

п-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

6

НОВОСИБИРСК

1961

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Э. С. Лукашов. Влияние регулирования возбуждения на параметрическое самораскачивание синхронной машины	3
М. Н. Турко. О распределении ионов в плазме дугового разряда	14
П. Г. Верхованцев. Селективная флотация касситерита катионным собирателем	23
Е. Н. Лоскутова, С. Н. Лаврик. Влияние слабого окисления на процесс образования пористой структуры и прочность кокса	31
К. С. Александров, Т. В. Рыжова. Модули упругости пирита	43

ХИМИЯ

Н. Д. Бирюков. Периодический закон Менделеева и нормальные стандартные потенциалы металлов	48
И. А. Овсянникова. К вопросу о происхождении Сателлита $K\beta'$ в спектрах элементов группы железа	57
Г. К. Степанов, А. М. Трунов. Электропроводность системы $NiO-Li_2O$ в интервале температур от 20 до $900^\circ C$	67
В. К. Вальцев, Е. Г. Аввакумов, М. Ф. Пырьев. Распределение лантанидов в расплаве нитрата аммония в процессе зонной кристаллизации	71

БИОЛОГИЯ

П. К. Шкварников. О взаимоотношении между вторичными перетяжками хромосом и ядрышками	75
В. Ф. Альтерготт. Функциональное заболевание тепличных томатов в весенне-летний период при многодневном перегреве надземных органов	84
В. И. Полтев, И. Н. Гриценко. Получение вирулентных бактерий для борьбы с водяной крысой (<i>Arvicola terrestris</i> L.)	99
Д. В. Паифилов, О. Л. Россолимо, Е. Е. Сыроечковский. К фауне и зоогеографии шмелей (<i>Bombinae</i>) Тувы	106
Е. Г. Чагина. Формы фосфатов и нитрификационная способность почв низкогорий Северного Алтая	114

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. К. Вотинцев. О гидрохимической классификации поверхностных вод бассейна озера Байкал	120
Л. В. Сурнина. Влияние влажного воздуха на скорость при взаимодействии сероводорода с сернистым газом	124
Г. А. Стрекачинский, А. Т. Горюнов. Влияние влажности воздуха на урожайность корнеплодов в условиях выращивания в теплице	127

А. Воробьев. Научное совещание по вопросам биологии и зоологии	
А. С. Колосов. О работе солей	
Н. В. Орловский. Первая сибирская конференция по зоологии	
А. К. Черненко. В Объединенном институте биологии и зоологии	

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

6

Э. С. ЛУКАШОВ

**ВЛИЯНИЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ
НА ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ САМОРАСКАЧИВАНИЕ
СИНХРОННОЙ МАШИНЫ***

Сооружение дальних электропередач переменного тока потребует преодоления некоторых трудностей, связанных с возможностью возникновения параметрического самораскачивания синхронных машин, работающих на такие электропередачи.

Параметрическое самораскачивание — это колебательная электро-механическая неустойчивость параллельной работы синхронных машин, обусловленная свойствами самой машины, ее параметрами. Такой термин употребляется для отличия этого явления от неустойчивости системы генератор — регулятор возбуждения, ибо последняя в литературе также определяется словом «самораскачивание». Основной предпосылкой возникновения параметрического самораскачивания синхронной машины является наличие в ее статорной цепи активного сопротивления. Увеличение возбуждения, снижение активной нагрузки машины способствуют возникновению самораскачивания. Эффективным средством против самораскачивания является успокоительная обмотка, особенно если она выполнена только по поперечной оси [1].

Описанное явление может иметь место на генераторах электростанции, работающей через настроенную на полуволну электропередачу на мощную электрическую систему. В этом случае вследствие большой протяженности воздушной линии в статорную цепь машин включается значительное активное сопротивление, способствующее самораскачиванию. К числу дополнительных факторов, могущих усиливать самораскачивание, относятся волновые переходные процессы в линии [2, 3].

В дальних электропередачах с промежуточными подпорными синхронными компенсаторами это явление также может иметь место при компенсации части реактивного сопротивления синхронного компенсатора последовательно включенной емкостью, особенно если в статорную цепь компенсатора включается дополнительное активное сопротивление, необходимое для улучшения его работы по условиям самовозбуждения [4].

Как указывалось выше, поперечная успокоительная обмотка является достаточно надежным средством предотвращения самораскачивания в обычных схемах работы синхронной машины (слово «параметрическое» здесь и в дальнейшем опускается). Однако ее применение не во всех случаях желательно и эффективно. Например, демпферные кон-

* Работа выполнена в Транспортно-энергетическом институте Сибирского отделения АН СССР под руководством доктора технических наук профессора В. К. Щербакова.



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

д-р хим. наук В. Т. Быков, член-корр. Т. Ф. Горбачев (зам. главного редактора), д-р с.-х. наук В. Б. Енкен, д-р физ.-мат. наук Л. В. Киренский, д-р техн. наук К. Н. Коржавин, проф. В. А. Кротов, д-р биол. наук Г. В. Крылов, член-корр. А. В. Николаев, член-корр. И. И. Новиков, член-корр. Г. А. Пруденский, акад. С. Л. Соболев (главный редактор), д-р биол. наук К. А. Соболевская.

Адрес редакции: г. Новосибирск, ул. Советская, 20, комн. 225.

туры на подпорном синхронном компенсаторе значительно увеличивают зону самовозбуждения и тем самым уменьшают возможную степень компенсации его реактивного сопротивления.

Применение успокоительных обмоток на генераторах, работающих через настроенную электропередачу, ликвидирует опасность самораскачивания в режимах, близких к холостому ходу. При значительных нагрузках эта мера не дает нужного результата, тем более, что увеличение нагрузки в этом случае не уменьшает опасности возникновения самораскачивания (следствие влияния переходных процессов в линии) [5].

Недостаточная эффективность применения успокоительной обмотки в перечисленных случаях свидетельствует о необходимости поисков новых методов борьбы с самораскачиванием синхронной машины и прежде всего изучения влияния на него регулирования возбуждения.

Вопрос о поведении системы синхронная машина — регулятор возбуждения в условиях самораскачивания имеет и другую, не менее важную сторону. Дело в том, что влияние регулирования может сказаться отрицательно (если выбор параметров регулятора производится без учета условий самораскачивания) и вызвать самораскачивание в тех режимах и при тех значениях параметров схемы, при которых без регулятора самораскачивание отсутствует. Все это говорит о необходимости изучения условий самораскачивания синхронной машины с регулятором возбуждения.

В литературе сведений по данному вопросу нет. Поставленные рядом исследователей эксперименты не дали ощутимого результата [6]. В Московском энергетическом институте начинается работа в этом направлении и получены предварительные экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что регулирование возбуждения может служить достаточно эффективным средством подавления самораскачивания.

Необходимо выяснить, как влияет на самораскачивание регулирования возбуждения при различных законах и величинах коэффициентов регулирования; возможно ли настроить регулятор таким образом, чтобы устранить самораскачивание и одновременно обеспечить выполнение других функций регулятора — поддержание напряжения и увеличение (при необходимости) статической устойчивости. В исследованиях предполагалось, что идеализированная синхронная машина без успокоительных обмоток работает на шины бесконечной мощности через активное сопротивление R . Изучался только режим холостого хода машины, ибо для исследуемой схемы он является наиболее опасным с точки зрения самораскачивания. На машине установлен регулятор возбуждения сильного действия (по отклонению и первым двум производным), реагирующий на угол вылета ротора δ и на ток статора. Исследовать регулирование по напряжению для этой схемы нет необходимости, так как предполагается, что R — это внутреннее сопротивление машины, и напряжение на ее выводах, таким образом, неизменно в любых режимах.

Методика исследования

Методика исследования заключается в составлении и проверке на устойчивость решения системы дифференциальных уравнений, включающей уравнения синхронной машины, возбудителя и регулятора возбуждения, линеаризованной в точке холостого хода.

Для выбранных положительных направлений осей машины, соглас-

но [1], линеаризованные уравнения переходных процессов синхронной машины получаем в виде:

$$[px_d(p) + R] \Delta i_d + x_q(p) \Delta i_q - \Delta \delta = -pG(p) \Delta U_{fd}, \quad (1)$$

$$-x_d(p) \Delta i_d + [px_q(p) + R] \Delta i_q - p\Delta \delta = G(p) \Delta U_{fd}, \quad (2)$$

$$Jp^2 \Delta \delta + \Delta i_q = 0. \quad (3)$$

Здесь Δi_d ; Δi_q — отклонения соответственно продольной и поперечной составляющих тока статора,

ΔU_{fd} — отклонение напряжения возбуждения,

J — постоянная механической инерции,

$G(p)$; $x_d(p)$; $x_q(p)$ — операторные коэффициенты,

p — оператор дифференцирования.

Следует заметить, что уравнения (1) — (3) справедливы для машины с любой конструкцией обмоток ротора. При наличии успокоительных обмоток меняется только выражение операторных коэффициентов $x_d(p)$, $x_q(p)$ и $G(p)$.

При отсутствии регулирования возбуждения ($\Delta U_{fd} = 0$) характеристическое уравнение системы получается приравниванием нулю детерминанта, составленного из коэффициентов при неизвестных в уравнениях (1) — (3), и имеет вид:

$$x_d(p)(p^2 + 1)[Jp^2 x_q(p) + 1] + pR \{Jp^2 [x_d(p) + x_q(p)] + JRp + 1\} = 0, \quad (4)$$

Для машины без успокоительных обмоток имеем

$$x_d(p) = \frac{x_d + x_d p T_{d0}}{1 + p T_{d0}}; \quad x_q(p) = x_q, \quad (5)$$

где T_{d0} — постоянная времени обмотки ротора. С учетом (5) характеристическое уравнение получаем в виде:

$$a_0 p^5 + a_1 p^4 + a_2 p^3 + a_3 p^2 + a_4 p + a_5 = 0, \quad (6)$$

где

$$a_0 = x_d x_q J T_{d0},$$

$$a_1 = J [x_d x_q + R T_{d0} (x_d + x_q)],$$

$$a_2 = J [T_{d0} (x_d x_q + R^2) + R (x_d + x_q)] + x_d T_{d0},$$

$$a_3 = J (x_d x_q + R^2) + R T_{d0} + x_d,$$

$$a_4 = x_d T_{d0} + R,$$

$$a_5 = x_d.$$

Активное сопротивление статорной цепи и постоянная механической инерции являются в данных условиях задачи величинами, влияние которых представляет наибольший интерес, поэтому желательно получить разделение плоскости в этих координатах на области устойчивой и неустойчивой работы. Как будет показано в дальнейшем, по такой диаграмме можно судить и о влиянии всех других параметров исследуемой синхронной машины. Д-разбиение плоскости J ; R на области с одинаковым количеством правых корней выражается следующими уравнениями (при $p = jv$):

$$R_1 = 0,$$

$$R_{2,3}^2 + R_{2,3} \cdot \frac{T_{d0} (x_d - x_d') (2v^2 - 1)}{1 + v^2 T_{d0}^2} + \frac{(v^2 - 1) [x_d^2 + (x_d' v T_{d0})^2]}{1 + v^2 T_{d0}^2} = 0. \quad (7)$$

По найденным значениям R определяется другая координата J по следующей формуле:

$$J = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{x'_d T_{d0} (v^2 - 1) - R}{x'_d x_q T_{d0} (v^2 - 1) - T_{d0} R - R(x_d + x_q)} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{x'_d (v^2 - 1) + v^2 R T_{d0}}{x_d x_q (v^2 - 1) + v^2 R T_{d0} (x'_d + x_q) - R^2} \quad (8)$$

Общий вид результирующей диаграммы Д-разбиения приведен на рис. 1 без масштаба. В кружках показано число правых корней для соответствующей области диаграммы. Даны обозначения:

$$A \cong \frac{1}{x'_d + x_q}; \quad B \cong x'_d; \quad r_1 = T_{d0} (x_d - x'_d); \quad r_2 = \frac{x_d}{T_{d0} (x_d - x'_d)}$$

По виду этих выражений можно судить о том, как изменяются области устойчивой и неустойчивой работы в зависимости от параметров машины — от величины ее реактивных сопротивлений и постоянной времени обмотки ротора. В качестве примера такого исследования на рис. 2 в логарифмическом масштабе приведены кривые Д-разбиения плоскости $J; R$ для следующих значений параметров машины:

$$x_d = 1; \quad x_q = 0,7; \quad x' = 0,3.$$

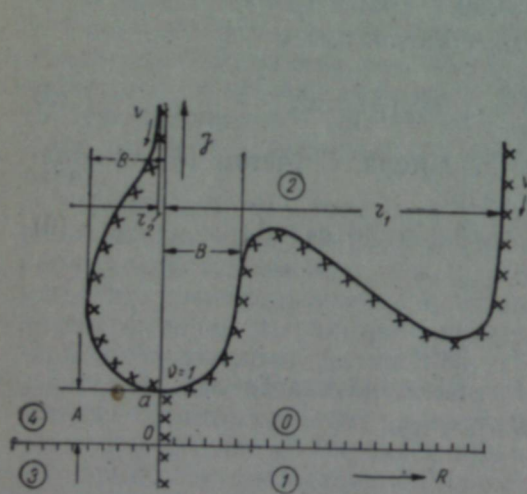


Рис. 1. Д-разбиение плоскости $J; R$ при отсутствии регулирования.

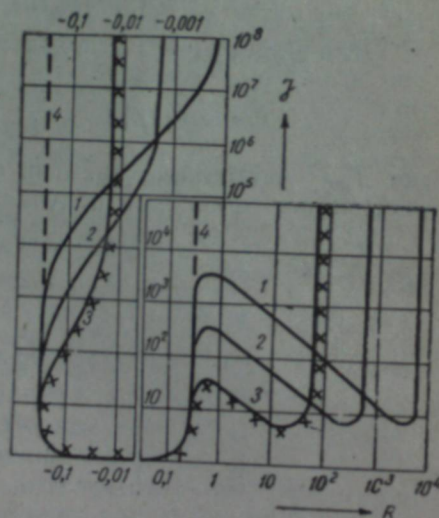


Рис. 2. Д-разбиение плоскости $J; R$:
1 — $T_{d0} = 10\,000$ рад., 2 — $T_{d0} = 1\,000$ рад.,
3 — $T_{d0} = 100$ рад., 4 — $T_{d0} = \infty$.

Кривая 1 соответствует $T_{d0} = 10\,000$ рад., кривая 2 — $T_{d0} = 1\,000$ рад., кривая 3 — $T_{d0} = 100$ рад.

Область реальных значений J и R лежит вблизи вертикальной оси (R всегда много меньше единицы). Учитывая характер изменения области устойчивости с изменением T_{d0} , можно сказать, что последняя на самораскачивание в режиме холостого хода практически не влияет.

Характерная особенность диаграммы заключается в наличии четырехкратной штриховки на участке $0-a$ (см. рис. 1) и отсутствии штриховки на остальной части положительной полуоси J , несмотря на то, что вся ось J представляет собой граничную кривую Д-разбиения и любой точке на этой оси соответствуют чисто мнимые корни характерис-

тического уравнения. Это является следствием того, что ось дважды отштриховывается, причем на участке $a - \infty$ с обеих сторон.

Проверка этой диаграммы, а также всех диаграмм, приведенных ниже, осуществлялась подсчетом числа правых корней для нескольких точек из каждой области диаграммы.

Регулирование по углу

Полагаем, что возбуждение генератора регулируется пропорционально отклонению и первым двум производным угла вылета машины. Постоянные времени возбудителя и регулятора не учитываем. Такое упрощение представляется допустимым, так как частота колебаний вала машины при самораскачивании невелика (1—2 гц), поэтому незначительное запаздывание в регуляторе и возбудителе не должно оказать решающего влияния.

Во всех расчетах принята специальная система относительных единиц. За единицы стагорных величин приняты, как обычно, их номинальные значения. Напряжению возбуждения, равному единице, соответствует номинальное напряжение на зажимах ненагруженной машины. Ток возбуждения выражается в тех же единицах, что и ток статора.

В этой системе единиц принятый закон регулирования возбуждения можно записать

$$\Delta U_{fd} = (k_{0\delta} + pk_{1\delta} + p^2k_{2\delta}) \Delta \delta. \quad (9)$$

Здесь $k_{0\delta}$, $k_{1\delta}$, $k_{2\delta}$ — коэффициенты регулирования соответственно по отклонению, по первой и второй производным.

В этой же системе единиц

$$G(p) = \frac{1}{1 + pT_{d0}}$$

Характеристическое уравнение системы дифференциальных уравнений (1), (2), (3), (9) отличается от (6) только добавками к коэффициентам

$$\begin{aligned} \Delta a_3 &= Rk_{2\delta}, \\ \Delta a_4 &= Rk_{1\delta}, \\ \Delta a_5 &= Rk_{0\delta}. \end{aligned} \quad (10)$$

Уравнения кривой Д-разбиения плоскости $J; R$ записываются следующим образом:

$$R_1 = 0,$$

$$AR_{2,3}^2 + BR_{2,3} + C = 0,$$

где

$$A = 1 + v^2 T_{d0}^2 + T_{d0} (v^2 k_{2\delta} - k_{0\delta}) + k_{1\delta},$$

$$B = T_{d0} (2v^2 - 1)(x_d - x'_d) + (x_d + x_q)(v^2 k_{2\delta} - k_{0\delta}) - k_{1\delta} v^2 T_{d0} (x'_d + x_q),$$

$$C = (v^2 - 1) \{ x_d^2 + (x'_d v T_{d0})^2 - x_q [x'_d T_{d0} (v^2 k_{2\delta} - k_{0\delta}) + x_d k_{1\delta}] \}.$$

Выражения для J :

$$J = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{x_d (v^2 - 1) + v^2 R (T_{d0} + k_{2\delta}) - Rk_{0\delta}}{x_d x_q (v^2 - 1) + v^2 R T_{d0} (x'_d + x_q) - R^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{x'_d T_{d0} (v^2 - 1) - R(k_{1\delta} + 1)}{x'_d x_q T_{d0} (v^2 - 1) - T_{d0} R^2 - R(x_d + x_q)}$$

Исследуя полученные выражения, можно выяснить, каким образом изменяется основная диаграмма Д-разбиения (соответствующая случаю $k_{0\delta} = k_{1\delta} = k_{2\delta} = 0$) с изменением того или иного коэффициента регулирования.

Полагаем $k_{1\delta} = k_{2\delta} = 0$; $k_{0\delta} \neq 0$ (обычное регулирование по отклонению). Пусть $k_{0\delta}$ изменяется от нуля в отрицательную сторону. При этом ветви кривой, уходящие в бесконечность, сближаются и диаграмма принимает вид рис. 3а. При дальнейшем увеличении $k_{0\delta}$ в ту же сторону ветви кривой сливаются, как показано на рис. 3б, и вся правая полуплоскость, за исключением небольшой замкнутой области, становится зоной устойчивой работы.

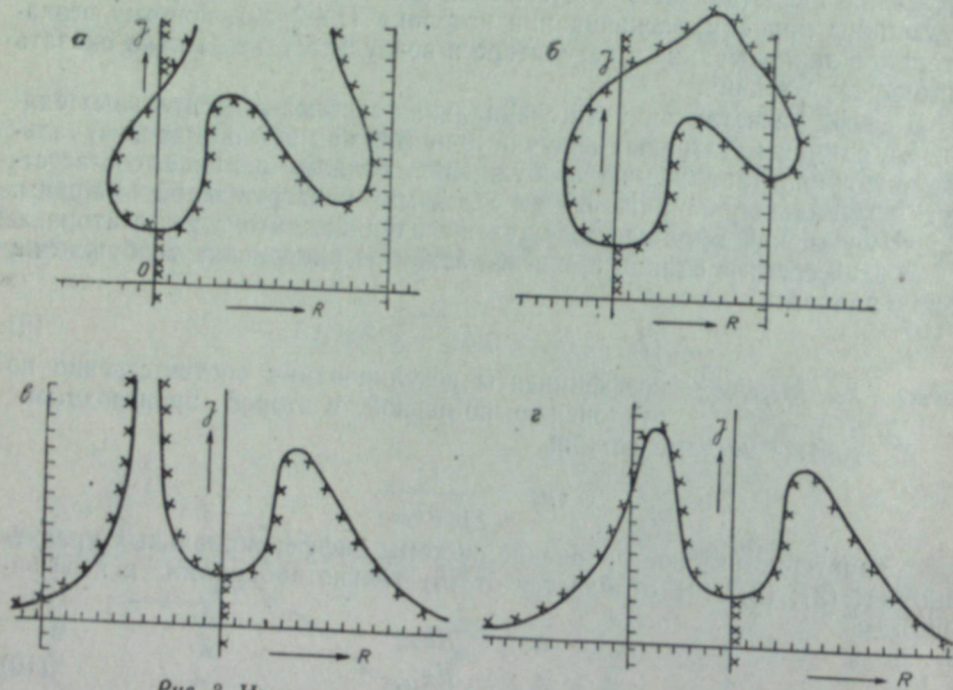


Рис. 3. Изменение областей устойчивости при различных $k_{0\delta}$.

Если $k_{0\delta}$ положителен, то ветви кривой раздвигаются, сужая устойчивую зону. При некотором значении $k_{0\delta}$ правая ветвь уходит в R -бесконечность и при дальнейшем росте появляется слева, как показано на рис. 3в. При еще больших $k_{0\delta}$ ветви кривой сливаются, образуя диаграмму, изображенную на рис. 3г.

На всех диаграммах рис. 3 нанесена вертикальная прямая с однократной штриховкой, уравнение которой получается приравниванием нулю свободного члена характеристического уравнения:

$$x_d + R k_{0\delta} = 0.$$

На рис. 4а приведена диаграмма, построенная для приведенных выше параметров машины и $k_{0\delta} = 1$ (кривая 2; кривая 1 соответствует $k_{0\delta} = 0$). Для того, чтобы яснее представить влияние величины $k_{0\delta}$, на рис. 5а приведена диаграмма в координатах J ; $k_{0\delta}$, построенная для $R = 0,01$.

Таким образом, регулирование по отклонению угла вылета ротора ликвидирует самораскачивание, если регулятор имеет отрицательный коэффициент регулирования.

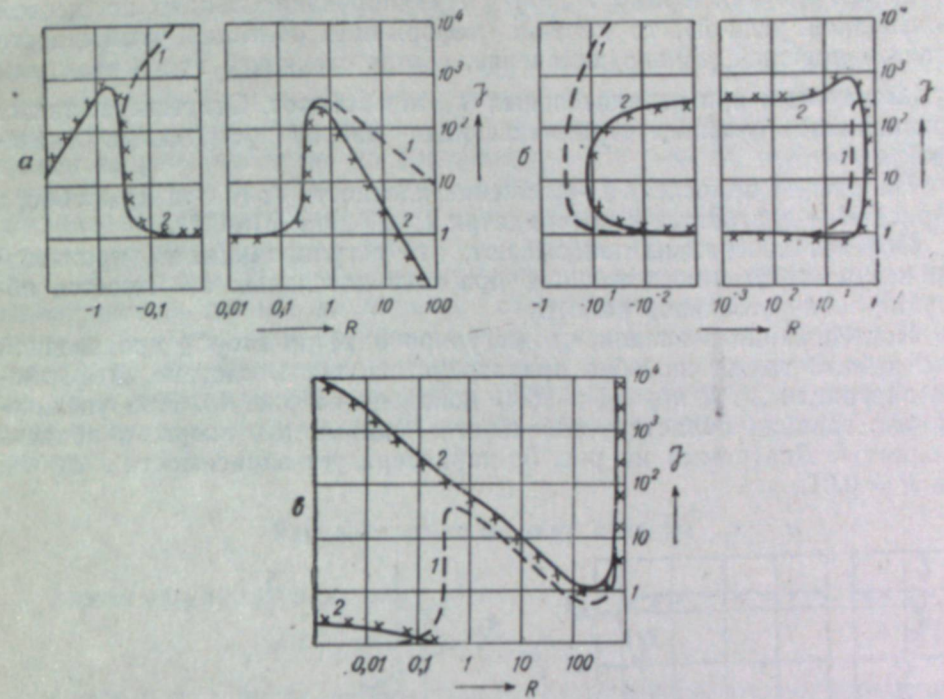


Рис. 4. Д-разбиение плоскости J ; R :
а — $k_{0\delta} = 1,0$, б — $k_{0\delta} = 600$, в — $k_{0\delta} = 1000$.

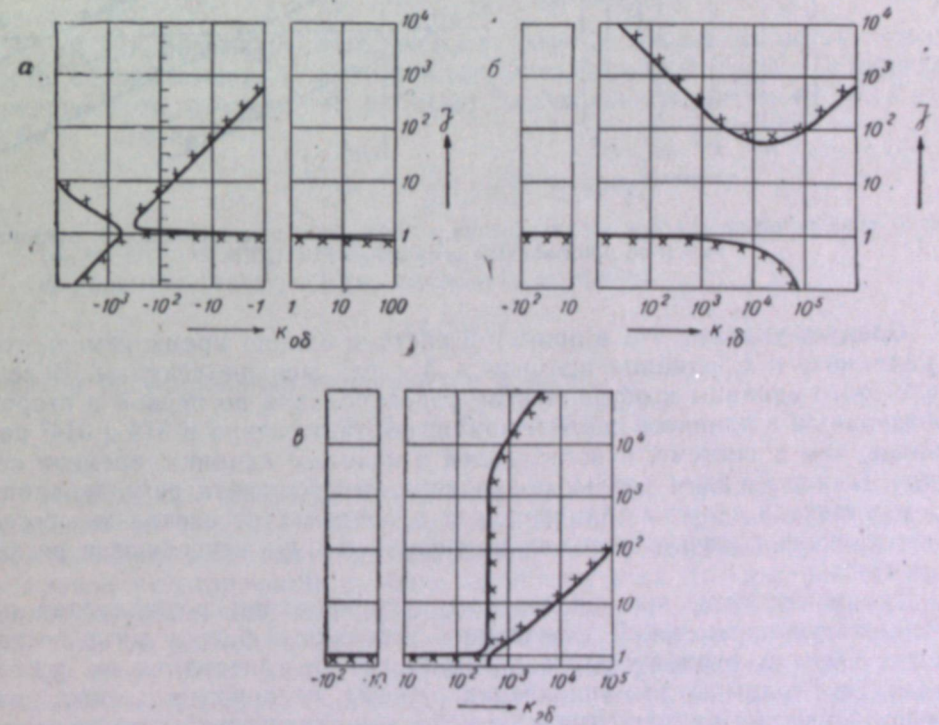


Рис. 5. Влияние на устойчивость величин коэффициентов регулирования по углу δ :
а — регулирование по отклонению, б — регулирование по первой производной, в — регулирование по второй производной.

Если $k_{1\delta} \neq 0$, и $k_{0\delta} = k_{2\delta} = 0$ (регулирование только по первой производной угла δ), то картина деформации областей устойчивости остается прежней, только изменение, соответствующее положительным $k_{0\delta}$, имеет место при отрицательных $k_{1\delta}$ и наоборот. Отсутствует также вертикальная прямая, ограничивающая сверху устойчивые значения $k_{0\delta}$.

На рис. 4б приведено Д-разбиение плоскости $J; R$ при $k_{1\delta} = 600$, а на рис. 5б — диаграмма в координатах $J; k_{1\delta}$ при $R = 0,01$.

Обе эти диаграммы показывают, что регулирование по производной весьма эффективно, так как при положительных $k_{1\delta}$ имеется обширная зона устойчивой работы.

Исследования показали, что регулирование по второй производной угла вылета также способно придать устойчивость системе. Деформация диаграммы $J; R$ при $k_{2\delta} = 1000$ показана на рис. 4в. При увеличении $k_{2\delta}$ граница области устойчивости поднимается вверх, в область больших J . Диаграмма на рис. 5в характеризует зависимости J от $k_{2\delta}$ при $R = 0,01$.

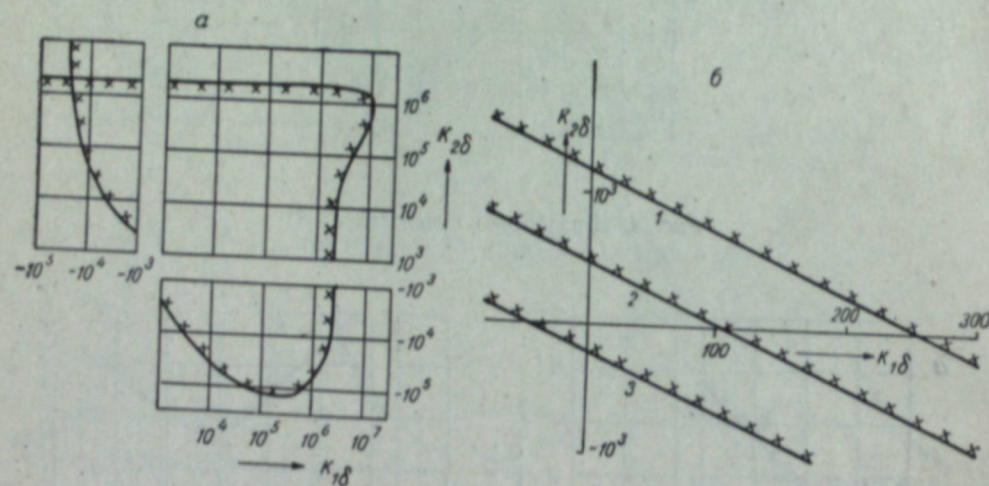


Рис. 6. Зона устойчивости при регулировании возбуждения одновременно по отклонению и по производным угла δ при $R = 0,01$:
1 — $k_{0\delta} = 5$, 2 — $k_{0\delta} = 0$, 3 — $k_{0\delta} = -5$.

Следует указать, что в принятой системе единиц время измеряется в радианах, т. е. единица времени в 314 раз меньше секунды. Вследствие этого единицы коэффициентов регулирования по первой и второй производным в принятой системе единиц соответственно в 314 и 314² раз меньше, чем в системе, использующей в качестве единицы времени секунду. В связи с этим реальные значения коэффициента регулирования $k_{1\delta}$ в принятой системе единиц лежат в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч, а значения коэффициента $k_{2\delta}$ исчисляются десятками тысяч.

Таким образом, при раздельном регулировании возбуждения по отклонению или по любой производной устойчивый режим легко достигается. Однако отрицательный коэффициент регулирования по отклонению, необходимый для успокоения режима, недопустим с точки зрения поддержания напряжения и по условиям статической устойчивости, поэтому нужно иметь в виду, что $k_{0\delta}$ всегда будет положительным и такое регулирование будет способствовать самораскачиванию. Как же будет вести себя исследуемая система, если возбуждение регулируется

сразу и по отклонению и по производным, причем с положительным коэффициентом по отклонению?

Ответ дает диаграмма на рис. 6а, построенная в координатах $k_{1\delta}$ и $k_{2\delta}$ при $k_{0\delta} = 5$. Размеры зоны устойчивости на этой диаграмме таковы, что намного превышают реально существующие значения коэффициентов регулирования по производным. На рис. 6б показан в увеличенном масштабе участок этой же диаграммы, расположенный вблизи начала координат. Для оценки влияния величины $k_{0\delta}$ приводятся три кривые, соответствующие $k_{0\delta} = -5$ (кривая 1), $k_{0\delta} = 0$ (кривая 2) и $k_{0\delta} = 5$ (кривая 3). Очевидно, что регулирование по отклонению оказывает несущественное влияние на самораскачивание, если имеется также и регулирование по производным. Таким образом, наличие положительного коэффициента регулирования по отклонению не изменяет вывода о возможности устранения самораскачивания синхронной машины регулированием ее возбуждения соответственно углу вылета ротора.

Регулирование по току статора

Закон регулирования имеет вид:

$$\Delta U_{fd} = (k_{0T} + pk_{1T} + pk_{2T}) \Delta i. \quad (11)$$

Связь между приращением тока и приращениями его составляющих по поперечной и продольной осям машины осуществляется выражением

$$\Delta i = \frac{i_{d0}}{i_0} \Delta i_d + \frac{i_{q0}}{i_0} \Delta i_q. \quad (12)$$

Так как рассматривается режим холостого хода, то в (12) имеет место неопределенность, которая формально может быть устранена. Предположим, что машина работает параллельно с системой при $E_0 = U_0 = 1$. Тогда

$$\frac{i_{d0}}{i_0} = \sin \frac{\delta_0}{2}; \quad \frac{i_{q0}}{i_0} = \cos \frac{\delta_0}{2}$$

(δ_0 — угол между векторами E_0 и U_0).

В рассматриваемом режиме $\delta_0 = 0$, поэтому

$$\Delta i = \Delta i_q,$$

и закон регулирования переписывается в виде:

$$\Delta U_{fd} = (k_{0T} + pk_{1T} + p^2k_{2T}) \Delta i_q. \quad (13)$$

Необходимо отметить, что обычные системы регулирования возбуждения по току статора (компаундирование, существующие регуляторы сильного действия) принципиально не в состоянии обеспечить такой закон регулирования в точке холостого хода. В этом режиме они реагируют одинаково как на положительное, так и на отрицательное Δi_q — эти регуляторы не различают фазы тока. Другими словами, при переходе через точку холостого хода знаки коэффициентов регулятора изменяются на обратные. Все это справедливо только для одной точки $i_0 = 0$. Если же режим отличается от холостого хода на конечную величину, пусть очень небольшую, то это затруднение устраняется.

