новый тип нитроксильных парамагнетиков представляют так называемые *иминоксильные* радикалы [3]. Несмотря на наличие сильно локализованного парамагнитного центра, иминоксильные радикалы устойчивы на воздухе и легко получают в химически чистом состоянии, например, темно-красный 2,2,6,6-тетра-метилпиперидин-1-оксил (т. пл. 311 К), ярко-оранжевые 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (т. пл. 309 К), 2,2,6,6-тетра-метил-4-оксопиперидин-1-оксил (т. пл. 344,5 К), желтый 2,2,5,5-тетра-метил-3-карбоксилпирролин (т. пл. 484 К) и *нитроксиднитроксильные производные имидазолина* [4]:



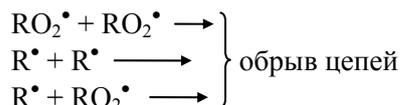
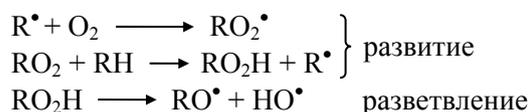
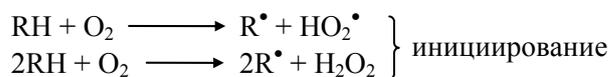
Синтез химически чистых радикалов осуществляют разнообразными методами препаративной органической химии, включая одноэлектронные окислительно-восстановительные реакции без затрагивания парамагнитного центра. Таким образом, например, получают спин-меченые аналитические реагенты, высокомолекулярные мультирадикалы и биологически активные парамагнетики. Идентификация радикалов производится с помощью магнитометрии, колориметрии, волюмометрии, УФ, ИК и рамановской спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматомасс-спектрометрии, хроматографических и кинетических методов. В ряде случаев короткоживущие радикалы переводят в устойчивые соединения (метод спинового захвата), которые затем анализируют подходящими физико-химическими методами.

Учитывая факты и наблюдения, накопленные за последние 30 лет становления и развития химии радикалов, можно сделать вывод, который представляется нам наиболее подходящим: не существует методических ограничений для регистрации любых парамагнитных частиц, присутствующих в газах, жидкостях или твердых телах, но далеко не все свободные радикалы можно изолировать в виде химически чистой конденсированной фазы, доста-

точно стабильной в нормальных термодинамических условиях. Иными словами, в настоящее время можно легко зарегистрировать любой свободный радикал, но далеко не всегда удастся получить химически чистый парамагнетик в виде достаточно устойчивого продукта. Например, устойчивый в растворе свободный радикал 2,2,6-триметил-4-оксопиперидин-1-оксил при выделении превращается в диамагнитную смесь, состоящую из гетероциклического нитроксида и соответствующего ему гидроксиламина:



Реакционная способность радикалов определяется главным образом наличием у частиц свободной валентности, благодаря которой они могут вступать в реакции радикального замещения, присоединения, распада, изомеризации, рекомбинации и диспропорционирования; при этом неспаренный электрон каждый раз принимает непосредственное участие в формировании новых химических связей. Выдающийся вклад в теорию строения и реакционной способности короткоживущих свободных радикалов внесен школой академика Н. Н. Семенова, которым были открыты и обоснованы цепные реакции с вырожденным разветвлением [5]. Например, спонтанное окисление углеводородов в жидкой фазе происходит по следующей схеме:



В настоящее время с использованием свободных радикалов производится более трети всей мировой химической продукции, в том числе этилбромид, карбоновые и перкарбоновые кислоты, карбоксильные соединения, фенол, капролактан, ПВХ, СК, различные виды моторного топлива, взрывчатые вещества, азотные удобрения. Термический крекинг углеводородов также является цепным свободнорадикальным процессом, в ходе которого реализуются многочисленные реакции свободных радикалов. Важную роль играют радикалы в реакциях окислительной полимеризации при высыхании лаков и красок, а также в термоокислительных и фотоокислительных процессах деградации и радиационной модификации полимерных материалов.

Стабильные радикалы используются (главным образом иминоксильные¹) в качестве эффективных ингибиторов реакций полимеризации, термо- и светоокисления различных органических материалов, например, для повышения стойкости акрилонитрила, винилацетата, винилиденхлорида, стирола, олигоэфиракрилатов, фурфурола, СК, НК, жиров, масел, каротинсодержащих кормов. Долгоживущие радикалы применяются для интенсификации химических процессов, повышения селективности каталитических систем и улучшения качества продукции при производстве анаэробных герметиков, эпоксидных смол, полиолефинов, метакриловой кислоты. Стабильные парамагнетики находят применение в биофизических и молекулярно-биологических исследованиях в качестве спиновых меток и зондов, в судебно-медицинской диагностике, аналитической химии, для повышения адгезии полимерных покрытий, при изготовлении кинофотоматериалов, в приборостроении, в нефтепромысловой геофизике и дефектоскопии твердых тел.

В качестве конкретных примеров использования стабильных радикалов можно привести следующие:

1. В процессах синтеза, очистки и хранения мономеров часто протекают спонтанные реакции, приводящие к образованию ненужных полимеров, которые, с одной стороны, загрязняют производственное оборудование, а с другой – приводят к значительным потерям мономеров. Известно также, что старение различных полимер обусловлено протеканием их термо- и светодеструкции. В обоих случаях образуется большое количество отходов, требующих их переработки или утилизации. Иминоксильные и арнитроксильные радикалы оказались весьма эффективными ингибиторами спонтанных реакций полимеризации, а также стабилизаторами полимеров.

2. Свойства стабильных радикалов позволяют легко и быстро производить отбор, оценку и отбраковку кристаллов и минералов. Например, для оценки степени дефектности поверхности алмазов был предложен метод, основанный на использовании иминоксильных радикалов в качестве индикаторов, которые можно обнаруживать непосредственно в полости дефекта (методом ЭПР).

3. В нефтедобывающей промышленности стабильные радикалы нашли применение при контроле за обводнением нефтяных месторождений. Суть метода заключается в том, что раствор стабильного радикала вводят в нагнетающую скважину, а затем производят регулярный отбор пластовой жидкости (т.е. нефти с водой). По уменьшению концентрации радикала, которая анализируется методом ЭПР, определяют количество воды в месторождении нефти.

4. Некоторые иминоксильные радикалы являются фрагментами комплексных соединений, которые применяются в качестве индикаторов загрязнений окружающей среды (в частности, эти соединения изменяют свой цвет под воздействием радиоактивного излучения).

5. Сущность спиновых меток при исследовании биологических систем состоит в том, что стабильный радикал, ковалентно связанный с ферментом, полинуклеиновой кислотой или белком, играет роль своеобразного мини-

¹ Термин *иминоксильные* введен в химию одним из авторов в 1961 г., что соответствует традиционному названию насыщенных азотистых гетероциклов $(\text{CH}_2)_n\text{NH}$ (циклических иминов).

тюрного радиопередатчика, который непрерывно передает информацию о поведении молекулы биополимера. Из анализа ЭПР-спектров спин-меченых биомолекул устанавливают структуру белка, природу активных центров ферментов и т.д. С этим связан и один из новых методов диагностики наркомании, который основан именно на количественном ЭПР-определении спин-меченого наркотика, вытесняемого немеченым наркотиком из клетки.

б. В специальных исследованиях установлено, что некоторые стабильные радикалы обладают ярко выраженной антираковой активностью.

Образование радикалов в живых системах стимулируется радиолизом, фотолизом, действием окислителей, гомолизом молекул ксенобиотиков, ионами металлов переменной валентности. С возрастом в организме человека накапливаются старческие пигменты (липофусцины и цероиды) в результате окисления мембранных липидов и липопротеидов с участием свободных радикалов. Поражение легких, органов зрения, ускорение старения, инфаркт миокарда, новообразования и ряд других патологий, вызываемых фотохимическим смогом, выхлопными газами и озоном, обусловлены иницированием свободнорадикальных реакций в различных органах и тканях. Загрязнения воздушного бассейна различными выбросами сопровождаются повышением содержания радикалов, стабилизированных сорбцией на частицах пыли. Контролируемое ферментами промежуточное образование парамагнитных состояний происходит и в процессах нормальной жизнедеятельности, например, при биосинтезе простагландинов, транспорте электронов в митохондриях, обезвреживании бактерий фагоцитирующими клетками, микросомальном гидроксилировании ксенобиотиков и т.п. На воздухе органические материалы подвергаются окислительным превращениям: понижается теплотворная способность жидких и твердых топлив, ухудшаются характеристики смазочных масел и гидравлических жидкостей, падает прочность изделий из полимеров и пластмасс, сокращаются сроки эксплуатации РТИ, приходят в негодность медикаменты, косметические средства, взрывчатые вещества, жиросодержащие корма и пищевые продукты. Например, при «прогоркании» сливочного масла в нем накапливаются токсичные продукты окислительных реакций: спирты, карбонильные соединения, пероксиды, гидропероксиды, оксираны и др. Стабилизированные твердой матрицей радикалы встречаются в метеоритах, природных минералах и каоустобиолитах. Ископаемые соли, алмазы и другие кристаллические тела нередко включают парамагнитные примеси, в том числе свободные радикалы, сообщающие им те или иные цветовые оттенки. Значение для астронавтики и астрофизики имеют рассеянные в межзвездном пространстве «короткоживущие» радикалы: H, K, Na, Fe, Ti, CH, CN и др., общая плотность которых достигает $3 \cdot 10^{-24}$ г/см³. Исследования комет указывает на присутствие в них радикалов: OH, CH, NH, CN, C=C-C, CO⁺, NH₂, N₂⁺, HC⁺. Судя по спектрам полярного сияния, атмосфера Земли содержит H, O, O⁺, O₂⁺, CH, N₂⁺, CN. Максимальная концентрация атомов кислорода (бирадикал) зафиксирована на высоте 105 км над уровнем моря (10^{13} на см³). В атмосфере Солнца и более холодных звезд обнаружены OH, CH, PH, CaH, CP, B, HSi, NH, CN, H и другие свободные радикалы.

В заключение целесообразно заметить, что в основе химии свободных радикалов лежат два уровня или подхода к решению проблем. Синтезируя или исследуя вещества, химик имеет дело с непосредственно осязаемыми

объектами – жидкостями и парами, кристаллами и расплавами, которые можно видеть и с которыми можно манипулировать – взвешивать, изучать и вводить в химические реакции. С другой стороны, при обсуждении строения и реакционной способности веществ рассмотрение ведется на уровне невидимых, субмикроскопических объектов (химических частиц), из которых состоят изученные вещества. Убеждение в правильности такого подхода основано на вере в то, что поведение и свойства конденсированной фазы непосредственно отражают поведение и свойства дискретных частиц, из которых состоят исследуемые жидкие или твердые вещества. Чрезвычайно важно не смешивать эти два уровня рассмотрения, но в химических дискуссиях такое случается нередко. Необходимо помнить, что наши представления о свойствах и поведении радикалов и молекул основаны на уровне физических наблюдений.

Список литературы

1. **Розанцев, Э. Г.** Органические парамагнетики / Э. Г. Розанцев, М. Д. Гольдфейн, В. Ф. Пулин. – Саратов : Изд-во Саратов. гос. ун-та, 2000. – 340 с.
2. **Гольдфейн, М. Д.** Концепции современного естествознания. Курс лекций / М. Д. Гольдфейн, А. В. Иванов, А. Н. Маликов. – М. : Изд-во РГТЭУ, 2009. – 220 с.
3. Диплом на открытие № 248 от 05.10.1983 / Розанцев Э. Г., Лебедев О. П., Казарновский С. Н.
4. **Володарский, Л. Б.** Имидазолиновые иминоксильные радикалы / Л. Б. Володарский, И. А. Григорьев, С. А. Диканов, В. А. Резников, Г. И. Щукин. – Новосибирск : Наука, 1988. – 216 с.
5. **Семенов, Н. Н.** Цепные реакции / Н. Н. Семенов. – 2-е изд. испр. и доп. – М. : Наука, 1986. – 535 с.

References

1. Rozantsev E. G., Gol'dfeyn M. D., Pulin V. F. *Organicheskie paramagnetiki* [Organic paramagnetics]. Saratov: Izd-vo Saratov. gos. un-ta, 2000, 340 p.
2. Gol'dfeyn M. D., Ivanov A. V., Malikov A. N. *Kontseptsii sovremennogo estestvoznaniya. Kurs lektsiy* [Concepts of modern natural science. Course of lectures]. Moscow: Izd-vo RGTEU, 2009, 220 p.
3. Diploma of invention № 248, 05.10.1983. Rozantsev E. G., Lebedev O. P., Kazarnovskiy S. N.
4. Volodarskiy L. B., Grigor'ev I. A., Dikanov S. A., Reznikov V. A., Shchukin G. I. *Imidazolinovye iminoksil'nye radikaly* [Imidazoline iminoxil radicals]. Novosibirsk: Nauka, 1988, 216 p.
5. Semenov N. N. *Tsepyne reaktsii* [Chain reactions]. Moscow: Nauka, 1986, 535 p.

Гольдфейн Марк Давидович

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой охраны
окружающей среды и безопасности
жизнедеятельности, Саратовский
государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского
(Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83)

Gol'dfeyn Mark Davidovich

Doctor of chemical sciences, professor,
head of sub-department of environment
protection and life safety, Saratov
State University named after
N. G. Chernyshevsky
(83 Astrakhanskaya street,
Saratov, Russia)

E-mail: goldfeinmd@mail.ru

Розанцев Эдуард Григорьевич

заслуженный деятель науки и техники
РФ, лауреат Государственной премии,
доктор химических наук, профессор

Rozantsev Eduard Grigor'evich

Honoured worker of science and technology
of Russia, laureate of the State award,
doctor of chemical sciences, professor

УДК 547.024+541.515

Гольдфейн, М. Д.

Свободные радикалы и органические парамагнетики / М. Д. Гольдфейн, Э. Г. Розанцев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 60–72.

А. В. Нуштаева

ИССЛЕДОВАНИЕ УТОНЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПЛЕНОК, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ, МЕТОДОМ ПРИЛОЖЕННОГО ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЙ

Аннотация.

Актуальность и цели. Работа представляет результаты исследования пленок воды в масле методом приложенного перепада давлений PDT (pressure drop technique), который позволяет преодолеть капиллярное давление, возникающее в пленке, стабилизированной твердыми частицами, и получить более тонкие пленки.

Материалы и методы. В качестве твердого эмульгатора использовались твердые частицы гидроксида алюминия, модифицированные стеариновой кислотой. Приложенный перепад давлений ΔP измеряли с помощью U-образного водного манометра. Толщину пленок определяли кондуктометрическим методом.

Результаты. В первой серии экспериментов исследовали утончение пленки, наблюдающееся при постепенном повышении давления ΔP от 0 до 5 кПа с шагом в 1 кПа через 5 мин. Пленки утончались до квазиравновесной толщины $h_e = 24,2\text{--}29,8$ мкм (при $\Delta P = 1\text{--}4$ кПа). Без дополнительного давления равновесная толщина пленки составила 32 мкм. Во второй серии экспериментов исследовали утончение пленок при резком повышении давления до толщины прорыва пленок $h_r = 27,5\text{--}31,5$ (при $\Delta P = 1\text{--}4$ кПа).

Выводы. При постепенном нарастании давления достигнуты квазиравновесные пленки, толщина которых была меньше толщины прорыва пленок, полученных при резком увеличении давления. Неравновесные пленки разрывались при толщинах, соответствующих области перестройки упаковки твердых частиц внутри пленки.

Ключевые слова: твердые эмульгаторы, эмульсии, пленки, давление.

А. V. Nushtaeva

INVESTIGATION OF THINNING OF EMULSION FILMS STABILIZED BY SOLID PARTICLES VIA PRESSURE DROP TECHNIQUE

Abstract.

Background. The article describes the results of investigation of the water-in-oil films by the pressure drop technique (PDT). The method allows to overcome the capillary pressure arising in a solid-stabilized-film and to obtain a thin film.

Materials and methods. The solid particles of aluminum hydroxide, modified with stearic acid, were used as a solid emulsifier. An applied pressure drop ΔP was measured using a U-shaped water manometer. The film thickness was determined by the conductometric method.

Results. In the first series of experiments the film was thinning during a gradual increase in pressure ΔP from 0 up to 5 kPa in steps of 1 kPa for 5 minutes. Film thins to a quasi-equilibrium thickness $h_e = 24,2\text{--}29,8$ μm (at $\Delta P = 1\text{--}4$ kPa). Without additional pressure the equilibrium film thickness was equal to 32 μm . In the second series of experiments at a sharp increase in pressure ΔP the film was thinning to a rupture thickness $h_r = 27,5\text{--}31,5$ (at $\Delta P = 1\text{--}4$ kPa).

Conclusions. With a gradual increase of the pressure the author reached a quasi-equilibrium film thickness that was less than the thickness of the broken films ob-

tained with a sharp increase in the pressure. Non-equilibrium films were ruptured with thicknesses corresponding to the region of restructuring of the solid particles package inside the film.

Key words: solid emulsifier, emulsion, films, pressure.

Введение

Твердые частицы нерастворимых высокодисперсных порошков способны стабилизировать эмульсии, они называются твердыми стабилизаторами.

Многие бытовые и промышленные эмульсии содержат твердые стабилизаторы: косметические, лекарственные и дезинфицирующие препараты, некоторые пищевые эмульсии (майонез, маргарин, мороженое), дорожные (битумные) эмульсии, краски и т.д. Твердые частицы содержатся в нефтяных эмульсиях, образующихся при добыче и транспортировке нефти.

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, обладают необычными свойствами в отличие от эмульсий, стабилизированных традиционными поверхностно-активными веществами (ПАВ): во-первых, они обладают чрезвычайно высокой устойчивостью в отношении коалесценции, во-вторых, проявляют необычное реологическое поведение [1–3]. В связи с этим эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, в перспективе могут использоваться для создания новых материалов, например, макропористых аэрогелей или твердых пен [1].

Стабильность эмульсий определяется, во-первых, устойчивостью межфазного (адсорбционного) слоя эмульгатора на поверхности капель, во-вторых, устойчивостью эмульсионных пленок [4–10].

В реальных системах эмульсионная пленка – это жидкостная прослойка дисперсионной среды между каплями дисперсной фазы. Пленки, полученные вне эмульсий, называются модельными (или свободными, изолированными).

Существуют различные теоретические модели строения эмульсионных пленок, стабилизированных твердыми частицами [11, 12]: 1) монослойная пленка, содержащая один слой частиц, перекрывающих жидкостную прослойку как мостики [13, 14]; 2) бислойная пленка, содержащая два межфазных слоя частиц [11, 15, 16]; 3) полислойная пленка, в которой частицы образуют сетку-структуру, соединяющую два межфазных слоя [11].

Тип пленки определяется структурой межфазного слоя и зависит от концентрации частиц и величины краевого угла θ (угла избирательного смачивания твердой частицы водой и маслом).

Бислойная пленка формируется при достаточно большой концентрации частиц и оптимальном значении угла $\theta = 60\text{--}85^\circ$ (для прямых эмульсий, М/В) и $\theta = 95\text{--}120^\circ$ (для обратных эмульсий, В/М), когда капли покрыты плотным монослоем твердых частиц [11, 15, 16].

Рисунок 1 иллюстрирует формирование бислойной пленки. При столкновении эмульсионных капель на первом этапе формируется пленка, состоящая из двух межфазных слоев стабилизатора и прослойки дисперсионной среды между ними (рис. 1,а). Вытекание дисперсионной среды вызывает утончение пленки до контакта межфазных слоев частиц – образуется бислойная пленка со смешанной упаковкой (кубической между слоями, но гексагональной внутри слоев) (рис. 1,б). Следующий этап утончения – уплотнение упаковки между противоположными слоями, которое возможно при танген-

циальном смещении слоев относительно друг друга, т.е. происходит перестройка упаковки частиц внутри пленки (рис. 1, в). Заметим, что внутри межфазных слоев наиболее вероятна плотная гексагональная упаковка.

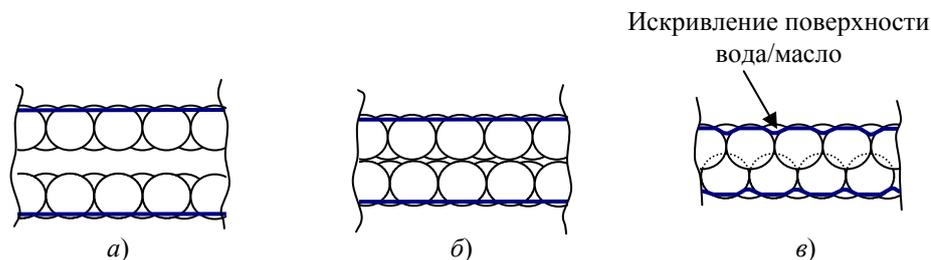


Рис. 1. Стадии утончения пленки, стабилизированной твердыми частицами: а – толстая пленка с прослойкой дисперсионной среды; б – бислойная пленка со смешанной упаковкой (кубической между слоями); в – бислойная пленка с плотной гексагональной упаковкой (стрелкой отмечен мениск вода/масло в поровом пространстве между частицами)

Независимо от модели дальнейшее утончение такой пленки приводит к искривлению поверхности вода/масло в поровом пространстве между частицами (отмечено стрелкой на рис. 1). Следовательно, в пленке возникает капиллярное давление P_c [15], которое препятствует ее утончению.

Данная работа представляет результаты исследования свободных эмульсионных пленок воды в масле методом приложенного перепада давлений PDT (pressure drop technique) [17], который позволяет преодолеть возникающее капиллярное давление и получить более тонкие пленки.

Материалы и методы

Материалы. В качестве твердого эмульгатора использовались твердые частицы гидроксида алюминия, модифицированные стеариновой кислотой. Дисперсию $\text{Al}(\text{OH})_3$ получали методом выщелачивания раствора AlCl_3 при добавлении NaOH .

Раствор AlCl_3 в воде имеет кислую реакцию, а при добавлении щелочи до $\text{pH} > 5$ образуется золь гидроксида алюминия. Точка нулевого заряда частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ равна $\text{pH} = 6,7$ [18].

Модификация частиц стеариновой кислотой (условно HSt) протекает непосредственно на поверхности раздела вода/масло: молекулы кислоты HSt химически адсорбируются на поверхности $\text{Al}(\text{OH})_3$, образуя на межфазной поверхности стеарат алюминия (AlSt).

В данной работе AlSt получали при концентрации хлорида алюминия в воде $C_{\text{AlCl}_3} = 0,01$ %, $\text{pH} = 7,5$ и концентрации стеариновой кислоты в масле $C_{\text{HSt}} = 0,001$ %. Для увеличения электропроводности водной фазы добавляли KCl до концентрации 0,1 М с удельной электропроводностью $128,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В качестве фазы масла использовали смесь октана и CCl_4 (в объемном соотношении 1:1). Плотность фазы масла $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$.

Методы. Адсорбционный слой твердых частиц формировали в бюксе с притертой крышкой. В бюкс наливали раствор стеариновой кислоты в мас-

ле, а сверху – водную дисперсию $\text{Al}(\text{OH})_3$. Твердые частицы самопроизвольно закреплялись на поверхности вода/масло, образуя межфазный слой. Для обеспечения закрепления частиц на поверхности водную фазу непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки, не допуская эмульгирования.

Для получения свободных эмульсионных пленок использовалась методика вытягивания рамки из водной фазы в фазу масла через межфазную поверхность. По этой методике получали макроскопические вертикальные пленки в измерительной ячейке, которая представляла собой отверстие (диаметром 6,8 мм) в пористой стеклянной пластине ПОР 16.

Схема измерительной установки показана рис. 2. Ячейка 1, сконструированная из пористой пластины, соединена с системой, состоящей из трубок и делительной воронки 2, наполовину заполненной водой. При медленном (по каплям) вытекании воды из делительной воронки в воздушной системе возникало пониженное (по сравнению с атмосферным) давление ΔP , которое измеряли с помощью U-образного водного манометра 3. Капиллярное давление P_σ в пленке считалось равным приложенному давлению ΔP .

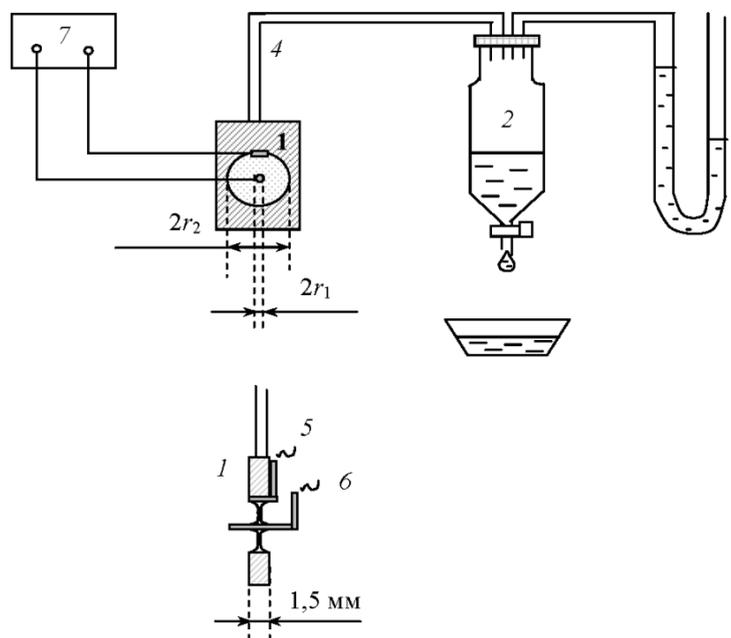


Рис. 2. Схема устройства для исследования электропроводности модельной пленки, утончающейся под влиянием приложенного перепада давлений

Под влиянием перепада давлений ΔP жидкость из пленки вытекала в пористую пластину 1, затем в стеклянную трубку 4, в результате чего пленка утончалась до квазиравновесной толщины h_e или толщины прорыва h_r . Толщину h_r определяли по последнему (перед прорывом) значению электропроводности, если равновесная электропроводность не устанавливалась.

Пленку пронизывали два электрода: 1) внешний электрод 5 – тонкая платиновая пластинка, прикрепленная в верхней части отверстия и, следовательно, сообщающаяся с внешним мениском; 2) внутренний электрод 6 – платиновая проволока, аналогично пронизывающая центр пленки. Радиусы

электродов, включая мениски: $r_2 = 3,2 \pm 0,2$ мм и $r_1 = 0,28 \pm 0,05$ мм – определяли с помощью катетометра. Толщину водных пленок определяли кондуктометрическим методом с помощью кондуктометра ОК-1 (7 на рис. 2).

В момент вытягивания рамки пленка состоит из двух межфазных слоев частиц с прослойкой водной среды между ними и утончается до контакта межфазных слоев: образуется бислойная пленка. При этом электропроводность пленки α_f снижается и достигает квазиравновесного значения $\alpha_{f(e)}$ (выходит на плато). Равновесному значению электропроводности соответствует равновесная толщина пленки h_e , которая равна

$$h_e = \alpha_{f(e)} \ln(r_2/r_1) nB / (2\pi\alpha_{sp}), \quad (1)$$

где α_{sp} – удельная электропроводность водной фазы; n – кратность пленки (зависит от краевого угла θ и типа упаковки твердых частиц в адсорбционном слое); B – эмпирический коэффициент.

Толщина h , рассчитанная из электропроводности α_f , будет зависеть от того, какую модель пленки принимаем. Для бислойной модели множитель nB изменяется от 2,78 ($\theta = 0-16^\circ$) до 5,06 ($\theta = 88-89^\circ$). В данной работе множитель $nB = 3,5$ для угла $\theta = 43^\circ$, измеренного в [19].

Если предполагать, что межфазный слой содержит несколько слоев плотноупакованных сферических частиц (или их агрегатов) – полислойная модель пленки, – множитель nB равен 2,78–3,12 (в зависимости от плотности упаковки между слоями) [20].

Неравновесная толщина утончающейся пленки, состоящей из двух межфазных слоев и прослойки водной среды, равна:

$$h = h_w + 2h_s; \quad (2)$$

$$h_s = R(1 + \cos\theta), \quad (3)$$

где h_w – толщина жидкостной прослойки, определяемая из разности ($\alpha_f - \alpha_{f(e)}$) при $nB = 1$; h_s – толщина межфазного слоя; R – радиус частиц; θ – избирательный угол смачивания твердых частиц. В случае бислойной пленки: $2h_s = h_e$.

С помощью (2) была построена калибровочная кривая $\alpha_f(h)$, по которой и определяли толщину неравновесных пленок.

Результаты

Прямые эмульсии получались при отношении $\frac{C_{\text{HST}}}{C_{\text{AlCl}_3}} \leq 1-1,5$ (методом встряхивания при добавлении масла по каплям к воде); обратные эмульсии – при $\frac{C_{\text{HST}}}{C_{\text{AlCl}_3}} \geq 0,2$ (путем добавления воды по каплям к маслу).

Сама стеариновая кислота не стабилизирует эмульсии в отсутствие твердых частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$. Из дисперсии $\text{Al}(\text{OH})_3$ без стеариновой кислоты получается устойчивая прямая эмульсия.