В режимах, близких к холостому ходу, фактически будет проявляться и неопределенность в (12). Если, скажем, величина i_{d0} отличается от

нуля хотя бы незначительно, то это может резко изменить коэффициенты при Δi_d и Δi_q в выражении (12) и, таким образом, существенно изменить закон регулирования.

Несмотря на отмеченные выше трудности, регулирование по Δi_q все же полезно рассмотреть, так как это даст возможность судить о поведении в рассматриваемых условиях конкретных регуляторов.

Системе уравнений (1), (2), (3), (13) соответствует характеристическое уравнение, отличающееся от (6) только добавками к коэффициентам

$$\Delta a_1 = -JRk_{2T},$$

$$\Delta a_2 = -JRk_{1T},$$

$$\Delta a_3 = -JRk_{0T}.$$

Кривая Д-разбиения плоскости $J; R$ описывается уравнениями:

$$R_1 = 0,$$

$$DR_{2,3}^2 + ER_{2,3} + F = 0,$$

где

$$D = 1 + v^2 T_{d0}^2,$$

$$E = T_{d0} [(x_b - x_d)(2v^2 - 1) - v^2 k_{1T}] + (v^2 k_{2T} - k_{0T}),$$

$$F = (v^2 - 1) [x_d^2 + (x_d v T_{d0})^2 - x_d T_{d0} (v^2 k_{2T} - k_{0T}) - x_d k_{1T}],$$

$$J = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{x_d(v^2 - 1) + v^2 RT_{d0}}{x_d x_q (v^2 - 1) + v^2 RT_{d0} (x_d + x_q) - R^2 - v^2 Rk_{2T} + Rk_{0T}} =$$

$$= \frac{1}{v^2} \cdot \frac{x_d T_{d0} (v^2 - 1) - R}{x_d x_q T_{d0} (v^2 - 1) - T_{d0} R^2 - R(x_d + x_q - k_{1T})}.$$

Подобно тому, как это делалось для регулирования по углу δ были построены (не приводятся) диаграммы Д-разбиения в координатах $J; R$ при различных значениях коэффициентов регулирования, а также в координатах $J; k_T$ при постоянном R .

В результате исследования этих кривых установлено, что регулирование по току менее эффективно по сравнению с регулированием по углу вылета. Действительно, регулирование по первой производной имеет намного меньшую зону устойчивости, а регулирование по второй производной практически вообще не дает устойчивого режима ни при положительных, ни при отрицательных коэффициентах регулирования.

Выводы

Регулирование возбуждения синхронной машины оказывает сильное влияние на условия возникновения самораскачивания.

Сильное регулирование возбуждения по углу вылета ротора можно рекомендовать в качестве средства для подавления параметрического самораскачивания. Успокоительный эффект достигается при положительных коэффициентах регулирования по производным или при отрицательном коэффициенте регулирования по отклонению. Влияние регулирования по производным намного сильнее эффекта от регулирования по отклонению. Вследствие этого устойчивый режим легко достигается и в том случае, когда все коэффициенты регулирования положи-

тельны. Причем устойчивый режим достигается в весьма широкой области изменения коэффициентов регулирования по производным, включающей диапазон реально существующих величин этих коэффициентов. Поэтому использование регулятора в качестве средства против параметрического самораскачивания не мешает выполнению других обычных функций регулятора.

Регулирование по току статора также может способствовать сохранению устойчивости режима. Для этого требуется положительный коэффициент регулирования по первой производной или отрицательный коэффициент регулирования по отклонению. Регулирование по второй производной тока статора вообще не эффективно.

Регулирование по току имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что закон регулирования возбуждения зависит от исходного режима синхронной машины. Этот недостаток, не являющийся помехой при нагрузке, в режимах, близких к холостому ходу, становится существенным препятствием. Учитывая, что регулирование по току статора само по себе менее эффективно по сравнению с регулированием по углу δ , этот недостаток, видимо, будет препятствовать использованию регулирования по току в качестве способа борьбы с параметрическим самораскачиванием синхронной машины.

Транспортно-энергетический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
9/VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Горев, Переходные процессы синхронной машины, ГЭИ, 1950.
2. В. К. Щербаков, Дальние электропередачи через линии, настроенные на полуволну. Изв. СО АН СССР, № 7, 1959.
3. Э. С. Лукашов, Самораскачивание синхронного генератора в настроенных электропередачах. Изв. СО АН СССР, № 4, 1959.
4. В. А. Веников, Д. А. Федоров, Применение компенсированных синхронных компенсаторов в электрических системах. Тр. МЭИ, вып. XXVI, ГЭИ, 1957.
5. Р. Г. Карымов, Влияние волновых процессов на статическую устойчивость настроенных электропередач. Изв. СО АН СССР, № 1, 1960.
6. Ю. А. Розовский, О самораскачивании синхронных машин при их работе на компенсированную линию передачи. Электричество, № 10, 1953.

М. Н. ТУРКО

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Изучались некоторые закономерности осевого распределения ионов и нейтральных атомов в межэлектродном пространстве однополупериодной малоамперной дуги переменного тока. Степень ионизации атомов железа в положительном столбе зависит от того, из катода или из анода поступают эти атомы в плазму: при испарении железа из анода степень ионизации выше, чем при испарении из катода. Для объяснения этого явления необходимо допустить, что концентрация ионов определяется не только условиями термической ионизации, но и зависит от поступления ионов из приэлектродных областей под действием поля и диффузии. Истинная величина степени ионизации отличается от равновесного значения, даваемого формулой Саха. Величина отклонения зависит от напряженности поля в столбе, концентрации нейтральных атомов, а также от градиентов концентрации ионов; знак его определяется полярностью электрода, с поверхности которого испаряется данный элемент. Описываемый эффект не наблюдается лишь в случае дуги между серебряным и алюминиевым электродами, так как при перемене полярности этих электродов изменяется эффективный ионизационный потенциал плазмы, что и компенсирует влияние поля.

В положительном столбе дугового разряда выполняются условия термической ионизации [1, 2], степень ионизации атомов (x) определяется температурой T и составом плазмы согласно уравнению Саха

$$\lg \frac{x}{1-x} \cdot \frac{\bar{x}}{1+\bar{x}} = -\frac{5040}{T} \cdot U_i + 2,5 \lg T - 6,5, \quad (1)$$

где U_i — потенциал ионизации данного элемента,
 x — результирующая степень ионизации, зависящая от состава плазмы.

Устанавливаемое в плазме распределение нейтральных атомов является следствием их диффузии, распределение положительных ионов зависит от совместного действия диффузии и электрического поля. Скорость установления термодинамического равновесия между атомами и ионами значительно превышает скорость диффузионных процессов. Поэтому, действуя на ионы, поле не должно влиять на относительную концентрацию ионов и атомов, т. е. на величину степени ионизации. Так Р. Маннкопфф считает, что вследствие направленного дрейфа ионов под действием поля к катоду их концентрация в центральных областях столба уменьшается, соответственно убывает и концентрация нейтральных атомов, а степень ионизации атомов при этом остается неизменной [3].

В катодной области разряда должна наблюдаться повышенная концентрация ионов и атомов. Влияние поля и диффузии на распреде-

ление атомов в межэлектродном пространстве дуги постоянного тока изучалось Н. А. Прилежаевой и ее сотрудниками [4]. Их наблюдения показали, что распределение атомов различных элементов существенно зависит от полярности электрода, с поверхности которого испаряются данные атомы. При испарении из катода поле препятствует переносу ионов в сторону анода, концентрация атомов в катодной области значительно превышает концентрацию атомов в положительном столбе. При испарении из анода атомы распределяются между электродами более равномерно, так как в этом случае и поле, и диффузия способствуют переносу ионов к катоду. В обоих случаях в дуговом канале устанавливается определенный градиент концентрации нейтральных атомов, всегда направленный в сторону катода. При этом неявно допускается, что степень ионизации атомов не зависит от того, откуда — из катода, или из анода — испаряются эти атомы, а является однозначной функцией температуры плазмы согласно формуле Саха [1].

Однако известно и другое решение вопроса о влиянии поля на величину степени ионизации атомов в положительном столбе дугового разряда С. Л. Мандельштам [5], исходя из условий стационарности для атомов и ионов, теоретически показал, что при учете поля и диффузии устанавливаемая в плазме относительная концентрация атомов и ионов может отличаться от ее равновесного значения, определяемого соотношением [1]. В значении степени ионизации, рассчитанное по Саха, необходимо внести поправку, величина которой мало отличается от единицы и зависит от напряженности поля в столбе и коэффициента диффузии атомов. В общем случае величина этой поправки, а следовательно, и значение степени ионизации атомов в столбе, может зависеть от полярности электрода, из которого атомы поступают в плазму. Представляет интерес экспериментальная проверка этого положения.

Изучалось осевое распределение степени ионизации железа между электродами однополупериодной дуги переменного тока (генератор ГЭУ-1) в зависимости от полярности и материала электродов. Дуга горела между металлическими электродами стандартной формы, охлаждаемыми проточной водой в кессонированных держателях. Одним из электродов служил сплав какого-либо металла (меди, никеля и др.) с примесью железа (0,2%). Противоположным электродом являлся электрод из серебра, не содержащий железа. Таким образом, атомы железа поступали в плазму разряда либо из катода, либо из анода. Эффективная сила тока составляла $3a$, межэлектродное расстояние — 2,5 мм. Изображение светящегося облака дуги посредством конденсора проектировалось на щель спектрографа ИСП-28. Визуально достигалась резкая фокусировка изображения раскаленных концов электродов в плоскости щели, при этом каждая точка щели соответствовала определенной точке дугового канала. Каждая точка по высоте получаемого спектра, естественно, является результатом усреднения излучения по всему диаметру светящегося облака. Фотографирование спектрограмм производилось на флюорографическую пленку РФ-3, время экспозиции — от 2 до 20 сек. Для определения температуры была использована пара искровых линий железа Fe II 2562 — Fe II 2585 Å, предложенная Н. Н. Соколовым [6], температура находилась по формуле:

$$T = \frac{5200}{0,42 - \lg I_1/I_2}, \quad (2)$$

где I_1, I_2 — интенсивности данных спектральных линий. Степень ионизации железа определяли по относительной интенсивности искровой и

дуговой спектральных линий железа Fe II 2739 и Fe I 2750 Å из выражения:

$$\lg \frac{I_{\text{FeII}}}{I_{\text{FeI}}} = 2,41 + \lg \frac{x}{1-x} - \frac{5090}{T}. \quad (3)$$

Значение коэффициента $C = 2,41$ было найдено из спектров, полученных при испарении из кратера графитового электрода порошка, содержащего небольшие количества железа и магния. Определив степень ионизации магния по относительной интенсивности спектральных линий Mg II 2795 и Mg I 2776 Å [7] и используя вытекающее из (1) соотношение между степенями ионизации (x_1, x_2) различных компонент, заполняющих плазму

$$\lg \frac{x_1}{1-x_1} = \lg \frac{x_2}{1-x_2} - \frac{5040}{T} \cdot (U_{11} - U_{12}), \quad (4)$$

можно найти степень ионизации железа, а затем и коэффициент в выражении (3).

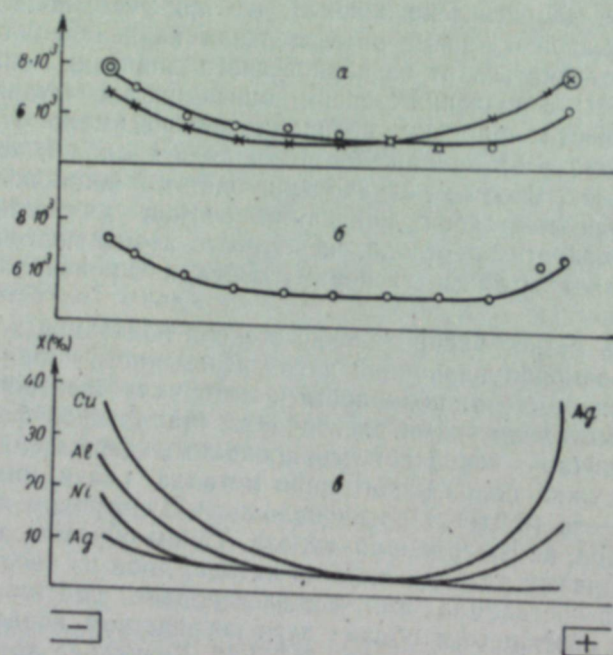


Рис. 1. Температура и степень ионизации в дуговом канале:

- а) зависимость распределения температуры от полярности электрода, из которого испаряется железо (кружки — железо испаряется из катода, крестики — из анода);
 б) истинное распределение температуры;
 в) распределение степени ионизации железа как функции материала катода (анод — чистое серебро).

Наблюдения показывают, что распределение температуры между электродами несколько зависит от полярности электрода, содержащего железо (рис. 1, а). Значение температуры, определяемое в катодной области, оказывается более высоким в случае испарения железа из катода, чем при испарении из анода. Аналогичное заключение можно сделать и о температурах в анодной области. Это явление, по-видимому, можно объяснить реабсорбцией излучения, имеющей место в основном

у того электрода, из которого испаряется железо, ввиду большой концентрации атомов. Чем дальше от поверхности данного электрода, тем меньше атомов содержится в единице объема, меньше реабсорбция и более достоверны находимые значения температуры. Поэтому нижние ветви температурных кривых, представленных на рис. 1, а, более соответствуют истинному распределению температур в дуговом канале. А так как для всех используемых электродов температурные кривые мало отличались друг от друга, то все расчеты проводились по единому графику для различных электродов (рис. 1, б). Температура в центральной части положительного столба составляет 5100—5200°C, что хорошо согласуется с другими данными.

На рис. 1, в приведено распределение степени ионизации атомов железа, испаряющихся из различных катодов. Величина степени ионизации в столбе почти не зависит от материала катода и составляет 0,03—0,05. Кривые распределения заметно отличаются друг от друга в катодной области; это различие невозможно объяснить основываясь на том, что усиление искровых линий у катода определяется напряженностью поля в столбе и потенциалом ионизации данного элемента. В рамки представления Р. Маннкопфа, объясняющего повышенную концентрацию ионов у катода следствием действия поля на ионы, не укладывается и увеличение концентрации ионов у поверхности анода. Кроме того, в приэлектродных областях вообще нарушается равновесное соотношение между концентрациями атомов и ионов, определяемое уравне-

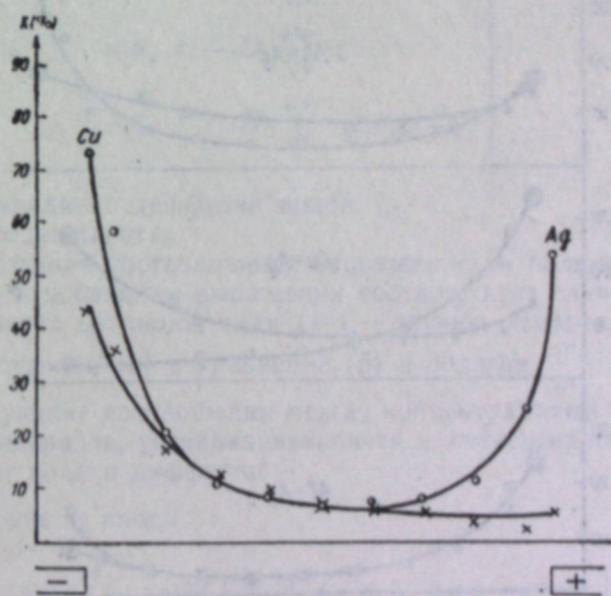


Рис. 2. Распределение степени ионизации меди: расчетной по Саха (крестики) и найденной экспериментально по относительной интенсивности спектральных линий меди (кружки).

нием Саха [8]. На рис. 2 показано распределение стенки ионизации меди в дуговом канале между медным и серебряным электродами, найденной по относительной интенсивности линий меди Cu II 2400 и Cu I 2406 Å и полученной расчетным путем по степени ионизации железа из (4), т. е. при условии выполнения формулы Саха. В обеих приэлектродных областях наблюдается аномальный рост концентрации ионов по

сравнению с расчетными значениями, условия термической ионизации соблюдаются лишь в центральной части положительного столба. Наконец, непонятно и то обстоятельство, что степень ионизации железа в прианодной области также зависит от материала катода (рис. 1, в). Например, степень ионизации у поверхности серебряного анода составляет: 0,38 — для никелевого, 0,16 — для алюминиевого и серебряного, 0,036 — для медного катодов.

Распределение степени ионизации атомов железа зависит от полярности электрода, с поверхности которого испаряются эти атомы (рис. 3, а, б, в): при испарении железа из анода степень ионизации в столбе заметно возрастает. Лишь в случае разряда между алюминием и серебром ее величина остается неизменной при перемене полярности (рис. 3, г). Наиболее поразительным представляется изменение величины x_{Fe} при перемене полярности одинаковых электродов, что наблюдается как для серебра (рис. 3, а), так и для меди. Очевидно, что в этом случае эффективный ионизационный потенциал плазмы не меняется,

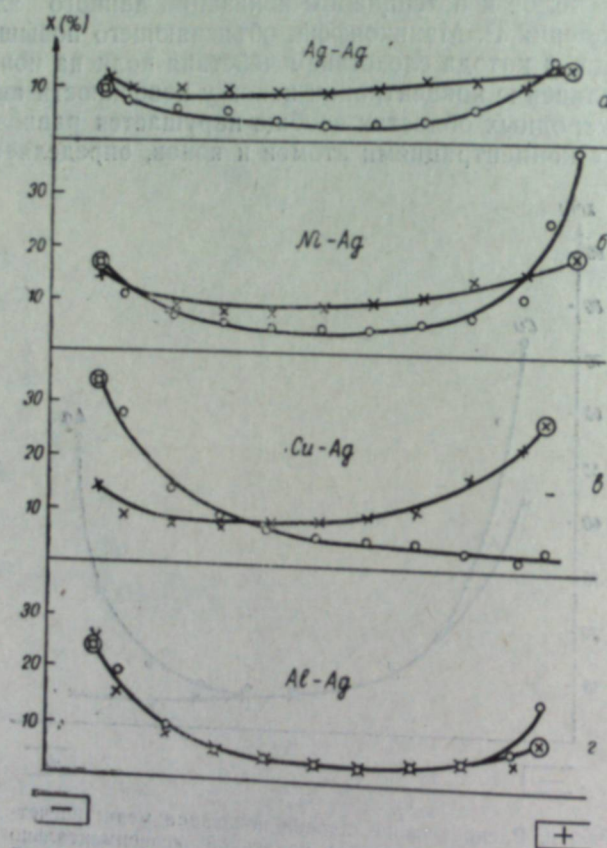


Рис. 3. Влияние полярности электродов на характер распределения степени ионизации железа (кружки — сплав с железом является катодом, крестики — анодом, противозлектрод — чистое серебро).

поэтому наблюдаемое явление не может быть обусловлено изменением x или T согласно уравнению Саха (1). Изменение степени ионизации можно объяснить, только допустив, что при перемене полярности изменилось количество ионов железа в единице объема.

Рассмотрим известное уравнение баланса частиц в единице объема плазмы [9]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(n \cdot \bar{u}) - I + R = 0; \quad (5)$$

здесь n — концентрация частиц,

\bar{u} — средняя скорость частиц,

$I = \alpha \cdot n_0 n_e$ — общее количество данных частиц, возникающих вследствие ионизации в единицу времени,

$R = \beta \cdot n_i n_e$ — число частиц, исчезающих вследствие рекомбинации,

α и β — коэффициенты ионизации и рекомбинации,

n_e , n_i и n_0 — соответственно концентрации электронов, ионов и нейтральных атомов.

Допустим, что элемент поступает в плазму из одного какого-либо электрода и ось oz направлена от этого электрода к противоположному. Тогда, пренебрегая компонентами радиального электрического поля, имеем следующие выражения для составляющих потока ионов, проходящего в единицу времени вследствие поля и диффузии через единичные площадки, ограничивающие элементарный объем

$$\left. \begin{aligned} n_i u_x &= -D \frac{\partial n_i}{\partial x}; \\ n_i u_y &= -D \frac{\partial n_i}{\partial y}; \\ n_i u_z &= -D \frac{\partial n_i}{\partial z} \pm n_i \mu E; \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где D — коэффициент диффузии ионов,

μ — их подвижность,

E — продольная составляющая напряженности поля в столбе. Знак (+) в последнем выражении соответствует случаю испарения элемента из анода, знак (—) — случаю испарения из катода.

Подставляя (6) в уравнение (5) и полагая $\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0$, получаем

следующие соотношения между концентрациями атомов, ионов и электронов, устанавливающиеся в элементарном объеме при учете поля и диффузии

а) испарение из анода:

$$D \cdot \nabla^2 n_i - \mu E \frac{\partial n_i}{\partial z} + \alpha n_0 n_e - \beta n_i n_e = 0; \quad (7)$$

б) испарение из катода:

$$D \cdot \nabla^2 n_i + \mu E \frac{\partial n_i}{\partial z} + \alpha n_0 n_e - \beta n_i n_e = 0;$$

Согласно С. Л. Мандельштаму [5], члены, учитывающие действие поля и диффузии, значительно меньше двух последних членов, и если ими пренебречь, получается известное уравнение термической ионизации:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1}{n_e} \cdot f(T), \quad (8)$$

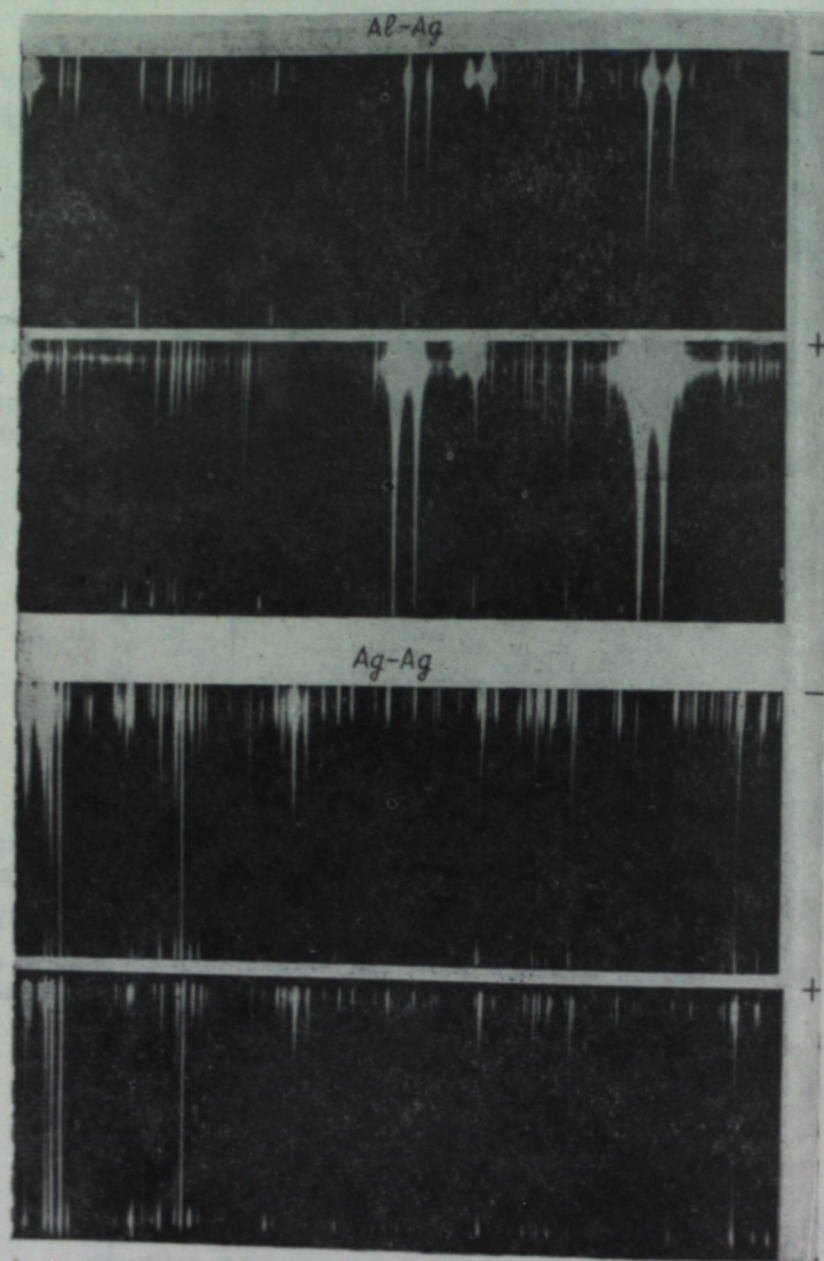


Рис. 4. Влияние полярности электродов на вид спектров излучения дуги между обоими серебряными и между алюминиевым и серебряным электродами (в обоих случаях сплав металла с железом находится вверху).

где $f(T)$ — функция температуры, определяемая правой частью формулы Саха (1). В общем случае, так как $\frac{n_i}{n_0} = \frac{x}{1-x}$, из (7) и (8) находим:

$$\frac{x_a}{1-x_a} \cdot n_e = f(T) - \frac{\mu E}{\beta} \left(\frac{1}{n_0} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial z} \right)_a + \frac{D}{\beta} \left(\frac{1}{n_0} \nabla^2 n_i \right)_a; \quad (9)$$

$$\frac{x_k}{1-x_k} \cdot n_e = f(T) + \frac{\mu E}{\beta} \left(\frac{1}{n_0} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial z} \right)_k + \frac{D}{\beta} \left(\frac{1}{n_0} \nabla^2 n_i \right)_k.$$

Здесь индексы a и k указывают, что данные величины относятся соответственно к случаям испарения железа из анода и из катода. Значит, можно написать следующее выражение, связывающее изменение степени ионизации с напряженностью поля в столбе и градиентами концентрации ионов:

$$\frac{x_a}{1-x_a} - \frac{x_k}{1-x_k} = - \frac{\mu E}{\beta n_e} \left[\left(\frac{1}{n_0} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial z} \right)_a + \left(\frac{1}{n_0} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial z} \right)_k \right] + \frac{D}{\beta n_e} \left[\left(\frac{1}{n_0} \nabla^2 n_i \right)_a - \left(\frac{1}{n_0} \nabla^2 n_i \right)_k \right]. \quad (10)$$

Согласно нашим наблюдениям величина

$$\frac{x_a}{1-x_a} - \frac{x_k}{1-x_k} \approx +0,03 \div 0,04$$

незначительно превышает погрешность измерений (0,01—0,015) и должна в основном определяться первым членом в правой части уравнения (10); величина второго члена, учитывающего диффузию, по-видимому, гораздо меньше.

Таким образом, наблюдаемое при перемене полярности электродов изменение степени ионизации объясняется отклонениями концентрации ионов от ее равновесного значения, даваемого формулой Саха. Отклонения эти обусловлены влиянием приэлектродных областей повышенной ионизации, откуда в положительный столб поступают ионы под действием поля и диффузии. Величина отклонения зависит от напряженности поля и градиентов концентрации ионов, знак его определяется полярностью электрода, из которого испаряется элемент.

В случае разряда между алюминиевыми и серебряными электродами при перемене полярности изменяется состав плазмы; когда алюминий становится анодом, резко увеличивается интенсивность спектральных линий алюминия Al I 2660,4 и Al I 2575,1 Å (рис. 4), эффективный ионизационный потенциал плазмы убывает. А это должно привести к уменьшению степени ионизации атомов железа, компенсирующему влияние поля, и тогда описанное выше явление не наблюдается.

Выводы

1. Экспериментально показано, что степень ионизации элемента в положительном столбе малоамперной униполярной дуги зависит от того, из катода или из анода испаряется данный элемент.
2. Предлагаемое объяснение явления основывается на допущении, что ввиду поступления ионов из приэлектродных областей формула

Саха в столбе строго не выполняется. Получены математические выражения, в которых учтено влияние полярности испарения элемента на степень ионизации его атомов.

Институт физики
Сибирского отделения АН СССР,
Красноярск

Поступила в редакцию
25/II 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. L. S. Ornstein, H. Brinkman, Der thermische Mechanismus in der Saule des Lichtbogens. Physica, 1, 1934, 797—824.
2. A. M. Kruithof, J. A. Smit. De Toepasselijkheid van de Formule van Saha in de elektrische Lichtboog. Physica, 11, 1944, 129—143.
3. R. Mannkopff, Anregungsvorgänge und Ionenbewegung im Lichtbogen. Zeitschrift für Physik, 76, 1932, 396—406.
4. Н. А. Прилежаева, Н. К. Рубцова, В. П. Сычев, О концентрации и распределении вещества электродов в дуговом и искровом разрядах. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 11, № 3, 1947.
5. С. Л. Мандельштам, Интенсивность спектральных линий в дуге между угольными электродами. Докл. АН СССР, т. 18, № 8, 1938, 559—564.
6. Н. Н. Соболев, Измерение относительных вероятностей переходов некоторых линий Bi I, Fe I и Fe II. ЖЭТФ, т. 13, вып. 5, 1943.
7. М. А. Алексеев, Зависимость абсолютных концентраций атомов никеля от молекулярного состава пробы. Тр. СФТИ, вып. 32, 21, 1953.
8. Г. Э. Золотухин, Исследование взаимного влияния компонент сплава на степень ионизации частиц. Тр. Красноярск. с.-х. ин-та, т. 11, 1958.
9. В. Л. Грановский, Электрический ток в газе, т. I, ГИТТЛ, 1952.

П. Г. ВЕРХОЛАНЦЕВ

СЕЛЕКТИВНАЯ ФЛОТАЦИЯ КАССИТЕРИТА КАТИОННЫМ СОБИРАТЕЛЕМ

Флотация — наиболее эффективный и высокопроизводительный способ обогащения полезных ископаемых, однако до сих пор она не нашла широкого применения при обогащении оловянных руд. Причиной этому является то обстоятельство, что, несмотря на многочисленные исследования (более 250), выполненные за последние 40 лет в странах, добывающих олово, все еще не найден достаточно селективный собиратель касситерита. Большинство исследователей для флотации касситерита применяются анионные собиратели (главным образом олеиновая кислота) на том основании, как указывает С. Д. Суховольская [1], что кварц ими не флотируется, в то время как касситерит флотируется в широком диапазоне pH : от 4 до 10,5, по данным С. И. Полькина [2], а по Шуману и Прекешу — до 11—12 [3]. Поскольку имеется такая резкая разница во флотационных свойствах между касситеритом и основным нерудным компонентом оловянных руд — кварцем, на первый взгляд флотационное обогащение оловянных руд представляется легко осуществимым. Но в действительности это оказалось трудной задачей, так как руды большинства оловянных месторождений содержат, кроме кварца, целый ряд других нерудных минералов, которые олеиновой кислотой флотируются вместе с касситеритом.

У Сазерленда и Уорка [4] имеется указание, что при исследовании боливийских руд Годэном и его сотрудниками для флотации касситерита были испытаны в качестве катионных собирателей бромистый додециламин и додециламин (лауриламмин), но они «были не лучше олеиновой кислоты». Н. П. Сосновский в сводке по флотации касситерита из руд месторождений северо-востока СССР [4] отметил, что в Магаданском научно-исследовательском институте синтезированы и испытаны катионные реагенты пентадециламин и его солянокислая соль и что они подобно лауриламину являются коллекторами для кварца и не флотируют касситерита.

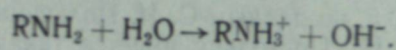
Однако мы все же нашли необходимым исследовать возможность применения катионного реагента в качестве собирателя для селективной флотации касситерита, исходя из следующих соображений.

По современным представлениям, веществом, вступающим в реакцию образования гидрофобного слоя, является не самый минерал, а соединение, самопроизвольно образующееся на его поверхности в водной пульпе [6]. В частности, механизм возникновения такого соединения на поверхности кварца С. И. Митрофанов [7] объясняет следующим образом: при измельчении кварца, имеющего каркасную структуру, происходит разрыв ионных связей между атомами кремния и кислорода с образованием отрицательно и положительно заряженных новых участков поверхности. В водной среде при наличии ионов OH^- и H^+ происходит хемосорбция этих ионов с образованием нового поверхностного

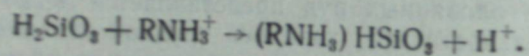
соединения, до известной степени аналогичного кремневой кислоте, которая может диссоциировать на ионы. По свидетельству Сазерленда и Уорка [4], Годэн и Ризо-Патрон при изучении адсорбции ионов в связи с флотацией показали, что можно было титровать кварц гидроокисью натрия благодаря образованию на его поверхности кремневой кислоты.