В области прямых эмульсий получены устойчивые макроскопические эмульсионные пленки воды в масле. Время жизни пленок составляло от нескольких минут до часа. Пленки были полностью покрыты частицами, свободных от частиц участков (которые выдает интерференция) не наблюдалось.

Кроме оптимального состава эмульгатора, для получения и исследования пленок при ΔP было необходимо выполнение дополнительных условий: 1) при вытягивании рамки должен сразу возникать контакт межфазных слоев (если возникал мениск, то при вытекании жидкости частицы межфазных слоев «стекали» по поверхности на периферию); 2) межфазные слои должны быть двумерно структурированы, но в то же время внутренняя среда пленки не должна образовывать гель (в противном случае при давлении ΔP происходило сжатие внутреннего геля, но не утончение).

В первой серии экспериментов исследовали утончение пленки, наблюдающееся при постепенном повышении давления ΔP от 1 до 5 кПа (0,01–0,05 атм) с шагом в 1 кПа (0,01 атм) через 5–7 мин. Результаты этих измерений показаны на рис. 3.

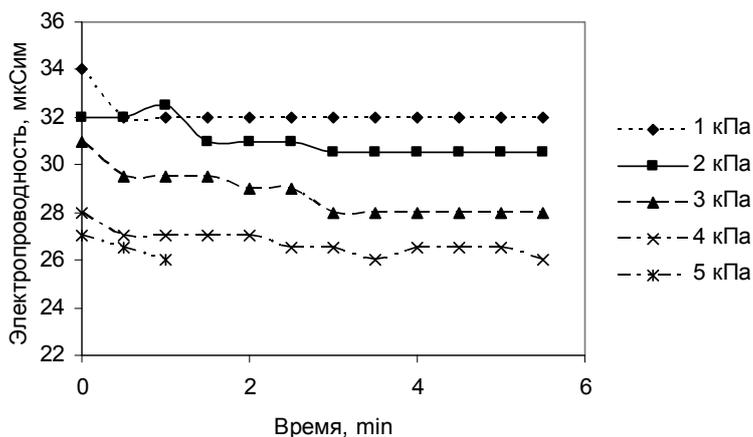


Рис. 3. Уменьшение электропроводности эмульсионной водной пленки вследствие утончения под действием приложенного перепада давлений ΔP (от 1 до 5 кПа)

Уменьшение электропроводности связано с утончением пленок. Как видно из рис. 3, при низких значениях ΔP пленки уже за 1–5 мин утончались до квазиравновесной толщины h_e , которая составила 29,8 мкм (для $\Delta P = 1$ кПа), 28,4 мкм ($\Delta P = 2$ кПа), 26 мкм ($\Delta P = 3$ кПа) и 24,2 мкм ($\Delta P = 4$ кПа).

Причем, начиная с $\Delta P = 2$ кПа, замечен ступенчатый характер утончения, что объясняется уплотнением частиц в межфазных слоях.

На кривой 2 можно отметить резкое утолщение на первом этапе. Подобные скачки электропроводности (и соответственно толщины) наблюдались при механических воздействиях. Это говорит о том, что «подсушенная» пленка может восстанавливаться, поглощая воду.

При давлении $\Delta P = 5$ кПа уже через 1 мин произошел прорыв пленки. Квазиравновесная толщина не была достигнута. Следует подчеркнуть, что диаметр пор стеклянной ячейки (16 мкм) позволял создать перепад давлений не более 5 кПа. При таком давлении уже наблюдался прорыв капель масла из ячейки внутрь стеклянной трубки.

Такая же пленка без давления только под влиянием гравитации утончалась до $h_e = 32$ мкм за 30 мин. Из равновесной толщины пленки можно рассчитать эффективный радиус частиц $R^{\text{эф}}$ в предположении бислошной модели, используя (3). Так, из толщины $h_e = 32$ и угла $\theta_w = 43^\circ$ получаем $R^{\text{эф}} = 9,4$ мкм.

Определение размеров частиц с помощью микроскопа непосредственно на поверхности вода/масло показало, что частицы, конечно же, полидисперсны. Большинство частиц имеют радиус в пределах 3–7 мкм, хотя радиус некоторых достигает 20–30 мкм. Таким образом, значение $R^{\text{эф}}$ соответствует реальной области распределения частиц по размерам.

Хотя бислойная пленка – это всего лишь модель, однако она хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, например, для пленок, полученных из частиц кремнезема, эффективные радиусы агрегатов $R^{\text{эф}}_{\text{агр}}$, рассчитанные из h_e , и радиусы $R_{\text{агр}}$, найденные седиментационным анализом, имеют одинаковые значения [3].

Во второй серии экспериментов при определенном давлении ΔP электропроводность измерялась непрерывно вплоть до прорыва пленки. Время утончения уменьшалось от 35–60 мин (для $\Delta P = 0$ –1 кПа) до 1–5 мин (для $\Delta P = 3$ –5 кПа). На рис. 4 представлены толщины прорыва пленок h_r и теоретические изотермы капиллярного давления для двух типов упаковки частиц противоположных межфазных слоев, рассчитанные в работе [9].

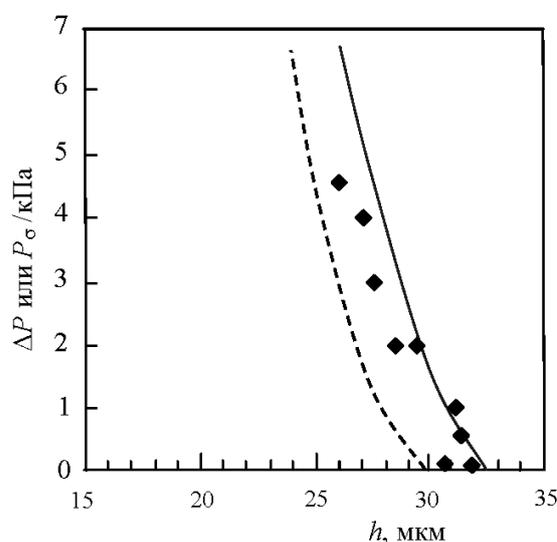


Рис. 4. Теоретические изотермы капиллярного давления $h(P_\sigma)$ для идеально гексагональной упаковки частиц в пленке (сплошная кривая) и для кубической упаковки частиц противоположных слоев (пунктирная кривая) и экспериментальные толщины прорыва h_r эмульсионных водных пленок при соответствующем приложенном давлении ΔP (ромбы)

Сравнение результатов первой и второй серий измерений (табл. 1) показывает, что равновесные толщины h_e , полученные при постепенном нарастании ΔP (и, следовательно, медленном утончении), во всех случаях меньше, чем значения толщины прорыва h_r , достигнутые при быстром утончении пленок.

Кроме того, как видно из рис. 4, пленки разрывались при толщинах, соответствующих области перестройки упаковки. В связи с этим можно предположить, что при увеличении капиллярного давления в пленке упаковка частиц становится более плотной, происходит перестройка упаковки с куби-

ческой на идеально гексагональную как между противоположными межфазными слоями, так и внутри самих слоев.

Таблица 1

Толщины равновесных пленок h_e и толщины прорыва пленок h_r , соответствующие давлению ΔP

ΔP , кПа	1	2	3	4	4,5
h_e , мкм	29,8	28,4	26	24,2	–
h_r , мкм	31,5	28,5–29,5	28	27,5	26,5

Заключение

Метод приложенного перепада давлений ограниченно применим для пленок, стабилизированных твердыми частицами. При постепенном нарастании давления достигнуты квазиравновесные пленки, толщина которых была меньше толщины прорыва пленок, полученных при резком увеличении давления. Неравновесные пленки разрывались при толщинах, соответствующих области перестройки упаковки твердых частиц внутри пленки.

Список литературы

1. **Arditty, S.** Materials based on solid-stabilized emulsions / S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 275. – P. 659–664.
2. **Tcholakova, S.** Comparison of solid particle, globular proteins and surfactants as emulsifiers / S. Tcholakova, N. D. Denkov, A. Lips // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – P. 1608–1627.
3. **Нуштаева, А. В.** Влияние структурообразования в водной фазе на свойства модельных эмульсионных пленок, стабилизированных твердыми микрочастицами / А. В. Нуштаева, А. А. Шумкина, П. М. Кругляков, С. И. Еланева // *Коллоид. журн.* – 2011. – Т. 73, № 6. – С. 826–834.
4. **Tadros, Th. F.** Emulsion stability / Th. F. Tadros, B. Vincent // *Encyclopedia of Emulsion Technology* / ed. P. Becher, M. Dekker. – N. Y., 1983. – P. 129.
5. **Levine, S.** Stabilization of emulsions by fine particles. I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface / S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partridge // *Colloids and Surfaces.* – 1989. – Vol. 38. – P. 325–344.
6. **Levine, S.** Stabilization of emulsions by fine particles. II. Capillary and Waals forces between particles / S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partridge // *Colloids and Surfaces.* – 1989. – Vol. 38. – P. 345–364.
7. **Aveyard, R.** Liquid droplets and solid particles at surfactant solution interfaces / R. Aveyard, J. H. Clint // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1995. – Vol. 91, № 17. – P. 2681–2697.
8. **Kruglyakov, P. M.** Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles / P. M. Kruglyakov // *Physicochemical aspects and applications.* – Amsterdam : Elsevier Science, 2000. – 520 с.
9. **Kruglyakov, P. M.** Emulsion stabilized by solid particles: influence of the capillary pressure / P. M. Kruglyakov, A. V. Nushtaeva // *Emulsions: Structure, Stability and Interactions* / ed. D. N. Petsev. – Amsterdam : Elsevier, 2004. – P. 641–676.
10. **Kaptay, G.** On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams / G. Kaptay // *Colloids and Surfaces.* – 2006. – Vol. 282–283. – P. 387–401.
11. **Horosov, S.** Foams and foam films stabilised by solid particles / S. Horosov // *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* – 2008. – Vol. 13. – P. 134–140.

12. **Нуштаева, А. В.** Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами : моногр. / А. В. Нуштаева. – М. : Инфра-М, 2014. – 320 с.
13. **Denkov, N. D.** Lateral capillary forces and two-dimensional arrays of colloid particles and protein molecules / N. D. Denkov, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov // *J. Dispersion Science and Technology*. – 1997. – Vol. 18, № 6–7. – P. 577–591.
14. **Velikov, K. P.** Direct observation of the dynamics of latex particles confined inside thinning water-air films / K. P. Velikov, F. Durst, O. D. Velev // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14, № 5. – P. 1148–1155.
15. **Нуштаева, А. В.** Капиллярное давление в утончающейся эмульсионной пленке, стабилизированной твердыми частицами / А. В. Нуштаева, П. М. Кругляков // *Коллоид. журн.* – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 374–382.
16. **Alargova, R. G.** Foam superstabilization by polymer microrods / R. G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov, O. D. Velev // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – P. 10371–10374.
17. **Кругляков, П. М.** Пена и пенные пленки / П. М. Кругляков, Д. Эксерова. – М. : Химия, 1990. – 400 с.
18. **Kosmulski, M.** The pH-dependent surface charging and the point of zero charge / M. Kosmulski // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol. 253. – P. 77–87.
19. **Кругляков, П. М.** Гидрофильно-олеофильное соотношение высокодисперсных твердых эмульгаторов / П. М. Кругляков, С. М. Селицкая, Т. В. Микина // *Изв. сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1983. – Вып. 1. – С. 40–45.
20. **Нуштаева, А. В.** Полислоенная модель пленки, стабилизированной твердыми частицами / А. В. Нуштаева, А. А. Шумкина, Н. В. Волкова // *Известия ПГПУ им. В. Г. Белинского.* – 2012. – № 29. – С. 352–357.

References

1. Arditty S., Schmitt V., Giermanska-Kahn J., Leal-Calderon F. *J. Colloid Interface Sci.* 2004, vol. 275, pp. 659–664.
2. Tcholakova S., Denkov N. D., Lips A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, vol. 10, pp. 1608–1627.
3. Nushtaeva A. V., Shumkina A. A., Kruglyakov P. M., Elaneva S. I. *Kolloid. zhurn.* [Colloid journal]. 2011, vol. 73, no. 6, pp. 826–834.
4. Tadros Th. F., Vincent B. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Ed. P. Becher, M. Dekker. New York, 1983, p. 129.
5. Levine S., Bowen B. D., Partridge S. J. *Colloids and Surfaces*. 1989, vol. 38, pp. 325–344.
6. Levine S., Bowen B. D., Partridge S. J. *Colloids and Surfaces*. 1989, vol. 38, pp. 345–364.
7. Aveyard R., Clint J. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1995, vol. 91, no. 17, pp. 2681–2697.
8. Kruglyakov P. M. *Physicochemical aspects and applications*. Amsterdam: Elsevier Science, 2000, 520 p.
9. Kruglyakov P. M., Nushtaeva A. V. *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*. Ed. D. N. Petsev. Amsterdam: Elsevier, 2004, pp. 641–676.
10. Kaptay G. *Colloids and Surfaces*. 2006, vol. 282–283, pp. 387–401.
11. Horosov S. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2008, vol. 13, pp. 134–140.
12. Nushtaeva A. V. *Emul'sii, stabilizirovannye tverdymi chastitsami: monogr.* [Emulsions stabilized by solid particles: monograph]. Moscow: Infra-M, 2014, 320 p.
13. Denkov N. D., Kralchevsky P. A., Ivanov I. B. *J. Dispersion Science and Technology*. 1997, vol. 18, no. 6–7, pp. 577–591.
14. Velikov K. P., Durst F., Velev O. D. *Langmuir*. 1998, vol. 14, no. 5, pp. 1148–1155.
15. Nushtaeva A. V., Kruglyakov P. M. *Kolloid. zhurn.* [Colloid journal]. 2003, vol. 65, no. 3, pp. 374–382.
16. Alargova R. G., Warhadpande D. S., Paunov V. N., Velev O. D. *Langmuir*. 2004, vol. 20, pp. 10371–10374.
17. Kruglyakov P. M., Ekserova D. *Pena i pennye plenki* [Foams and foam films]. Moscow: Khimiya, 1990, 400 p.

18. Kosmulski M. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, vol. 253, pp. 77–87.
19. Kruglyakov P. M., Selitskaya S. M., Mikina T. V. *Izv. sib. otd. AN SSSR. Ser. khim. nauk* [Proceedings of Siberian department of the USSR Academy of Sciences. Series: chemical sciences]. 1983, iss. 1, pp. 40–45.
20. Nushtaeva A. V., Shumkina A. A., Volkova N. V. *Izvestiya PGPU im. V. G. Belinskogo* [Proceedings of Penza State Pedagogical University named after V.G. Belinsky]. 2012, no. 29, pp. 352–357.
-

Нуштаева Алла Владимировна

кандидат химических наук, доцент,
кафедра физики и химии, Пензенский
государственный университет
архитектуры и строительства
(Россия, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28)

E-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

Nushtaeva Alla Vladimirovna

Candidate of chemical sciences, associate
professor, sub-department of physics
and chemistry, Penza State University
of Architecture and Construction
(28 G. Titova street, Penza, Russia)

УДК 544.77.051.12

Нуштаева, А. В.

Исследование утончения эмульсионных пленок, стабилизированных твердыми частицами, методом приложенного перепада давлений / А. В. Нуштаева // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 73–82.

Д. Ю. Власов, С. Ю. Киреев

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСТВА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДА ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ

Аннотация.

Актуальность и цели. Применение переменного тока в электрохимии затрудняет определение количества электричества, прошедшего через систему. Целью настоящей работы является разработка методик определения общего количества электричества при протекании через электрохимическую систему переменного тока любой формы.

Материалы и методы. Исследования проводились в кислых растворах цинкования и никелирования. В качестве источника импульсного тока и регистратора значений силы тока во времени использовали потенциостат IPC-Pro.

Результаты. Разработаны методики определения общего количества электричества при импульсном электролизе, а также количества электричества, затраченного только на фарадеевские процессы. В работе проведены исследования зависимости количества пропущенного через электрохимическую систему электричества от режима процесса. Установлено, что использование реверсированного режима импульсного электролиза по сравнению с униполярным приводит к увеличению доли тока, прошедшего на перезарядку двойного электрического слоя.

Выводы. Предложенные в данной работе методики определения общего количества электричества и количества электричества, затраченного на фарадеевские процессы, универсальны и позволяют рассчитывать значения выхода вещества по току при использовании поляризующего тока любой формы и применимы для любого режима (гальваностатического или потенциостатического).

Ключевые слова: импульсный электролиз, кулонометр, выход по току, количество электричества.

D. Yu. Vlasov, S. Yu. Kireev

METHODS OF DETERMINING THE AMOUNTS OF ELECTRICITY IN THE COURSE OF ELECTRODE POLARIZATION BY PULSE CURRENTS

Abstract.

Background. The use of alternating current in electrochemistry makes it difficult to determine the amount of electricity transmitted through the system. The aim of this work is to develop methods to determine the total amount of electricity flowing through the AC electrochemical system in any form.

Materials and methods. The research was carried out in acidic solutions of zinc plating and nickel plating. The authors used IPC-Pro potentiostat as the source of the pulse current and the current force recorder in time.

Results. The researchers developed the technique of determination of the total amount of electricity at a pulse electrolysis, and the amount of electricity consumed only during the Faraday processes. The work deals with the study of the dependence of the amount of electricity passed through an electrochemical system on the process mode. It is established that the use of reversed mode pulse electrolysis, compared

with unipolar mode leads to an increase in the share of current, directed to the re-charge of the double electric layer.

Conclusions. The suggested methodologies of determination of the total amount of electricity and the amount of electricity spent on the Faraday processes are universal and allow to calculate the values of substance current output when using polarizing voltage of any form and may be applied for any mode (galvanostatic or potentiostatic).

Key words: pulse electrolysis, coulometer, current output, amount of electricity.

Введение

За всю историю использования переменного тока в электрохимии было предложено несколько различных методик расчетов [1, 2], схем включения кулометров [3] разнообразных конструкций, а также были предложены разновидности термина «выход металла по току» («выход металла по катодному току», «выход металла по эффективному значению тока», «выход металла по действующему значению тока», «кажущийся выход металла по току» и т.д.).

Так, в [4] приводится следующая формулировка: «Выход по току показывает долю тока (или количества электричества), которая расходуется на рассматриваемый электродный процесс». Причем выход по току всегда относится к определенной электродной реакции (BT_i). Суммирование всех выходов по току должно дать 1 (100 %). Выход по току может быть больше 100 %, например, при анодном растворении металла, часть металла растворяется химически.

В [5] дано следующее определение: отношение массы практически претерпевшего превращение i -го вещества в результате прохождения определенного количества электричества к массе этого вещества, которая должна превратиться теоретически при прохождении того же количества электричества. Или, отношение количества электричества, теоретически необходимое для превращения определенной массы i -го вещества, к количеству электричества, затраченному на превращение этой же массы вещества практически.

В [6] авторы отмечают, что понятие «катодный выход металла по току» должно учитывать только влияние вторичных и побочных реакций, протекающих на постоянном токе при разряде на катоде ионов металла, и не учитывает характеристику электрохимических реакций на катоде при поляризации его обратными импульсами. В связи с этим предлагается использовать «катодный выход металла по току», учитывающий влияние вторичных и побочных процессов в период прямых «катодных» импульсов, а также «выход по току всего процесса осаждения на катоде», учитывающий массу растворенного во время обратных импульсов тока металла, а также форму поляризующего тока.

Мы считаем, что формулировка термина «катодный выход металла по току» должна быть единой и не должна зависеть от режима питания электрохимической системы, т.е. использование переменного или импульсного тока не должно вносить изменения или поправки в данную формулировку. Таким образом, целью настоящей работы является разработка методик определения общего количества электричества при протекании через электрохимическую систему переменного тока любой формы.

Результаты и их обсуждение

Применение постоянного тока при электроосаждении металлов и сплавов позволяет применить названия электродов «катод» и «анод». Использование реверсированного или переменного токов, когда часть времени через электрод ток идет в одном направлении, а часть времени – в другом, не позволяет использовать данную терминологию применительно к электродам.

Решением данной проблемы может быть использование стандартной терминологии, принятой в электрохимической кинетике, а именно: рабочий электрод (электрод, на поверхности которого исследуются процессы), вспомогательный электрод (электрод, необходимый для поляризации рабочего электрода), электрод сравнения (электрод, необходимый для измерения потенциала рабочего электрода во время протекания электрохимического преобразования).

Таким образом, авторы статьи предлагают использовать следующий термин: **выход по току на рабочем электроде**.

Изменение потенциала во времени, а также направления протекания тока через электрохимическую систему приводит к тому, что часть электричества тратится на перезарядку двойного электрического слоя (ДЭС) [4]. Для изменения электродного потенциала необходимо количество электричества, равное

$$dq = C d\phi,$$

где q – количество электричества; C – емкость двойного электрического слоя; $d\phi$ – изменение электродного потенциала.

Учитывая, что

$$i = \frac{q}{\tau},$$

где i – сила тока; τ – время, получим

$$i_3 = \frac{dq}{d\tau} = C \left| \frac{d\phi}{d\tau} \right|,$$

т.е. чем значительнее изменение потенциала во времени ($\frac{d\phi}{d\tau}$), а также емкость двойного электрического слоя, тем выше ток зарядки ДЭС.

Анализ последнего уравнения показывает, что на величину тока зарядки ДЭС оказывает влияние как состояние поверхности электрода и приэлектродной области раствора, так и режим питания электрохимической системы.

Таким образом, при использовании переменного тока синусоидальной, квазисинусоидальной, треугольной, прямоугольной, пилообразной и других форм доля тока, направленная непосредственно на нужный процесс, зависит от ряда факторов, в том числе от частоты, формы поляризующих импульсов, амплитудного значения напряжения в импульсе.

В связи с этим для расчетов выхода по току следует различать общее количество электричества, пропущенное через электрохимическую систему ($Q_{\text{общ}}$), и количество электричества, пошедшее на фарадеевские процессы ($Q_{\text{Ф}}$).

Используя две разные величины количества электричества в выражении для расчета выхода по току, получаем значения выхода по общему току (или общему количеству электричества) i -го вещества на рабочем электроде ($BT_{\text{общ}}$) или выхода по фарадеевскому току (или количеству электричества, пошедшему на фарадеевские процессы) i -го вещества на рабочем электроде (BT_{Φ}):

$$BT_{\text{общ}} = \frac{mnF}{MQ_{\text{общ}}} = \frac{mnF}{MI_{\text{общ}}\tau} = \frac{m}{kI_{\text{общ}}\tau}; \quad (1)$$

$$BT_{\Phi} = \frac{mnF}{MQ_{\Phi}} = \frac{mnF}{MI_{\Phi}\tau} = \frac{m}{kI_{\Phi}\tau}, \quad (2)$$

где m – масса вещества, претерпевшая на электроде электрохимическое превращение; n – число электронов, принимающее участие в элементарном электрохимическом акте; F – постоянная Фарадея; M – молекулярная, атомная или ионная масса вещества; τ – время процесса; k – электрохимический эквивалент вещества ($k = \frac{M}{nF}$).

Для определения количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему (Q), при нестационарном режиме электролиза, необходимо произвести интегрирование зависимости силы тока (I) от времени (τ):

$$Q = \int_0^{\tau} Id\tau,$$

для чего были предложены различные методы, которые можно разделить на несколько основных групп:

1) аналитические: в данной группе методов количество электричества определяется математически. Это может быть использовано в случае, если форма тока в прямом и обратном импульсах повторяется в течение всего процесса и ее можно описать с помощью какой-либо функции;

2) электромеханические: измеряемая сила тока преобразуется в механическую энергию, например в движение пера самописца, после чего производят анализ полученного графического изображения с помощью планиметра, взвешивания вырезанного изображения и т.д. Данная группа методов не обеспечивает высокой точности и в настоящее время имеет весьма ограниченное применение;

3) электрохимические: количество электричества определяется из закона Фарадея по количеству вещества, претерпевшему электрохимические превращения, при условии, что на поверхности электрода протекает только одна реакция и все количество электричества расходуется только на нее. Принцип работы данных кулометров заключается, как правило, в измерении массы осажденного или растворенного металла (медь, серебро) либо в определении объема выделившегося газа (водорода, азота, кислорода). Можно встретить и другие конструкции электрохимических кулометров (измерение объема

выделившейся металлической ртути, титрование полученного при электрохимическом превращении йода и т.д.);

4) электронные: для определения количества электричества используются электронные приборы, регистрирующие мгновенные значения силы тока через малые промежутки времени.

Для измерения общего количества электричества, пропущенного через электрохимическую систему, мы предлагаем использовать потенциостат (например, РС-Pro), который одновременно выступает и в роли источника тока, и в роли регистратора параметров процесса (силы тока и потенциала рабочего электрода) во времени. После завершения процесса электролиза формируется файл, включающий в себя информацию о значениях потенциала электрода и силы тока в определенные моменты времени. Используя данную информацию, можно построить зависимость силы тока от времени, интегрируя которую, найти общее количество электричества.

Общее количество электричества можно измерить также с помощью запоминающего цифрового осциллографа (например, Tektronix TDS 1002B, TDS 3012B), подключенного параллельно к опорному резистору, имеющему точное значение электрического сопротивления (например, 1 Ом). Данный опорный резистор включается в цепь последовательно с гальванической ванной.

Использование реверсивных режимов импульсного электролиза создает дополнительные трудности при расчете общего количества электричества, так как при интегрировании получаем величину, равную алгебраической разности количества электричества в катодные и анодные полупериоды. Однако назвать полученный результат общим количеством электричества нельзя, потому что ток протекает через систему и в катодный, и анодный полупериоды. Следовательно, необходимо находить сумму абсолютных значений, для чего измеренные значения силы тока взять по модулю.

Для демонстрации вышеизложенного приведем пример с процессом электроосаждения цинка из кислого электролита в потенциостатическом режиме импульсного электролиза (рис. 1). Расчет количества электричества по рис. 1,а дает значение – 59,85 Кл, а по рис. 1,б – 68,63 Кл. Сумма количества электричества в катодные полупериоды – 64,24 Кл, а в анодные – 4,39 Кл. Для расчета выхода по току по общему количеству электричества (по формуле 1) необходимо использовать значение, определенное по рис. 1,б.

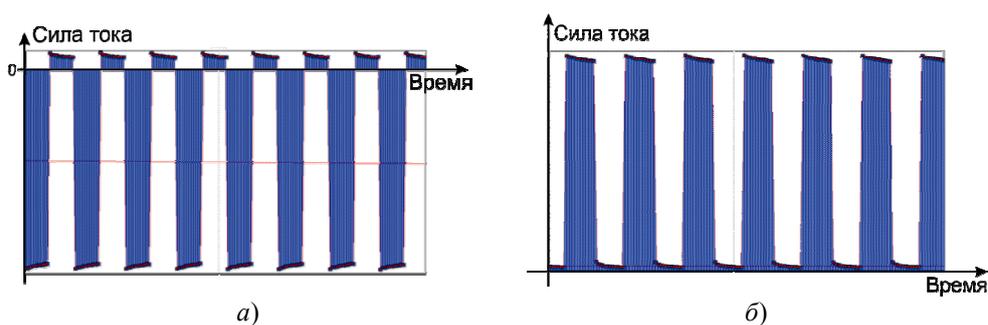


Рис. 1. Демонстрация нахождения общего количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему при потенциостатическом режиме импульсного электролиза:
а – алгебраическая сумма значений; б – значения силы тока, взятые по модулю

Определив общее количество электричества, можно рассчитать выход вещества по общему току ($QT_{\text{общ}}$), используя формулу 1. В данном случае учитывается все количество электричества, прошедшее через электрохимическую систему, которое расходуется как на электрохимические превращения на поверхности электродов (фарадеевские процессы), так и на процессы, не связанные с протеканием электродных реакций, например перезарядка двойного электрического слоя (нефарадеевские процессы).

Оценить количество электричества, пошедшее только на фарадеевские процессы, а следовательно, рассчитать $QT_{\text{Ф}}$ (по формуле 2) можно с использованием электрохимического кулонометра. Для выбора типа кулонометра нужно исходить из того, что на поверхности электродов во время катодного и анодного полупериодов не должны проходить противоположные процессы (например, осаждение и растворение металла). В этой связи наиболее подходит газовый кислородно-водородный кулонометр (рис. 2), представляющий собой два платиновых электрода, погруженных в раствор щелочи, находящийся в специальном сосуде для точного определения объема газовой смеси. В катодный полупериод на электроде выделяется газообразный водород, в анодный полупериод на электроде выделяется кислород.