В отношении возможности образования на касситерите в водной среде поверхностного соединения сведения, имеющиеся в литературе, противоречивы. Таггарт [6] пишет, что с касситеритом вода не образует ионных соединений на поверхности (на открытой поверхности) и при отсутствии ионизирующих примесей минерал не будет флотироваться. У Сазерленда и Уорка [4] имеется указание, что Эдвард и Эверс титрованием порошка искусственно приготовленного касситерита показали, что он ведет себя, как кварц, но более сложно. Поверхность его поливалентна. Изучая действие различных ионов на суспендированный касситерит, они могли показать, что, когда в почти нейтральный раствор вводятся катионы, с поверхности (касситерита) вытесняются ионы водорода.

Образование гидрофобной пленки на поверхности кварца в результате обменной адсорбции катиона собирателя в книге О. С. Богданова, А. К. Поднек, В. Я. Хаймана и Н. А. Янис [8] объясняется следующим образом: в водных растворах амины образуют комплексный ион по реакции



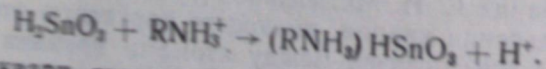
Ион RNH_3^+ адсорбируется поверхностью кварца, вступая в обменную реакцию с кремневой кислотой



Из курса общей химии [9] известно, что гидраты двуокисей олова ($m\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и кремния ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) во многом сходны по физико-химическим свойствам. Оба гидрата являются слабыми кислотами и при образовании выпадают в осадок в виде геля, имеющего неопределенный состав. При старении гели их постепенно теряют воду и в конечном итоге превращаются в кристаллические двуокиси.

Имея в виду такую схожесть свойств гидрата двуокиси олова (оловянная кислота) и гидрата двуокиси кремния (кремневая кислота), естественно предположить, что касситерит более логично флотировать катионными собирателями, чем анионными, и что, как и кварц, неактивированный касситерит не должен флотироваться анионными собирателями. Если это правильно, то становится понятным, почему не удается в достаточной степени селективная флотация касситерита анионными собирателями: касситерит флотируется ими при условии активации ионами щелочноземельных или тяжелых металлов, но при этом активируется флотация и минералов пустой породы, в том числе и кварца.

Аналогично кварцу, реакция образования гидрофобной пленки на касситерите при воздействии катионного собирателя схематично может быть выражена реакцией



Поскольку кварц, являющийся основным минералом пустой породы в оловянных рудах, флотируется катионными собирателями, то при исследовании возможности селективной флотации касситерита катион-

ным собирателем прежде всего нужно было установить условия разделения касситерита и кварца. Для этого были поставлены опыты с искусственными смесями с соотношением кварца и касситерита 9 : 1 (45 г кварца, 5 г касситерита).

Касситерит и кварц для смеси были измельчены по отдельности до $0,18 \text{ мм}$ и просеяны на сите $0,044 \text{ мм}$, так что опыты флотации проводились со смесями крупностью $0,18 + 0,044 \text{ мм}$.

В качестве катионного собирателя применялся реагент АНП, состоящий в основном из первичных аминов с 13—15 атомами углерода. Расход собирателя, равный 150 мг/л , для всех опытов был одинаковым.

Флотация производилась в камере МС на 400 мл при вращении импеллера со скоростью 1800 об/мин с соотношением Т : Ж = 1 : 8 в сильно кислой среде. Вода дистиллированная. Выбор сильно кислой среды для селективной флотации касситерита был сделан с учетом имеющихся в литературе данных.

С. И. Митрофанов [7] указывает, что кварц флотируется катионными реагентами при pH 4—14. О. С. Богданов и другие [8] приводят данные исследования Горловского о влиянии pH на флотированность кварца различными аминами, согласно которым «стеарил- и олеиламины наиболее флотоактивны при pH 5—6, в то время как при уменьшении молекулярного веса амина оптимум флотации кварца сдвигается в слабо щелочную область». У Сазерленда и Уорка приводятся [4] данные Планта, которая нашла, что кварц флотируется сапонином в пределах pH от 2 до 11. В отношении касситерита Сазерленд и Уорк отмечают, что наряду с анионными собирателями Хергт, Роджерс и Сазерленд испытали применение для флотации касситерита солей четырехзамещенного аммония и первичных аминов, которые показали хорошее собирательное действие, но авторы не сообщают, в каких пределах pH среды оно проявляется. Судя по тому, что Годэн и Шуман [10] выделяли сидерит из флотационных оловянных концентратов флотацией с амином при значениях pH в пределах 11—11,8, нужно думать, что при pH больше 11 касситерит аминами практически не флотируется. Это предположение подтверждено нами экспериментально.

Поскольку, согласно приведенным выше данным, флотация касситерита аминами в щелочной области при повышении pH прекращается раньше, чем флотация кварца, то ожидать эффективного разделения касситерита и кварца прямой флотацией касситерита в щелочной среде нет оснований. Поэтому прежде всего была исследована возможность селективной флотации касситерита в кислой среде при pH меньше 2, так как в литературе имеются указания, что кварц при этом значении pH аминами не флотируется, о возможности же флотации касситерита в этих условиях никаких сведений нет.

Кислая среда создавалась введением в пульпу серной кислоты. Первый опыт был поставлен при pH 1,7, в последующих опытах pH повышалось путем уменьшения загрузки кислоты.

Схема опыта

1. Перемешивание пульпы с серной кислотой 3 минуты.
2. Измерение pH .
3. Загрузка АНП $100 + 50 \text{ мг/л}$, флотация 9+6 минут.

Результаты приведены в табл. 1 (опыты 4—9).

Данные табл. 1 показывают, что в противоположность кварцу касситерит сохраняет способность флотироваться катионным собирателем при pH меньше 2, и это дает возможность эффективного разделения их флотацией. При pH 1,7—1,9 концентрация касситерита в пенном продукте повышается по сравнению с исходным продуктом в 5—7 раз при

извлечении 87,2—90%. При pH больше 2 начинается флотация кварца, выход пенного продукта увеличивается, а содержание касситерита в нем уменьшается, причем снижается и извлечение касситерита (до 54% при pH 2,3), по-видимому, за счет недостатка собирателя из-за расходования его на флотацию кварца. При pH 2,6 и 3 наблюдается флокуляция и интенсивная флотация кварца, выход пенного продукта увеличивается до 48—55% и селективность флотации касситерита нарушается. Извлечение его снова несколько увеличивается за счет механического захвата касситерита флокулами кварца.

Таблица 1

№ опыта	Продукты	Выход, %	Содержание олова, %	Извлечение касситерита, %	Условия флотации
4	Концентрат	13,2	53,75	90,0	pH 1,7
	Хвосты	86,8	0,91	10,0	
	Исходный продукт	100,0	7,88	100,0	
5	Концентрат	16,95	40,55	87,2	pH 1,9
	Хвосты	83,05	1,21	12,8	
	Исходный продукт	100,0	7,88	100,0	
6	Концентрат	21,4	29,18	76,2	pH 2,1
	Хвосты	78,6	2,57	23,8	
	Исходный продукт	100,0	8,26	100,0	
7	Концентрат	22,6	19,68	54,9	pH 2,3
	Хвосты	77,4	4,73	45,1	
	Исходный продукт	100,0	8,10	100,0	
8	Концентрат	48,0	10,62	68,8	pH 2,6
	Хвосты	52,0	4,40	31,2	
	Исходный продукт	100,0	7,49	100,0	
9	Концентрат	55,0	11,19	79,9	pH 3,0
	Хвосты	45,0	3,52	20,1	
	Исходный продукт	100,0	7,74	100,0	
10	Концентрат	10,7	67,55	91,7	Железный купорос 1250 мг/л, pH 1,9
	Хвосты	89,3	0,73	8,3	
	Исходный продукт	100,0	7,88	100,0	

Так как в опыте касситерит брался в смеси с кварцем, но без каких-либо примесей других минералов, и флотация производилась в дистиллированной воде, можно считать, что в пульпе ионы щелочноземельных и тяжелых металлов отсутствовали. При флотации в сильно кислой среде естественных руд неизбежно присутствие в пульпе ионов этих металлов, и прежде всего ионов железа, за счет взаимодействия кислоты с железосодержащими минералами, обычно в значительных количествах присутствующими в оловянных рудах.

Чтобы исследовать влияние растворимых солей железа на селективную флотацию касситерита, были поставлены опыты, при которых в пульпу был введен железный купорос в количестве 25 мг/л и 1250 мг/л. Остальные условия были такими же, как в опыте 5.

Как видно из данных табл. 1 (опыты 5 и 10), введение в пульпу даже такого большого количества железного купороса, как 1250 мг/л, не оказало отрицательного влияния на селективную флотацию касситерита. Наоборот, селективность флотации и извлечение касситерита даже увеличивались при уменьшении выхода пенного продукта в полтора раза за счет подавления флотации кварца. Здесь интересно отметить, что О. С. Богданов и др. [8] при изложении условий обратной флотации железных руд катионным собирателем указывают, что при наличии железа в водах, поступающих на флотацию, необходимо удаление ионов железа, так как адсорбция этих ионов силикатами вызывает депрессию их.

Чтобы еще более приблизиться к условиям флотации естественных руд, был поставлен опыт со смесью, в которую, кроме касситерита и кварца, входили также хлорит и кальцит, являющиеся наряду с кварцем основными нерудными компонентами оловянных руд хлоритово-сульфидного типа. Смесью состояла из 90 г кварца (90%), 5 г касситерита (5%), 2,5 г хлорита (2,5%) и 2,5 г кальцита (2,5%). Крупность всех минералов в смеси — 0,18 + 0,044 мм, Т : Ж при основной флотации

Таблица 2

№ опыта	Продукты	Выход, %	Содержание олова, %	Извлечение касситерита, %	Условия флотации	
13	Пенный продукт 3-й перечистки	1,8	11,41	5,5	Основная флотация pH 1,9, АНП 100+50 мг/л, флотация 15+3 мин.	
	Камерный продукт 3-й перечистки	4,5	70,44	85,2		
	Исходный продукт	100,0	7,88	100,0		
	Пенный продукт 2-й перечистки	Хвосты 2-й перечистки	6,3	53,57	90,7	1-я перечистка Флотация без реагентов 15 мин.; АНП 50 мг/л, флотация 3 мин.
		Хвосты 2-й перечистки	3,7	3,51	3,5	
	Пенный продукт 1-й перечистки	Хвосты 1-й перечистки	10,0	35,05	94,2	2-я перечистка Жидкое стекло 25 мг/л, перемешивание 3 мин.; АНП 50 мг/л, флотация 12 мин., pH 2,1
		Хвосты 1-й перечистки	4,2	2,29	2,6	
	Концентрат основной флотации	Хвосты основной флотации	14,2	25,35	96,8	3-я перечистка pH 11,2, АНП 100 мг/л, ИМ-68 25 мг/л, флотация 6 мин.
		Хвосты основной флотации	85,8	0,14	3,2	
	Исходный продукт	100,0	3,72	100,0		

1 : 4. Остальные условия основной флотации были такими же, как в опыте 5 (табл. 1), только время флотации было на 3 мин. больше.

Результаты приведены в табл. 2. Концентрация касситерита в пенном продукте основной флотации по сравнению с исходным продуктом получилась того же порядка, что и в опытах 4 и 5 (увеличилась в 7 раз), но содержание олова в нем при большем извлечении получилось в два раза меньше. Здесь, по-видимому, сказалось то обстоятельство, что в исходном продукте опыта 13 содержание касситерита было в два раза меньше, чем в исходных продуктах опытов 4—5.

Просмотр под биноклем продуктов флотации показал, что в пенный продукт вместе с касситеритом извлеклись основная масса хлорита и значительное количество наиболее тонких частиц кварца.

Первая перемешка без принятия каких-либо мер для подавления флотации хлорита увеличила содержание олова в концентрате с 25,35% до 35,05% за счет снижения содержания кварца, но хлорит при этом почти полностью остался в пенном продукте. Вторая перемешка с целью подавления флотации хлорита была сделана с загрузкой в пульпу жидкого стекла в количестве 25 мг/л (рН 2,1). Она дала очень хорошие результаты в смысле повышения содержания олова в концентрате (до 53,57%) за счет почти полного удаления кварца, но большая часть хлорита все же осталась в концентрате.

Хлорит был отфлотирован при третьей перемешке при рН 11,2. Для создания такой сильно щелочной среды был применен едкий натрий. В камерном продукте остался почти чистый касситерит (содержание олова 70,44%) при извлечении от исходного продукта 85,2%.

Большой научный и практический интерес представляет исследование возможности разделения касситерита и лимонита флотацией с катионным реагентом, так как попытки осуществить это с применением анионных реагентов не дали положительного результата.

Для опыта была составлена смесь касситерита и лимонита в отношении 1 : 1 (25 г касситерита и 25 г лимонита). Флотация производилась при следующих условиях.

Камера МС на 400 мл, число оборотов импеллера 1800 в минуту, Т : Ж = 1 : 8, вода дистиллированная. Серная кислота до рН 2, АНП 150 мг/л, флотация 21 мин.

Данные табл. 3 показывают, что хотя лимонит и извлекается вместе с касситеритом в пенный продукт, флотация его идет медленнее. Благо-

Таблица 3

№ опыта	Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Условия флотации
			олова	железа	касситерита	лимонита	
17	Концентрат 5 перемешки	49,55	56,31	16,66	70,9	29,5	Основная флотация рН 2, АНП 150 мг/л, флотация 21 мин.
	Хвосты 5 перемешки	11,27	33,59	23,01	9,6	9,2	
	Концентрат 4 перемешки	60,82	52,10	17,83	80,5	38,7	1-я перемешка Жидкое стекло 50 мг/л, перемешивание 3 мин., рН 2,1, флотация 15 мин.
	Хвосты 4 перемешки	4,54	35,32	32,50	4,1	5,2	
	Концентрат 3 перемешки	65,36	50,93	18,85	84,6	43,9	2-я перемешка флотация без добавления реагентов 15 мин.
	Хвосты 3 перемешки	2,38	26,08	37,90	1,5	3,5	
	Концентрат 2 перемешки	67,74	50,06	19,52	86,1	47,4	3-я перемешка То же, 15 мин.
	Хвосты 2 перемешки	3,58	23,00	43,11	2,1	5,5	
	Концентрат 1 перемешки	71,32	48,70	20,71	88,2	52,9	4-я перемешка То же, 9 мин.
	Хвосты 1 перемешки	8,59	15,30	47,03	3,3	14,4	
	Концентрат основной флотации	79,91	45,10	23,54	91,5	67,3	5-я перемешка То же, 3 мин., рН 2,2.
	Хвосты основной флотации	20,09	16,60	45,40	8,5	32,7	
	Исходный продукт	100,00	39,36	27,93	100,0	100,0	

даря этому извлечение касситерита в пенный продукт основной флотации составило 91,5%, а лимонита только 67,3%. При перемешках разрыв в извлечении между касситеритом и лимонитом постепенно увеличивался и в пенный продукт пятой перемешки касситерита извлеклось больше в два с лишним раза, чем лимонита (70,9% и 29,5%), при этом содержание олова в концентрате пятой перемешки по сравнению с исходным продуктом увеличилось в полтора раза (56,3% и 39,36%), а содержание железа уменьшилось почти в два раза (16,66% и 27,93%).

Просмотр продуктов флотации под биноклем показал, что в пенный продукт вместе с касситеритом извлекаются наиболее тонкие зерна лимонита. Поскольку лимонит по сравнению с касситеритом во много раз более легко измельчается и способен в противоположность касситериту к очень сильному ошламование, то нужно ожидать, что при флотации касситерита из руд, содержащих лимонит, предварительное обесшламливание их позволит получать более совершенное разделение касситерита и лимонита, чем было получено при настоящем исследовании.

Выводы

1. Исследованием показана возможность селективной флотации касситерита из смеси его с кварцем, кальцитом и хлоритом катионным собирателем АНП с получением высококачественного оловянного концентрата (содержание олова 53,57—70,44%) при высоком извлечении (соответственно 90,7—85,2%).

2. Селективная флотация касситерита из смеси с кварцем особенно хорошо идет при рН меньше 2. При рН больше 2 начинается флокуляция кварца, которая при рН 2,6 достигает такой степени, что кварц интенсивно флотируется вместе с касситеритом и селекция нарушается. Введение в пульпу жидкого стекла предупреждает флокуляцию кварца и способствует более селективной флотации касситерита.

3. Хлорит в кислой среде извлекается в пенный продукт вместе с касситеритом. Он может быть выделен из оловянного концентрата флотацией катионным реагентом при рН больше 11. Касситерит при этом остается в камерном продукте.

4. Показана возможность разделения касситерита и лимонита флотацией с катионным собирателем. Одним из факторов, мешающих селективной флотации касситерита олеиновой кислотой, является присутствие налетов и пленок лимонита на поверхности зерен кварца и других нерудных минералов. Поэтому установление возможности разделения касситерита и лимонита флотацией с применением катионного собирателя имеет большое значение для внедрения флотации при обогащении оловянных руд.

Институт горного дела
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
28/III 1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. Д. Суховольская, Флотация касситерита (обзор исследовательских работ). Научно-техн. информ. бюлл. Механообра, № 1 (19), 1959
- С. И. Полькин, Флотация касситерита. Цветные металлы, № 3, 1948.
- R. Ir. Schuhmann, Brahm Prakash, Effect of activators and alizarin dyes on soap flotation of cassiterite and fluorite Mining Engineering, № 5, 1950.

4. К. Л. Сазерленд, И. В. Уорк, Принципы флотации. Пер. с англ. под ред. А. К. Лившица. Metallurgizdat, 1958.
5. Н. П. Сосновский, Флотация касситерита из руд месторождений Северо-Востока СССР. Тр. ВНИИ-1 МЦМ СССР, раздел IV, вып. 23, 1957.
6. А. Ф. Таггарт, Основы обогащения руд. Пер. с англ. под ред. проф. С. И. Митрофанова. Metallurgizdat, 1958.
7. С. И. Митрофанов, Селективная флотация. Metallurgizdat, 1958.
8. О. С. Богданов, А. К. Поднек, В. Я. Хайнман, Н. А. Янис, Вопросы теории и технологии флотации. Тр. Механобра, вып. 124, 1959.
9. Т. В. Некрасов, Курс общей химии. Госхимиздат, 1954.
10. A. M. Gaudin, R. Ir. Schuhmann, Making in flotation Work. III. Colquiri ore. Engineering and Mining Journal, № 12, 1946, № 1, 1947.

Е. Н. ЛОСКУТОВА, С. Н. ЛАВРИК

ВЛИЯНИЕ СЛАБОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТЬ КОКСА

Установлено, что спекание каменных углей в значительной степени определяется величиной и свойствами поверхности угольных зерен [1, 2, 3]. Следовательно, изменение поверхностных свойств зерен угля путем применения смачивающих добавок различной химической природы или слабого его окисления должно отразиться на процессе спекания угля.

В настоящей работе сделана попытка выяснить влияние слабого поверхностного окисления угля (при хранении) на его спекание путем исследования пористой структуры и прочности твердого остатка, а также химических продуктов разложения на различных температурных стадиях процесса.

Методика эксперимента

Необходимые для исследования образцы термически обработанного угля были получены в аппаратуре, используемой в стандартном методе Грея — Кинга [4]. Схема была дополнена лишь манометром и газометром для отбора газа. Кварцевая трубка с углем вставлялась в трубчатую печь, нагретую до 50°С, и дальнейший подъем температуры в печи поворачивался со скоростью 10 град/мин. По достижении заданной температуры трубка дополнительно выдерживалась в печи в течение 15 мин.

Собранный по окончании опыта деготь отделялся от воды и анализировался на содержание карбонидов и асфальтенов (кислых и нейтральных); в аппарате ВТИ-2 определялось содержание в газе CO, CO₂, C_mH_n и H₂. Нелетучий остаток после термической обработки подвергался техническому анализу, кроме того (в случае спекания угля), определялись его истинный и кажущийся удельный вес.

Для исследования пористой структуры твердого остатка был применен метод сорбции. Опыты проводились на вакуумной установке, собранной по несколько видоизмененной схеме К. В. Чмутова с пружинными весами Мак-Бена — Бакра. Образцы исходного и термически обработанного угля (около 0,2 г, измельчение 200—270 меш), подвешенные в чашечках к кварцевым спиральям, подвергались дегазации при нагревании в течение 4 часов до установления в системе вакуума порядка $1 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Затем снимались изотермы сорбции — десорбции (при 20°) по парам метанола вплоть до давления насыщения. Изотермы графически представлены ниже как зависимость количества сорбированного метанола (a), выраженного в ммольях на грамм сухого угля, от относительного давления его паров (p/p_s) при данной температуре. Полученные результаты позволяют рассчитать

предельно сорбированный объем метанола (a_{\max}) и удельную поверхность образца (S) путем применения уравнения БЕТ* [5].

Общий вид изотерм дает возможность судить о характере пористой структуры исследуемого остатка. Так, если изотерма сначала резко поднимается вверх при малом p/p_s , а затем рост ее замедляется, то в сорбенте преобладают узкие поры и общая сорбционная емкость его определяется объемом узких пор. Если изотерма идет плавно в начале координат и резко поднимается вверх при больших значениях p/p_s , значит, в сорбенте преобладают более крупные поры, объемом которых определяется его общая сорбционная емкость. Общая сорбционная емкость сорбента пропорциональна объему его микро- и переходных пор.

Подробное описание зависимости формы изотерм сорбции паров от характера пористости сорбента (крупнопористый, мелкопористый и др.) можно найти в специальной литературе, в частности, в работе А. В. Киселева [6].

Прочность твердых остатков определялась в приборе ВИМС [7]. Исследовалась приготовленная из остатка фракция 2,5—3 мм; критерием прочности было принято количество остатка (% к исходному) на сите 2,5 мм после 100, 175, 250, 500, 750 и 1000 оборотов барабана.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Изучался уголь марки КЖ-6 (Прокопьевская ГРП, ш. Зиминка, пл. Подспорный) со следующими исходными данными: $W^a = 1,39\%$, $A^c = 6,25\%$, $V^r = 28,35\%$, $C^r = 86,72\%$, $H^r = 5,28\%$; $x = 54$ мм, $y = 10$ мм. Часть исследуемой пробы угля в измельчении 3—0 мм была оставлена в лаборатории в неплотно закрытых банках для окисления кислородом воздуха. Через 7 месяцев хранения уголь имел $y = 8$ мм, $x = 48$ мм; остальные параметры изменились весьма незначительно: $W^a = 1,18\%$, $A^c = 6,14\%$, $V^r = 28,30\%$, $C^r = 86,59\%$, $H^r = 5,00\%$. Понижение величины пластического слоя угля давало возможность отнести его к поверхностно окисленному.

Образцы исходного и окисленного углей подвергались нагреванию до конечных температур (150—900°С) с интервалами в 50°.

В табл. 1 представлен выход продуктов разложения исходного и окисленного углей в зависимости от температуры.

Из таблицы следует, что общий характер термического разложения обоих углей одинаков — с повышением температуры растет выход смолы, пирогенетической воды и газа, уменьшается количество нелетучего остатка. Однако температурный интервал начала активного разложения углей различен. Для исходного угля он составляет 350—400°, для окисленного — 400—450°. Поэтому при одинаковой температуре выход продуктов разложения из исходного угля больше, чем из угля окисленного. Такое поведение слабо окисленных углей отмечалось и в литературе [8].

Анализ состава первичного газа подтвердил слабую окисленность исследуемого угля. Согласно Д. Г. Забрамному и А. Т. Таджиеву [9], отношение

$$\alpha = \frac{100 - (CO_2 + CO)}{CO_2 + CO}$$

(где CO_2 и CO — процентное содержание их в первичном газе) в слу-

* Площадь, занимаемая молекулой CH_3OH в сорбированном состоянии, была принята равной $20A^2$.

Таблица 1

Т°С	Уголь неокисленный				Уголь окисленный			
	выход на сухую беззольную массу							
	оста-ток, %	деготь+во-да пироге-нетическая*, %	газ и поте-ри, %	газ на 100 г угля (0°, 760 мм рт. ст.), л	оста-ток, %	деготь+во-да пироге-нетическая, %	газ и поте-ри, %	газ на 100 г угля (0°, 760 мм рт. ст.), л
350	98,25	—	1,20	0,48	99,13	—	0,87	0,49
400	94,48	4,39	1,13	1,02	99,04	—	0,96	0,58
450	85,68	10,60	3,72	3,65	94,75	3,47	1,78	1,32
500	82,38	12,67	4,95	5,74	86,82	8,79	4,39	3,64
550	79,66	13,28	7,06	8,20	83,65	10,51	5,84	6,34
600	78,29	13,92**	7,79	10,80	80,28	12,58	7,13	9,06
650	—	—	—	—	78,30	13,45***	8,25	11,80
700	75,51	13,93	10,51	17,00	77,00	13,73	9,27	14,40
800	—	—	—	—	74,40	13,36	12,24	22,02
900	—	—	—	—	72,65	14,40	12,95	27,48

* Вода отделялась с трудом.

** При данной температуре дегтя выделилось 12,54% и воды пирогенетической 1,38%.

*** При данной температуре дегтя выделилось 11,64% и воды пирогенетической 1,81%.

Таблица 2

Уголь	Состав первичного газа, %				α
	CO ₂	CO	C _m H _n	H ₂	
Исходный	5,16	4,59	2,98	17,69	9,25
Окисленный	7,26	4,38	4,02	14,55	7,58

Таблица 3

Т°С	Уголь неокисленный				Уголь окисленный			
	суммарный выход на 100 г горючей массы, мл (0°, 760 мм рт. ст)							
	CO ₂	CO	C _m H _n	H ₂	CO ₂	CO	C _m H _n	H ₂
350	74	21	5	нет	нет	нет	нет	нет
400	134	72	16	нет	60	13	5	12
450	319	121	181	289	135	83	25	69
500	343	195	246	492	215	159	155	407
550	390	347	225	1335	426	258	236	855
600	442	585	263	3250	520	414	298	1860
650	—	—	—	—	620	652	274	2850
700	464	1058	266	7650	577	932	262	не опр.
800	—	—	—	—	425	1435	302	9730
900	—	—	—	—	563	1575	293	14300

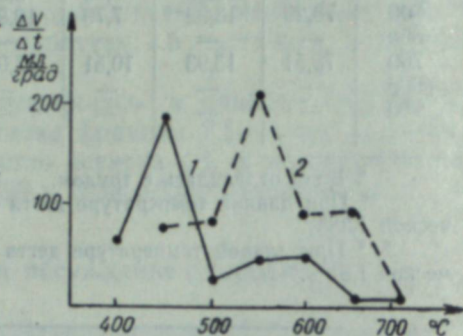
чае неокисленных углей равно 10 единицам; для углей окисленных оно уменьшается (особенно значительно для сильно окисленных) и может служить показателем степени окисленности. В нашем случае, как следует из табл. 2, значение коэффициента α падает от 9,25 до 7,58, свидетельствуя о слабой степени окисления исследуемого угля.

В табл. 3 представлен выход составных частей газа (приведенный к нормальным условиям) в расчете на 100 г горючей массы угля в зависимости от температуры. Начало выделения газа при пиролизе окис-

ленного угля сдвинуто в сторону более высоких температур, при этом в газе наблюдается несколько большее содержание CO_2 . Как показывает дифференциальная кривая рис. 1, максимальный выход CO_2 из исходного угля соответствует температуре 450° и сдвигается к 550° для окисленного. Аналогичный характер имеет и дифференциальный выход непредельных с соответствующими максимумами при 450 и 500° (см. табл. 3). Представленные в табл. 4 результаты анализа дегтя также свидетельствуют о влиянии поверхностного окисления угля на процесс его термического разложения. В дегте из окисленного угля обнаруживается меньше асфальтенов, и начало их образования соответствует более высокой температуре.

Таблица 4

Т°С	Уголь неокисленный		Уголь окисленный	
	выход на горючую массу, %			
	карбонды	асфальтены	карбонды	асфальтены
400	0,227	0,119	нет	нет
450	0,115	0,871	0,003	0,048
500	0,159	1,289	0,078	0,422
550	0,227	1,368	0,172	0,667
600	0,237	1,317	0,170	1,002
650	не опред.	не опред.	0,209	0,961
700	0,227	1,303	0,232	0,807
800	не опред.	не опред.	0,182	0,893
900	.	.	0,228	0,950

Рис. 1. Дифференциальный выход CO_2 в зависимости от температуры (1—уголь неокисленный, 2—уголь окисленный).

Из экспериментальных данных следует, что термическое разложение поверхностно окисленного угля, в сравнении с неокисленным, начинается при более высокой температуре. Однако возможно, что этот сдвиг температурного интервала разложения, фиксируемый обычным способом (измерением температуры в печи возле наружной стенки кварцевой трубки), не является истинным вследствие изменения тепловых свойств угля даже при слабом окислении. Чтобы полученные данные рассмотреть независимо от достигнутой температуры, представим их как функцию некоторого общего параметра, характеризующего изменение угольного вещества в процессе разложения. Таким параметром может служить степень разложения

$$\frac{V_t}{V_0} \cdot 100, \%$$

где V_t — выход летучих веществ, равный сумме выхода газа, дегтя и пирогенетической воды, при температуре опыта, %;

V_0 — выход летучих веществ из угля, взятого для опыта, определяемый стандартным методом, %.

Из приведенных выше данных и из рис. 2 следует, что при одинаковой температуре степень разложения неокисленного угля всегда больше, чем угля окисленного.

Из рис. 3 видно, что равным степеням разложения отвечает больший выход газа и меньший выход дегтя с пониженным содержанием асфальтенов из окисленного угля. Снижение содержания асфальтенов в дегте (табл. 4) из окисленного угля связано не только с понижением выхода дегтя, но и с изменением его состава. Таким образом, влияние слабого окисления не ограничивается простым сдвигом температурного интервала разложения, но изменяет и сам химизм процесса.

Поверхностное окисление вносит изменения также в процесс формирования твердого остатка при пирогенетическом разложении угля.

В табл. 5 представлены результаты технического анализа, значения истинного ($\gamma_{\text{и}}$) и кажущегося ($\gamma_{\text{к}}$) удельного веса, общая пористость (B , %) и общий объем пор (V), вычисленный как разность между обратными величинами кажущегося и истинного удельного веса ($V = \frac{1}{\gamma_{\text{к}}} - \frac{1}{\gamma_{\text{и}}}$) спекшихся остатков термического разложения исходного и окисленного углей.

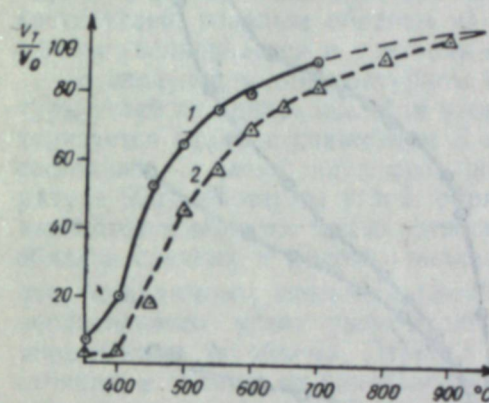


Рис. 2. Зависимость степени разложения угля от температуры (1—неокисленный, 2—окисленный).

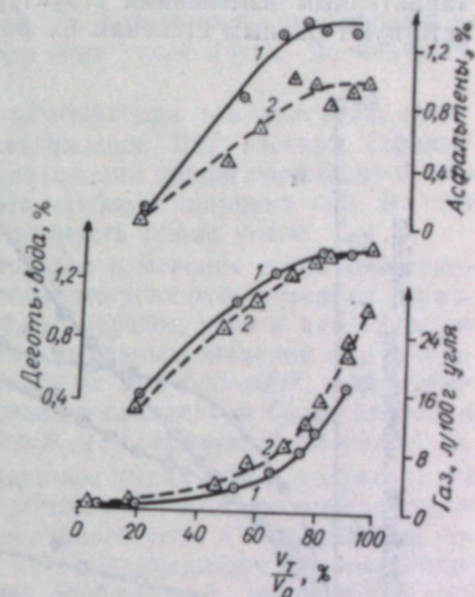


Рис. 3. Выход дегтя и воды, газа и асфальтенов на 100 г органической массы угля в зависимости от степени его разложения (1—неокисленный, 2—окисленный).

Таблица 5

Т°С	Уголь неокисленный						Уголь окисленный						
	технический анализ			удельный вес			технический анализ			удельный вес			
	W^a , %	A^c , %	V^f , %	$\gamma_{\text{и}}$	$\gamma_{\text{к}}$	B , %	W^a , %	A^c , %	V^f , %	$\gamma_{\text{и}}$	$\gamma_{\text{к}}$	B , %	
400	0,92	6,50	21,80	1,406	0,815	42,7	0,520	0,27	6,37	27,20	1,383	—	—
450	1,38	7,11	15,40	1,438	0,835	41,8	0,506	1,29	6,13	23,60	1,398	0,745	46,7
500	1,43	7,35	15,00	1,495	—	—	—	2,47	6,60	18,00	1,465	0,768	47,6
550	1,76	7,30	13,30	1,505	0,855	43,2	0,506	2,24	6,94	16,60	1,480	0,767	48,2
600	1,70	7,57	9,10	1,550	0,842	45,8	0,545	2,58	7,23	11,85	1,500	0,758	49,5
650	2,98	8,03	6,30	—	—	—	—	2,64	7,42	8,48	1,530	0,780	49,0
700	2,65	8,66	4,60	1,670	0,888	45,8	0,528	2,80	7,44	6,48	1,589	0,752	52,7
800	не определены	—	—	1,780	—	—	—	3,35	7,65	2,94	1,794	0,871	51,5
900	не определены	—	—	1,870	—	—	—	3,10	7,72	1,76	1,859	0,945	49,2

Из этих данных следует, что при одинаковой температуре значения V^f для твердых остатков из окисленного угля более высоки, чем из неокисленного. Удельный вес (истинный и кажущийся) остатков неокисленного угля более высок. В обоих случаях он непрерывно растет с повышением температуры, особенно быстро в области высоких температур. Приведенные результаты говорят о непрерывном процессе уплотнения вещества угля при пиролизе, что согласуется с литературными данными [10, 11]. Общая пористость и общий объем пор твердых остатков окисленного угля выше, чем неокисленного.