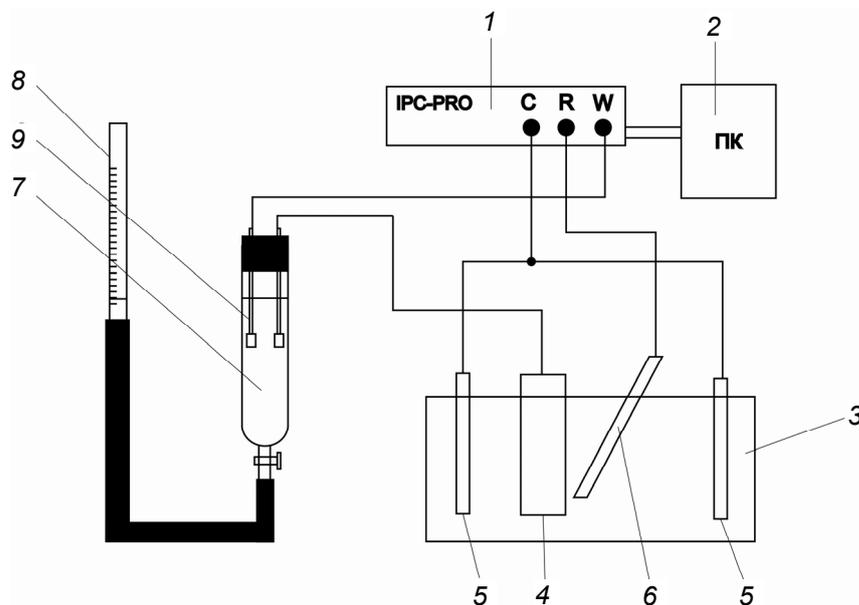


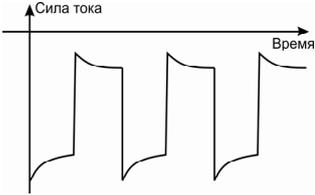
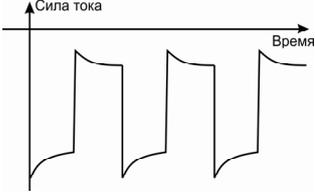
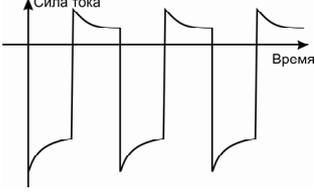
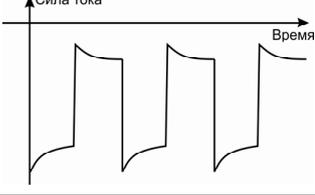
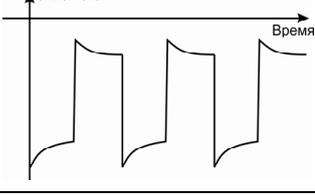
Рис. 2. Схематическое изображение установки для измерения количества электричества, пошедшего на фарадеевские процессы: 1 – потенциостат; 2 – компьютер; 3 – электрохимическая ячейка с исследуемым раствором; 4 – рабочий электрод; 5 – вспомогательные электроды; 6 – электрод сравнения; 7 – газовый кулонометр; 8 – бюретка; 9 – электроды кулонометра

Общий объем (V) газа равен $2V(\text{H}_2) + V(\text{O}_2)$. Таким образом, измерив общий объем газа, можно рассчитать количество электричества, пропущенное через систему во время катодных и анодных импульсов и пошедшее только на фарадеевские процессы. Вычитая данное значение из общего количества электричества, можно найти его количество, пошедшее на нефарадеевские процессы (например, перезарядка двойного электрического слоя).

В табл. 1 приведены результаты измерения общего количества электричества (с помощью потенциостата IPC-Pro) и количества электричества, пошедшего на фарадеевские процессы для электроосаждения никеля из кислого электролита с добавкой молочной кислоты в потенциостатическом режиме импульсного электролиза. Форма поляризующих импульсов и обозначение параметров процесса приведены на рис. 3.

Таблица 1

Соотношение между общим количеством электричества ($Q_{\text{общ}}$) и количеством электричества, затраченным на фарадеевские процессы ($Q_{\text{Ф}}$) при различных режимах электроосаждения никеля из кислого электролита с добавкой молочной кислоты

Режим электролиза	Графическое изображение зависимости $I=f(\tau)$	$Q_{\text{общ}}$	$Q_{\text{Ф}}$	$\frac{Q_{\text{Ф}}}{Q_{\text{общ}}} \cdot 100\%$
1	2	3	4	5
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1200$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с		45,63– 45,82	42,45– 41,92	92 %
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1100$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с		45,14– 45,54	41,52– 42,06	92 %
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1000$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с		50,98– 52,2	36,67– 41,52	76 %
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1200$ мВ, $\tau_1 = 0,25$ с, $\tau_2 = 0,1$ с		48,38– 48,47	41,62– 42,17	87 %
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1200$ мВ, $\tau_1 = 0,1$ с, $\tau_2 = 0,25$ с		44,62– 44,64	40,01– 40,54	90 %

1	2	3	4	5
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1200$ мВ, $\tau_1 = 0,1$ с, $\tau_2 = 0,5$ с		46,90– 47,04	41,08– 41,62	88 %
$E_1 = -1400$ мВ, $E_2 = -1000$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с		54,40– 55,37	36,61– 40,33	70 %

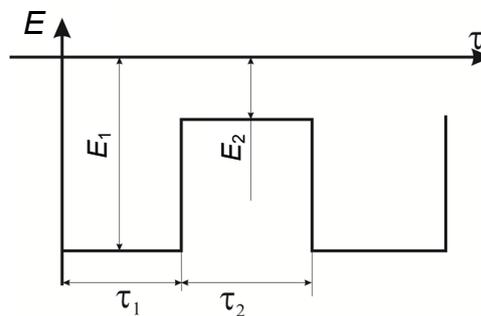


Рис. 3. Форма поляризующих импульсов и параметры потенциостатического режима импульсного электролиза

Следует отметить, что при значениях потенциала E_2 менее отрицательных, чем -1000 мВ, в данном растворе наблюдается изменение направления протекания тока (часть периода (τ_2) электрод поляризуется анодно). Это обстоятельство приводит к тому, что доля тока, пошедшая на перезарядку ДЭС, увеличивается.

Выводы

Исследование электродных процессов при поляризации электродов импульсами тока или напряжения различной формы сопряжено с трудностями определения выхода вещества по току. Для сравнения результатов, полученных в разных режимах, а также из разных растворов и с использованием различных приборов, необходимо унифицировать методики определения величины количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему.

Предложенные в данной работе методики определения общего количества электричества и количества электричества, затраченного на фарадеевские процессы, универсальны и позволяют рассчитывать значения выхода металла по току при использовании поляризующего тока любой формы и применимы для любого режима (гальваностатического или потенциостатического).

Список литературы

1. **Батищев, А. Н.** Об определении выхода по току при осаждении металлов асимметричным переменным током / А. Н. Батищев // Защита металлов. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 87–90.
2. **Батищев, А. Н.** Определение выходов по току при осаждении металлов на асимметричном переменном токе / А. Н. Батищев // Защита металлов. – 1974. – Т. 10, № 1. – С. 84–85.
3. **Гудин, Н. В.** Определение выхода металла по току при нестационарных режимах осаждения / Н. В. Гудин, Г. Г. Гильманшин, В. Л. Ярхунув // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 970.
4. **Феттер, К.** Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 856 с.
5. **Ротинян, А. Л.** Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина ; под ред. А. Л. Ротиняна. – Л. : Химия, 1981. – 423 с.
6. **Костин, Н. А.** Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Кублановский, А. В. Заблудовский ; отв. ред. А. В. Городинский ; АН УССР. Ин-т общ. и неорганической химии. – Киев : Наук. думка, 1989. – 168 с.

References

1. Batishchev A. N. *Zashchita metallov* [Metal protection]. 1972, vol. 8, no. 1, pp. 87–90.
2. Batishchev A. N. *Zashchita metallov* [Metal protection]. 1974, vol. 10, no. 1, pp. 84–85.
3. Gudini N. V., Gil'manshin G. G., Yarkhunov V. L. *Zashchita metallov* [Metal protection]. 1985, vol. 21, no. 6, pp. 970.
4. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow: Khimiya, 1967, 856 p.
5. Rotinyan A. L., Tikhonov K. I., Shoshina I. A. *Teoreticheskaya elektrokhiimiya* [Theoretical electrochemistry]. Leningrad: Khimiya, 1981, 423 p.
6. Kostin N. A., Kublanovskiy V. S., Zabludovskiy A. V. *Impul'snyy elektroliz* [Impulse electrolysis]. AN USSR. In-t obshch. i neorgan. khimii. Kiev: Nauk. dumka, 1989, 168 p.

Власов Дмитрий Юрьевич

аспирант, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: vlas-dmitr@yandex.ru

Vlasov Dmitriy Yur'evich

Postgraduate student, Penza
State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Киреев Сергей Юрьевич

кандидат технических наук, доцент,
кафедра химии, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: Sergey58_79@mail.ru

Kireev Sergey Yur'evich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of chemistry,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

УДК 54.084

Власов, Д. Ю.

Методики определения количества электричества при поляризации электрода импульсным током / Д. Ю. Власов, С. Ю. Киреев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 83–91.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЗЕМНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РЕЧНОГО СТОКА ПО ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ НА ПРИМЕРЕ ВЕРХНЕЙ ВОЛГИ НА УЧАСТКЕ ОТ ИСТОКА ДО г. СТАРИЦЫ

Аннотация.

Актуальность и цели. В статье рассматривается проблема точности расчета подземного притока в реки по гидрологическим данным. Меженная гидрометрическая съемка позволяет определить приращение подземного стока с разной абсолютной погрешностью, в зависимости от величины измеренного минимального стока и варьирования подруслового стока. Причем относительная стандартная ошибка измерения расходов воды – $\pm 3,5\%$; на расчетном участке реки – $\pm 7\%$. Изменение параметров подруслового водного потока связано с различием в литологии грунтов, слагающих русло реки, т.е. с их типом и мощностью, условиями для залегания.

Материалы и методы. Для повышения точности расчета подземного притока в реки предлагается использовать уравнение руслового ионного (солевого) баланса, при минимальном межennem стоке не более $30\text{--}40\text{ м}^3/\text{с}$. Важным результатом гидрохимических расчетов является определение приращения ионного стока, которое позволяет рассчитать параметры подземного притока на речном участке, но при известных химических показателях подземных вод.

Результаты. Как известно, на Верхней Волге в период низкого стока содержание отдельных ионов и общая минерализация в подземных водах в 2–3 раза выше, чем в речных водах. Измерения электропроводности природных вод подтверждают эти выводы. Вышеуказанные ионометрические соотношения в речных и подземных водах позволяют определить подземный приток по гидрохимическим данным с меньшей погрешностью, чем по традиционному гидрометрическому методу.

Выводы. Ранее белорусский исследователь В. В. Дрозд определил гидрохимическим способом подземную составляющую речного стока в период весеннего половодья на малых реках своего региона. В нашем случае гидрохимический метод используется для повышения точности расчета подземного притока в реки по гидрологическим и ионометрическим данным. При больших различиях в минерализации речных и подземных вод погрешность его определения может быть снижена в 2 раза и более.

Ключевые слова: подземные, речные, поверхностные воды, очаг, участок разгрузки, геолого-структурный анализ, гидрохимическое опробование, термометрическая, гидрометрическая съемка, ионный сток, водпост, комплексный метод.

DETERMINATION OF UNDERGROUND CONSTITUENT OF RIVER RUNOFF ACCORDING TO HYDROCHEMICAL DATA BY THE EXAMPLE OF UPPER VOLGA RIVER IN THE ZONE FROM THE SOURCE TO STARITSY TOWN

Abstract.

Background. The article considers a problem of accuracy of calculating underground inflow into rivers according to hydrological data. Low-water hydrological survey allows to determine accretion of underground runoff with different absolute error, depending on the volume of the measured minimal runoff and on the variation of underflow. Therewith, the relative standard water discharge measurement error is $\pm 3,5\%$; in the measured part of the river $\pm 7\%$. Change of parameters of the underflow is associated with the differences in lithology of soils, composing the riverbed, i.e. with soil type and thickness, occurrence conditions.

Materials and methods. To increase the accuracy of calculation of underground inflow into rivers the author suggests to use an equation of riverbed ionic (saline) balance with minimal low water flow not more than $30\text{--}40\text{ м}^3/\text{с}$. An important result of hydrochemical calculations is determination of ionic flow that allows to calculate the parameters of underground inflow in a part of a river, stipulated given chemical characteristics of underground waters.

Results. As is known, in Upper Volga river in the period of low flow the concentration of certain ions and general mineralization in underground waters is 2–3 times lower than in river water. Measurement of electroconductivity of natural waters prove such conclusion. The above mentioned ionometric correlation in river and underground waters allows to determine underground inflow according to hydrochemical data with lower error compared to the traditional hydrometric method.

Conclusions. Previously, the Belorussian researcher V. V. Drozd determined an underground constituent of river runoff by the hydrochemical approach in the period spring high water in small rivers of his home region. In this case the hydrochemical method is used to increase accuracy of calculating underground inflow into rivers according to hydrological and ionometric data. In conditions of great differences in mineralization of river and underground waters the error of determination thereof may be decreased two and more times.

Key words: underground waters, river waters, surface waters, source area, discharge area, geological and structural analysis, hydrochemical testing, thermometric, hydrometric survey, ion flow, complex method.

Введение

Как известно, большинство рек европейской части России в меженный период переходит на подземное питание. Гидрохимические показатели речных вод в это время отличаются повышенным содержанием отдельных ионов или их суммы: Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\rho_{\text{общ}}$, – которое характерно для глубоких подземных вод [1], исключая воды четвертичных и аллювиальных отложений, не смешанных с напорными водами. Параметры подземного притока в реки зависят от многих гидрологических, геологических и гидрогеологических факторов [2, 3], а именно: от водообильности водоносных горизонтов, интенсивности их питания, глубины эрозионного вреза водотоков и долин и дренирующего их воздействия, литологических и геолого-структурных условий. Причем отдельные геологические факторы могут значительно изменить общий фон разгрузки подземных вод в реки [2].

Ранее подземный приток в реки определялся генетическим расчленением гидрографа. В последние годы в качестве его нормы используются среднесезонные минимальные 30-дневные расходы зимней межени. Эти расчетные данные часто приводятся в гидрологических монографиях и отчетах и характеризуют подземный сток всего речного бассейна [4, 5]. На основе этих величин определяются важные параметры – приращение стока, площадные и линейные модули подземного притока на расчетных участках рек.

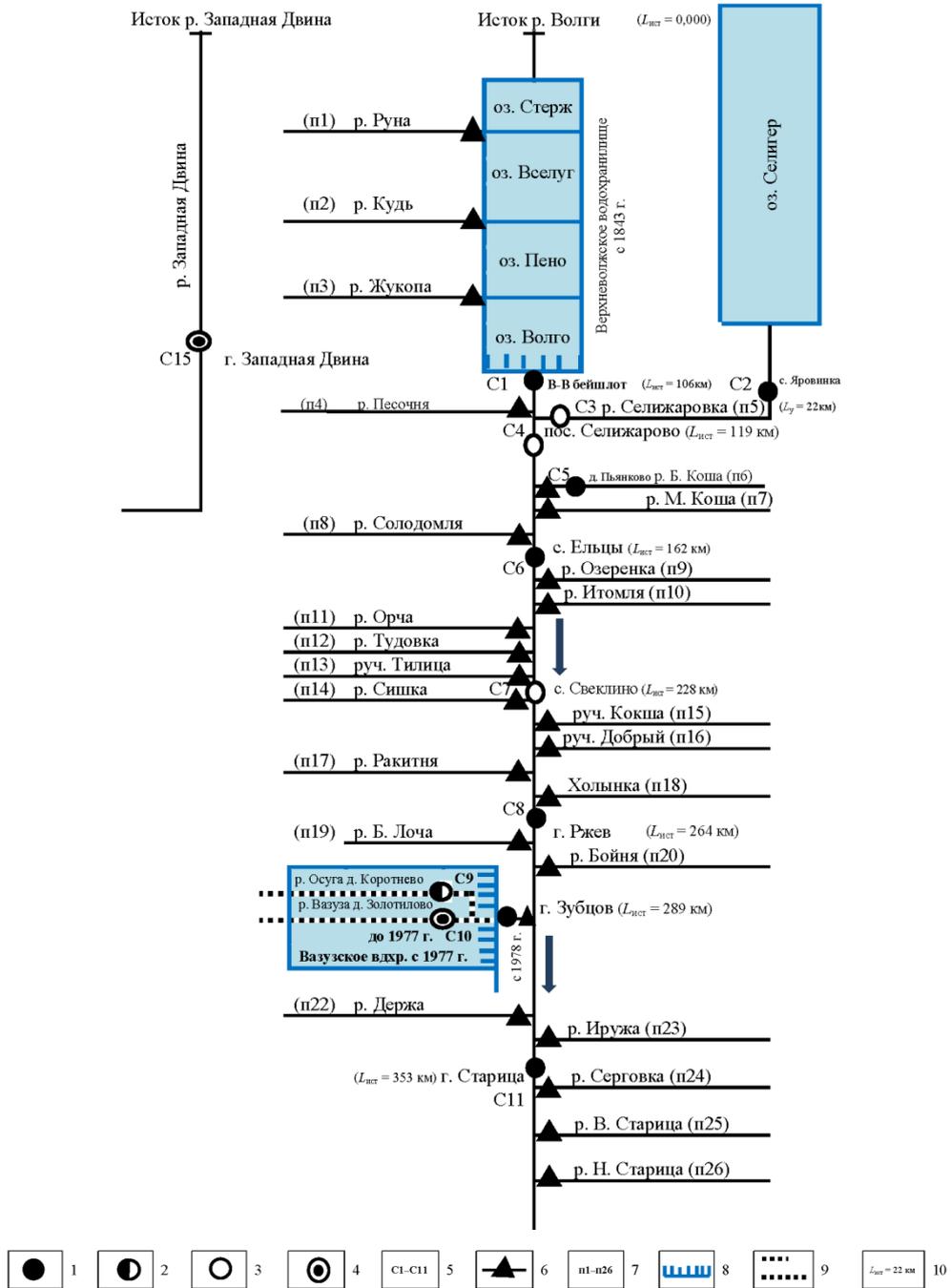
При проведении геолого-разведочных работ на подземные воды в речных долинах обязательным является выполнение детальной гидрометрической съемки в период низкого меженного стока. В комплекс сопутствующих работ входят геолого-структурный анализ бассейна реки, термометрия, гидрохимическое опробование речных и подземных вод. Проводимые исследования позволяют выявить местоположение перспективных участков повышенного подземного притока в реки – возможных очагов разгрузки напорных и грунтовых вод, стоковые характеристики которых наиболее интересны для специалистов-гидрогеологов и гидрологов.

Как показывает практика, меженная гидрометрическая съемка не всегда позволяет с достаточной точностью определить параметры подземного стока из-за стандартной ошибки измерения расхода воды – 3,5–5,0 %. По расчетам Государственного гидрологического института, «на реках с минимальным расходом более 10 м³/с погрешность определения притока подземных вод по методу руслового баланса (при погрешности разницы в 7 %) на трехкилометровом участке может составлять около 60 тыс. м³/сут, а это – величина крупного месторождения». Кроме этого технического фактора, на точность расчета приращения подземного стока ($\Delta Q_{\text{подз}}$) может влиять изменение подруслового стока, которое связано с различием в литологии подрусловых отложений.

По химизму воды подрусловых потоков близки к речным водным массам [1]. Следует отметить, что подрусловый сток – трудно определяемая гидрогеологическая характеристика, особенно на средних и больших реках. И его изменения – в сторону увеличения или уменьшения – искажают истинную картину интенсивности разгрузки подземных вод при проведении меженной гидрометрической съемки. В частности, при значительном возрастании подруслового стока его подпитывание в период низкого стока происходит за счет подземного притока, сформированного на расчетном участке реки или за его пределами [3]. В другом случае при выклинивании подруслового стока происходит завышение минимальных расходов воды при выполнении гидрологических расчетов после проведения гидрометрических работ.

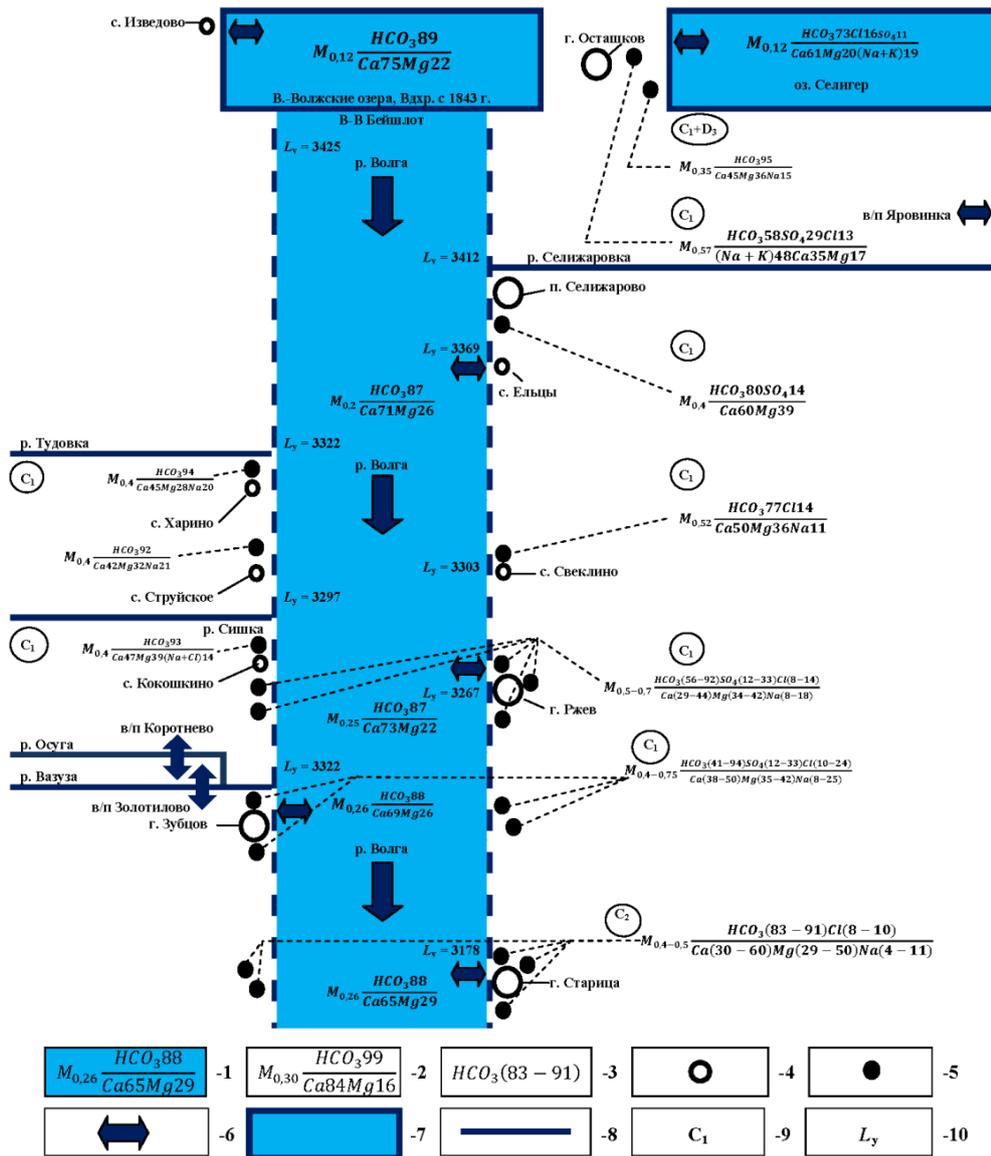
Во всех подобных ситуациях, чтобы минимизировать погрешность определения подземного притока в реки, предлагается использовать комплексный гидрохимический метод, который является кратким дополнением к основным традиционным способам расчета подземного стока. Эти методические нововведения возможны при определенных величинах и соотношениях гидрометрических, гидрохимических и гидрогеохимических характеристиках исследуемого водотока.

В статье приводятся примеры использования новой методики в Тверской области для самого верхнего участка р. Волги, исток – г. Старица, $L \approx 350$ км, где естественный гидрохимический режим наблюдался до строительства Вазузской гидросистемы в 1977 г. (рис. 1).



1, 2 – действующие и закрытые стационарные г/посты Росгидромета и других ведомств; 3 – экспедиционные г/створы п. и. Гидропроекта, 1976–1986 гг.; 4 – г/посты-аналоги на соседних реках с рассчитанными параметрами подземного стока (ГТИ, 1980 г.); 5 – общая нумерация г/постов Росгидромета и п. и. Гидропроект; 6 – единичные измерения межennaleго стока в устьях рек-притоков, выполненные разными организациями и ведомствами; 7 – общая нумерация рек-притоков; 8 – гидроузлы, плотины; 9 – существующие реки до заполнения водохранилищ; 10 – расстояние от истока (км)

Рис. 1. Схема пунктов наблюдений за минимальным стоком на р. Волге, от истока до г. Старицы



1 – ионный состав речных и озерных вод Верхней Волги по водпостам Росгидромета на август 1963 г., 1975 г.: межень водностью $p \approx 75\%$ обеспеченности (% экв. по формуле Курлова) [4]; 2 – ионный состав подземных вод в водозаборных скважинах по данным Института геохимии РАН, 1971–72 гг. (% экв. по формуле Курлова) [10]; 3 – пределы изменения отдельных одинаковых ионов в нескольких скважинах; 4 – населенные пункты; 5 – скважины; 6 – водпосты Росгидромета; 7 – р. Волга, Верхневолжские озера; 8 – основные притоки; 9 – геологические индексы эксплуатируемого водоносного горизонта отдельных или группы скважин; 10 – расстояние створов до устья р. Волги, км

Рис. 2. Схема изменения химического состава речных и подземных вод по длине р. Волги на участке: исток – г. Старица Тверской обл. – до создания Вазузского водохранилища в 1977 г.

Как известно, из-за значительного эрозионного вреза, более 100 м, волжский водоток ниже с. Ельцы дренирует глубокие водоносные горизонты, которые характеризуются большей минерализацией, чем грунтовые и речные

воды (табл. 1). При этом в тверском Верхневолжье все вышеуказанные природные воды по химизму относятся к гидрокарбонатному классу, к которому принадлежат пресные подземные воды верхней части зоны интенсивного водообмена [9], дренируемые р. Волгой (рис. 2).

Теоретические основы предлагаемой методики

Теоретической основой предлагаемого метода является известное, но редко используемое в гидрологии, аналитическое выражение баланса растворенных веществ в речных водах до и после их взаимодействия с более минерализованным подземным водным потоком на расчетном участке реки.

Уравнение руслового ионного (солевого) баланса для исследуемого участка реки на дату измерения межженного стока при отсутствии поверхностного (дождевого) стока, $Q_{\text{пов}} = 0$.

$$\Delta P_{\text{КС-НС}}^i = P_{\text{КС}}^i - P_{\text{НС}}^i - \sum P_{\text{прит}}^i, \quad (1)$$

где $\Delta P_{\text{КС-НС}}^i$ – приращение ионного стока одного или суммы макрокомпонентов на расчетном участке реки, г/с; $P_{\text{НС}}^i$, $P_{\text{КС}}^i$ – ионный сток одного или суммы макрокомпонентов в начальном и конечных створах реки, г/с; $\sum P_{\text{прит}}^i$ – суммарный ионный сток одного или суммы макрокомпонентов по всем боковым притокам, г/с.

Далее с уравнением (1) проводим следующие преобразования:

$$\Delta Q_{\text{ГХ}}^{\text{подз}} = \Delta Q_{\text{ГХ}}^{\text{подз}} \bar{\rho}_{\text{подз}}; P_{\text{КС}} = Q_{\text{КС}}^i \bar{\rho}_{\text{КС}}; \quad (1a)$$

$$\sum P_{\text{прит}}^i = \sum Q_{\text{прит}}^i \bar{\rho}_{\text{прит}}; P_{\text{НС}} = Q_{\text{НС}}^i \bar{\rho}_{\text{НС}};$$

где $Q_{\text{НС}}^i$; $Q_{\text{КС}}^i$; $\sum Q_{\text{прит}}^i$ – измеренные расходы воды в начальном и конечном створах реки и сумма частных расходов всех боковых притоков, м³/с; $\Delta Q_{\text{ГХ}}^{\text{подз}}$ – приращение подземного стока между конечным и начальным створами рек, вычисленное по гидрометрическим и гидрохимическим данным, м³/с; $\bar{\rho}_{\text{НС}}$; $\bar{\rho}_{\text{КС}}$; $\bar{\rho}_{\text{прит}}$ – среднее содержание отдельных ионов или их суммы по всему живому сечению в начальном и конечном створах главной реки и на боковых притоках, мг/л или г/м³; $\bar{\rho}_{\text{подз}}$ – средневзвешенное содержание отдельных ионов или их суммы в подземных водах, мг/л или г/м³, по длине расчетного участка реки.

Затем уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$\Delta Q_{\text{ГХ}}^{\text{подз}} \bar{\rho}_{\text{подз}} = Q_{\text{КС}}^i \bar{\rho}_{\text{КС}} - \sum Q_{\text{прит}}^i \bar{\rho}_{\text{прит}} - Q_{\text{НС}}^i \bar{\rho}_{\text{НС}};$$

$$\Delta Q_{\text{ГХ}}^{\text{подз}} = (Q_{\text{КС}}^i \bar{\rho}_{\text{КС}} - \sum Q_{\text{прит}}^i \bar{\rho}_{\text{прит}} - Q_{\text{НС}}^i \bar{\rho}_{\text{НС}}) / \bar{\rho}_{\text{подз}}, \quad (1б)$$

$$\text{или } \Delta Q_{\text{ГХ}}^{\text{подз}} = \Delta P_{\text{КС-НС}}^i / \bar{\rho}_{\text{подз}} \quad (1в)$$

Обозначения те же, что в уравнениях (1) и (1а).