Рассмотрим изменения пористой структуры твердых остатков в процессе пирогенетического разложения по данным сорбционных исследований. На рис. 4 представлены изотермы сорбции паров метанола на неокисленном и окисленном углях и твердых остатках его термического разложения. Выбранные температуры (см. рис. 4) отвечают наиболее характерным изменениям структуры угля и остатков и попарно соответствуют равным степеням их разложения.

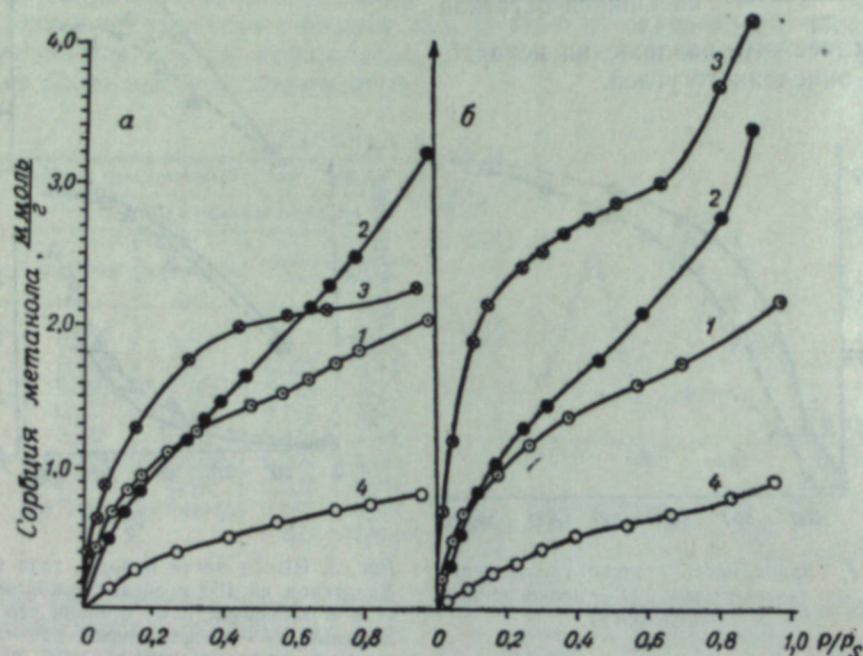


Рис. 4. Изотермы сорбции паров метанола твердыми остатками термического разложения неокисленного (а) и окисленного (б) углей. Уголь неокисленный: 1 — исходный, 2 — обработанный при 350°, 3 — обработанный при 600°, 4 — обработанный при 900°. Уголь окисленный: 1 — исходный, 2 — обработанный при 400°, 3 — обработанный при 650°, 4 — обработанный при 900°.

В табл. 6 приведены значения удельной поверхности S и предельной сорбции метанола a_{\max} в зависимости от температуры.

Таблица 6

Т°С	Уголь неокисленный		Уголь окисленный	
	$S, \frac{M^2}{g}$	$a_{\max}, \frac{M.MOЛb}{g}$	$S, \frac{M^2}{g}$	$a_{\max}, \frac{M.MOЛb}{g}$
Начальная	104	2,00	107	2,15
250	107	2,12	104	2,16
300	107	2,15	112	2,27
350	123	3,10	118	2,35
400	82	2,18	120	3,00
450	88	2,44	146	3,32
500	90	2,05	164	3,53
550	118	2,16	183	3,40
600	138	2,48	195	3,90
650	130	2,33	232	4,13
700	85	2,04	183	3,40
800	72	1,44	112	2,18
900	34	0,81	47	0,90

Изотермы исходных углей (кривые 1 на рис. 4, а и б) аналогичны по форме и указывают на идентичность их пористой структуры. Значения a_{\max} (2,0 и 2,15 $\frac{M.MOЛb}{g}$) и S (104 и 107 $\frac{M^2}{g}$) очень близки.

При термической обработке в пределах 250—300° в пористой структуре углей не происходит резких изменений: удельная поверхность неокисленного угля остается постоянной, а поверхность окисленного — несколько увеличивается; вид изотерм этих углей почти не меняется (на рисунке они не приведены).

Изменения в структуре углей происходят при температурах, предшествующих началу их активного разложения. Вид изотерм (кривые 2, рис. 4, а и б) свидетельствует об увеличении общей сорбционной емкости углей, главным образом за счет наиболее широких пор. Вместе с этим увеличивается и удельная поверхность обоих углей.

В следующем температурном интервале изменения пористой структуры углей не одинаковы. Для неокисленного угля этот интервал характеризуется сначала снижением S и a_{\max} (переход угля в пластическое состояние), а затем их ростом до максимальных значений при температуре 600°. Изотермы углей, обработанных при 500—600°, круто поднимаются в области малых относительных давлений и более пологи в области средних и высоких значений p/p_s (см. кривую 3 на рис. 4, а), что, по-видимому, связано с преобладанием узких пор в полукоксе из неокисленного угля; увеличение сорбционной емкости определяется увеличением их объема. Переход окисленного угля в пластическое состояние, в отличие от неокисленного, не сопровождается резким уменьшением удельной поверхности и общей сорбционной емкости его пор. Напротив, S и a_{\max} продолжают непрерывно расти до 650°, достигая при этой температуре максимальных значений.

Различие пористой структуры образцов неокисленного и окисленного угля, нагретых до пластического состояния, по-видимому, объясняется меньшим количеством жидкой фазы пластического слоя окисленного угля, ухудшением смачивания деформирующихся угольных зерен, повышением газопроницаемости пластического слоя. Результатом этого является увеличение объема пор и удельной поверхности окисленного угля уже в стадии пластического состояния.

Размеры пор полукокса ($T < 650^\circ$) из окисленного угля более разнообразны. Это показывают изотермы сорбции, которые резко поднимаются вверх при малых p/p_s , указывая на значительное количество узких пор, более пологи в области средних p/p_s и вновь поднимаются вверх вблизи давления насыщения, что свидетельствует о наличии в таком полукоксе достаточного количества широких пор (рис. 4, б, кривая 3). Из рис. 4, а и б и табл. 6 видно, что общий сорбированный объем метанола и удельная поверхность полукокса из окисленного угля значительно выше, чем из угля неокисленного; они увеличиваются как за счет узких, так и за счет переходных и широких пор.

Дальнейшие структурные изменения (в интервале 650—900°) обоих углей одинаковы — удельная поверхность и объем всех пор уменьшаются, благодаря их сжатию. Это видно из приведенных на рис. 4 изотерм (4, б), отвечающих температуре 900°.

Данные об изменении общей сорбционной емкости твердых остатков в процессе разложения (табл. 6) интересно дополнить сведениями об изменении емкости узких, переходных и широких пор. Если условно принять, что сорбционная емкость узких пор отвечает величине сорбции при $p/p_s = 0,3$, то эта же величина для переходных и широких пор

будет равна разности между предельной сорбционной емкостью a_{\max} и емкостью узких пор.

На рис. 5 представлены кривые изменения сорбционной емкости переходных и широких (кривые 1 и 2) и узких (кривые 3 и 4) пор неокисленного и окисленного углей в интервале 500—900°. Из рисунка

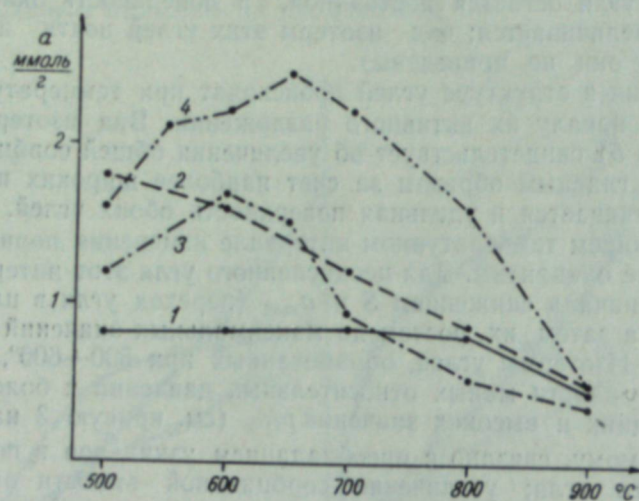


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости узких, переходных и широких пор от температуры обработки угля (1, 3 — неокисленный; 2, 4 — окисленный).

видно, что емкость узких пор остатков из окисленного угля значительно больше емкости тех же пор угля неокисленного во всем указанном интервале температур; разница в емкости переходных и широких пор обоих углей, достаточно большая при 500—600°, снижается при 700° и при 800° совсем исчезает. Это свидетельствует о том, что объем переходных и широких пор для обоих углей при этой температуре становится одинаковым.

Общий характер изменений структуры твердых остатков термического разложения неокисленного и окисленного угля представлен на рис. 6.

Из рисунка видно, что истинный удельный вес при равных $\frac{V_f}{V_0} \cdot 100$ одинаков для обоих остатков и, следовательно, определяется только степенью разложения. Обращает на себя внимание характерный перегиб кривой, отвечающий резкому возрастанию γ_n и соответствующий значению $\frac{V_f}{V_0} \cdot 100 \cong 80\%$. Это резкое изменение связано, по-видимому, с процессом молекулярной перестройки угольного вещества. Общий объем пор окисленного угля выше и для обоих углей изменяется по кривым с небольшим максимумом, также соответствующим $\frac{V_f}{V_0} \cdot 100 \cong 80\%$. Кажущийся удельный вес неокисленного угля имеет большие значения, но так же, как и общий объем пор, выравнивается с удельным весом окисленного угля при достаточной степени разложения.

Максимум значений S и a_{\max} , отмеченный при температуре 600° для неокисленного и 650° для окисленного углей, соответствует одинаковой степени их разложения (см. рис. 6), равной примерно 80%. Отсюда

следует, что данная степень разложения является характерной для исследуемого угля величиной и отвечает резкому изменению направления структурных превращений угольного вещества в стадии полукокса.

Как было показано выше, при $\frac{V_f}{V_0} \cdot 100 \cong 80\%$ резко увеличивается истинный удельный вес, снижается общая пористость, а с ней, как показывают изотермы сорбции, и общая сорбционная емкость твердых остатков разложения. Выравнивание значений S и a_{\max} и общего объема пор для коксов из обоих углей при достаточной степени их разложения является следствием реакций конденсации, характерных для всех углеродистых материалов при высокой температуре.

Резкое увеличение удельной поверхности угля, предшествующее началу разложения, с последующим ее уменьшением для большого количества неокисленных углей, было обнаружено Кенноном, Гриффитс и Херстом [12], которые применили для исследования метод теплот смачивания метанолом. Авторы отмечают, что повышенные теплоты смачивания может вызываться процессом удаления газа; последующее уменьшение ее, отвечающее переходу угля в пластическое состояние, связано, по их мнению, с перемещением элементарных структурных частиц (по Херсту, мицелл) угля.

А. И. Хрисанфова [13], применив этот же метод в исследовании процесса нагревания различных углей до 500°, также наблюдала увеличение их удельной поверхности при температуре, предшествующей активному разложению, особенно резким оно было в газовом угле. Автор связывает это явление с «разрыхлением» вещества угля.

Исследуя изменения ультрапористой структуры неокисленных углей при термической обработке их в области высоких температур, Б. А. Онусайтис и Н. П. Юрьевская [14] применили сорбционный метод и метод определения теплот смачивания. Они установили, что процесс образования тонкой структуры кокса из различных углей протекает по-разному, но в общем он сводится к уплотнению их микропористой структуры. При достаточно высокой температуре (1100—1200°) такая структура одинакова для всех коксов, независимо от природы угля. В наших исследованиях тенденция выравнивания структур образцов окисленного и неокисленного угля проявляется при более низкой температуре.

На рис. 7 представлены результаты определения прочности твердых остатков разложения неокисленных и окисленных углей. Из рисунка видно, что в обоих случаях прочность их растет с повышением тем-

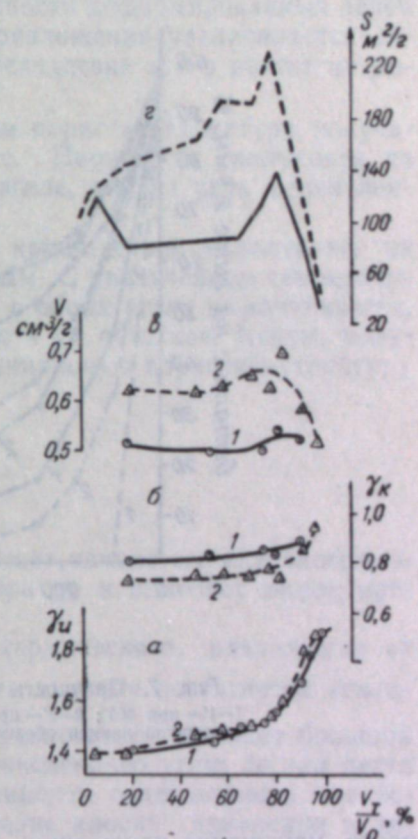


Рис. 6. Зависимость истинного удельного веса (а), кажущегося удельного веса (б), общего объема пор (з) и удельной поверхности (г) твердых остатков от степени разложения (сплошной линией обозначен уголь неокисленный, штриховой — окисленный).

пературы обработки. Разница в прочности остатков окисленного и неокисленного углей, значительная при низких температурах, при 700° уже почти незаметна.

Известно, что сильно окисленные угли дают кокс пониженной прочности. Спекаемость слабо окисленных углей зависит от типа угля, степени окисления и скорости коксования. В литературе отмечено, в част-

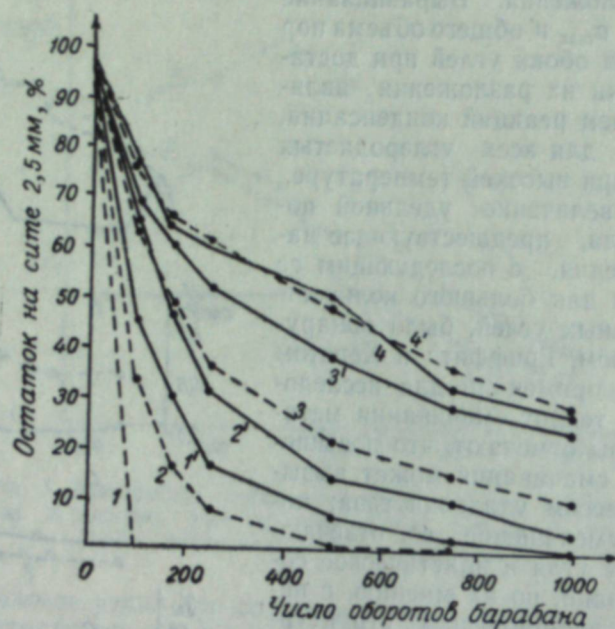


Рис. 7. Прочность твердых остатков, полученных: 1—1'— при 450°; 2—2'— при 500°; 3—3'— при 550°; 4—4'— при 700° (сплошной линией обозначен уголь неокисленный, штриховой — окисленный).

ности, улучшение коксующих свойств углей типа газовых и жирных и повышение прочности кокса на истирание при слабом окислении [15].

Несомненный интерес представляет связь между прочностью и структурой кокса, которая отчетливо показана в работе Инойе и Тани [16].

Описанные выше данные исследования пористой структуры и прочности твердых остатков свидетельствуют о том, что эта связь имеет достаточно сложный характер.

Увеличение прочности твердых остатков с повышением температуры не соответствует изменению их общей сорбционной емкости и емкости узких пор (рис. 5 и 7). Следовательно, узкие поры не влияют на прочность твердых остатков.

Поскольку разнице в объемах переходных и широких пор твердых остатков из обоих углей соответствует разница в их прочности, которая устраняется при выравнивании этих объемов, можно сделать вывод, что именно переходные и широкие поры в значительной степени определяют прочность коксового остатка. Другим важным фактором является молекулярная структура обуглероженного остатка, влияние которой показано в работе В. И. Касаточкина, Е. М. Тайца и сотрудников [17].

Выше было отмечено, что как элементарный состав, так и пористая структура свежераздробленного и слабо окисленного при хранении угля КЖ-6 практически одинаковы. Однако исследованием процесса их термического разложения по стадиям установлено, что исходная пористая структура в ходе этого процесса претерпевает изменения, которые в неокисленном и окисленном угле различны. Это различие проявляется особенно резко при переходе углей в пластическое состояние, когда вследствие худшей смачиваемости поверхности деформированных зерен окисленного угля жидкими продуктами разложения увеличивается газопроницаемость пластического слоя, и вследствие этого растет их пористость.

Возникающая в пластическом состоянии пористая структура получает свое дальнейшее развитие в полукоксе. Пористость полукокса из окисленного угля при этом значительно выше, чем из угля неокисленного.

Большое количество переходных и крупных пор в полукоксе из окисленного угля делает его менее прочным. С увеличением температуры и степени разложения объем этих пор в обоих углях выравнивается, чем объясняется и выравнивание прочности их остатков. Коксы, полученные из обоих углей при 900°, имеют одинаковую пористую структуру и разную прочность.

Выводы

1. Слабое окисление угля КЖ-6 сдвигает начало его активного разложения в сторону более высоких температур и изменяет выход продуктов разложения.

2. Зависимость выхода продуктов термического разложения от степени разложения ($\frac{V_t}{V_0} \cdot 100$) без учета влияния достигнутой температуры показывает, что равной степени разложения отвечает больший выход газа и меньший выход дегтя из окисленного угля; состав дегтя окисленного угля меняется в сторону меньшего содержания в нем асфальтенов. Следовательно, слабое окисление вносит изменения в химизм процесса термического разложения угля.

3. Впервые показано, что слабое окисление влияет на процесс формирования пористой структуры твердого остатка.

Остатки из окисленного угля, полученные при температуре ниже 900°, отличаются более развитой пористой структурой — суммарная сорбционная емкость и удельная поверхность их имеют большие значения.

Слабое окисление ведет к увеличению сорбционной емкости переходных и широких пор твердых остатков на стадии полукокса.

При достаточно высокой температуре тонкопористая структура образцов обоих углей становится одинаковой.

4. Установлена связь между пористой структурой и прочностью обуглероженных остатков термического разложения угля. Обнаружено, что под влиянием слабого окисления угля прочность твердых остатков разложения на ранних стадиях формирования ($T < 600^\circ$) снижается за счет наличия в них большего количества переходных и широких пор. Узкие поры не влияют на прочность твердых остатков.

При выравнивании объемов переходных и крупных пор с повышением температуры наблюдается выравнивание прочности остатков обоих углей.

Зависимость между прочностью и пористой структурой, показанная в настоящей работе на угле КЖ-6, должна быть проверена на ряде других углей. Особый интерес здесь могут представить угли со значительной исходной пористостью.

Химико-металлургический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
15/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Сапожников, Каменные угли и металлургический кокс. Изд-во АН СССР, 1941.
2. С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко, Некоторые вопросы теории образования кокса и шихтовки углей. Сталь, № 8, 1955.
3. В. В. Богоявленский, М. Г. Фельдбрин, Роль поверхностных свойств угля в процессе спекания. Сталь, № 10, 1954.
4. Е. Б. Левин, Методы определения параметров, принятых в международной классификации каменных углей. Кокс и химия, № 6, 1957.
5. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Amer. Chem. Soc. 60, № 2, 309, 1938.
6. А. В. Киселев, Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства. ЖФХ, т. XXIII, вып. 4, 1949.
7. Б. Е. Койфман, Микрометод испытания механической стойкости углей. Заводск. лабор., № 6, 1947.
8. А. И. Хрисанова, Г. Н. Соболева, Изменение свойств каменных углей при окислении и нагревании. Химия и технология топлива, № 2, 1956.
9. Д. Г. Забрамный, А. Т. Таджиев, Характеристика степени окисленности углей методом полукоксования. Сб. Окисление и хранение твердых горючих ископаемых. Трансжелдориздат, М., 1958.
10. Е. М. Тайц, З. С. Тябина, Характеристика процесса развития трещин в коксе. Тр. ИГи АН СССР, т. 2. Изд-во АН СССР, М., 1950.
11. С. Г. Аронов, О сущности процессов спекания углей и образования кокса. Сб. тр. УХИН, № 9 (XXXI), Юбилейный. Харьков, 1958.
12. C. G. Cannon, M. Griffith, D. W. Hirst, The carbonisation of Coals. Proc. of a Conference on the Ultra-fine Structure of Coals. London, 1943.
13. А. И. Хрисанова, Об изменении свойств каменных углей при нагревании. Тр. ИГи АН СССР, т. II, М., 1950.
14. Б. А. Онусайтис, Н. П. Юрьевская, Образование тонкой структуры кокса. Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1947.
15. В. В. Богоявленский, М. Г. Фельдбрин, Изменение физико-химических свойств кузнецких и карагандинских углей при хранении на угольных складах коксохимических заводов Востока. Сб. Окисление и хранение твердых горючих ископаемых. Трансжелдориздат, М., 1958.
16. K. Inouya, H. Tani, Structure of Coke I—Structure and Properties of a Blast Furnace Coke. Fuel, 34, № 3, 356, 1955.
17. В. И. Касаточкин, Е. М. Тайц, М. А. Давыдова, З. С. Тябина, Изменение структуры и физико-механических свойств углей при термической обработке. Тр. ИГи АН СССР, т. VIII. Изд-во АН СССР, 1954.

К. С. АЛЕКСАНДРОВ, Т. В. РЫЖОВА

МОДУЛИ УПРУГОСТИ ПИРИТА

Упругие свойства монокристаллов пирита изучались различными авторами [1—8]. Интерес к исследованию этого минерала со стороны физиков объясняется главным образом тем, что пирит до настоящего времени оказывается единственным кубическим кристаллом, для которого в большей части измерений было получено отрицательное значение модуля упругости C_{12} и, следовательно, положительное значение постоянной гибкости S_{12} . Поскольку величина и знак S_{12} определяют коэффициент Пуассона (σ) бруска, вырезанного вдоль одной из осей куба, то оказалось, что такой брусок при растяжении по длине будет одновременно расширяться в поперечном направлении, т. е. будет обладать отрицательным коэффициентом Пуассона. Это необычное поведение кристалла пирита не соответствует сложившимся представлениям. В то же время теория не исключает отрицательных значений коэффициента Пуассона как для изотропных тел, так и для анизотропных кубических кристаллов. Для изотропных тел значения коэффициента σ ограничиваются неравенствами [9]:

$$-1 < \sigma < \frac{1}{2}.$$

Аналогичные неравенства можно получить и в случае анизотропного кубического кристалла. В частности, из условия минимума энергии упругих напряжений и деформаций удалось получить ряд неравенств, ограничивающих модули упругости кубического кристалла [10]:

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad \frac{C_{11} - C_{12}}{2} > 0 \quad (1)$$

и ряд аналогичных неравенств для S_{ik} . Выражение (1) вместе с неравенством $\beta = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} > 0$ ограничивает величину C_{12} в пределах

$$-\frac{C_{11}}{2} < C_{12} < C_{11}. \quad (2)$$

Так как величины C_{ik} и S_{ik} связаны между собой, соотношениям (2) для C_{ik} соответствуют следующие неравенства для S_{ik} :

$$-\frac{S_{11}}{2} < S_{12} < S_{11}, \quad \text{или} \quad -1 < \sigma < \frac{1}{2}. \quad (3)$$

При рассмотрении упругих свойств изотропных тел обычно делается примечание, что тела с отрицательным σ не встречаются и для изотропного тела $0 < \sigma < 0,5$ [9]. При рассмотрении упругости кубических кристаллов такой оговорки не делается и ограничения σ , выражаемые неравенством (3), считаются для кубического кристалла достаточными.

Как уже отмечалось, среди большого количества измерявшихся кубических кристаллов только у пирита работами Фогта [1] и группы индийских авторов [2—5] обнаружен отрицательный коэффициент Пуассона. Недавно Прасад и Вустер [7] произвели повторное исследование упругих свойств пирита и получили положительное значение модуля C_{12} . Так как применявшийся ими метод определения модулей упругости (метод рассеяния рентгеновских лучей) обладает малой точностью, они высказали предложение повторить эти измерения более точным и независимым методом.

Целью публикуемой работы являлось проведение измерений упругих постоянных пирита импульсным ультразвуковым методом на достаточно крупных образцах и сравнение полученных данных с результатами предшествовавших измерений.

Модули упругости пирита определялись нами из измерений скоростей распространения продольных сдвиговых волн в направлениях [100] и [110] монокристалла. Измерения проводились на частотах 1,7 и 5 Мгц с помощью установки, описанной в работе [11]. Образцы для измерений были изготовлены из двух совершенных монокристаллов пирита, взятого на Урале. Химический состав образцов несколько отличался от стехиометрического и соответствовал формулам $FeS_{2,0026}$ для кристалла № 1 и $FeS_{2,016}$ для кристалла № 2. Кристаллы содержали также примеси Si, Ca, Mg, Al, Ni, Co, Mn, As, сумма которых составляла соответственно 2,41 и 2,66% для обоих кристаллов. Контроль ориентировки образцов производился рентгеновским методом с точностью не ниже $\pm 1^\circ$. Размеры и плоскопараллельность граней образцов были определены с точностью $\pm 0,01$ мм. Размеры образцов приводятся в табл. 1 наряду с результатами измерений скоростей распространения ультразвуковых волн.

Таблица 1

Скорости ультразвука в кристаллах пирита (в 10^5 см/сек)

	Направления		Действующий модуль	Образец № 1		Образец № 2	
	распространение волн	смещение в волне		размер, мм	скорость звука	размер, мм	скорость звука
U_1	001	001	C_{11}	12,35	$8,40 \pm 0,08$	30,67	$8,60 \pm 0,04$
U_2	001	100	C_{44}	"	$4,70 \pm 0,02$	"	$4,63 \pm 0,01$
U_3	001	010	C_{44}	"	$4,70 \pm 0,02$	"	$4,63 \pm 0,01$
U_4	110	110	$\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2}$	12,08	$7,78 \pm 0,06$	32,52	$7,87 \pm 0,03$
U_5	110	$\bar{1}\bar{1}0$	$\frac{C_{11} - C_{12}}{2}$	"	$5,66 \pm 0,04$	"	$5,80 \pm 0,02$
U_6	110	001	C_{44}	"	$4,71 \pm 0,02$	"	$4,64 \pm 0,01$

Как видно из таблицы, скорости звука в образцах несколько отличаются между собой, что может быть результатом различий в их составе и истории. С другой стороны, скорости звука, определяемые одним и тем же модулем упругости (v_2 , v_3 и v_6), оказываются постоянными для данного образца в пределах ошибок опыта.

Результаты измерений, приведенные в табл. 1, позволяют проверить применимость новой теории упругости, предложенной Лавалем и Рама-ном [12]. С точки зрения этой теории кристалл пирита, принадлежащий пространственной группе симметрии T_h^6 , должен иметь пять независимых упругих постоянных, и скорости v_2 , v_3 и v_6 должны быть различ-

ны. Как показывают измерения, эти скорости равны в пределах точности измерения, равной для образца № 2 0,2—0,3%. Таким образом, различий в модулях упругости, предсказываемых новой теорией упругости, не обнаружено.

До вычисления модулей упругости кристаллов нами были проверены результаты измерений. Известно, что в любом направлении в кубическом кристалле должно выполняться следующее соотношение $\Sigma \rho v^2 = C_{11} + 2C_{44}$, или в нашем случае должно удовлетворяться равенство

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = v_4^2 + v_5^2 + v_6^2. \quad (4)$$

Результаты измерений показывают, что это соотношение удовлетворяется с высокой точностью для каждого из образцов.

Модули упругости C_{11} и C_{44} определяются независимо из измерений скоростей v_1 и v_2 . Относительная погрешность определения этих модулей равна удвоенной погрешности измерений скорости звука. Величина модуля C_{12} может быть вычислена либо из v_1 , v_2 , v_5 , либо из v_4 , v_5 , v_6 , либо из v_1 , v_2 , v_4 . При этом первый способ вычисления дает наименьшую погрешность определения C_{12} , так как две из используемых величин v_2 и v_5 являются скоростями волн сдвига, измеряемыми с меньшей погрешностью, чем скорости продольных волн. Значения модулей C_{12} , вычисленных этими тремя способами, практически совпадают между собой. Модули упругости двух образцов пирита имеют следующие величины.

Образец № 1: $C_{11} = 34,6 \pm 0,7$; $C_{12} = 3,1 \pm 1,1$; $C_{44} = 10,81 \pm 0,09$.

Образец № 2: $C_{11} = 36,3 \pm 0,3$; $C_{12} = 3,4 \pm 0,4$; $C_{44} = 10,52 \pm 0,05$.

Таблица 2

Модули упругости пирита по данным различных исследователей (в 10^{11} дин/см²)

Автор	C_{11}	C_{12}	C_{44}	δ (10^{-12} дин/см ²)
Фогт [1]	36,3	-4,8	10,56	11,23
Багавантам [3]	36,2	-4,64	10,52	11,13
Багавантам [2]	38,6	-2,74	10,69	9,05
Багавантам и Бимасенакхар [5]	36,3	-4,35	10,4	10,87
Дорансвами [4]	37,51	-4,85	10,14	10,78
	36,16	-4,44	10,84	10,97
	35,85	-5,29	10,35	11,86
	35,78	-4,39	10,85	11,12
Берч, Банкрофт [6]	37,5	+2,53	11,3	7,03
Прасад и Вустер [7]	37,7	+3,2	10,9	6,80
Наши измерения:				
образец № 1	34,6	+3,1	10,81	7,35
образец № 2	36,3	+3,4	10,52	6,95
Бриджмен [7, 8]	—	—	—	6,80

В табл. 2 приводятся результаты всех измерений модулей упругости пирита [1—8]. Как видно из таблицы, величины модулей C_{11} и C_{44} , измерявшиеся независимо от других модулей, сохраняют почти постоянные значения независимо от методов измерения. Различия в каждом из них зависят, по-видимому, от содержания примесей и изменений в химическом составе и плотности исследованных образцов. В то же время для модуля C_{12} , не определяемого непосредственно ни одним из ме-

тодов, в разных исследованиях получены значения, отличающиеся не только по величине, но и по знаку.

Результаты наших измерений на образце № 2 практически совпадают с данными Фогта [1] и Багавантама [2] в величинах C_{11} и C_{44} , но для C_{12} получены положительные значения. Если рассчитать, исходя из значений Фогта, значения скоростей v_4 и v_5 (см. табл. 1), то значения скоростей звука будут отличаться от измеренных нами значений на 7 и 11,5% соответственно, что намного превосходит допустимые ошибки измерений.

В последнем столбце табл. 2 приведены значения объемной сжимаемости (β) кристалла, вычисленные по данным всех измерений. Из таблицы видно, что во всех измерениях, где получено отрицательное значение модуля C_{12} , значение β сильно отличается от величины, полученной Бриджменом [7, 8]. В то же время во всех измерениях с положительным C_{12} , значения β близки к данным Бриджмена.

Таким образом, основываясь на результатах наших измерений, мы можем утверждать, что и у пирита, как и у всех остальных кубических кристаллов, подвергавшихся измерению, знак модуля C_{12} положителен. Следовательно, коэффициент Пуассона у этого кристалла также имеет положительное значение и упругое поведение пирита не отличается от поведения остальных кубических кристаллов.

Теория упругости еще не располагает данными, которые позволили бы ограничить коэффициент Пуассона только положительными значениями. Но до тех пор, пока не будут найдены другие представители мира кристаллов, имеющие аномальное значение коэффициента Пуассона, по нашему мнению, можно считать, что значения модулей C_{12} , C_{13} и C_{23} во всех кристаллах, и по меньшей мере в кубических, должны быть положительными. До сих пор почти все результаты измерений, где были получены отрицательные значения этих модулей, либо опровергались последующими, более точными измерениями, либо являлись результатом ошибок в расчетах [13]. Однако в обзорах, посвященных упругим свойствам кристаллов [13], еще встречаются отрицательные значения рассматриваемых модулей у нескольких кристаллов. Эти данные, по нашему мнению, ненадежны и требуют дальнейшей экспериментальной проверки.

Авторы благодарны В. Г. Кузнецовой и Б. П. Беликову за любезно предоставленные образцы кристаллов пирита и Ю. М. Золотаревой за проведенный контроль точности ориентировки образцов.