Важной задачей в этих расчетах является выделение речных участков с повышенным подземным притоком. Их возникновению часто способствуют очаги разгрузки напорных вод, генезис которых и их геохимическое значение рассматривались в научных работах А. М. Овчинникова (МГРИ, 1968 г.) [6] и А. А. Дзюбы (ИЗК СО РАН, 1984 г.) [7].

Некоторые особенности использования комплексного гидрохимического метода в исследованиях регионального подземного стока

Региональные исследования подземного стока проводятся на протяженных участках рек – от нескольких десятков до ста километров и более. При этом часто используются материалы наблюдений за меженным минимальным стоком на стационарных и временных гидропостах разных ведомств. При проведении экспедиционных гидрометрических работ в период низкой межи в качестве аналогов используются ближайшие стационарные водпосты; на зарегулированных реках – опорные участки с известными параметрами подземного притока.

Гидрохимические характеристики речных и подземных вод, заимствованные из гидрологических и гидрогеологических справочников [4, 8–10], очень часто приводятся для одиночных проб, которые не всегда являются репрезентативными для всего руслового водного или подземного потоков. Поэтому рекомендуется выполнять несколько выборок этих данных. Причем выписка гидрохимических характеристик рек должна производиться для меженных периодов близкой низкой водности за разные годы.

В нашем случае, на Верхней Волге, на участке исток – Ржев, содержание отдельных ионов (Ca^{++} , Mg^{++} , HCO_3^- и $\rho_{\text{общ}}$) в речной воде, в зимнюю межень, при близких минимальных расходах воды отличается незначительно – на 3–5 мг/л.

При расчетах подземного притока в реки с использованием гидрогеохимических характеристик напорных вод необходимо учитывать только те артскважины, где отметки дна (забоя) и горизонта их опробования близки к глубине дренирования водоносных горизонтов волжским водотоком.

Результаты гидрогеохимического опробования родникового стока также могут использоваться для корректировки параметров подземного стока, но с учетом тех результатов химического обследования данных водопунктов, если оно проведено в бездождливый и продолжительный период низкого речного стока. При этом водно-солевые характеристики этих источников несколько ниже, чем в глубоких артезианских водах, но довольно высокие по сравнению с речными водами (табл. 1). В конечном итоге ионометрические характеристики родникового стока или артскважин определяются как средневзвешенные величины для протяженных участков рек:

$$\bar{\rho}^{\text{подз}} = [0,5(\rho_1^n + \rho_2^n)l_{1,2} + 0,5(\rho_2^n + \rho_3^n)l_{2,3} + \dots + 0,5(\rho_{i-1}^n + \rho_i^n)l_{i-1,i}] : L, \quad (2)$$

где $\bar{\rho}^{\text{подз}}$ – средневзвешенное содержание макрокомпонентов или их суммы в родниковом стоке или скважинах на расчетном участке реки, мг/л, г/м³; ρ_1^n , ρ_2^n , ..., ρ_i^n – содержание макрокомпонентов или их суммы в отдельных родниках или скважинах, расположенных в прирусловой и долинной частях расчетного участка реки, мг/л, г/м³; $l_{1,2}$, $l_{2,3}$, ..., $l_{i-1,i}$ – длина отрезка реки между точками гидрогеохимического опробования, км; L – длина расчетного участка реки, км.

При определении гарантированного подземного притока в речные системы необходимо максимально учесть возможные погрешности измерения меженного стока. Для этого его расходные характеристики в начальном створе – $Q_{НС}^i$ – и на боковых притоках – $\sum Q_{прит}^i$ – увеличиваем на 3,5 %, а в конечном створе измеренный сток – $Q_{КС}^i$ – уменьшаем на 3,5 %, т.е. на стандартную ошибку измерения расхода воды (табл. 2, 3).

Полученное приращение подземного притока для расчетного участка реки – $\Delta Q_{ГХ}^{подз}$ – можно привести к норме или к обеспеченности: $\rho = 50, 75, 95 \%$, – с помощью переходных коэффициентов, которые вычисляются по ближайшим водпостам – аналогам или опорным участкам рек – для зарегулированных рек.

На протяженных участках рек, более 50 км, из-за малого объема гидрохимических и гидрогеохимических данных расчеты по предлагаемому методу можно сделать более точными (см. табл. 3), если провести дополнительные полевые исследования минерального состава этих природных вод в промежуточных точках в период низкого меженного стока. При значительной родниковой разгрузке подземных вод и при наличии гидрогеохимических характеристик этих водных источников расчеты подземного притока в реки по новому методу могут быть более надежными, чем при использовании данных гидрохимического опробования артезианских скважин.

Погрешность определения подземного притока в реки по гидрометрическому и комплексному гидрохимическому методам

Проведем приближенную оценку точности расчета подземного притока в реки, выполненного по двум перечисленным методам, для следующих случаев:

а) отсутствие изменений подруслового стока, $\Delta Q_{подр} = 0$;

б) увеличение или уменьшение подруслового стока, которое условно принимаем $\Delta Q_{подр} = \pm 1 \text{ м}^3/\text{с}$. В реальных условиях данный параметр определяется исключительно гидрогеологическими расчетами [11].

I. Исходные данные, близкие к их реальным значениям на Верхней Волге, на участке с. Ельцы – с. Свеклино (см. табл. 1).

1. Содержание характерного макрокомпонента $\text{НСО}^{3'}$ в двойном соотношении в подземных и речных водах на расчетном бесприточном участке реки:

а) $\rho_{речн} = 130 \text{ мг/л}$ (130 г/м^3); $\rho_{подз} = 280 \text{ мг/л}$ (280 г/м^3);

б) $\rho_{речн} = 135\text{--}125 \text{ мг/л}$; $\rho_{речн}^{ср} = 130 \text{ мг/л}$ (130 г/м^3); $\rho_{подз} = 280 \text{ мг/л}$ (280 г/м^3).

2. Измеренные расходы воды в начальном створе $Q_{НС} = 28 \text{ м}^3/\text{с}$; в конечном створе $Q_{КС} = 30 \text{ м}^3/\text{с}$, т.е. порядка $30 \text{ м}^3/\text{с}$.

3. Относительная и абсолютная ошибки измерения расходов воды в начальном и конечном створах реки: $\delta Q_i = \pm 3,5 \%$, или $\pm 1 \text{ м}^3/\text{с}$ при $Q_i \approx 30 \text{ м}^3/\text{с}$; на расчетном участке реки – $\delta \Delta Q_i = 7 \%$, или $\pm 2 \text{ м}^3/\text{с}$.

Таблица 2

Примеры корректировки приращения подземного притока Верхней Волги по гидрохимическим данным на пролаженных речных участках. Летне-осенняя межень, август 1963 г. $K_{\text{водн}} = 0,75$.
 Расчетный участок р. Волги: п. Селижарово – в/п Ельцы, $L = 43$ км

Река, створ	Дата измерения стока и стора проб воды	Расстояние от истока, $L_{\text{ист}}$, км	Площадь водосбора, F , км ²	Измеренный расход, $Q_{\text{изм}}$, м ³ /с	Прирост $Q_{\text{прн}}$, м ³ /с	Речные воды			Подземные воды				Приближенный расчет $\Delta Q_{\text{тк}}$, м ³ /с		
						Концентрация ионов р., мг/л	Ионный сток, P , г/с	Приращение ионного стока ΔP , г/с	Номер скважины, литературный источник []	Местоположение скважины	Концентрация ионов, мг/л		По иону HCO_3	По обшей минер., $P_{\text{общ}}$	Средн.
											HCO_3	В скважине			
1. р. Волга, п. Селижарово, ниже устья р. Селижаровки	16.08.	119	7400	16,0	16,6 (+3,5%)	74,6	1238	1975	25 [9]	п. Селижарово	270	380	1055; 285 = 3,7	1246; 385 = 3,2	3,4
	1963	162	9130	18,2	17,6 (-3,5%)	126,3	2293	3221	35 [9]	в 45 км ниже в/п Ельцы	300	390			1,6*

Таблица 3

Расчетный участок р. Волги: в/п Ржев – в/п Старица (исключая р. Осуга и р. Вазузу),
 $L = 89$ км, март 1962 г., $K_{водн} \approx 1,0$

Река, створ	Дата измерения стока и отбора проб воды	Расстояние от истока, $L_{ист}$ или от устья $L_{у}$, км	Площадь водосбора, F_s , км ²	Изменный расход, $Q_{изм}$, м ³ /с	Прирванный расход, $Q_{прв}$, м ³ /с	Речные воды			Подземные воды			Приближенный расчет ΔQ^i , м ³ /с по ионам (Na ⁺ + Cl ⁻) родник. стока		
						Концентрация ионов (Na ⁺ + Cl ⁻), мг/л	Ионный сток P , г/с	Приращение ионного стока на расчетном участке ΔP , г/с, исключая р. Вазузу и р. Осуга	Место-положение родника	Концентрация (Na+Cl), мг/л	В роднике		Средн.	
1. р. Волга в/п Ржев	31.03.1962	$L_{ист} = 264$	12200	32,8	34,0 (+3,5%)	10,2	347							
2. р. Волга в/п Старица	- / -	$L_{ист} = 353$	21100	46,2	44,5 (-3,5%)	18,2	810	Р2-Р1-Р3-Р4 = $\Delta P = 298$	г. Ржев	86	63	Средн.	$\Delta P : \rho_{ном}^{пр} = 298:63 = 4,7$ 1,1*	
3. р. Вазуза в/п Золотилово	- / -	$L_{у} = 24$	5510	8,30	8,70 (3,5%)	15,2	132		ниже г. Зубцов	85				75
4. р. Осуга в/п Коротнево	- / -	$L_{у} = 13$	1230	1,64	1,80 (+3,5%)	18,1	33		г. Старица	15	18			

Примечание. 1,6* и 1,1* – норма приращения подземного притока, м³/с, определенная традиционными гидрометрическими методами, без учета увеличения подруслового стока и изменений в литологии [3].

4. Суммарная абсолютная погрешность определения приращения межженного минимального стока по гидрометрическому методу с учетом изменения подруслового стока ($\delta\Delta Q_i \pm \Delta Q_{\text{подр}}$):

- а) $\pm 2 \text{ м}^3/\text{с} + 0 = \pm 2 \text{ м}^3/\text{с}$;
 б) $\pm 2 \text{ м}^3/\text{с} + (\pm 1 \text{ м}^3/\text{с}) = \pm 3 \text{ м}^3/\text{с}$.

5. Абсолютная погрешность определения ионного стока $\delta\Delta P_i = \delta\Delta Q_i^s \rho_{\text{речн}}$:

- а) $\pm 2 \text{ м}^3/\text{с} \times 130 \text{ г}/\text{м}^3 = \pm 260 \text{ г}/\text{с}$;
 б) $\pm 3 \text{ м}^3/\text{с} \times 130 \text{ г}/\text{м}^3 = \pm 390 \text{ г}/\text{с}$.

II. Итоговые расчеты.

1. Абсолютная ошибка определения подземного притока по комплексному гидрохимическому методу ($\delta\Delta Q_{\text{подз}} = \frac{\delta\Delta P_i}{\rho_{\text{подз}}}$):

- а) $\frac{260 \text{ г}/\text{с}}{280 \text{ г}/\text{м}^3} \approx \pm 1 \text{ м}^3/\text{с}$;
 б) $\frac{390 \text{ г}/\text{с}}{280 \text{ г}/\text{м}^3} \approx \pm 1,5 \text{ м}^3/\text{с}$.

2. Для сравнения двух методов в точности определения подземного притока в реки и чтобы не проводить дополнительных расчетов условно принимаем тот реальный период стоковых измерений, когда водность реки близка к норме подземного стока, при этом условии $\Delta Q_i = \Delta Q_{\text{подз}}$.

3. Соотношение погрешностей вычисления $\Delta Q_{\text{подз}}$ и ΔQ_i по комплексному гидрохимическому и гидрометрическому методам:

- а) $\frac{\delta\Delta Q_{\text{подз}}}{\delta\Delta Q_i} = \frac{1 \text{ м}^3/\text{с}}{2 \text{ м}^3/\text{с}} \approx 0,5$;
 б) $\frac{\delta\Delta Q_{\text{подз}}}{\delta\Delta Q_i} = \frac{\pm 1,5 \text{ м}^3/\text{с}}{\pm 3,0 \text{ м}^3/\text{с}} \approx 0,5$.

Большое значение в приведенных гидрохимических расчетах имеет точность лабораторного определения основных компонентов минерализации. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств воды [12] являются допустимыми для расчетов $\Delta Q_{\text{подз}}$ по новому методу. В последние годы для изучения процессов взаимодействия подземных и поверхностных вод применяются кондуктометрические методы (табл. 4), позволяющие выделить однородные участки по измеренным параметрам электропроводности воды, которая зависит от минерализации и температуры природных вод [13].

В 70–90-е гг. прошлого века в ведущих организациях Росгидромета для отдельных участков крупных рек были составлены корреляционные уравнения связи между отдельными макрокомпонентами или их суммой, которые могут находиться в речных водах в ассоциации или в определенном соотношении [1, 14]. Например, концентрация хлора увязывалась отдельно с содержанием ионов SO_4^{2-} ; Na^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; ионы Na^+ , Cl^- – с общей минерализацией и расходами воды [14].

Таблица 4

Электропроводность речных и родниковых вод по длине Верхней Волги:
 исток – г. Старица, $K_{\text{водн}} = 1,5$; $T_{\text{водн}} = 18-19^{\circ}$.
 Данные Верхневолжской экспедиции (ИГАН, ТГУ, ЛТГУ) на 14–23.VIII.2005 г. [3]

Характеристики	Створы												Родники, берег (дебит л/с)									
	выше п. Селижарово	ниже п. Селижарово	д. Троино	ниже р. М. Коша	д. Балаши	выше р. Туловка	выше р. Ржева	выше г. Зубцова	ниже с. Родня	ниже г. Старица	п. Кузь	п. Песочня	п. Селижаровка	р. Б. Коша	р. Туловка	р. Спшка	р. Вазуза	р. Держа	с. Ширковский лев. (0,5)	ниже р. Туловка пр (1)	ниже д. Горшково лев. (5)	выше д. Молоково лев. (3)
L, км от истока	117	125	138	144	175	206	250	287	332	356	472	118	119	141	217	232	289	306	29	208	274	340
Электропроводность, мкСм/см	100	132	140	145	157	163	188	200	223	229	167	304	146	251	341	470	23	420	262	512	470	520

Установленные ионометрические зависимости в природных водах для отдельных регионов или районов позволяют корректировать данные лабораторного анализа проб воды и исключить грубые ошибки.