Институт физики
Сибирского отделения АН СССР,
Красноярск

Поступила в редакцию
19/VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, B. G. Teubner, 1910, reprinted 1928.
2. S. Bhagavantam, Proc. 33rd Indian Sci. Congr. Part 11, Presidential Address to Section III, Physics.
3. S. Bhagavantam, Elastic properties of single crystals and polycrystalline aggregates, Proc. Ind. Acad. Sci., A 41, 72, 1955.
4. M. S. Doraiswami, Elastic constants magnetite, pyrite and bromide, Proc. Ind. Acad. Sci., A 25, 413, 1947.
5. S. Bhagavantam, J. Bhimasenachar, Elastic constants of crystals a new method and its application to pyrites and galena, Proc. Ind. Acad. Sci., A 20, 298, 1944.
6. Фр. Берч, Дж. Шерер, Г. Спайсер, Справочник для геологов по физическим константам, М., 1949.

7. S. C. Prasad, W. A. Wooster, The elasticity of Iron Pyrites, Acta Crystallogr., 9, 169, 1956.
8. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Sci., 77, 189, 1949.
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1954, стр. 652.
10. G. A. Alers, J. R. Neighbours, Crystall stability and elastic constants, J. Appl. Phys., 28, 12, 1514, 1957.
11. К. С. Александров, О. В. Носиков, Прибор для измерения упругих модулей кристаллов. Акустический журнал, 2, 3, 244—247, 1956.
12. C. V. Raman, K. S. Viswanathan, On the theory of the elasticity of crystals, Proc. Ind. Acad. Sci., A 42, 2, 1955.
13. К. С. Александров, Т. В. Рыжова, Упругие свойства кристаллов, (обзор). Кристаллография, 1960 (в печати).

Н. Д. БИРЮКОВ

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН МЕНДЕЛЕЕВА И НОРМАЛЬНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ

Общие замечания

В двух сообщениях [1] нами показана зависимость нормальных потенциалов металлов (E_0) ряда напряжения от атомного веса, а также связь между нормальными потенциалами и размерами атомов молекул окисей и строением внешних электронных оболочек атомов.

Более глубокие обобщения можно сделать, если рассматривать потенциалы как функцию атомного номера (Z) и учесть строение электронных оболочек. Такой подход к проблеме нормальных потенциалов вызывается следующими обстоятельствами.

Во-первых, закон периодичности Менделеева до сих пор не был использован в электрохимии надлежащим образом, тогда как сама периодичность потенциалов побуждает искать ответа на ряд вопросов электрохимии именно в логике периодичности.

Во-вторых, установленный факт периодичности нормальных потенциалов, хотя и указывает на прямую связь потенциалов со строением электронных оболочек атомов, все же с энергетической точки зрения неясно, какие силы, исходящие со стороны металлического атома, являются решающими в образовании скачка потенциала на границе металл — раствор, при котором совершается мгновенный перескок электрона с электрода на ион и обратно.

Из работ, которые связывают вопросы кинетики электродных процессов со строением электронных оболочек атомов и законом периодичности, необходимо указать на важную работу Р. Пионтелли [2], который, опираясь на работы Полинга, рассмотрел для некоторых металлов ряд констант, характеризующих электро-химические свойства металлов. Проанализировав значения E_0 в связи с величинами энергии гидратации и ионизационных потенциалов, входящих в написанное ниже уравнение В. А. Плесскова [3], автор приходит к выводу, что значения E_0 должны иметь некоторую периодичность. Однако эта периодичность E_0 как $f(Z)$ автором не была вскрыта. В работах Лионса [4] были сопоставлены характер электронных связей в металл-органических комплексах и их влияние на процессы катодного осаждения металлов из комплексных ионов. В работах Влчека [5] на основании полярографических исследований с ртутным электродом также были сопоставлены электронные структуры ряда комплексных соединений и возможность их катодного восстановления, но вопрос о периодичности E_0 не затронут.

Факторы, определяющие величину нормального потенциала металла в растворе, можно разделить на две группы: 1) факторы, исходящие со стороны атома, в частности энергия ионизации атома (ΣI_v) — в газовой фазе, если следовать циклу Габер — Борна; 2) факторы, исхо-

дящие со стороны раствора, — в основном энергия гидратации (Γ). Из уравнения $E_0 = \frac{-106n + [S_m + \Sigma I_v - \Gamma]}{23060 \cdot n}$ [3] очевидно, что вопрос о периодичности и зависимости E_0 от Z следовало бы рассматривать, анализируя три величины: энергию решетки (S_m), ионизационный потенциал (ΣI_v) и химическую энергию гидратации Γ . Однако отсутствие данных по S_m и Γ для большинства металлов не позволяет этого сделать. Соответствующие значения ΣI_v и Γ имеются только для двух групп Cd, In, Sn и Hg, Tl, Pl.

Если точки значений ΣI_v и Γ этих металлов расположить в ряд в зависимости от Z , то они дают кривые с максимумом при In и минимумом при Tl. Для металлов Mn, Fe, Co, Ni точки значений ΣI_v и Γ ложатся на прямой, почти параллельной оси абсцисс. В остальных случаях ΣI_v и Γ известны лишь для трех пар металлов: Mg — Al, Ca — Sc, Zn — Ga. Этих данных недостаточно для того, чтобы составить себе представление о характере связи между E_0 , ΣI_v и Γ как $f(Z)$.

Связь между строением электронных оболочек атомов и нормальными потенциалами металлов в растворе возможна при условии, если ион металла в растворе обладает в известной степени свойствами атома, т. е. если в аква-ионе сам атом металла электрически нейтрален. Этот вывод полностью соответствует постулату об электронейтральности атома, выдвинутому Л. Полингом [6]. Поэтому изложенные ниже соображения имеют в виду существование в водных растворах таких аква-ионов, в которых остоном служит электрически нейтральный атом металла.

Нормальные потенциалы известны для трех четных и нечетных периодов и, поскольку известны также и значения ΣI_v , то, с нашей точки зрения, представляется интенсивным рассмотреть связь между E_0 и ΣI_v . Оказалось целесообразным сопоставление значений E_0 с числом электронов в двух внешних оболочках $s + d$ или $s + p$ и с энергией ионизационных потенциалов. Относительно того, какая энергия ионизационных потенциалов имеется в виду, необходимо заметить следующее: можно предположить, что на нормальный потенциал металла в растворе его соли оказывают суммарное влияние все электроны заполняемого слоя, так как осуществляется некоторое усреднение, нивелирование влияния электронов внешних заполняемых слоев $s + d$ или $s + p$. Нами было отмечено, что не наблюдается никакой функциональной зависимости E_0 металлов от той энергии ионизационного потенциала, которая отвечает числу удаляемых валентных электронов (K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}), хотя при расчетах значений E_0 по данному выше уравнению [3] принимается именно эта величина ΣI_v по числу удаляемых электронов.

Исходя из сделанного допущения, мы сопоставили нормальные потенциалы металлов с ионизационными потенциалами, которые вычислены как среднеарифметические суммы ионизационных потенциалов для электронов двух внешних заполняемых слоев ($\frac{\Sigma I_v}{n}$, где n равно $s + d$ или $s + p$).

В данной работе использованы значения E_0 металлов, найденные различными способами. Меньшая часть их, около $1/3$, как известно, определена экспериментально, большая часть E_0 металлов получена расчетным путем из различных данных. Значения E_0 для окислительно-восстановительных систем в кислых растворах заимствованы из книги В. Латимера [7].

Нами взяты значения E_0 различных ступеней окисления, полученные с различной степенью точности. Для сделанных в работе выводов

достаточна сравнительно небольшая точность определения стандартных потенциалов в пределах $\pm 0,06$ в для металлов, лежащих близко к нулю водородной шкалы, и $\pm 0,1$ в для металлов, расположенных на концах ряда напряжений.

Таким образом, использованы значения E_0 металлов как образующих (Ba^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и др.), так и не образующих (Se, W) свободные ионы в кислых растворах. Однако это не мешает сопоставить нормальные потенциалы с точки зрения закона периодичности.

Нормальные стандартные потенциалы металлов и строение электронных оболочек атомов

Нормальные потенциалы металлов E_0 в зависимости от строения электронных оболочек можно разбить на три группы: в первую группу входят E_0 щелочных металлов, обладающих электронной конфигурацией благородных газов, имеющих по одному электрону в подгруппах s . Во вторую группу входят E_0 металлов четных периодов: E_0 щелочноземельных металлов, имеющих по два электрона в подгруппах s и E_0 остальных металлов четных периодов, у которых заполняются электронами подгруппы d . В третью группу входят E_0 металлов нечетных периодов, у которых заполняются электронами подгруппы p . Вопрос о связи между E_0 и строением электронных оболочек рассмотрим с точки зрения закона периодичности в двух направлениях: рассмотрим общие положительные закономерности в изменении E_0 от числа электронов в оболочках и остановимся на ряде отклонений значений E_0 от закона периодичности.

Общие закономерности

Зависимость E_0 от Z представлена кривыми рис. 1 для металлов малых периодов и четных рядов больших периодов и рис. 2 для металлов нечетных рядов периодической таблицы.

Закономерность кривых позволяет сделать вывод о том, что нормальные потенциалы в основном определяются строением электронных оболочек атомов. Сопоставляя E_0 рядом стоящих щелочных и щелочноземельных металлов, можно отметить следующее: внутренние электронные оболочки атомов у этих металлов (остов благородных газов) одинаковы (Na — Mg), так что положительные ионы этих металлов (атомы без одного или без двух валентных электронов) должны были бы давать равные E_0 или давать в растворе одинаковые разности нормальных электродных потенциалов. Однако этого не наблюдается. Заштрихованная площадь на рис. 1 показывает, что соответствующие разности между E_0 щелочных и щелочноземельных металлов не равны между собой.

Расхождение E_0 велико у Li — Be, уменьшается по направлению к Cs — Ba, у которых оно исчезает, так как E_0 Cs и Ba почти равны ($-2,92$ и $-2,90$ в соответственно). Исчезновение расхождения значений E_0 между щелочными и щелочноземельными металлами связано, по-видимому, не столько с усложнением электронной оболочки самого атома, сколько с тем фактом, что при переходе от металлов Li — Be к Cs — Ba увеличиваются размеры ионов и толщина гидратной оболочки иона, удлиняется путь пробега электрона с электрода до центра комплексного аква-иона, если пытаться восстановить его на катоде.

Кривые рисунков 1 и 2 объединены путем сдвигов в рис. 3, где по

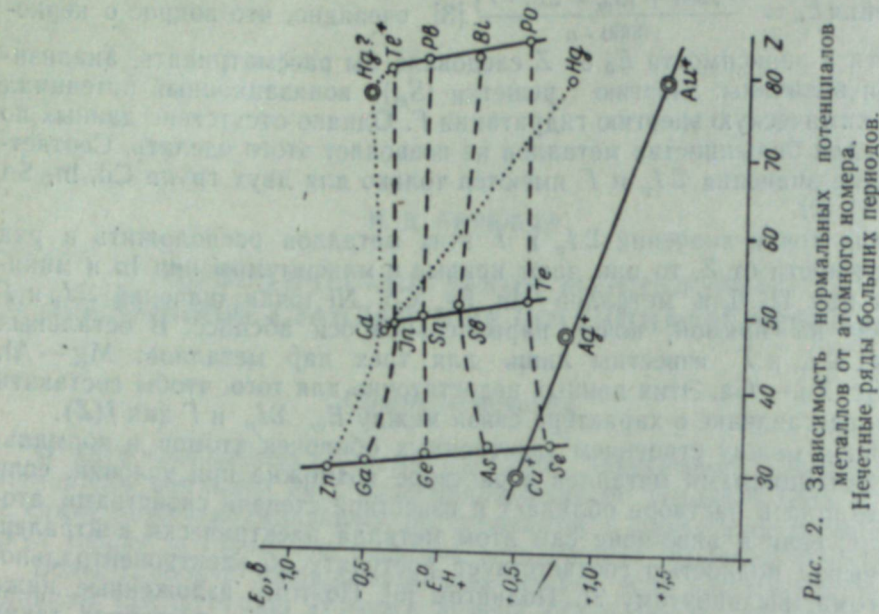


Рис. 2. Зависимость нормальных потенциалов металлов от атомного номера. Нечетные ряды больших периодов.

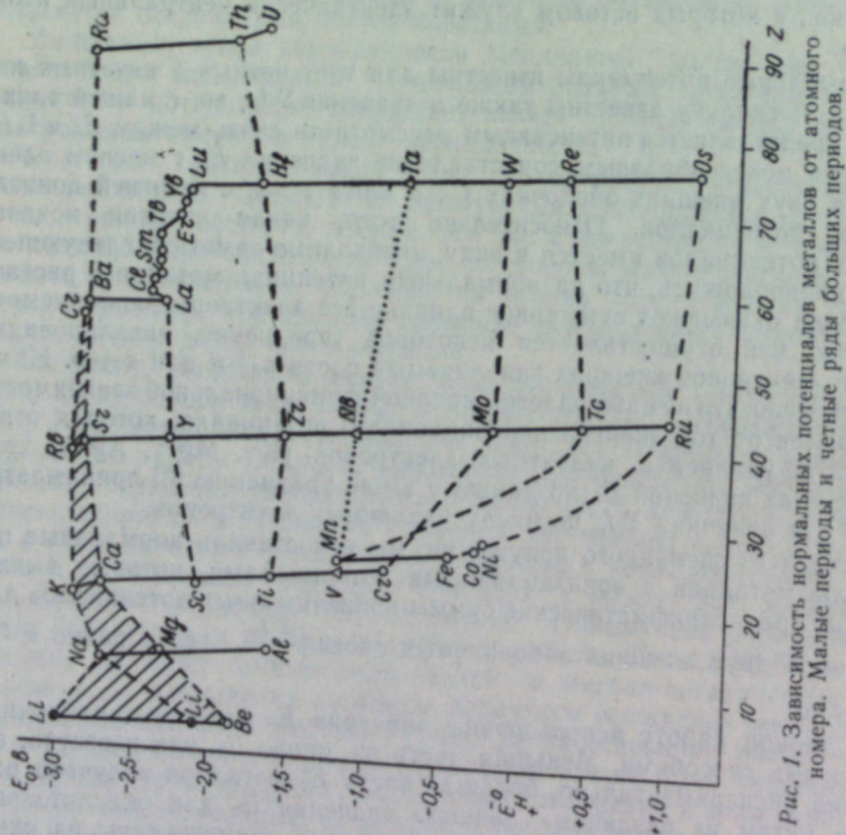


Рис. 1. Зависимость нормальных потенциалов металлов от атомного номера. Малые периоды и четные ряды больших периодов.

оси абсцисс отложено число электронов в заполняемых подгруппах. Верхние кривые дают E_0 для металлов, в атомах которых заполняются электронами подгруппы 3d, 4d, 5d, 6d, внизу даны кривые E_0 для металлов, в атомах которых заполняются подгруппы 4p, 5p, 6p. При этом E_0 двухвалентных ионов $Be^{2+} \dots Ra^{2+}$ и $Zn^{2+} \dots Cd^{2+}$ расположены над цифрой 2 абсциссы, означающей, что число электронов s равно 2, а число электронов в подгруппах d или p равно нулю. Для ионов $La^{3+} \dots Sc^{3+}$ число электронов в заполняемых подгруппах 3d, 5d = 1, а вместе с двумя электронами подгрупп 4s, 6s составит 3 электрона. Все точки E_0 остальных металлов поставлены над абсциссами соответственно числу электронов в заполняемой подгруппе d или p, независимо от заряда иона (V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{5+}). В силу этого против соответствующей точки абсциссы располагаются значения E_0 различных металлов, различных ступеней их окисления, различной валентности ионов V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{5+} или Ti^{2+} , Hf^{4+} . Несмотря на это, очевидна почти линейная зависимость E_0 от числа электронов в заполняемом слое как для четных, так и для нечетных рядов периодов. Тангенс угла наклона кривых E_0 , найденный интерполяцией по способу наименьших квадратов (за вычетом точек E_0 для щелочных металлов и Zn—Cd), характеризует степень зависимости E_0 от числа электронов. Для нечетных рядов периодов $tg \alpha = -0,34$, т. е. с прибавлением одного электрона в орбитах p E_0 становится благороднее на 0,34 в. Для четных рядов периодов $tg \alpha = -0,66$ вдвое больше, чем у металлов нечетных рядов, а для металлов Li—Be еще вдвое больше ($-1,17$ в). Для четных рядов периодов зависимость E_0 от числа электронов может быть приближенно выражена уравнением

$$E_0 = -4,15 + 0,643 n.$$

На рис. 3 видно, что значения E_0 различных металлов при равном количестве электронов в соответствующей заполняемой подгруппе (например, при 4 электронах) не лежат в одной точке, а несколько разбросаны. Легко заметить, что распределение значений E_0 по вертикали связано с изменением радиусов ионов. Так, для двухвалентных ионов радиусы возрастают от 0,31 Å Be^{2+} до 1,42 Å Ra^{2+} ; для трехвалентных — от 0,5 Å Al^{3+} до 1,15 Å La^{3+} ; для четырехвалентных — от 0,79 Å Zr^{4+} до 1,02 Å Ti^{4+} .

Ввиду отсутствия значений S_m и Γ для большинства металлов с известными значениями E_0 мы дополнительно рассмотрим связь между E_0 и ΣI_v . Последняя рассчитывается как среднеарифметическое из суммы энергий ионизации $\frac{\Sigma I_v}{n}$, отвечающих всем электронам n заполняемого слоя.

На рис. 4 линейная зависимость E_0 от $\frac{\Sigma I_v}{n}$, особенно очевидная для периода Zn...Se, выражается эмпирическим уравнением $E_0 = -a + b \frac{\Sigma I_v}{n}$, коэффициенты которого a и b различны для различных групп металлов (табл. 1, 2). На основании зависимости E_0 от числа электронов (рис. 3) и от $\frac{\Sigma I_v}{n}$ (рис. 4) можно заключить, что линейная зависимость E_0 от $\frac{\Sigma I_v}{n}$ возможна при условии, если на E_0 металла оказывают влияние не только внешние валентные электроны, но и все электроны заполняемого слоя. Каждому из электронов в заполняе-

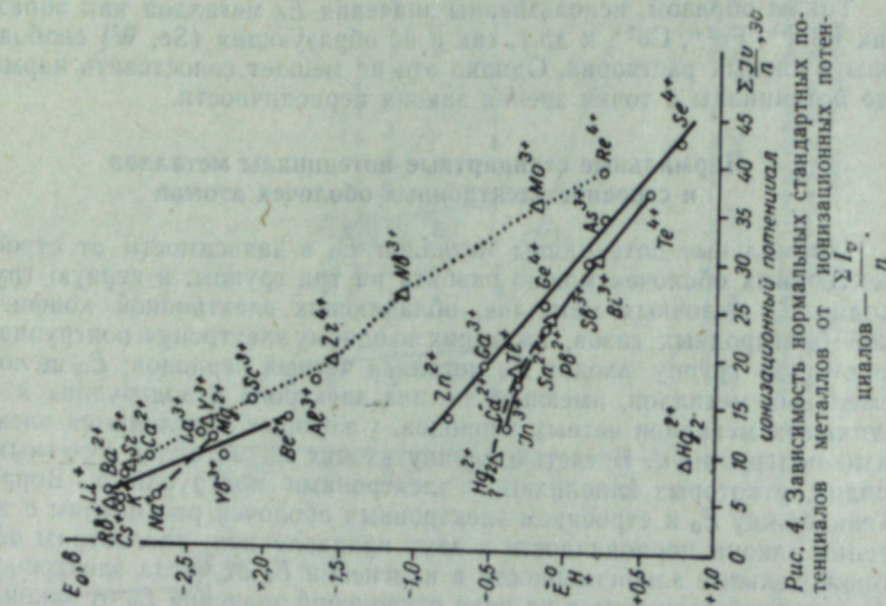


Рис. 4. Зависимость нормальных стандартных потенциалов металлов от ионизационных потенциалов $\frac{\Sigma I_v}{n}$.

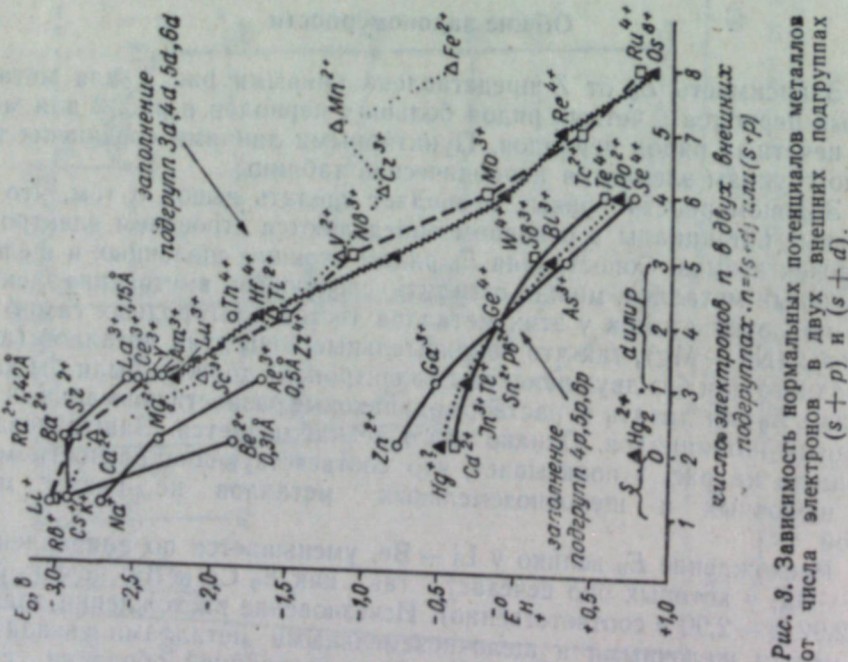


Рис. 3. Зависимость нормальных потенциалов металлов от числа электронов в двух внешних подгруппах $n = (s + d)$ или $(s + p)$.

мых слоях 4*p*, 5*p*, 6*p*, или в 3*d*, 4*d*, 5*d* можно приписать одинаковое влияние на E_0 металла в растворе.

Эта сила влияния непропорциональна энергии того ионизационного потенциала, который соответствует отнимаемому валентному электрону. Происходит, по-видимому, некоторое усреднение, нивелирование влияния электронов глубже лежащих орбит и электронов внешних орбит. Если бы на нормальный потенциал металла в растворе оказывали влияние только внешние валентные электроны, то в соответствии с их ионизационными потенциалами E_0 металлов V, Nb, Ta, W, Mo, Tc, Re, Ru и Os не удалось бы поместить на продолжение прямой рис. 3, идущей от Ba до Zr. В этом случае линейной зависимости E_0 от ΣI_v не получается, а точки E_0 распределяются беспорядочно.

Таблица 1

Зависимость E_0 в растворе от $\frac{\Sigma I_v}{n}$, где n — суммарное количество электронов в двух внешних подгруппах (см. рис. 4)
Уравнение: $E_0 = -a + b \frac{\Sigma I_v}{n}$

Варианты уравнений	Для каких металлов	Значение коэффициентов	
		<i>a</i>	<i>b</i>
A	Li—Be	−3,77	+0,140
B	Ba . . . Zr	−3,77	+0,113
C	Nb, Mo, Re	−3,77	+0,100
D	Zn . . . Se	−1,45	+0,0507
E	In . . . Te и Tl . . . Bi	−1,27	+0,0483

Эта сила влияния непропорциональна энергии того ионизационного потенциала, который соответствует отнимаемому валентному электрону. Происходит, по-видимому, некоторое усреднение, нивелирование влияния электронов глубже лежащих орбит и электронов внешних орбит. Если бы на нормальный потенциал металла в растворе оказывали влияние только внешние валентные электроны, то в соответствии с их ионизационными потенциалами E_0 металлов V, Nb, Ta, W, Mo, Tc, Re, Ru и Os не удалось бы поместить на продолжение прямой рис. 3, идущей от Ba до Zr. В этом случае линейной зависимости E_0 от ΣI_v не получается, а точки E_0 распределяются беспорядочно.

Таблица 2

Экспериментальные значения E_0 и значения, рассчитанные по уравнениям табл. 1

Металл	Be	Zr	Ba	Re	Ge	Sn
По какому варианту рассчитано E_0 . . .	A	B	B	C	D	E
Расчетное знач. E_0 . . .	−1,85	−1,55	−2,91	+0,20	−0,12	−0,15
Эксперим. знач. E_0 . . .	−1,85	−1,53	−2,90	+0,25	−0,15	−0,14

Об отклонении некоторых нормальных потенциалов от периодичности

Зависимость E_0 металлов от Z , представленная рис. 1 и 2, обнаруживает несколько нарушений периодичности, заслуживающих внимания.

1. Относительно E_0 Ti, V, Cr, Mn следует сказать, что хром и марганец «перепутали» свои места. У атомов Ti, V, Cr, Mn наблюдается нарушение в последовательности заполнения электронами внешних подгрупп 3*d* и 4*s*, а именно Ti, V, Cr, Mn имеют в подгруппах 3*d* и 4*s* 2—2, 3—2, 5—1, 5—2 электронов. Если обратиться к кривым рис. 1 и 2, то совершенно очевидно, что во всех рядах периодов прибавление одного электрона в подгруппах *s*, *p* и *d* всегда снижает потенциал. Возникает вопрос, как должен был бы измениться E_0 для Cr после того, как к ванадию было добавлено во внутреннюю подгруппу 3*d* два электрона, а во внешней подгруппе 4*s* стало на один электрон меньше.

Если бы влияние на E_0 внешних электронов 4*s* было сильнее влияния двух добавленных электронов 3*d*, то вследствие уменьшения количества электронов в 4*s* подгруппе E_0 хрома должно было бы стать более отрицательным по сравнению с E_0 ванадия (−1,19) и быть около —

1,3 или —1,5 в. Но так как E_0 для $Cr^{2+} = -0,91$, то ясно, что добавление двух электронов в подгруппе 3*d* оказало более сильное влияние по сравнению с потерей одного электрона внешней подгруппы 4*s*.

У марганца количество электронов в 3*d* остается таким же, как и у хрома, а во внешней подгруппе 4*s* прибавился один электрон. Поскольку добавление одного электрона во внешнюю оболочку во всех других случаях всегда снижает потенциал металла, то и для марганца следовало бы ожидать E_0 ниже E_0 хрома, т. е. около —0,5 или —0,6 в. Однако добавление одного электрона 4*s* у марганца привело к повышению E_0 от —0,91 до —1,18 в, что является нарушением периодичности.

Из сделанного анализа следует вывод, что в рассматриваемом случае при заполнении внутренних орбит электронных оболочек наблюдается перегруппировка и «переоценка» силы влияния входящих электронов. Важно отметить, что нарушение в последовательности достройки электронами внутренней подгруппы 3*d* в данном случае совпадает с нарушением последовательности падения потенциалов E_0 в ряду Ti, V, Cr, Mn. Это также указывает на непосредственную связь между строением электронных оболочек атомов и нормальными стандартными потенциалами металлов в растворах.

2. Если бы потенциал Hg был неизвестен, то на основании рис. 2 можно было бы предположить, что E_0 Hg должен лежать немного левее и выше E_0 Tl. Это прямо вытекает из построения сетки кривых рис. 2 и из строения электронных оболочек атомов трех нечетных рядов периодов.

Атомы Zn, Cd, Hg имеют одинаковое число электронов — по 10 в подгруппах *d*, и по 2 в подгруппах *s*. Поэтому с точки зрения закона периодичности E_0 ртути должно было бы равняться приблизительно —0,40 или —0,42 в, а не +0,80 в, как это найдено экспериментально, и вычисляется из термохимических данных. Такое значение E_0 для Hg, выпадающее из стройной периодичности, связано, по-видимому, с тем, что потенциал Hg определен для ее жидкого состояния, тогда как E_0 остальных металлов определены или вычислены для их твердого состояния.

3. Еще одно нарушение закономерной периодичности потенциалов наблюдается в тех случаях, когда электронный остов благородных газов заменяется остовом меди, серебра, золота. При добавлении двух электронов к Ni (остов аргона) в слой 3*d* и удалении одного электрона из слоя 4*s* большее влияние на потенциал оказали 3*d*-электроны, так как E_0 при переходе от Ni к Cu снизился. При добавлении к Pd (остов криптона) одного электрона в подгруппу 5*s* E_0 Ag не только не снизился по сравнению с E_0 Pd (+1,0), как этого следовало бы ожидать, а стал даже менее благородным (+0,8). При переходе от Pt (остов гафния) к Au, при неизменном количестве внешних электронов в подгруппе 6*s* добавление одного электрона к Pt в подгруппе 5*d* закономерно снизило E_0 Au.

Следовательно, лишь в случае перехода от остова криптона к остову серебра нарушение периодичности в заполнении электронных оболочек приводит (так же, как и в случае хрома — марганца) к нарушению закономерности снижения E_0 .

Значительно большие неправильности в изменениях E_0 наблюдаются при переходе от Cu, Ag, Au к Zn, Cd, Hg. Они заключаются в том, что когда во внешних подгруппах 4*s*, 5*s*, 6*s* появляется по второму электрону, то нормальные потенциалы Zn, Cd, Hg становятся не положительнее, а отрицательнее потенциалов Cu, Ag, Au. В то же время, в совершенно аналогичном случае, при появлении второго электрона у Ca,

Sr, Ba в тех же подгруппах 4s, 5s, 6s нормальные потенциалы их не-много снижаются, и во всяком случае не повышаются.

Следовательно, влияние на нормальный потенциал электронов подгрупп 4s, 5s, 6s диаметрально противоположно в случае вхождения их в оболочки атомов щелочноземельных металлов и в оболочки атомов Zn, Cd, Hg. Очевидно, что существенную роль играет экранирование заряда ядра теми электронными оболочками, которые лежат глубже орбит валентных электронов.

Выводы

Нормальные стандартные потенциалы металлов определяются числом электронов в последней внешней оболочке p или в предпоследней оболочке d и в соответствии с этим распределяются на две группы.

В первую группу входят E_0 металлов двух малых и E_0 металлов четных периодов, обладающих электронной конфигурацией благородных газов и гафния. При добавлении одного электрона в оболочку 2s, нормальный потенциал при переходе от Li к Be снижается на 1,17 в, при заполнении оболочек 3d, 4d, 5d, 6d добавляемый электрон снижает E_0 почти вдвое — на 0,66 в.

Во вторую группу входят E_0 металлов, имеющих электронную конфигурацию меди, серебра, золота. Добавление одного электрона в подгруппы p снижает E_0 (по сравнению с E_0 металлов четных периодов) также вдвое — на 0,34 в.

В периодичности нормальных потенциалов имеется несколько отклонений. Имеющиеся исключения и нарушения закономерной последовательности при заполнении электронных оболочек d или p вызывают соответствующие нарушения и в закономерной периодичности нормальных потенциалов. Это также указывает на тесную связь нормальных потенциалов со строением электронных оболочек атома. Высказано предположение, что связь между периодичностью изменений E_0 металлов в растворе и периодичностью в заполнении электронных оболочек атомов возможна при условии, что с помощью механизма гидратации ионов полностью нейтрализуется заряд металлического иона, служащего остовом аква-иона. Заряд передается водородным атомом молекул воды, координированным вокруг атома металла. Это вытекает из постулата об электронейтральности атома, выдвинутого Л. Полингом.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
18/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Бирюков. ЖНХ, т. II, вып. 9 (1957), 2240; ЖНХ, т. IV, вып. 12 (1959), 2670.
2. R. Piontelli. Com. Intern. DE Thermod. Et DE Cinet Electroch. Comptes Rendus de la II Reunion, 1950.
3. В. А. Плесков. Успехи химии. 16, 254 (1947).
4. E. H. Lyons, I. C. Bailar, H. A. Latinen, I. Electroch. Soc., London, 101, 410 (1954).
5. E. H. Lyons I. Electroch. Soc., 101, 363 (1954). I. Electroch. Soc., 101, 376 (1954).
6. A. A. Ulzek. Coll. Gech. Chem. Comm. 20, 988 (1955). Chem. Listy, 49, 478 (1955) — 50, 1072, 1416 (1956) — 22, 948 (1957).
7. L. Pauling. Journ. Chem. Soc. London, Sept. 1460, 1948.
8. В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, М., 1954.

И. А. ОВСЯННИКОВА

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ САТЕЛЛИТА $K\beta'$ В СПЕКТРАХ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Недиаграммная линия $K\beta'$ появляется с длинноволновой стороны линии $K\beta_1$ (переход $K - M_{II}, III$) в спектрах элементов от Ti до Cu как в чистых металлах, так и в соединениях и сплавах, причем ее интенсивность, форма и расположение относительно линии $K\beta_1$ меняются от элемента к элементу и в различных соединениях одного и того же элемента. Нами изучалась линия $K\beta'$ в спектрах чистых металлов (V, Cr, Fe, Co, Ni) и в спектрах некоторых химических соединений (NiBi, NiS). Съемка производилась первичным методом на спектрографе типа Иоганна с изогнутым кристаллом кварца (радиус изгиба 500 мм), метод регистрации фотографический. Линии $K\beta_1$ Fe, Co, Ni были получены при отражении от плоскостей $1\bar{3}40$, разрешающая сила прибора в области длин волн линии $K\beta_1$ Ni составляла 6000; линия $K\beta_1$ V и Cr при отражении от плоскости ромбоэдра $10\bar{1}1$, разрешающая сила прибора в области $K\beta_1$ V 12000. Для того, чтобы избежать окисления, съемка велась при низком режиме. Отсутствие окисления подтверждалось хорошей воспроизводимостью снимков.

В спектрах чистых металлов линия $K\beta'$ не отделена от линии $K\beta_1$, она проявляется в виде наплыва с длинноволновой стороны линии $K\beta_1$. Выделение сателлита $K\beta'$ связано с тем, какие предположения делаются относительно формы линии $K\beta_1$. Опыт показывает, что коротковолновая часть линии $K\beta_1$ всех рассматриваемых элементов хорошо совпадает с дисперсионной кривой. Считая, что и длинноволновая ветвь линии $K\beta_1$ описывается дисперсионной кривой с теми же параметрами, мы производили выделение линии $K\beta'$ путем отражения коротковолновой ветви относительно вертикали, проходящей через максимум линии $K\beta_1$, и вычитания полученной кривой из контура линии $K\beta_1$. Особо тщательно выделялся сателлит $K\beta'$. Форма сателлита, т. е. расположение и величина отдельных флуктуаций интенсивности, устанавливалась путем усреднения по 4—5 микрофотограммам. На рис. 1 приведена форма сателлита $K\beta'$ для различных элементов (точка 0 — положение максимума $K\beta_1$). Можно отметить некоторые ее характерные особенности: 1 — сателлит $K\beta'$ представляет собой довольно широкую полосу; 2 — имеется некоторый энергетический интервал ($\sim 1 \text{ эВ}$) между максимумом $K\beta_1$ и началом полосы $K\beta'$; 3 — интенсивность сателлита $K\beta'$ велика. В табл. I приводится отношение интегральной интенсивности сателлита $K\beta'$ к интегральной интенсивности линии $K\beta_1$ для различных элементов. Можно отметить, что интегральная интенсивность $K\beta'$ растет при переходе от Ti к Mn и затем спадает.

Были сделаны многочисленные попытки объяснить происхождение длинноволнового сателлита $K\beta'$. Часть из них [1, 2] исходила из предположения о двукратной ионизации атома. Как было показано [3], это предположение оказалось несправедливым, так как сателлит $K\beta'$ возни-

кал при возбуждении излучением, энергия фотонов которого меньше, чем энергия, необходимая для одновременного возбуждения K -уровня элемента Z и L -уровня элемента $Z+1$ (табл. 2). Другие предположения [4—6] не были приведены в соответствие со всем имеющимся экспериментальным материалом. В работе [3] развивается представление о том, что линии $K\beta_1$ и $K\beta'$ возникают при переходе из двух сдвинутых

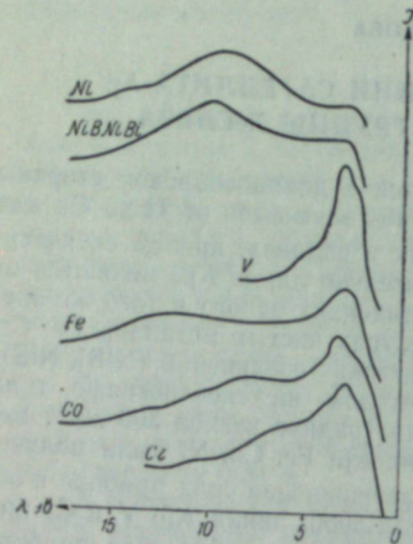


Рис. 1.

относительно друг друга состояний с общим спином $S+1/2$ и $S-1/2$, где S — общий спин $3d$ -оболочки, а $1/2$ — общий спин $3p$ -оболочки в конечном состоянии, когда в $3p$ -оболочке образовалась вакансия. Разность энергий между $K\beta_1$ и $K\beta'$ соответствует разности обменных энергий для оболочек со спином $S+1/2$ и $S-1/2$.

Таблица 1

Металл	Относительная интенсивность $K\beta'$		
	$\frac{IK\beta'}{IK\beta_1} (\%)$	R'	$\left(\frac{R'}{N+1}\right)^2$
V	13,5	3	0,57
Cr	23	5	0,77
Mn	55	5	0,77
Fe	40	4	0,33
Co	30	3	0,14
Ni	10,5	2	0,05

Таблица 2

Элемент	Отсутствие влияния антикатада на возбуждение $K\beta'$		
	Cr	Mn	Fe
Эн. уровня (eV)			
$K(Z)$	5973	6526	7094
$L(Z+1)$	654	720	796
$K(Z)+L(Z+1)$	6627	7246	7890
Энергия фотонов, возбуждавших $K\beta'$	6386 ($FeK\alpha_1$) 6912 ($CoK\alpha_1$)	6912 ($CoK\alpha_1$) 7458 ($NiK\alpha_1$)	7458 ($NiK\alpha_1$) 8028 ($CuK\alpha_1$)

Однако в этом случае линия $K\beta'$ должна была бы иметь ту же форму, что и линия $K\beta_1$, т. е. представлять собой как бы уменьшенное изображение линии $K\beta_1$. При том грубом выделении сателлита, которое привели авторы [3], трудно судить о сходстве формы $K\beta_1$ и $K\beta'$. Ими было рассмотрено несколько химических соединений, где $K\beta'$ действительно представляет собой более или менее выраженную линию. Однако для чистых металлов и других химических соединений (см. рис. 1 в настоящей работе) $K\beta'$ является широкой полосой. Таким образом, данную в работе [3] интерпретацию сателлита $K\beta'$ нельзя считать исчерпывающей.

Большой интерес представляет теория Блоха о происхождении некоторых сателлитов в результате двойного перехода в однократно ионизированном атоме [7]. Блох применил ее для объяснения коротковолнового сателлита $K\alpha_{3,4}$ Cu и длинноволнового сателлита $K\beta_5$ Mo [8].

М. А. Блохиным [9, 10] был предложен для объяснения сателлита $K\beta'$ переходных металлов механизм, аналогичный тому, который дал Блох: атом, возбужденный на K -уровень, отдает избыточную энергию в результате испускания двух частиц: светового кванта $h\nu'$ и электрона, в данном случае электрона с $3d$ -уровня, который возбуждается в полосу проводимости. Начальное состояние атома — ионизирован K -уровень. Конечное состояние — ионизированы $3p$ - и $3d$ -уровни, излучен электрон с энергией E и фотон с частотой $\nu_{K\beta'} = \nu_{K\beta_1} - \frac{E}{h}$. Поскольку $3d$ -элек-

трон может перейти в различные энергетические состояния выше поверхности Ферми, его кинетическая энергия может меняться в широком интервале и поэтому энергия излученного кванта может тоже быть различной.

М. А. Блохиным было применено это представление к спектрам хрома в химических соединениях. Было связано смещение $K\beta_5$ в оксидах хрома по отношению к чистому хрому со смещением коротковолнового края $K\beta'$ относительно максимума $K\beta_1$ в этих соединениях. Разность энергий коротковолнового края $K\beta'$ и максимума $K\beta_1$ оказалась близкой к энергии уровня $M_{IV,V}$ элемента с атомным номером $Z+1$, в данном случае Mn.

Нами проведено дальнейшее рассмотрение вопроса о происхождении $K\beta'$, которое, с нашей точки зрения, подтверждает справедливость теории Блоха — Блохина и открывает некоторые возможности практического применения сателлита $K\beta'$ для выяснения электронной структуры переходных элементов.

Если справедливо равенство $h\nu_{K\beta'} = h\nu_{K\beta_1} - E_{3d}$, то форма линии $K\beta'$ должна быть зеркальным отображением относительно максимума $K\beta_1$ распределения выброшенных $3d$ -электронов по энергиям в полосе проводимости (это было бы точно, если бы линия $K\beta_1$ была бесконечно узкой; на самом деле картина замазана на ширину линии $K\beta_1$). Распределение электронов в полосе проводимости соответствует распределению плотности состояний в этой полосе, умноженному на вероятность рассматриваемого перехода: $\sim p(E)N(E)$. Таким образом, если мы будем рассматривать форму линии $K\beta'$ как функцию энергии, отсчитываемой от максимума $K\beta_1(E_0)$, $h\nu(E - E_0) = f(E - E_0)$, $-E = E - E_0$, то эта функция должна быть пропорциональна произведению $p(E)N(E)$, где E — энергия электрона в полосе проводимости, отсчитываемая от поверхности Ферми. Вычислив вероятность перехода $p(E)$, можно из формы линии $K\beta'$ получить распределение плотности состояний по энергиям в полосе проводимости, т. е. ту же величину, которая определяет форму краев поглощения данного элемента. Следовательно, должно наблюдаться соответствие между формой линии $K\beta'$ и формой края поглощения. Как будет видно в дальнейшем, такое соответствие действительно наблюдается, что подтверждает справедливость данной теории.

Расчет вероятности перехода сделан на основе расчета Блоха [7] с учетом кулоновского и обменного взаимодействия $3d$ -электронов со всеми электронами атома [11].

Рассмотрим систему, состоящую из двух атомных электронов: внутреннего электрона 1 и внешнего электрона 2 с координатами \vec{r}_1 , \vec{r}_2 относительно ядра. Наличие всех остальных электронов учитывается тем, что они создают поле, в котором движутся электроны 1 и 2, и тем, что некоторые электронные состояния оказываются занятыми и в них электроны 1 и 2 не могут переходить. Таким образом, в нулевом приближении собственная функция каждого из электронов 1, 2 зависит от координат

нат лишь этого электрона: $u_\mu(1)$, $u_m(2)$ — атомные функции, являющиеся волновыми функциями основного состояния. Им соответствуют собственные значения энергии E_μ , E_m . Кулоновское взаимодействие внешнего и внутреннего электронов будем рассматривать как возмущение основного состояния. Собственная функция системы первого и второго электронов с учетом возмущения:

$$\Psi_{aa}^{(1,2)} = u_a(1) u_a(2) - \sum_{\mu, m \neq a} \frac{v_{\mu, m, a a}}{E_\mu + E_m - E_a - E_a} u_\mu(1) u_m(2),$$

где

$$v_{\mu, m, a a} = \int u_\mu^*(1) u_m^*(2) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) u_a(1) u_a(2) d\tau_1 d\tau_2;$$

$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ — потенциал кулоновского взаимодействия 1 и 2 электронов. При этом мы считаем систему атомных функций полной и ортогональной, это возможно в известном приближении, когда можно пренебречь перекрытием отдельных волновых функций. В тех случаях, когда это физически несостоятельно, перекрытие будет учитываться.

Рассмотрим спонтанный переход системы 1- и 2-электронов из состояния aa в другое состояние βb с излучением кванта.

$$\Psi_{\beta b}(1, 2) = u_\beta(1) u_b(2) - \sum_{\mu, m \neq \beta b} \frac{v_{\mu, m, \beta b}}{E_\mu + E_m - E_\beta - E_\beta} u_\mu(1) u_m(2).$$

Нашей задачей является вычислить вероятность перехода $aa \rightarrow \beta b$, при котором испускается квант $h\nu'$, и сравнить интенсивность сателлита с интенсивностью линии, излучаемой при основном переходе $\alpha \rightarrow \beta$.

$$\text{Относительная интенсивность сателлита } I = \frac{|I_{\beta b}^{\alpha a}|^2}{|I_\beta^\alpha|^2},$$

где

$$I_\beta^\alpha = \int u_\alpha^*(1) \exp(ikr_1) (\vec{n}_1 \text{ grad}_1) u_\beta(1) d\tau_1;$$

$$I_{\beta b}^{\alpha a} = \int \Psi_{aa}^*(1, 2) \exp(ikr_1) (n_1 \text{ grad}_1) \Psi_{\beta b}(1, 2) d\tau_1 d\tau_2;$$

здесь n_1 — вектор, перпендикулярный направлению вылета кванта grad_1 , берется по координатам первого электрона, совершающего переход между внутренними орбитами. Подставляя Ψ_{aa} , $\Psi_{\beta b}$, получим, пренебрегая членами второго порядка

$$\begin{aligned} I_{\beta b}^{\alpha a} &= \int u_\alpha^*(1) u_a^*(2) \exp(ikr_1) (n_1 \text{ grad}_1) u_\beta(1) u_b(2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ &- \sum_{\mu, m \neq a a} \frac{v_{\mu, m, a a}}{E_\mu + E_m - E_a - E_a} \cdot \int u_\mu(1) u_m(2) \exp(ikr_1) (n_1 \text{ grad}_1) u_\beta(1) u_b(2) \times \\ &\times d\tau_1 d\tau_2 - \sum_{\mu, m \neq \beta b} \frac{v_{\mu, m, \beta b}}{E_\mu + E_m - E_\beta - E_\beta} \cdot \int u_\mu^*(1) u_a^*(2) \exp(ikr_1) \times \\ &\times (n_1 \text{ grad}_1) u_\mu(1) u_m(2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

В отличие от Блоха рассмотрим коллектив из N $3d$ -электронов, каждый из которых может одинаковым образом участвовать в процессе. Полная волновая функция системы N -электронов включает спиновые множители и является суммой по всем возможным перестановкам электронов

[11]. Рассмотрим пока одно из возможных состояний, а в дальнейшем учтем перестановки. В таком случае волновая функция системы

$$\Psi_N(x_1, \dots, x_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(x_i).$$

Пусть функции φ_i нормированы на 1. Учитывая специфику $3d$ -оболочки, которая, как известно, перекрывается с $4sp$ -оболочкой у переходных металлов, введем интеграл перекрытия $3d-4sp$ состояний.

$$q = \int \varphi_i(x) u_\xi(x) d\tau,$$

где u_ξ — волновая функция $4sp$ состояния; $|u_\xi|^2 = C_\xi^2$. Рассматриваемые в данном случае состояния, между которыми совершаются переходы электронов:

α — начальное состояние внутреннего электрона 1 ($3p$),

a — начальное состояние внешнего электрона 2 ($3d$); $u_a = \Psi_N(x_1, \dots, x_N)$,

β — конечное состояние внутреннего электрона ($1s$),

b — конечное состояние системы внешних электронов: $N-1$ -электрон в $3d$ -полосе и один в полосе проводимости над поверхностью Ферми.

$$u_b = u_\xi(x_k) \Psi_{N-1}(x_j), \quad j \neq k.$$

Учитывая условия ортогональности системы и перекрытие $3d-4sp$ состояний, имеем

$$\begin{aligned} I_{\beta b}^{\alpha a} &= I_\beta^\alpha q - \sum_{\mu} \frac{v_{\mu, b, a a}}{E_\mu + E_b - E_\alpha - E_a} C_\xi^2 \int u_\mu^*(1) \exp(ikr_1) (\vec{n}_1 \text{ grad}_1) u_\beta(1) d\tau_1 - \\ &- \sum_{\mu \neq a} \frac{v_{\mu, a, a a}}{E_\mu - E_a} q \int u_\mu^*(1) \exp(ikr_1) (n_1 \text{ grad}_1) u_\beta(1) d\tau_1 - \\ &- \sum_{\mu \neq a} \frac{v_{\mu, a, \beta b}}{E_\mu + E_a - E_\beta - E_b} \cdot \int u_\mu^*(1) \exp(ikr_1) (n_1 \text{ grad}_1) u_\mu(1) d\tau_1 - \\ &- \sum_{\mu \neq \beta} \frac{v_{\mu, b, \beta b}}{E_\mu - E_b} q \int u_\mu^*(1) \exp(ikr_1) (n_1 \text{ grad}_1) u_\mu(1) d\tau_1. \end{aligned}$$

Учитывая дипольные правила отбора, получим:

$$\begin{aligned} I_{\beta b}^{\alpha a} &= I_\beta^\alpha \left[q - \frac{v_{\alpha, b, a a}}{E_b - E_a} C_\xi^2 + \frac{v_{\beta, a, \beta b}}{E_b - E_a} \right] - I_\beta^{\alpha'} \left[\frac{v_{\alpha', b, a a}}{E_{\alpha'} - E_a} C_\xi^2 + \right. \\ &\left. + \frac{v_{\alpha', a, a a}}{E_{\alpha'} - E_a} q \right] - I_\beta^{\beta'} \left[\frac{v_{\beta', a, \beta b}}{E_{\beta'} - E_b + E_\beta - E_a} + \frac{v_{\beta', b, \beta b}}{E_{\beta'} - E_\beta} q \right], \end{aligned}$$

где α' — состояние $2p$,

β' — состояние $2s$.

Заметим, что во второй и третьей скобках стоят члены, содержащие в знаменателе большую величину — разность энергий двух внутренних уровней. Этими членами можно пренебречь по сравнению с членами в первой скобке.

Задача сводится к вычислению матричных элементов $v_{\alpha, b, a a}$ и $v_{\beta, a, \beta b}$. При этом необходимо учесть спиновые соотношения и возмож-

ность перестановок 3*d*-электронов между собой и их обменное взаимодействие с другими электронами. Так, $v_{a,b,aa}$ имеет следующий вид:

$$v_{a,b,aa} = \int u_a^*(1) \Psi_{N-1}^* u_b^*(2) \sum_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) u_a(1) \Psi_N d\tau_1 d\tau_2.$$

В случае, когда в состоянии *a* рассматривается коллектив электронов, кулоновский потенциал запишется в виде $V = \sum_i V(\vec{r}_1 - \vec{r}_i)$, где \vec{r}_i радиусы — векторы 3*d*-электронов. Разобьем эту сумму на две части с «правым» и «левым» спином 3*d*-электронов.

$$V = \sum_{(R)} V(\vec{r}_1 - \vec{r}_i) + \sum_{(N-R)} V(\vec{r}_1 - \vec{r}_j).$$

Пусть для определенности спин вылетевшего 3 *d*-электрона — правый его координаты x_j . При вычислении матричных элементов, содержащих члены вида

$$\varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N) V(\vec{r}_1 - \vec{x}_i) \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N),$$

нужно учесть, что при $\varphi_k(x_k) \neq \varphi_k^*(x_k)$ выражение обращается в нуль. Такие члены с правым и левым спином электрона в *V* дадут аналогичные выражения, так как $V(\vec{r} - \vec{x}_i)$ не зависит от спина. Суммирование по всем возможным перестановкам с сохранением общего спина приводит к появлению множителя *N!*. Аналогичным образом проводится рассмотрение членов, содержащих u_ξ ; однако члены, содержащие *V*-электронов с левым спином, в этом случае обращаются в нуль, так как спин вылетевшего электрона, входящий в *u*, по условию правый. Необходимо еще ввести нормировочный множитель $\frac{1}{(N+1)!}$, учитывающий возможность перестановок между всеми 3*d*- и одним 4*s*-электроном. То же самое можно проделать, если спин вылетевшего электрона левый; разница будет в числе слагаемых, участвующих в выражениях с *u*. В общем виде можно записать оба выражения, введя множитель

$$R' = N - 2R \begin{cases} R' = R \text{ при } R < 5 \\ R' = 10 - N \text{ при } R = 5. \end{cases}$$

R' характеризует нескомпенсированный спиновый момент 3*d*-оболочки. С учетом предыдущего получим:

$$v_{a,b,aa} = \frac{N!}{(N+1)!} [qN \int u_a^*(1) \varphi_j^*(x_j) V(\vec{r}_1 - \vec{x}_i) u_a(1) \varphi_j(x_i) dx_1 dx_i +$$

$$+ R' \int u_a^*(1) u_\xi^*(x_i) V(\vec{r}_1 - \vec{x}_i) u_a(1) \varphi_j(x_i) dx_1 dx_i] + f(x_1 \leftrightarrow x_i),$$

$$v_{\beta a, \beta b} = \frac{1}{N+1} [qN \int u_\beta^*(1) \varphi_j(x_j) V(\vec{r}_1 - \vec{x}_i) \varphi_j(x_i) u_\beta(1) dx_1 dx_i +$$

$$+ R' \int u_\beta^*(1) \varphi_l(x_k) V(\vec{r}_1 - \vec{x}_k) u_\beta(1) u_\xi(x_k) dx_1 dx_k] + f(x_1 \leftrightarrow x_k),$$

$f(x_1 \leftrightarrow x_k)$ — члены, полученные перестановкой x_1 и x_k . Выражение для кулоновского потенциала можно представить в виде разложения по степеням $\frac{r_1}{r_2} \ll 1$ (r_2 — радиус внешней орбиты) и привести к виду

$$V(r_1 r_2) = \frac{1}{r_2} + \frac{r_1}{r_2^2} p_1^0(1) p_1^0(2) + \frac{r_1^2}{r_2^3} p_2^0(1) p_2^0(2),$$

используя свойства полиномов Лежандра p_1^0 и p_2^0 [12]. При вычислении матричных элементов собственные функции 3*d*-, 1*s*-, 3*p*-состояний взяты в виде водородоподобных атомных функций [13]; собственная функция возбужденного состояния в виде блоховской функции $u_\xi = u(x) e^{ikx}$,

где $u(x)$ — атомная функция 4*s*- или 4*p*-состояния. В каждом из матричных элементов первое слагаемое дает:

$$v_{a,b,aa}^{(1)} = \frac{\alpha_2^3}{\alpha_1^2} \cdot q \frac{Ne^2}{N+1} \cdot \frac{6!}{47200} \sim 3 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} = 0,02 \text{ эв},$$

$$v_{\beta a, \beta b}^{(1)} = \frac{\alpha_2^3}{\alpha_1^2} \cdot \frac{qNe^2}{N+1} \frac{6!}{211200} \sim 6 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ эв}.$$

Здесь $\alpha_1 = \frac{z_1^*}{a}$, $\alpha_2 = \frac{z_2^*}{a}$; z_1^* и z_2^* — эффективные заряды для каждого из электронов; в нашем случае можно принять $z_1^* \sim 25$, $z_2^* \sim 5$, $\alpha_1 \sim 5 \cdot 10^8$, $\alpha_2 \sim 1 \cdot 10^8$, *a* — боровский радиус, *e* — заряд электрона.

Для вычисления вторых слагаемых производится разложение плоской волны, входящей в u_ξ , по сферическим функциям:

$$e^{ikz} = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n \cdot p_n(\cos \vartheta) f_n(r); \quad f_n(r) = \left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} I_{n+1/2}(kr),$$

где $I_{n+1/2}(kr)$ — функции Бесселя.

Произведя соответствующие подстановки, можно выделить член, который получился бы без учета и коллектива 3*d*-электронов перекрытия 3*d* — 4*sp*-оболочек, как это делалось в работе Блоха:

$$v_{a,b,aa}^{(2)} = i v_{\text{Блох}} + i v_{a,b,aa}^{(3)}.$$

Грубая оценка по тому же методу, что в работе Блоха, дает

$$v_{\text{Блох}} \sim e^2 \frac{r_1^2}{r_2^3} \frac{R'}{N+1} = \frac{R'}{N+1} \cdot 2,3 \cdot 10^{-12} = \frac{R'}{N+1} \cdot 1,4 \text{ эв}.$$

Остальные члены дают поправки к величине вероятности перехода:

$$v_{ab,aa}^{(3)} = 0,57 \frac{R'}{N+1} \text{ эв}; \quad v_{\beta a, \beta b}^{(2)} = 0,14 \frac{R'}{N+1} \text{ эв}. \quad \text{Из опыта } \Delta E \sim 1 \text{ эв}.$$

Таким образом, вероятность двойного перехода рассматриваемого типа является величиной порядка единицы. Это соответствует большой интенсивности спутника $K\beta'$. Можно также проследить зависимость вероятности перехода и интенсивности спутника от величины нескомпенсированного спинового момента *R'*, которая коррелирует с изменением интенсивности $K\beta'$ в ряду переходных элементов, полученным из эксперимента (см. табл. 1). При этом, конечно, можно ожидать лишь качественного согласия вычисленных и экспериментальных значений. Существенно, что теория отражает немоноотонный ход изменения интенсивности спутника с ростом атомного номера.

Наиболее существенно получение зависимости вероятности перехода от энергии кванта: $p(E) \sim \frac{1}{(E_a - E_b)^2}$. Поскольку кривая $K\beta'$ так же, как край поглощения отражает переходы электронов из занятых состояний (3*d*) в свободные состояния над поверхностью Ферми, то распределение интенсивности $K\beta'$ по энергиям позволяет найти распределение плотности состояний выше поверхности Ферми, так как зависимость

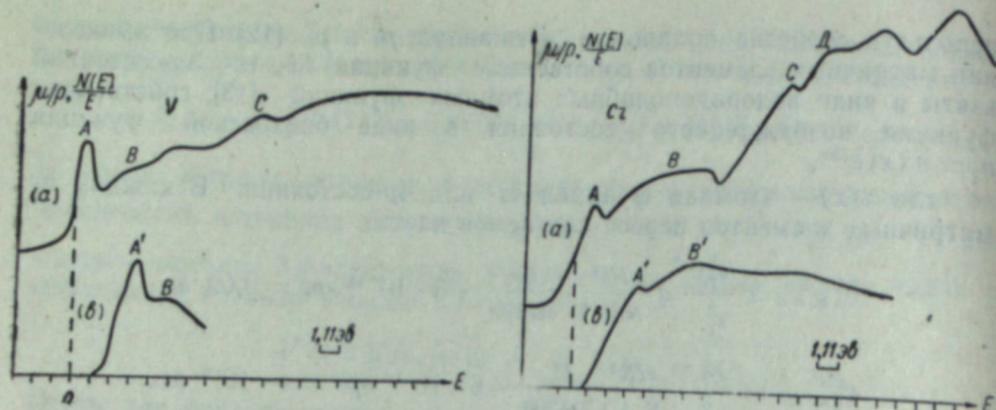


Рис. 2.

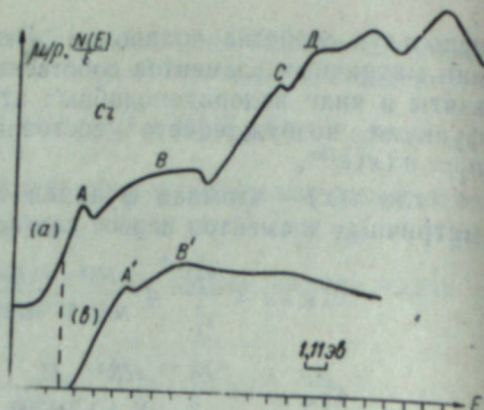


Рис. 3.

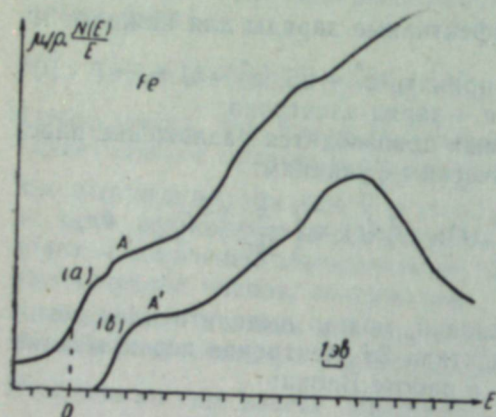


Рис. 4.

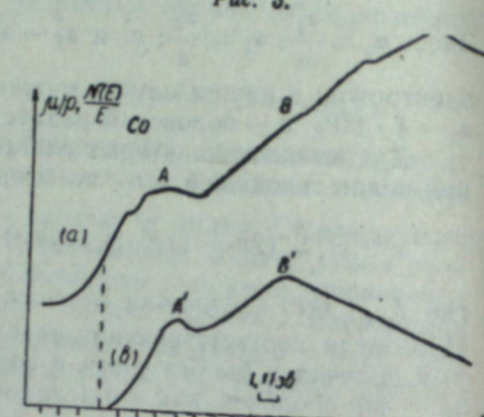


Рис. 5.

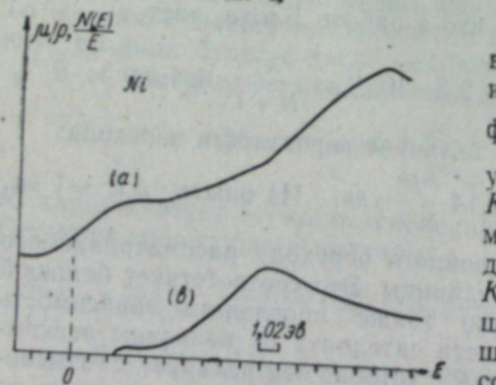


Рис. 6.

вероятности переходов от энергии известна. На рис. 2—6 приведена форма кривой $\frac{1}{E} N(E)^*$, полученная умножением кривой интенсивности $K\beta'$ на E , отсчитываемое от максимума $K\beta'$. Полученная кривая находится в хорошем согласии с кривой K -края поглощения соответствующего элемента, что является хорошим подтверждением теории. При сопоставлении этих кривых для совпадения положения элементов тонкой структуры по энергиям приходится сдвигать последнюю кривую

на величину примерно 1—2 эв. Эта величина соответствует сдвигу уровня энергии вследствие сложного характера ионизации при излучении сателлита $K\beta'$. Так, расчет по Слейтеру показывает, что для всех пе-

* На рис. 2—6, а также на рис. 7: (а) — коэффициент поглощения, (б) — $\frac{1}{E} N(E)$ соответствующих элементов. Т. 0 — положение поверхности Ферми. Масштаб по оси ординат произвольный. Отмечены совпадающие элементы тонкой структуры (А и А', В и В'). Кривые коэффициента поглощения V, Cr, Co, Ni в NiBi исправлены на искажения аппаратуры.

реходных металлов состояние, в котором удалены по одному электрону из $3p$ - и $3d$ -состояний и появился один электрон в $4s$ -состоянии, энергетически ниже состояния с удаленным только одним $3p$ -электроном. Для Fe при исходной конфигурации $3d^{7.2} 4s^{0.8}$ величина сдвига составляет 0,7 эв; для Cr при исходной конфигурации $3d^{6.1} 4s^{0.9}$ сдвиг 2,3 эв; для Ni при $3d^{9.2} 4s^{0.8}$ сдвиг составляет 4,05 эв. Исходные конфигурации примерно такого вида для металлического состояния даются в некоторых теоретических работах [14].

Полученные результаты могут рассматриваться как подтверждение теории Блоха — Блохина о происхождении сателлита $K\beta'$ в результате двойного перехода $M_{II,III} M_{IV,V} - KN_I$. Вместе с тем полученная форма кривой $N(E)$ в полосе проводимости позволяет в какой-то степени решить вопрос о том, является ли тонкая структура края поглощения переходных элементов отражением флуктуаций плотности состояний или вероятности переходов. На наш взгляд, тонкая структура края поглощения в области до 10—15 эв от поверхности Ферми отражает флуктуации плотности состояний, так как в этой области наблюдается хорошее совпадение тонкой структуры кривой $N(E)$ с тонкой структурой края поглощения. Не совпадают максимумы, соответствующие процессам с поглощением плазмона [15] (С и D на рис. 3, С на рис. 2. Вообще $K\beta'$ обрывается в той области энергий, где появляются плазменные изображения). Следовательно, полученные кривые $N(E)$ могут служить также для различения элементов тонкой структуры, краев поглощения, относящихся к флуктуациям $N(E)$ или имеющих другое происхождение. Нами проведено рассмотрение сателлита $K\beta'$ и сравнение формы $N(E)$ с формой K -края поглощения для чистых металлов. Большой интерес представляет также аналогичное рассмотрение для спектров переходных металлов и химических соединений, так как отсюда можно получить данные об участии электронов в образовании химической связи.

На рис. 5 приведены кривые для Ni в соединении NiBi. Из анализа тонкой структуры K -края поглощения, а также из других данных нами был ранее сделан вывод о том, что Ni в этом соединении теряет часть своих $3d$ -электронов [16]. Сравнение тонкой структуры K -края поглощения с кривой $N(E)$, полученной из $K\beta'$, подтверждает это, ибо все максимумы тонкой структуры K -края повторяются в тонкой структуре $N(E)$. Следовательно, они отражают не вероятностные процессы, а передают изменение $N(E)$, характерное для элементов с незаполненной $3d$ -оболочкой.

В заключение выражаю благодарность моему научному руководителю проф. И. Б. Боровскому за внимание и интерес к работе, а также сотрудникам ИМЕТ АН СССР В. А. Батыреву и С. А. Дицману за предоставление части рентгенограмм.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
12/IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Deodar, Roy. Soc. Proc. (A) 131, 476, 1931.
2. M. Sawada, Met. Coll. Sci. Kyofu Imp. Univ. (A) 15, 43, 1932.
3. K. Tsutsumi, Journal of the Physical Society of Japan, 14, 1696, 1959.
4. G. Orfuer, Wien Sitzungsberg (IIa), 135, 71, 1925; 136, 369, 1927.
5. Н. Селяков, А. Красников, Zs. f. Physik, 33, 601, 1925. Nature 117, 554, 1926.
6. D. Coster and M. J. Druyvesteyn, Zs. f. Phys, 40, 765, 1927.
7. F. Bloch, Physical Review, 48, 187, 1935.
8. F. Bloch and G. Ross, Phys. Rev., 47, 884, 1935.
9. М. А. Блохин, Физика рентгеновских лучей. М., 1953.
10. М. А. Блохин, ЖЭТФ, 9, 1515, 1939.
11. А. Н. Вонсовский, ЖЭТФ, 16, 981, 1946.
12. В. И. Смирнов, Курс высшей математики. М., 1957.
13. А. Зоммерфельд, Теория атома и спектры. М., 1958.
14. F. Stegl, Phys. Rev., 104, 684, 1956.
15. И. Б. Боровский и В. А. Батырев, ИАН СССР, сер. физ., 24, 441, 1960.
16. И. А. Овсянникова и И. Б. Боровский, ИАН СССР, сер. физ., 24, 435, 1960.