Предыдущие исследования по определению подземной составляющей речного стока по гидрохимическим данным

В настоящее время в учебной и методической литературе приводятся два метода расчета подземного притока в реки по гидрохимическим характеристикам [11].

Метод П. П. Воронкова заключается в графическом, с помощью планиметрирования, расчленении гидрографа с учетом кривых изменения концентрации ионов HCO_3^- ; SO_4^{2-} ; Cl^- . Данный способ был использован для рек с малым водосбором и для весеннего периода.

Другой метод В. В. Дрозда (Белоруссия) наиболее близок к нашим исследованиям и выражается следующим уравнением:

$$Q_{\text{подз}} = Q_i \frac{\rho_p - \rho_{\text{пов}}}{\rho_{\text{подз}} - \rho_{\text{пов}}}, \quad (3)$$

где $Q_{\text{подз}}$; Q_i – расход подземного стока и измеренный сток на срочную дату в замыкающем створе на спаде весеннего половодья, $\text{м}^3/\text{с}$; ρ_p , $\rho_{\text{пов}}$, $\rho_{\text{подз}}$ – содержание характерного компонента минерализации (HCO_3^-) в речной воде, в мелкой ручейковой сети, в подземных водах, мг/л (г/м^3).

Гидрохимический способ В. В. Дрозда впервые был использован на территории Белоруссии в близких гидрогеологических условиях для небольшой реки, имеющей тесную гидравлическую связь с подземными водами. Гидрохимические исследования и стоковые измерения проводились в период низкого и затяжного весеннего половодья – на его подъеме, пике и спаде, при этом концентрация иона HCO_3^- и общая минерализация в речной воде были в 3 раза меньше, чем в подземных водах, и измеренные расходы воды составляли $< 10 \text{ м}^3/\text{с}$.

В меженный период минерализация речных вод на этом водотоке была близка к минерализации грунтовых вод.

Уравнение (3) при отсутствии стока в ручейковой сети можно представить в виде

$$Q_{\text{подз}} = \frac{Q_i \rho_p}{\rho_{\text{подз}}} = \frac{P_{\text{зам}}}{\rho_{\text{подз}}}, \quad (3a)$$

где $P_{\text{зам}}$ – ионный сток (HCO_3^-) в замыкающем створе реки, г/с ; остальные обозначения те же, что в уравнении (3).

Таким образом, уравнение (3a) гидрохимика В. В. Дрозда соответствует выражению $\Delta Q_{\text{подз}} = \frac{\Delta P_i}{\rho_{\text{подз}}}$ (1в) для расчетного участка реки по новому гидрохимическому методу.

Выводы

Представленную новую методику условно можно считать продолжением метода белорусского гидрохимика В. В. Дрозда.

В обоих способах используются показатели концентрации тех макрокомпонентов, которые находятся в подземных и речных водах в двойном или большем соотношении. Такие различия в химизме природных вод на одних реках, в том числе озерного типа, могут наблюдаться в течение всего года.

На других водотоках, имеющих тесную гидравлическую связь с подземными водами высокой минерализации, такие ионометрические показатели речных и подземных вод характерны для весеннего половодья или летне-осенних дождевых паводков, в период их подъема, пика и спада.

Вторым условием применения нового метода является верхний предел измеряемого меженного стока, который не должен превышать 30–40 м³/с.

На некоторых озерных реках стоковые и гидрохимические параметры речных и подземных вод в зимнюю или летне-осеннюю межень часто соответствуют принятым ограничениям при использовании нового метода.

К таким рекам относится Верхняя Волга, на участке выше г. Ржева, воды которой в меженный период при переходе на подземное питание постоянно подпитываются и разбавляются низкоминерализованными водами из оз. Селигер и Верхневолжского водохранилища. Причем объемы попусков зависят от водного стока из самого озера – $Q_{оз} = 5–20$ м³/с – и от величины сбросных расходов Верхневолжского бейшлота – $Q_{сбр} = 0,2–70$ м³/с. При этом родниковый сток на этом участке Верхней Волги характеризуется высокой минерализацией и большим содержанием отдельных макрокомпонентов (см. табл. 1).

Ниже г. Ржева с увеличением эрозионного вреза и с уменьшением влияния верхневолжских озер на химизм речных вод река Волга дренирует более глубокие водоносные горизонты, с высокой минерализацией вод, особенно вблизи г. Зубцова и ниже по течению. И вместе с тем волжский водоток принимает на этом отрезке крупные речные притоки – р. Вазуза, р. Осуга, которые характеризуются высоким солевым (ионным) стоком, что увеличивает минерализацию вод главной реки в период низкого стока.

Основным нововведением представленной методики являются определение ионного стока в начальном и конечном створах реки и расчет его приращения.

Знание прироста ионного стока при известной минерализации подземных вод позволяет определить подземный приток в реки с меньшей погрешностью, чем при использовании гидрометрического метода.

Использование новой методики возможно в условиях значительного изменения подруслового стока по длине реки, которое связано с различиями в литологии почв-грунтов, слагающих русло реки (табл. 5).

Таблица 5

Литология подрусловых отложений на Верхней Волге.
Участок: пос. Селижарово – г. Старица

Створ, населенный пункт	Номер створа	Расстояние от истока $L_{ист}$, км	Ширина русла, м	Подрусловые отложения волжского водотока		Литературный источник геологических разрезов
				Слои в геологическом разрезе от дневной поверхности	Геологический индекс	
п. Селижарово	С4	119	60	1. Известняки	$C_1 + D_3$	Роснедра [8, 9]
с. Ельцы	С6	208	60	1. Аллювиальные пески, супеси, суглинки 2. Известняки	Q C_1	--
г. Ржев	С8	264	110	1. Аллювиальные пески 2. Известняки 3. Глины 4. Известняки	Q C_1 C_1 C_1	ГПИ, Гипрокоммундортранс М, 1982 г.
г. Зубцов	Между С8–С11	289	120	1. Аллювиальные пески 2. Известняки	Q C_1	--
г. Старица	С11	353	150	1. Щебень и гравий 2. Известняки	Q C_2	ОАО «Синдус» г. Тверь, 2010 г.

Список литературы

1. **Никонов, А. М.** Гидрохимия / А. М. Никонов, Е. В. Посохов. – Л. : Гидрометеоздат, 1985. – 444 с.
2. **Яковлев, П. И.** Выявление участков интенсивной разгрузки подземных вод в реки с использованием дистанционных и гидрологических методов / П. И. Яковлев // Разведка и охрана недр. – 2009. – № 7. – С. 43–49.
3. **Яковлев, П. И.** Оценка подземного притока Верхней Волги гидрометрическими и гидрохимическими методами на участке реки от истока до г. Твери / П. И. Яковлев // Вода и экология. – 2012. – № 2–3. – С. 149–171.
4. Государственный водный кадастр. Бассейн Верхней Волги. – Л. : Гидрометеоздат, 1986. – Т. 1, вып. 23. – 60 с.
5. Оценка подземного притока в реки Нечерноземной зоны РСФСР. Т. 1. ГГИ. – Л., 1980. – 40 с.
6. **Овчинников, А. М.** Очаги разгрузки напорных вод и их геохимическое значение / А. М. Овчинников // Сов. геология. – 1968. – № 7. – С. 140–142.
7. **Дзюба, А. А.** Разгрузка рассолов Сибирской платформы. Институт земной коры СО РАН / А. А. Дзюба. – Новосибирск : Наука, 1984. – 158 с.
8. Гидрогеологические карты и пояснительные записки. Листы 0-36-XXXV, 0-36-XXXIV Мингео, 1970–80 годы.
9. Гидрогеология СССР. Т. 1. Московская и смежные области. – М. : Недра, 1966. – 423 с.
10. **Красинцева, В. В.** Формирование минерального состава речных вод / В. В. Красинцева, Н. П. Кузьмин, М. М. Сенявин ; Институт геохимии и анал. химии им. В. И. Вернадского РАН. – М. : Наука, 1977. – 176 с.
11. **Гавич, И. К.** Сборник задач по общей гидрогеологии / И. К. Гавич, А. А. Лучшева, С. М. Семенова-Ерофеева. – М. : Недра, 1985. – 412 с.
12. ГОСТ 27384–2002. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств воды. – М. : Госстандарт РФ, 2002. – 4 с.
13. Экологический энциклопедический словарь. – М. : Ноосфера, 1999. – 930 с.
14. Гидрохимические материалы. Р. Зап. Двина (Даугава). Т. 95. – Л. : Гидрометеоздат, 1989. – 300 с.

References

1. Nikonov A. M., Posokhov E. V. *Gidrokimiya* [Hydrochemistry]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1985, 444 p.
2. Yakovlev P. I. *Razvedka i okhrana nedr* [Mineral prospecting and protection]. 2009, no. 7, pp. 43–49.
3. Yakovlev P. I. *Voda i ekologiya* [Water and ecology]. 2012, no. 2–3, pp. 149–171.
4. *Gosudarstvennyy vodnyy kadastr. Basseyn Verkhney Volgi* [State water cadaster. Upper Volga river basin]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1986, vol. 1, iss. 23, 60 p.
5. *Otsenka podzemnogo pritoka v reki Nechernozemnoy zony RSFSR. T. 1. GGI* [Estimation of underground inflow into rivers of Nechernozemnaya zone of RSFSR. Volume 1.]. Leningrad, 1980, 40 p.
6. Ovchinnikov A. M. *Sov. geologiya* [Societ geology]. 1968, no. 7, pp. 140–142.
7. Dzyuba A. A. *Razgruzka rassolov Sibirskoy platformy. Institut zemnoy kory SO RAN* [Saline discharge in Siberian platform. Institute of Earth crust of the Russian Academy of Sciences]. Novosibirsk: Nauka, 1984, 158 p.
8. Geological maps and explanatory notes. Pages 0-36-XXXV, 0-36-XXXIV, Ministry of geology, 1970-80.
9. *Gidrogeologiya SSSR. T. 1. Moskovskaya i smezhnye oblasti* [Hydrogeology of USSR. Volume 1. Moscow and adjacent regions]. Moscow: Nedra, 1966, 423 p.

10. Krasintseva V. V., Kuz'min N. P., Senyavin M. M. *Formirovanie mineral'nogo sostava rechnykh vod* [Formation of mineral composition of river waters]. Institut geokhimii i anal. khimii im. V. I. Vernadskogo RAN. Moscow: Nauka, 1977, 176 p.
11. Gavich I. K., Luchsheva A. A., Semenova-Erofeeva S. M. *Sbornik zadach po obshchey gidrogeologii* [Collection of general hydrogeology problems]. Moscow: Nedra, 1985, 412 p.
12. GOST 27384–2002. *Normy pogreshnosti izmereniy pokazateley sostava i svoystv vody* [Error norms of water composition and properties measurement]. Moscow: Gosstandart RF, 2002, 4 p.
13. *Ekologicheskiiy entsiklopedicheskiy slovar'* [Ecological encyclopedic dictionary]. Moscow: Noosfera, 1999, 930 p.
14. *Gidrokhimicheskie materialy. R. Zap. Dvina (Daugava). T. 95* [Hydrochemical materials. Western Dvina river (Daugava)]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1989, 300 p.

Яковлев Петр Иванович

гидролог I категории,

НПИЦ «Геоэкология»

(Россия, г. Тверь, ул. 15 лет Октября, 63)

E-mail: akva-petr.1947@mail.ru

Yakovlev Peter Ivanovich

Hydrologist of first category,

Research center «Geoecology»

(63 15 let Oktyabrya street, Tver, Russia)

УДК 556.3+556.5

Яковлев, П. И.

Определение подземной составляющей речного стока по гидрохимическим данным на примере Верхней Волги на участке от истока до г. Старицы / П. И. Яковлев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 92–109.

Вниманию авторов!

Редакция журнала «Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки» приглашает специалистов опубликовать на его страницах оригинальные статьи, содержащие новые научные результаты в области биологии, химии, географии, истории естествознания, а также обзорные статьи по тематике журнала.

Статьи, ранее опубликованные, а также принятые к опубликованию в других журналах, редколлегией не рассматриваются.

Редакция принимает к рассмотрению статьи, подготовленные с использованием текстового редактора Microsoft Word for Windows версий не выше 2003.

Необходимо представить статью в электронном виде (VolgaVuz@mail.ru, дискета 3,5", CD-диск) и дополнительно на бумажном носителе в двух экземплярах.

Оптимальный объем рукописи 10–14 страниц формата А4. Основной шрифт статьи – Times New Roman, 14 pt через полуторный интервал. Тип файла в электронном виде – RTF.

Статья **обязательно** должна сопровождаться индексом УДК, краткой аннотацией и ключевыми словами **на русском и английском языках**.

Рисунки и таблицы должны быть размещены в тексте статьи и представлены в виде отдельных файлов (растровые рисунки в формате TIFF, BMP с разрешением 300 dpi, векторные рисунки в формате Corel Draw с минимальной толщиной линии 0,75 pt). Рисунки должны сопровождаться подрисовочными подписями.

Формулы в тексте статьи выполняются в редакторе формул Microsoft Word Equation, версия 3.0 и ниже. Символы греческого и русского алфавитов должны быть набраны прямо, нежирно; латинского – курсивом, нежирно; обозначения векторов и матриц – прямо, жирно; цифры – прямо, нежирно. Наименования химических элементов набираются прямо, нежирно. Эти же требования **необходимо** соблюдать и в рисунках. Допускается вставка в текст специальных символов (с использованием шрифтов Symbol).

В списке литературы **нумерация источников** должна соответствовать **очередности ссылок** на них в тексте ([1], [2], ...). Номер источника указывается в квадратных скобках. В списке указываются:

- для книг – фамилия и инициалы автора, название, город, издательство, год издания, том, количество страниц;
- для журнальных статей, сборников трудов – фамилия и инициалы автора, название статьи, полное название журнала или сборника, серия, год, том, номер, выпуск, страницы;
- для материалов конференций – фамилия и инициалы автора, название статьи, название конференции, время и место проведения конференции, город, издательство, год, страницы.

В конце статьи допускается указание наименования программы, в рамках которой выполнена работа, или наименование фонда поддержки.

К материалам статьи **должна** прилагаться информация для заполнения учетного листа автора: фамилия, имя, отчество, место работы и должность, ученая степень, ученое звание, адрес, контактные телефоны (желательно сотовые), e-mail.

Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Рукопись, полученная редакцией, не возвращается.

Редакция оставляет за собой право проводить редакторскую и доредакторскую правку текстов статей, не изменяющую их основного смысла, без согласования с автором.

Статьи, оформленные без соблюдения приведенных выше требований, к рассмотрению не принимаются.