Г. К. СТЕПАНОВ, А. М. ТРУНОВ

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ NiO—Li₂O
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 20 ДО 900°C**

Система NiO—LiO представляет собой окисный полупроводник с контролируемой валентностью, обладающий значительной электропроводностью *p*-типа.

Электропроводность этой системы при сравнительно низких температурах и малых содержаниях окиси лития изучалась Фервеем, впервые предложившим полупроводники подобного типа [1, 2]. Измерения проводились им в интервале температур от 20 до 200°C на образцах, содержащих от 0,01 до 9,05 ат. % лития.

Поскольку подобные соединения не должны подвергаться коррозии при высоких температурах в кислороде и разрушаться расплавленными карбонатами, они могут применяться в качестве материала для изготовления кислородного электрода высокотемпературного топливного элемента с расплавленным карбонатным электролитом [3].

В связи с изложенным выше необходимо изучить электрические, коррозионные, каталитические и керамические свойства таких материалов. В настоящей работе излагаются результаты исследования электропроводности системы закись никеля—окись лития в зависимости от состава и температуры.

Методика эксперимента

Электропроводность измерялась на цилиндрических образцах диаметром 10 мм и длиной около 10 мм. Образцы изготовлялись из закиси никеля, полученной термическим разложением нитрата никеля марки ч.д.а. с доведением температуры в конце прокаливания до 1200°C. При этом получались относительно крупные частицы закиси никеля, а порошок приобретал характерный зеленый цвет. Навеска порошка закиси никеля, просеянного через сито 0,300 мм, пропитывалась расчетным количеством концентрированного раствора уксусного лития, полученного растворением углекислого лития марки ч.д.а. в крепком растворе уксусной кислоты. Подобный способ введения лития для равномерного распределения окиси лития в закиси никеля описан в литературе [4]. Приготовленная смесь упаривалась, прокаливалась и выдерживалась в течение 1 часа с периодическим перемешиванием при температуре 1000°C. Полученная после прокаливания ссохшаяся масса черного цвета легко растиралась в порошок.

Порошок просеивался через сито 0,300 мм и прессовался под давлением 1000 кг/см². Спрессованные образцы подвергались спеканию при 1200°C в течение 1 часа на подложке из порошка того же состава. Следует заметить, что предварительное прокаливание смеси нельзя производить в фарфоровых тиглях, так как окись лития взаимодействует с фарфором. Прокаливание в корундовых тиглях давало составы,

которые по данным химического анализа соответствовали введенному количеству лития.

Цвет образцов после прокаливания менялся в зависимости от содержания окиси лития от серого до черного при 20 мол. %. Было замечено, что при больших содержаниях окиси лития простое смешивание порошков закиси никеля и карбоната лития с пропиткой раствором уксуснокислого лития дает одинаковые результаты.

Для уменьшения переходного сопротивления контактные поверхности образцов серебрились. Для этого торцы спеченных образцов покрывались слоем пасты, состоящей из углекислого серебра, канифоли и спирта, и прокаливались на воздухе при 500—600°C до получения ровного, плотно приставшего слоя серебра.

Простое приспособление позволяло зажать с постоянной силой сжатия образец в горячей зоне трубчатой печи между платиновыми пластинками, одна из которых являлась частью горячей спая термопары.

Измерения электропроводности образцов производились мостом постоянного тока МВЛ-47, с падением напряжения на образце около 1 в и ввиду недостаточной воспроизводимости сопротивления контактных переходов образец — серебро носили качественный характер.

По данным Феншама [5], электропроводность таких проводников зависит в некоторой степени от величины падения напряжения на образце; если оно больше 5 в, получают приблизительно одинаковые результаты при использовании методов постоянного и переменного тока, а также резонансного метода. В настоящей работе выбор метода измерения на постоянном токе с падением напряжения на образце около 1 в диктовался условиями дальнейшего применения топливного элемента в качестве материала для кислородного электрода.

Обсуждение результатов

По данным, полученным при измерении электропроводности в интервале 20—900°C для образцов из закиси никеля с различным содержанием окиси лития, построен график (рис. 1), где по оси ординат нанесены значения десятичного логарифма электропроводности σ , а по оси абсцисс — обратная абсолютная температура $\frac{1}{T}$.

Как видно из графика, удельная электрическая проводимость для всех составов имеет положительный температурный коэффициент во всем измеренном интервале температур. Увеличение удельной электрической проводимости с повышением температуры особенно значительно при малом содержании (0,1—0,5 мол. %) окиси лития. У образцов с большим содержанием окиси лития (5—20 мол. %) температурный коэффициент с увеличением температуры изменяется меньше.

Изотермы зависимости логарифма удельной электрической проводимости образцов NiO от содержания Li₂O для двух температур (20 и 700°C) приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что с увеличением мольного содержания окиси лития происходит плавное увеличение электропроводности. При комнатной температуре с увеличением содержания окиси лития от 0 до 20 мол. % электропроводность возрастает в 10⁶ раз. При высоких температурах электропроводность увеличивается на три порядка с изменением содержания окиси лития в тех же пределах.

Следует отметить, что при комнатной температуре, по данным Фервея [1], удельная электропроводность чистой закиси никеля составляет величину порядка $10^{-8} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, которая на три порядка не сходится с нашими результатами. Такое расхождение обязано, по-видимому, загрязнением имевшегося в нашем распоряжении препарата

никеля. Например, было замечено, что присутствие окислов других щелочных металлов тоже повышает электропроводность закиси никеля, только в значительно меньшей степени. В остальном полученные нами данные совпадают с данными Фервея. Так, образец закиси никеля с 10 ат. % лития, по данным Фервея [1], имеет электрическую проводимость порядка $1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Образец закиси никеля с 5 мол. % в наших опытах имел электропроводность того же порядка. Соответственно в работе Феншама приводятся данные для комнатной температуры, не совпадающие на несколько порядков для всех составов с данными Фервея. Феншам объясняет это несовершенным образованием твердых растворов. Наши же данные находятся по порядку величины в полном согласии с данными Фервея при низких температурах и Хауффе [6] при высоких температурах.

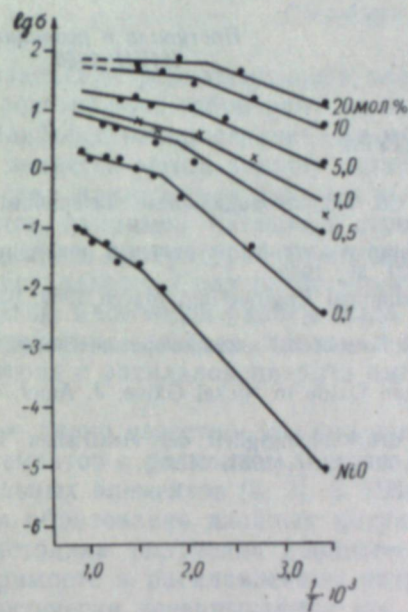


Рис. 1.

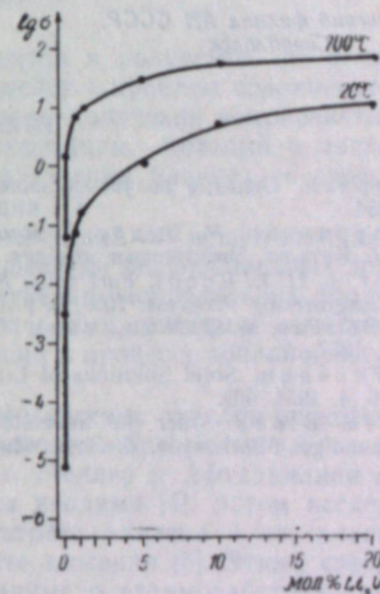


Рис. 2.

Поскольку образцы изготовлялись спеканием спрессованных порошков, необходимо было установить зависимость электропроводности при комнатной температуре от температуры спекания. С этой целью были проделаны опыты, в которых стандартно приготовленные образцы с 5 мол. % окиси лития спекались при различных температурах. Температура повышалась со скоростью 200°C в час, при конечной температуре образец выдерживался два часа.

Результаты опытов приведены в таблице, из которой видно, что электропроводность образцов проходит через максимум при 1100—1200°C, поэтому все образцы в опытах по измерению электропроводности закиси никеля с различным содержанием окиси лития спекались при 1200°C.

Удельная электропроводность при 20°C образцов Ni + 5,0 мол. % Li₂O с различной температурой спекания

Температура спекания, °C	Электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
800	$7,9 \cdot 10^{-3}$
900	$4,2 \cdot 10^{-2}$
1000	$1,1 \cdot 10^{-1}$
1100	$6,6 \cdot 10^{-1}$
1200	$5,1 \cdot 10^{-1}$
1300	$4,2 \cdot 10^{-2}$

Выводы

1. Изучена электропроводность системы закись никеля — окись лития в интервале температур 20—900°C в зависимости от содержания окиси лития.
2. Обнаружено, что в указанном интервале температур электропроводность имеет положительный температурный коэффициент для всех изученных составов.
3. Установлено, что при различном содержании окиси лития наибольшей электропроводностью как при комнатной температуре, так и при высоких температурах обладают составы, содержащие около 20 мол. % окиси лития. Удельное электрическое сопротивление образцов из указанных составов составляет величину порядка $0,1 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при 20°C и менее $0,01 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при 700—900°C.

Уральский филиал АН СССР,
Свердловск

Поступила в редакцию
12/VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Фервей, Окисные полупроводники. Сб. Полупроводниковые материалы, ИЛ, М., 1954.
2. Д. Парравано, М. Будар, Хемосорбция и катализ на окисных полупроводниках. Сб. Катализ. Электронные явления. ИЛ, М., 1958.
3. E. Gorin, H. L. Recht, Fuel cells. Mechanical Engineering, March 1959, 63 Ghe-mical Engineering Progress, 1959, 8, p. 51.
4. X. C. Валеев, М. Д. Машкович, Тр. Гос. иссл. электрокерамического ин-та, вып. 2, 1957, стр. 20.
5. P. I. Fensham, Solid Solutions of Lithium Oxide in Nickel Oxide. J. Amer. Chem. Soc. 76, 4, 1954, 969.
6. Hauffe, Block. Uber die Sauerstoff druckabhangigkeit der elektrischen Leitfa-higkeit einiger Mischoxyde. Z. Phys. Chem. 196, 5—6, 1951, 443.

В. К. ВАЛЬЦЕВ, Е. Г. АВВАКУМОВ, М. Ф. ПЫРЬЕВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНИДОВ
В РАСПЛАВЕ НИТРАТА АММОНИЯ
В ПРОЦЕССЕ ЗОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Сообщение 1

Разделение редкоземельных элементов и получение их в чистом виде представляют собой одну из важнейших проблем современной химии. Наиболее распространенным методом получения высокочистых веществ является метод зонной кристаллизации, который в последнее время стал применяться также для разделения близких по свойствам элементов, например кальция и стронция [1].

Однако в литературе нет никаких сведений об использовании зонной кристаллизации для разделения и очистки редкоземельных элементов. Целью настоящей работы было изучение распределения продуктов взаимодействия окислов лантана, празеодима, неодима, самария, эрбия, иттрия с расплавом нитрата аммония в процессе зонной кристаллизации.

Уже давно известно, что при взаимодействии окислов редкоземельных элементов с расплавом нитрата аммония образуются нитраты редкоземельных элементов [2, 3]. В 1954 г. Меллер и Афтандилиан обнаружили образование двойных нитратов неодима [4]. Затем исследовалась методика получения двойного нитрата лантана и изучалась его растворимость в расплавленном нитрате аммония [5]. Этими сведениями практически исчерпываются все данные о взаимодействии окислов лантанидов в нитрате аммония.

Методика эксперимента

Окислы лантана, неодима, празеодима, самария, эрбия, иттрия чистотой 97—99%, предварительно прокаленные при 800°C, растворились в 30 г расплавленного нитрата аммония при 190°C (нитрат аммония перед опытом перекристаллизовывался из водного раствора и высушивался). Получались обычные расплавы с содержанием редких земель 0,01—0,025 г на 1 г нитрата аммония в пересчете на окислы. Расплав выливался в алюминиевую лодочку и охлаждался в ней, образуя слиток в виде полуцилиндра длиной 32 см.

Лодочка помещалась в трубку из молибденового стекла диаметром 25 см. На концах трубка имела шлиф и кран. К крану присоединялся вакуумный шланг, через который производилось откачивание воздуха из реакционного пространства.

Нагреватель состоял из трех нагревательных элементов, последовательно соединенных друг с другом. Вначале расплавление зоны шириной 2 см осуществлялось одним из крайних нагревательных элементов. Температура на нагревателях регистрировалась хромель-алюмелевой

термопарой, сигнал с которой подавался на электронный потенциометр. Для плавной регулировки температура на нагревателях между выходными клеммами потенциометра включался реостат. Рабочее напряжение в процессе опыта равнялось 60—80 в и регулировалось автотрансформатором. Температура процесса равнялась 170—190°C. Нагреватели прикреплялись к тележке, которая перемещалась по рельсам с помощью моторчика СД-2 со скоростью 0,82 см/час.

Опыт обычно продолжался 45 час., по истечении этого времени слиток извлекался из лодочки и разрезался на 10 равных частей, затем каждая часть взвешивалась и анализировалась на редкие земли.

Результаты опытов и их обсуждение

В процессе прохождения слитка соли расплавленной зоной нитрат редкой земли перераспределялся в нем таким образом, что в конце слитка концентрация его становилась значительно больше исходной. На рис. 1, 2, 3 показаны кривые распределения весовых количеств нитратов неодима, самария, иттрия по длине слитка в зависимости от числа проходов. Аналогичные данные были получены для лантана, празеодима и эрбия.

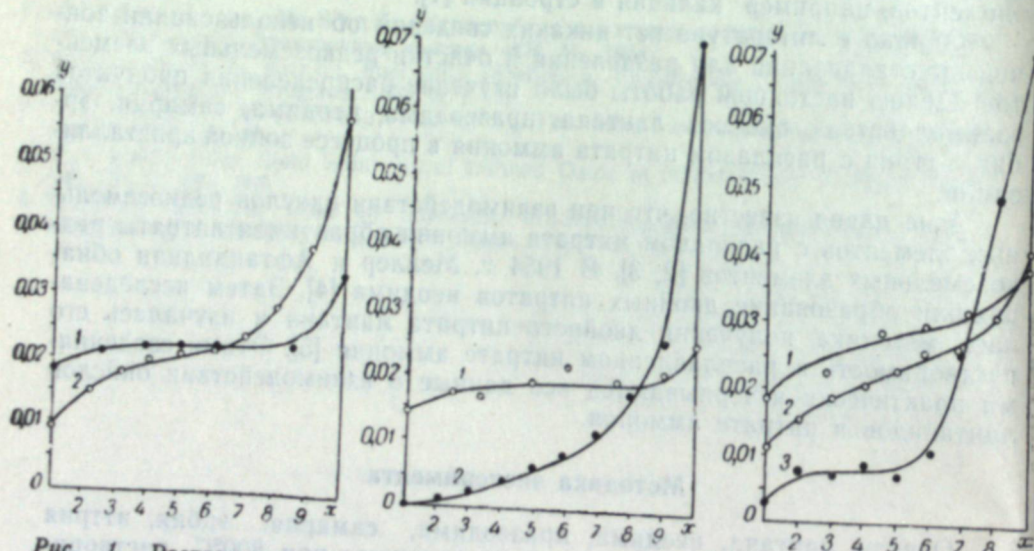


Рис. 1. Распределение неодима в процессе зонной кристаллизации в нитрате аммония:
1 — после одного прохода;
2 — после двух проходов.

Рис. 2. Распределение самария в процессе зонной кристаллизации в нитрате аммония:
1 — после одного прохода;
2 — после двух проходов.

Рис. 3. Распределение иттрия в процессе зонной кристаллизации в нитрате аммония:
1 — после одного прохода;
2 — после двух проходов; 3 — после трех проходов.

На осях x рисунков цифрами обозначены части слитка; с началом оси совпадает начало слитка. На осях y нанесены концентрации окислов элементов в граммах на грамм нитрата аммония. Численные значения распределений весовых количеств редкоземельных элементов после зонной кристаллизации сравнивались с исходными концентрациями; получались отношения, которые условно были названы нами коэффициентами обогащения ($K_{об}$). Коэффициенты обогащения необходимы для сравнения поведения элементов в процессе зонной кристаллизации.

Сравнение $K_{об}$ редкоземельных элементов показывает, что различие в распределении становится заметным лишь в конце слитка. Распределение редкоземельных элементов в конце слитка после трех проходов расплавленной зоной находится в линейной зависимости от атомного веса этих элементов и подчиняется уравнению:

$$K_{об} = 0,063 A - 7,33,$$

где A — атомный вес. Опыты показывают, что линейная зависимость $K_{об}$ от атомного веса не изменяется с изменением числа проходов. Эта закономерность сохраняется и в том случае, если кристаллизацию нитратов начинать в слитке неоднородного состава, т. е. иначе, чем было сделано ранее. Обычно слиток состоит из двух частей. Первая часть слитка (с которой начинается проход расплавленной зоной) содержит нитрат аммония и редкие земли. Вторая часть представляет слиток из чистого нитрата аммония. Кристаллизация ведется обычным порядком, описанным выше.

Для оценки возможности проведения процессов очистки некоторых элементов находились коэффициенты разделения, как отношения коэффициентов обогащения двух интересующих нас элементов. Следует учитывать, что коэффициенты обогащения и разделения несколько изменяются с изменением числа проходов и будут постоянными, если распределение становится близким к предельному. Предельное распределение практически достигалось в наших опытах после 9 проходов. На основании данных о распределении редкоземельных элементов в неоднородном слитке можно утверждать, что коэффициенты разделения элементов оказываются несколько выше, если кристаллизацию нитратов элементов вести в неоднородном слитке.

Полученные данные позволяют выбрать наиболее благоприятные условия проведения процесса очистки некоторых пар редкоземельных элементов. Такими условиями, видимо, являются: проведение кристаллизации в неоднородном слитке, число проходов расплавленной зоной не менее 9.

В этих условиях зонной очистке подвергались пары: самарий-иттрий, неодим-самарий. Результаты опытов сведены в таблицу.

Элементы	Исходное содержание, %	Содержание, % в частях слитка*								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Самарий . .	2,9	3,2	3,9	3,8	2,1	2,8	1,1	1,6	1,2	0,8
Иттрий . .	97,1	96,8	96,1	96,2	97,9	97,2	98,9	98,4	98,8	99,2
2. Неодим . .	1,6	1,4	1,4	1,3	1,1	2,0	2,0	1,4	1,7	1,5
Самарий . .	98,4	98,6	98,6	98,7	98,9	98,0	98,0	98,6	98,3	98,5

* В настоящих опытах 9 и 10 части слитков объединены вместе. Анализ проводился спектрографическим методом на ИСП-67, точность анализа $\pm 10\%$ относительных.

Из полученных результатов следует, что очистка редкоземельных элементов от элементов, стоящих в непосредственной близости к элементам-примесям в ряду семейства лантанидов, представляет практически неразрешимую задачу, как показано на примере пары неодим-самарий. Однако очистка иттрия от самария проходит успешно.

Существующие уравнения [6], описывающие распределение примесей в слитке в процессе зонной кристаллизации, справедливы для процессов, в которых количество примесей очень мало по сравнению с коли-

чеством основного вещества. Поэтому распределение довольно значительных количеств редкоземельных элементов в нитрате аммония может несколько отличаться от обычного распределения.

Выводы

Изучено распределение редкоземельных элементов в расплавленном нитрате аммония в процессе зонной кристаллизации нитратов как в однородном, так и в неоднородном слитке.

Показано, что свойства элементов, стоящих в непосредственной близости в ряду семейства, мало различаются, что препятствует применению метода к разделению и очистке редкоземельных элементов. Однако метод может быть рекомендован для тонкой очистки некоторых элементов иттриевой группы от элементов цериевой группы.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
7/IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sue, I. Pauly. Bull. Soc. Chim. de France, № 5, 593 (1958).
2. J. K. Marsh. J. Chem. Soc. № 1, 2051 (1946).
3. R. C. Vickery. J. Chem. Soc. № 10, 2508 (1949).
4. T. Meller, V. Aftandalian. J. Amer. Chem. Soc. 76, 5249 (1954).
5. В. К. Вальцев, В. П. Ковырзина. Изв. СО АН СССР, № 10, 1960.
6. Методы получения чистых металлов. Сб. переводов, ИЛ, 1957.

П. К. ШКВАРНИКОВ

О ВЗАИМООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ВТОРИЧНЫМИ ПЕРЕТЯЖКАМИ ХРОМОСОМ И ЯДРЫШКАМИ

Вопрос о взаимоотношении между вторичными перетяжками хромосом и ядрышками непосредственно затрагивает проблему происхождения и поведения ядрышек в течение митотического цикла, от решения которой во многом зависит понимание физиологической роли ядрышек.

Первое открытие закономерной связи между ядрышками и определенными хромосомами основного набора принадлежит акад. С. Г. Навашину [1], установившему, что в профазе ядрышки всегда связаны со спутничными хромосомами. Наблюдения С. Г. Навашина были подтверждены и расширены другими авторами [2—6]. Их исследованиями была установлена связь спутничных хромосом с ядрышком не только в профазе, но и в покоящихся ядрах и в телофазах; было показано также, что у триплоидных рас и у трисомиков по спутничной хромосоме с ядрышком связаны все три спутничные хромосомы.

Следующий этап в изучении этого вопроса связан с исследованиями Хейтца [7—9]. Этот автор пришел к выводу, что ядрышки возникают в телофазе на так называемом ахроматиновом перерыве спутничных хромосом, т. е. на нити, соединяющей спутник с телом хромосомы, и что число и расположение ядрышек в ядре меристематических клеток зависит соответственно от числа спутничных хромосом в наборе и от положения спутничных нитей этих хромосом в предшествовавшей телофазе. Длина спутничной нити и количество вырабатываемой в ядре субстанции ядрышка являются факторами, определяющими величину ядрышек.

Роль спутничной нити, по мнению Хейтца, состоит в конденсации вещества ядрышка, являющегося по отношению к нити посторонним продуктом, хотя и сходным с ней по своему составу.

Интересные факты, касающиеся взаимоотношения между ядрышками и спутничными хромосомами, были получены Мак Клинтон [10] при исследовании ею случая взаимной транслокации между 6-й (спутничной) и 9-й хромосомами кукурузы. В этой транслокации разрыв 6-й хромосомы прошел по утолщенной части спутничной нити в месте прикрепления ее к телу хромосомы.

Изучив взаимоотношения между перестроенными хромосомами и ядрышками, Мак Клинтон заключила, что: 1) ядрышко конденсируется не спутничной нитью, а соседним с ней участком хромосомы, названным «ядрышкоорганизующим телом», 2) спутничная нить в телофазе механически обрастает увеличивающимся в массе веществом ядрышка; 3) длина спутничной нити — не конституциональный признак, а обуславливается различной степенью роста ядрышка, механически отодви-

гающего спутник от тела хромосомы; 4) ядрышкоорганизующее тело не однородно по своей способности ядрышкообразования; 5) функция ядрышкоорганизующего элемента нарушается некоторыми геномными недостатками, в случае которых образуется много мелких ядрышкоподобных тел, остающихся связанными с другими (неспутничными) хромосомами набора*.

Таким образом, выводы Мак Клинтон о роли спутничной нити хромосом в организации ядрышка противоречили приведенным выше данным Хейтца. Однако позднее Лесли [11] была вновь подтверждена закономерная связь величины ядрышка с длиной спутничной нити. Вместе с тем известно, что найденные в цитированных исследованиях закономерные связи между ядрышками и спутничными хромосомами не исключают возможности образования ядрышек и в отсутствие хромосом с ахроматиновым перерывом [9]. Кроме того, очевидно не все ахроматиновые перерывы хромосом, как например у пары больших аутосом *Drosophila melanogaster* [12], участвуют в организации ядрышка. В некоторых случаях ядрышки возникают независимо от спутничных хромосом на определенных участках других хромосом [13—15] или в виде бесформенной массы во всем пространстве ядра [16—18], а также возникают в числе, превосходящем число имеющихся в наборе спутничных хромосом. Для объяснения случаев, не подчинявшихся этой закономерности, было высказано предположение [19], что зависимость возникновения ядрышек от определенных хромосом является результатом эволюционно возникшего разделения функций между разными хромосомами набора и между различными участками внутри определенной хромосомы.

Данные названных авторов о формировании ядрышек на вторичных перетяжках определенных хромосом получили подтверждение в целом ряде исследований [12, 20—25], после чего эта закономерность была признана широко распространенной во всем органическом мире. И все же некоторые отмеченные выше противоречия в трактовке связи ахроматиновых перерывов хромосом с образованием ядрышек оставались неразрешенными.

В настоящем исследовании мы сочли необходимым проверить некоторые моменты взаимоотношения между вторичными перетяжками хромосом и ядрышками, располагая благоприятным для этой цели материалом, полученным экспериментально.

Материал и метод

Исследование проводилось на *Crepis capillaris*. В качестве материала послужила серия полученных у данного вида транслокаций, затрагивавших одну или обе спутничных хромосомы его (Д-хромосомы) таинкой участок спутничной нити**. В результате такой транслокации спутничная нить одной или другой Д-хромосомы была распределена между двумя хромосомами и в ядре содержалось три (вместо двух) спутничных хромосомы. Исключение составляли четыре случая: в трех из них обе спутничные нити находились на одной хромосоме, а в четвертом —

* Такой эффект, по данным Мак Клинтон, наблюдался в ядрах, содержащих нормальную шестую и реорганизованную девятую спутничные хромосомы (у последней отсутствовал конец длинного плеча).

** Эти транслокации были получены в разное время путем воздействия на семяна различными мутагенными факторами.

объединившись, они образовали одну длинную нить единственной спутничной хромосомы. Всего в исследовании было использовано 12 транслокаций.

1. Транслокация между коротким плечом А-хромосомы и спутничной нитью Д-хромосомы с разрывом нити примерно по середине. В результате половина нити осталась на Д-хромосоме и к ее концу присоединился участок короткого плеча А-хромосомы, а вторая ее половина вместе со спутником перешла на остаток короткого плеча А-хромосомы (рис. 1 и 2, 2).

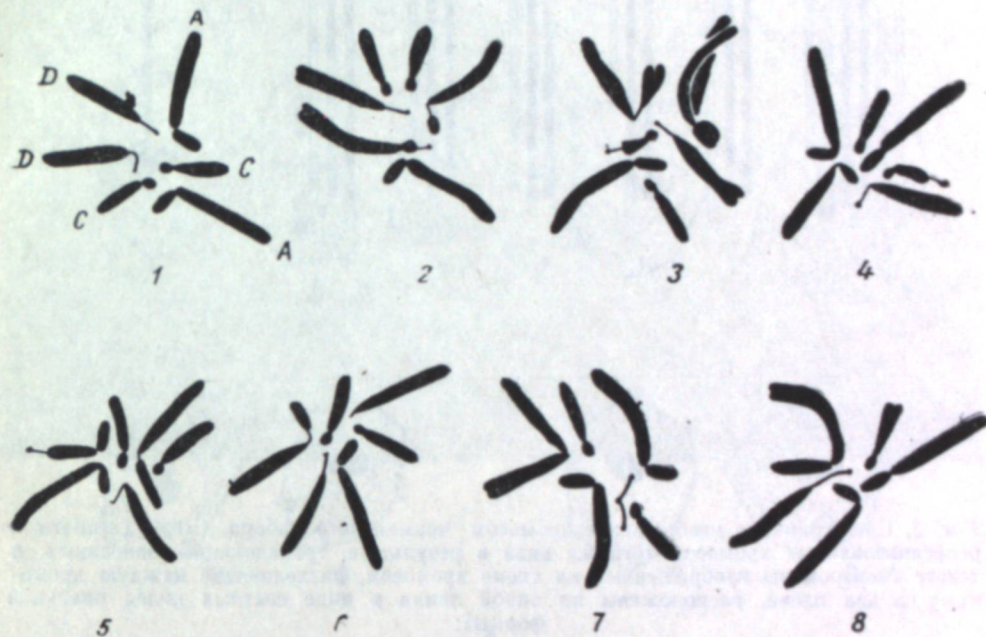


Рис. 1. Хромосомные наборы *Crepis capillaris*:

1 — нормальный хромосомный набор; 2—8 — транслокации, связанные с разрывом спутничной нити одной из спутничных хромосом и распределением участков ее между двумя хромосомами; 2 — транслокация между коротким плечом А-хромосомы и спутничной нитью Д-хромосомы; 3 — транслокация между спутничной нитью Д-хромосомы и длинным плечом С-хромосомы; 4 — такая же транслокация, связанная с переходом на спутничную нить Д-хромосомы меньшего участка длинного плеча С-хромосомы; 5 — транслокация между длинным плечом А-хромосомы и спутничной нитью Д-хромосомы; 6 — транслокация всего короткого плеча А-хромосомы на спутничную нить Д-хромосомы с переходом небольшого участка нити со спутником на остаток А-хромосомы; 7 — взаимная транслокация между гомологичными Д-хромосомами, приведшая к образованию маленькой хромосомы с двумя спутниками; 8 — сложная транслокация, приведшая к образованию единственной в наборе спутничной хромосомы со спутничной нитью, удлинненной против нормы почти в два раза.

2. Транслокация, сходная с предыдущей.
3. Транслокация между нитью Д-хромосомы и дистальным участком длинного плеча С-хромосомы. В этом случае разрыв спутничной нити произошел также примерно по середине (рис. 1 и 2, 3).
4. Транслокация, аналогичная предыдущей, с той разницей, что в этом случае разрыв спутничной нити Д-хромосомы произошел очень близко от места прикрепления нити к телу хромосомы. В результате у Д-хромосомы осталась очень маленькая часть спутничной нити, на которую переместился участок с длинного плеча С-хромосомы. Большая же часть нити со спутником перешла к С-хромосоме (рис. 1 и 2, 4).
5. Транслокация, почти идентичная описанной в 4-м пункте.
6. То же самое.
7. Транслокация, связанная с разрывом спутничной нити почти в том же месте, что и в предыдущих трех случаях. Но на оставшуюся у Д-хромосомы часть нити перешла примерно половина длинного плеча А-хромосомы, а отделившаяся большая часть нити со спутником на остаток этого плеча А-хромосомы (рис. 1 и 2, 5).
8. Транслокация между спутничной нитью Д-хромосомы и коротким плечом А-хромосомы. Здесь разрыв спутничной нити прошел очень близко от спутника, и отделившаяся очень маленькая часть ее вместе со спутником перешла на крошечный остаток короткого плеча А-хромосомы, которое почти целиком переместилось на оставшуюся у Д-хромосомы большую часть спутничной нити (рис. 1 и 2, 6).

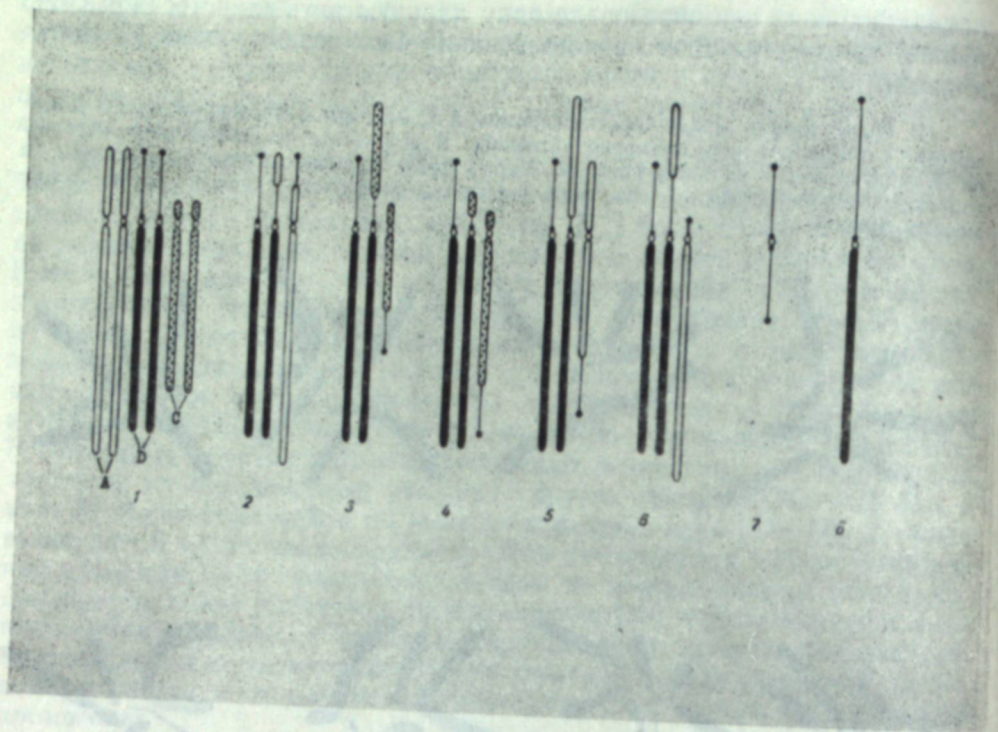


Рис. 2. Схематическое изображение хромосом нормального набора *Crepis capillaris* и реорганизованных хромосом того же вида в результате транслокаций, описанных в тексте (центромеры изображенных на схеме хромосом, разделяющие каждую хромосому на два плеча, расположены на одной линии в виде светлых колец овальной формы):

1 — схематическое изображение хромосом нормального набора; 2—8 — схематическое изображение хромосом, содержащих нормальную и реорганизованную спутничные нити из соответствующих наборов, изображенных на рис. 1.

9. Транслокация между гомологичными Д-хромосомами, т. е. между обеими спутничными хромосомами. В этом случае разрыв в одной из хромосом прошел по спутничной нити у самого места прикрепления ее к редуцированному второму плечу хромосомы, имеющему вид головки крошечного размера. Разрыв во второй Д-хромосоме произошел в длинном ее плече в непосредственной близости от центромера. В результате образовались большая равноплечая хромосома и своеобразная маленькая хромосома, включившая в себя спутничные нити со спутниками обеих Д-хромосом и центромер с некоторым количеством материала длинного плеча одной из них (рис. 1 и 2, 7).

10. Транслокация, совершенно аналогичная с предыдущей.

11. То же.

12. Сложная транслокация, описанная нами уже ранее [26], которая затронула по крайней мере три хромосомы. В результате этой транслокации образовался новый набор, состоящий только из 5 хромосом, но сохранивший весь матернал исходного 6-хромосомного набора. В этом наборе сохранилась лишь одна спутничная хромосома. Спутничная нить ее, однако, почти в два раза длиннее спутничной нити соответствующих хромосом нормального набора (рис. 1 и 2, 8).

Исследование ядрышек у описанных выше транслокаций проведено в интерфазных ядрах и в профазе на препаратах с точек роста корешков, взятых у 1,5—2 месячных растений. Корешки фиксировались смесью формалина, уксусной и хромовой кислот в пропорции соответственно 4 : 1 : 10. Срезы окрашивались железным гематоксилином, по Гайденгайну. Основное внимание обращалось на число, положение и величину ядрышек у каждой из названных транслокаций, т. е. исследование носило морфологический характер.

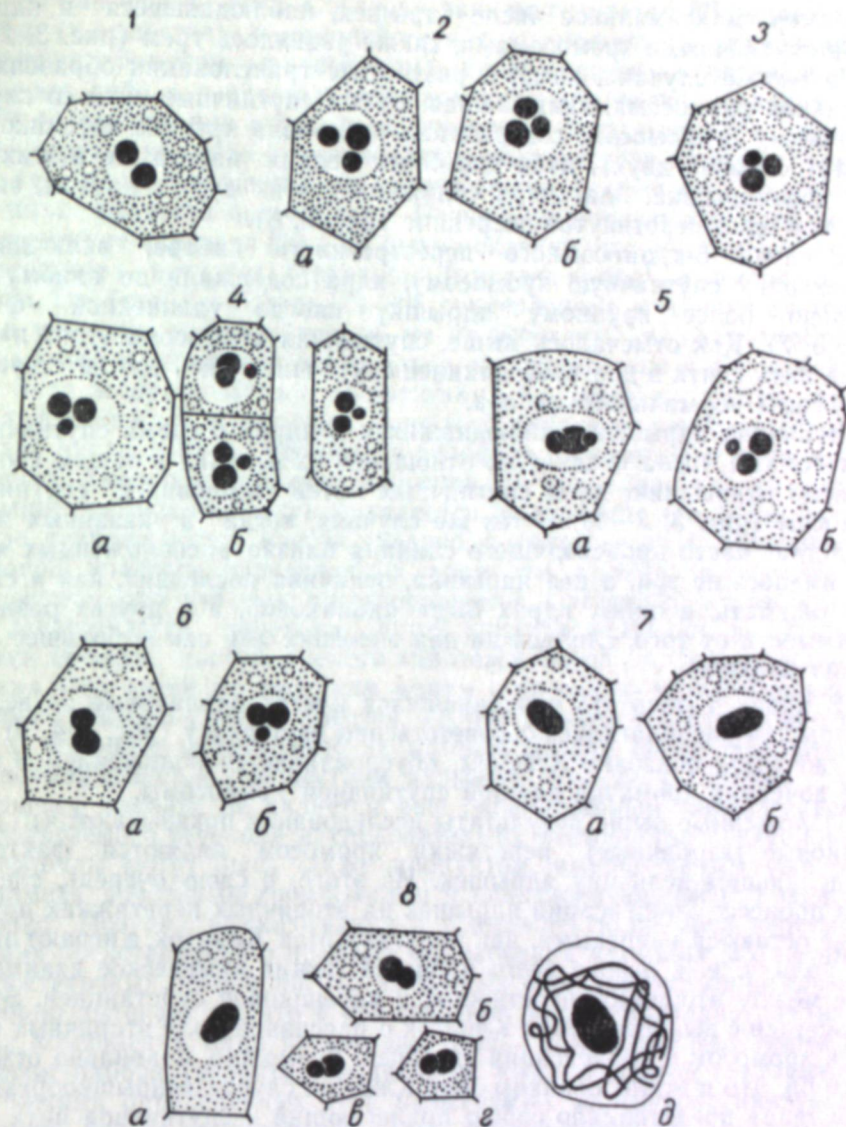


Рис. 3. Ядрышки меристематических клеток, содержащих нормальную и различным образом реорганизованные спутничные хромосомы, изображенные на рисунках 1 и 2: 1 — клетка, содержащая нормальный хромосомный набор с двумя спутничными хромосомами и соответственно до двух ядрышек одинаковой величины; 2—6 — клетки, содержащие реорганизованный хромосомный набор, включающий три спутничные хромосомы. Максимальное число ядрышек в них равно также трем, причем величина их в общем пропорциональна длине спутничных нитей, имеющихся в наборе спутничных хромосом. В случае наличия в таких клетках двух ядрышек (когда два ядрышка из трех слились), последние оказываются либо равными по величине, если слились оба меньших ядрышка, либо разными, если слились одно из меньших и самое крупное ядрышки (см. 6, a); 7 — клетки, содержащие реорганизованный хромосомный набор с одной спутничной хромосомой. В этих клетках наблюдалось одно увеличенное ядрышко. 8, a—d — клетки, содержащие реорганизованный хромосомный набор, в котором обе спутничные нити со спутниками объединились в одной хромосоме. В таких клетках бывают видны либо два тесно расположенных ядрышка неодинаковой величины (свидетельство того, что одна из спутничных нитей в результате транслокации оказалась несколько укороченной), либо одно крупное, имеющее обычно удлиненную форму; d — ядро клетки, охарактеризованной в предыдущем пункте, в стадии профазы. На ядрышке видны три хроматиновых тельца (два спутника и связывающий спутничные нити участок хромосомы).

Результаты исследования

Установлено, что число ядрышек у каждой исследованной транслокации соответствовало числу имевшихся у нее спутничных хромосом.

Например, максимальное число ядрышек, наблюдавшееся в ядрах с тремя спутничными хромосомами, также равнялось трем (рис. 3, 2—6).

В тех же случаях, когда в результате транслокации образовалась маленькая хромосома, включавшая в себя спутничные нити со спутниками обеих Д-хромосом, содержалось либо одно крупное ядрышко (результат слияния двух), либо два более мелких; иногда же в этих случаях два ядрышка, благодаря сближенности их друг с другом, выглядели как одно перетянутое посередине (рис. 3, 8).

В случае 5-хромосомного перестроенного набора, включавшего только одну спутничную хромосому, ядра содержали по одному значительно более крупному ядрышку иногда удлиненной формы (рис. 3, 7). Как отмечалось выше, спутничная хромосома этого набора имела нить почти в два раза длиннее спутничной нити соответствующей хромосомы нормального набора.

Величина ядрышек, наблюдавшихся в ядрах с тремя спутничными хромосомами, была различной; отношение их величин в общем соответствовало отношению длин спутничных нитей имевшихся спутничных хромосом (рис. 3, 2—6). В тех же случаях, когда в указанных ядрах вследствие часто происходящего слияния близко расположенных ядрышек имелось не три, а два ядрышка, величина последних, как и следовало ожидать, в одних ядрах была одинаковой, а в других разной, в зависимости от того, слились ли два меньших или самое большее с одним из меньших.

В ядрах только что разделившихся клеток одинаковые по величине ядрышки располагались соответственно друг другу (рис. 3, 4, б), что, как уже было показано Хейтцем, обуславливается положением в телофазе дочерних хроматид каждой спутничной хромосомы.

Изложенные выше результаты исследования показывают, что ахроматиновые (вторичные) перетяжки хромосом являются фактором, определяющим величину ядрышек. Из этого, в свою очередь, следует, что в процессе конденсации ядрышек на вторичных перетяжках последние не остаются инертными, как полагала Мак Клинтон, а играют активную роль, т. е. в основе этого процесса лежит химическое взаимодействие между вторичной перетяжкой и ядрышковой субстанцией. Это не согласуется с выводами Мак Клинтон о пассивной роли вторичных перетяжек хромосом в конденсации ядрышек. Возможно, правильно отмечал Хейтц [9], что в исследованном Мак Клинтон случае «ядрышкообразующее тело» представляло собою прилегающий к спутничной нити гетерохроматиновый участок хромосомы. Тогда, вероятно, следовало бы говорить не о ядрышкообразующей функции этого участка, а о синтезе им субстанции ядрышка, поскольку главной составной частью ядрышек является рибонуклеиновая кислота, которая, по-видимому, синтезируется гетерохроматиновыми участками хромосом. Эта функция, очевидно, свойственна гетерохроматину вообще. Так, Шульц, Касперссон и Аквилониус [27] полагали, что процесс ядрышкообразования совершается под контролем факторов, локализованных в гетерохроматиновых районах хромосом, в связи с чем считали неоправданным название этих районов генетически инертными. Штих [28] предложил возможную схему образования вещества ядрышек на молекулярном уровне. Согласно этой схеме, в хромосоме между молекулами ДНК находится некоторое количество молекул РНК. Последние при известных условиях проявляют способность к редупликации, в результате чего образуются те нуклеопротеиды, которые составляют вещество ядрышка. Что касается конкретной природы взаимодействия между вторичными перетяжками и веществом ядрышка, ведущего к конденсации послед-

него, то она еще не ясна. Согласно ранним гипотезам [7], вещество ядрышка (*n*-вещество), взаимодействуя с компонентами ахроматиновых перетяжек хромосом (*a*-веществом), превращается в организованное ядрышко: либо в результате обыкновенной химической реакции, либо путем полимеризации с участием фермента, находящегося в ахроматиновой перетяжке, либо путем коллоиднохимического процесса, ведущего к адсорбции *n*-вещества на ахроматиновой перетяжке хромосомы вследствие разности потенциалов. Позднее рядом исследований по тонкой структуре ядрышка [29—32] было показано, что оно состоит из двух компонентов — нитчатой структуры (нуклеолонемы) и аморфного вещества. По Эстебл и Сотело [29, 30], нуклеолонема в течение клеточного цикла меняется морфологически, но не исчезает; из клубкообразной массы нитей в интерфазе она позднее раскручивается и в поздней профазе нити ассоциируются с хромосомами по длине последних так, что в анафазе каждая хромосома содержит определенное количество материала нуклеолонемы, который в телофазе сжимается и собирается в ядрышко. Аморфное вещество ядрышка, по концепции тех же авторов, в течение клеточного цикла появляется и исчезает; его возникновение в ядре разделившихся клеток связано с деятельностью ядрышкообразующих участков определенных хромосом, являясь продуктом взаимодействия этих участков с нуклеолонемой. Следует отметить, что прямых доказательств перехода нитей нуклеолонемы на хромосомы в поздней профазе, постулируемого гипотезой Эстебл и Сотело, и распределения этих нитей по дочерним ядрам с помощью механизма распределения хромосом пока не имеется. То, что в анафазе и особенно в телофазе с помощью цитохимических методов иногда обнаруживаются на хромосомах сходные с веществом ядрышка гранулы и цепочки гранул, по нашему мнению, не является еще окончательным доказательством предполагаемого перехода и, следовательно, постоянства нуклеолонемы. Эти гранулы могут быть также продуктом, выработанным уже разошедшимися дочерними хромосомами и конденсирующимся позднее в ядрышко. Поэтому высказывания о возможности полного пересмотра прежних представлений о процессе образования ядрышка [33] не имеют еще достаточных оснований. Но из данных о тонком строении ядрышка бесспорно вытекает то, что в его строении могут отчетливо различаться два компонента, один из которых связан с многими участками всех хромосом набора (вероятно, выделяется ими), а другой с вторичными перетяжками определенных (так называемых ядрышкообразующих) хромосом. Это не противоречит давно установившемуся представлению о процессе ядрышкообразования и о роли в этом процессе вторичных перетяжек определенных хромосом того или иного набора. Дальнейшие исследования должны, однако, еще выяснить конкретный механизм этого процесса.

Выводы

1. Число ядрышек соответствовало числу хромосом со спутничными перетяжками.
2. Отношение величин ядрышек, содержащихся в каждом ядре, в общем соответствовало отношению длин нитей (вторичных перетяжек), имевшихся в ядре спутничных хромосом.
3. В только что разделившихся дочерних клетках разные по величине ядрышки занимали соответственное положение, что обуславливалось положением в телофазе разошедшихся дочерних хроматид соответствующих спутничных хромосом.

4. Подтверждаются выводы предшествующих исследователей о том, что нити спутничных хромосом играют активную роль в процессе конденсации ядрышек и что длина этих нитей является фактором, ограничивающим величину ядрышек.

5. Возникновение ядрышек на определенных хромосомах является результатом химического взаимодействия вторичных перетяжек этих хромосом со специфическими веществами, вырабатываемыми в ядре клетки. Выяснение природы этого взаимодействия является задачей дальнейших исследований.

Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
6/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Навашин. О полиморфизме ядра в соматических клетках. Бюлл. Акад. наук Спб, VI, сер. 6, 1912.
2. M. Navashin. Morfologische Kernstudien der *Grepis*-Arten in bezug auf die Artbildung. Zeit. Zellforsch. u. mikr. Anat., 2, 98—111, 1925.
3. M. Navashin. Studies on polyploidy. I. Cytological Investigations on Triploidy in *Crepis*. Univ. Calif. Publ. Agric. Sci., 2, 377—400, 1929.
4. P. Baranov. Das Verhalten des Nucleolus von *Galtonia candicans* während der Reductionsteilung. Berich. Deut. Bot. Ges., 43, 483—489, 1925.
5. P. Baranov. Zytologische und embriologische Untersuchungen an *Drimiopsis maculata*. Zeit. Zellforsch. 3, 131—148, 1926.
6. M. Senjaninova. Das Verhalten des Nucleolus und der Trabanten während des somatischen Mitosen und den Reifeteilungen bei *Ranunculus acris*. Zeit. Zellforsch., 3, 417—430, 1926.
7. E. Heitz. Die Ursache der Gesetzmässigen Zahl, Lage, Form und Grösse pflanzlichen Nucleolen. Planta, 12, 4, 1931a.
8. E. Heitz. Nucleolen und Chromosomen in der Gattung *Vicia*. Planta, 15, 1931b.
9. E. Heitz. Chromosomen Structur und Gene. Zeit. Abstam. u. Vererb., 70, 3/4, 1935.
10. B. McClintock. The Relation of a particular chromosomal element to the development of the nucleoli in *Zea mays*. Zeit. Zellforsch. u. mikrosk. Anat., 21, 2, 1934.
11. M. M. Lesley. Genetics, 23, 1939 (цитировано по Schultz, Caspersson a. Aquilinus, 1940).
12. B. Kaufman. Nucleolus organizing regions in Salivary gland chromosomes of *Drosophila melanogaster*. Zeit. Zellforschung, 2, 1—11, 1938.
13. H. Bauer. Die Speicheldrüsenchromosomen der Chironomiden. Naturwis., 23, 1935a.
14. H. Bauer. Der Aufbau der Chromosomen aus den Speicheldrüsen von *Chironomus thummi*. Zeit. Zellforsch., 23, 1935b.
15. H. Bauer. Beiträge zur vergleichenden Morphologie der Speicheldrüsenchromosomen (Untersuchungen an den Reischenchromosomen der Dipteren II). Zool. Jahrb., Abt. allg. Zool. Phys., 56, 1936.
16. L. Geitler. Über die Kernteilung von *Spirogyra*. Arch. f. Protk., 71, 1930.
17. L. Geitler. Neue Untersuchung über die Mitose von *Spirogyra*. Arch. f. Protk., 85, 1935a.
18. L. Geitler. Untersuchungen über den Kernbau von *Spirogyra* mittels Feulgens Nuklealfärbung. Berich. Deut. Bot. Gesel., 53, 1935b.
19. L. Geitler. Chromosomenbau (Protoplasma Monografien, Bd. 14, 22.), Berlin, 1938.
20. K. W. Cooper. The nuclear cytology of the grass mite *Pediculopsis Graminum* (Rent.) with special reference to kariomerokinesis. Chromosoma, 1, 51—103, 1939.
21. F. Resende. Über die Chromosomen-structur in der Mitose der Wurzelspitzen. II. Teil. Chromosoma, 1, 486—520, 1940.
22. M. B. E. Godward. The nucleolus and nucleolar organisers in *Spirogyra*. Heredity (London) 1, 393, 1947.
23. M. B. E. Godward. On the nucleolus and nucleolar organising chromosomes of *Spirogyra*. Ann. of Bot., 14, 39—53, 1950.
24. J. Schultz a. P. A. Lawrence. Cytological basis for a map of the nucleolar chromosome in man. Hered., 60, 31—38, 1949.
25. C. Barigozzi, a. P. Feletig. Heteropycnosis in Human chromosomes, Nature, 166, 36—37, 1950.

26. П. К. Шкварников. Случай изменения основного числа хромосом у *Crepis capillaris*, ДАН СССР, т. 56, 3, 1947.
27. J. Schultz, T. Caspersson, a. L. Aquilonius. The genetic control of nucleolar composition. Proc. Nat. Acad. Sci., 26, 8, 1940.
28. Г. Штих. Строение и функции ядрышек. Проблемы цитофизиологии, М., 1957, 42—52.
29. C. Estable a. J. R. Sotelo. A new cellular structure the nucleoloneme. Inst. Ciencias Biologicas, Montevideo, 1 105, 1950 (цитир. по De Robertis, Nowinski Saez, 1955).
30. C. Estable, a. U. R. Sotelo. The behaviour of the nucleolonema during mitosis. Sympos. of fine structure of cell, 1955.
31. В. Бернар, А. Бауер, А. Гронн, Ф. Гагенау и Ш. Оберлинг. Ультраструктура ядрышка нормальной и раковой клеток, исследованная в электронном микроскопе. Проблемы цитофизиологии, М., 1957, 53—57.
32. R. Lettre. Observation on the behaviour of the nucleolus in vitro. Sympos. of fine structure of cell, 141—150, 1955.
33. E. D. De Robertis, W. W. Nowinski, a. F. A. Saez. General Cytology. Second edition, Saunders Co., Philadelphia-London, 1955, p. 175—184.

В. Ф. АЛЬТЕРГОТ

**ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ЗАБОЛЕВАНИЕ ТЕПЛИЧНЫХ ТОМАТОВ
В ВЕСЕННЕ-ЛЕТНИЙ ПЕРИОД
ПРИ МНОГОДНЕВНОМ ПЕРЕГРЕВЕ НАДЗЕМНЫХ ОРГАНОВ**

Во многих тепличных хозяйствах известны ненормальности роста, цветения и плодоношения томатов при возделывании их в весенне-летний период, приводящие к резкому снижению количества и качества урожая, а при использовании полученных семян для последующих посевов даже к полному «вырождению» культуры в течение 2—3 лет. Отклонения выражаются в следующем: 1) в ранне-весенний период у растений наблюдаются мощный рост, утолщающийся кверху стебель, крупные слабо расчлененные с завернутыми краями или свернутые в трубку листья, иногда закрученные верхушки побегов, запаздывающее слабое цветение, недостаточно развитая корневая система; 2) в весенне-летний период мозаичные, иногда гофрированные с буроватым оттенком еще больше свернутые быстро стареющие листья, массовое появление и необычно быстрый рост побегов, возникающих не только из листовых пазух, но даже из срединной жилки листа; израстание соцветий, приводящее к опаданию цветов, приостановке роста уже завязавшихся плодов. Обильное и быстрое израстание куста создает производству большие трудности, так как требует почти ежедневного пасынкования. Часто за пределы сортовой специфичности изменяется архитектура соцветий — они становятся большими, раскидистыми, резко увеличивается количество уродливых цветков, плодов. К концу вегетационного периода создается впечатление массового поражения томатов какой-то болезнью. На рис. 1 представлены некоторые отклонения, в различной степени выраженные у отдельных сортов.

Многие из указанных аномалий возникают также и при выращивании томатов в открытом грунте. В производстве эти отклонения часто принимают за проявление вирусных заболеваний. Наблюдение культуры томатов в открытом и закрытом грунте в различных районах страны, знакомство с литературой вопроса привело к ряду положений, разъяснить которые трудно, если исходить из инфекционной природы этих явлений. Приведем некоторые наблюдения и суждения.

1. В условиях теплицы комплекс внешних признаков заболевания проявляется только в весенне-летнем культурообороте, при продолжительной ясной, солнечной погоде весной. Если на смену жаркой погоде приходит пасмурная, прохладная, температура воздуха в теплице на более или менее длительный период приближается к оптимальной и верхушечная часть томатного растения формируется теперь уже в новых условиях, то через 12—15 дней после этой смены можно наблюдать интересную картину: на нижней части куста с различными морфологическими отклонениями растет совершенно нормальная верхушка, и вся культура производит впечатление двухъярусной.



Рис. 1. Некоторые типы морфологических отклонений у различных сортов тепличных томатов (на рисунке указаны стрелками):

а — спиральное скручивание листьев; б — резко утолщенный кверху стебель; в — израстание соцветия, образование листового побега; г — рост молодого побега из срединной жилки листа.

2. Отклонения от нормы и конечный урожай могут быть совершенно различными в двух соседних, рядом расположенных теплицах, где выращивается один и тот же сорт, из одной и той же партии семян, при, казалось бы, совершенно одинаковом агротехническом уходе, но без строгого учета теплового режима.

3. Одна и та же рассада, выращиваемая при одинаковом уходе в теплице и по соседству с теплицей в открытом грунте, т. е. при отличающихся микроклиматических условиях, показывает настолько различный результат во внешнем виде и урожайности, что при беглом осмотре можно сомневаться в принадлежности этих растений к одному сорту.

4. Некоторые отклонения роста и развития томатов, например массовое израстание, встречаются и в открытом грунте средней полосы при длительной жаркой погоде и особенно, если она перемежается или заканчивается обильными осадками.

5. В зоне южного овощеводства такие аномалии встречаются чаще и охватывают большие площади, чем в средней полосе, и наиболее сильно проявляются также при устойчиво жаркой погоде. Любое мероприятие, приводящее к снижению температуры воздуха и почвы, к смягчению микроклимата, уменьшает заболевание (посадка томатов в междурядьях плодового сада, под защитой кулис из кукурузы, загущенные посадки, безрассадная культура, обладающая более мощной корневой системой и др.) [1].

Томаты мало изучены еще в физиологическом, генетическом и агротехническом отношении, и наличие некоторых неспецифических реакций затрудняет анализ явления. Так, характерная реакция — заворачивание краев, скручивание пластинки листа в трубку — может возникнуть от нарушения водообмена, перегрева, нарушения оттока ассимилятов, действия высоких концентраций солей в почве, вирусных заболеваний. Спиральное скручивание побега может быть вызвано балластными, ядовито действующими веществами, попадающими в почву при многократных подкормках и накапливающимися в ней до токсических концентраций, высокой концентрацией солей, содержащих микроэлементы, ядовитыми газами (ацетилен, аммиак, сернистый газ). Эта же реакция является сопутствующей и при некоторых инфекционных заболеваниях. По-видимому, разнообразные причины затрагивают одни и те же механизмы, цепь последовательных процессов, приводящих внешне к сходному выражению. И нет, пожалуй, ничего удивительного в том, что инфекционное, вирусное заболевание и повреждение длительно действующими супраоптимальными-супрамаксимальными температурами могут иметь сходные проявления; и в первом и во втором случае [2—10] в широком смысле мы имеем дело с глубоким нарушением белкового обмена. Слабая изученность функциональных заболеваний растений, неумение различать специфические и неспецифические реакции являются часто большим тормозом в решении практических вопросов культуры сельскохозяйственных растений.

Экспериментальная проверка предположений о причинах нарушений в росте и развитии томатов была нами начата в Новосибирском теплично-парниковом комбинате в 1957 г. В исследованиях, проведенных совместно с З. Н. Брянцевой, результаты которых будут опубликованы отдельно, показано, что некоторые из отмеченных отклонений являются следствием неумеренных поливов и подкормок томатов, идущих к тому же обычно после обильно удобряемых огурцов. Устранение этих причин привело к более или менее нормальному росту томатов. Однако такие нарушения в их развитии, как свертывание, пятнистость

и раннее старение листа, скручивание побегов, массовое израстание побега и соцветий продолжались. Окончательное убеждение в ведущей роли физических факторов среды мы получили при постановке гравийных культур (испытаны смеси 4-х составов). Опытные растения отличались от контрольных только тем, что вместо почвы они росли в периодически сменяемых растворах известного содержания и возможность недостатка, избытка каких-либо соединений или ядовитого действия была исключена. Однако даже в этом случае налицо были все аномалии, наблюдавшиеся у растущих в стеллажах растений, хотя и в ослабленной форме. Естественно, что причину интересующих нас явлений мы решили искать в особенностях микроклимата теплиц. Основная часть опытов была проведена в 1959 г.* Их цель — дать сравнительный анализ поведения растений в различных микроклиматических условиях: обычных, характерных для производства, и искусственно созданных, более приближающихся к требованиям томатов.

Опытные растения выращивались в производственной теплице. Контрольные — в специально подобранном пространстве — пролете между звеньями теплиц, ограниченном с трех сторон остекленными поверхностями. Микроклимат у контрольных растений отличался более низкими дневными и ночными температурами, более резко выраженной суточной периодичностью их, меньшей влажностью и естественным движением воздуха. Объектом служили томаты сорта «Лучший из всех». Использовались производственная, стеллажная и горшечная культуры различного возраста: 1-го срока сева — посев семян 21.XI 1958, высадка рассады — 24.I 1959 г.; 2-го срока сева — посев семян 10. IV 1959 г., высадка рассады — 3.VI 1959 г. Режимы поливов, подкормок и специфический уход за культурой были обычными, принятыми в данном производстве.

В течение всего культурооборота устанавливались дневные и ночные максимумы и минимумы температуры, пределы изменений влажности воздуха.

На фоне различий микроклимата в опыте и контроле исследовались: 1 — интенсивность транспирации; 2 — температура листьев; 3 — накопление сухого вещества в листьях в процессе фотосинтеза; 4 — отток ассимилятов из листьев; 5 — динамика роста и налив плодов; 6 — некоторые показатели процессов распада; 7 — явление израстания побегов и соцветий.

Освещенность растений в теплице в исследуемый период (март — июнь) была достаточной (8,500—10,500 лк) и даже в некоторых случаях превышала оптимум. Температура и влажность воздуха в солнечные дни весны 1959 г. (табл. 1) чаще всего не соответствовали требованиям культуры и были значительно завышены.

Китайские овощеводы [15] разработали дифференцированный по фазам роста температурный режим для тепличных томатов, отличающийся более низкими дневными и ночными оптимумами.

Имеются довольно большие расхождения в понимании отдельными авторами пределов оптимальных температур для томатов в теплице, при этом часто не учитывается, что в замкнутом пространстве резко выявляются зависимости между мощностью светового потока, температурой листа и температурой окружающего воздуха и что, следовательно, температура воздуха может не отражать истинной температуры надземных органов растения [16, 17].

* Экспериментальная часть проведена дипломницей Томского гос. университета Г. Н. Котляровой.

Таблица 1

Режим температуры и влажности воздуха в производственных теплицах в сравнении с требованиями агротехники для тепличных томатов

Периоды вегетации	Пределы изменений		
	температуры воздуха, °C		относительной влажности воздуха (%) в течение суток
	в солнечные дни	в ночное время	

А. По данным измерений в теплице Новосибирского теплично-парникового комбината

Март 1959 г.	22—32	12—17	70—88
Апрель »	20—32	11—18	75—90
Май »	21—37	12—22	45—98
Июнь »	19—37	12—20	75—96

Б. Рекомендовано по литературным данным [11—14]

от 18—20	от 12—18	45—70
до 25—30	до 15—20	

Очевидно (табл. 1), что опытные растения в теплице значительную часть дня (с 10 до 16 час.) находились в условиях завышенных температур, при затрудненном теплообмене с окружающей средой и круглосуточно — при чрезмерно высокой влажности воздуха, которая создавалась невольно, ибо сохранить растения и добиться плодоношения можно было только при максимальной влагообеспеченности их путем частых, обильных поливов. Дневные максимумы температуры не удавалось заметно снизить в ранний весенний период (март — апрель) даже при выключении отопительной системы. В этом отражается своеобразие климата Западной Сибири, определяющее микроклимат теплицы:

1. Высокое солнцестояние, которое на линии Москва — Казань — Свердловск — Новосибирск — Николаевск-на-Амуре летом в полуденные часы достигает 58° [17, 18].

2. Сравнительно большое количество часов солнечного сияния, которое за период май — август составляет, по средним многолетним данным, для Новосибирска — 1116 час.; соответственно для Москвы — 951; Ессентуки — 928; Батуми — 785 [19].

3. Довольно высокая для Новосибирска суммарная радиация [16].

4. Сравнительно высокая температура воздуха в весенне-летнее время. Так, средняя температура воздуха открытых мест в г. Новосибирске в июле, в 13 час, составляет 23°С; максимальная температура воздуха по срочным наблюдениям — 37°С [20]. Естественно, что у опытных растений в условиях ненормально высокой температуры и влажности воздуха должен быть подавлен процесс транспирации. В табл. 2 приводятся подтверждения этому. Транспирация определялась весовым методом на срезанных листьях и выражена в граммах за час на 1 м² листовой поверхности (среднее 3—5 повторностей). Испарение срезанными листьями воды происходило в обстановке роста культуры. Интенсивность транспирации (табл. 2) у опытных растений, даже при относительно небольшой разнице в температуре воздуха, снижена в 2—3 раза по сравнению с контрольными. Особенно важным последствием затрудненной водоотдачи является нарушение температуры листа и повышение ее до пределов, при которых резко меняется направленность

Таблица 2

Интенсивность транспирации листьев томатов (4—5 ярусов) в различных микроклиматических условиях

Объект, возраст, фаза	Дата, часы	Состояние неба		Интенсивность транспирации в г за час на 1 м ² листовой поверхности
		температура воздуха, °C	относит. влажность воздуха, %	
Стеллажная культура томатов. Полное плодоношение. Испытаны семидневные побеги (пазушные)	27.VI 1959 г.	Пасмурно		111,76 47,89
	14—16	26	77	
Контроль		27,5	93	
		Опыт		
Горшечная культура томатов 2-го срока сева. Фаза начала плодоношения	11.VII 1959 г.	Переменно		383,94 105,30
	13.30—14.30	25,5	70	
Контроль		30,5	90	
		Опыт		
Горшечная культура томатов 2-го срока сева. Фаза плодоношения — созревания	16.VII 1959 г.	Пасмурно		149,68 48,80
	10.20—11.00	23,5	84	
Контроль		25,3	94	
		Опыт		

всех физиологических и биохимических процессов. Значительное превышение температуры воздуха надземными органами растений суккулентов было отмечено уже давно [21—23]. Подробный анализ зависимости температуры листа культурных растений от интенсивности транспирации, тургесцентности, интенсивности света, времени суток и др. дан еще в исследовании Миллера и Саундерса [24]. Авторы в многочисленных измерениях устанавливают превышение температуры листа над температурой воздуха и особенно при подвядании листа вследствие недостаточного водоснабжения. Большой интерес проявляется за последние годы к зависимости температуры надземных органов растений от различных факторов среды и физиологических состояний. Он возникает в связи с изучением водного режима культурных растений [25], вопросов экологической физиологии [26], жароустойчивости [27], светокультуры растений [16—18] и др.

Несколько обобщая литературные данные, можно считать, что температура листа зависит от морфологических и анатомических особенностей строения, содержания пигментов, физиологического состояния, мощности лучистого потока, температуры окружающего воздуха. Практическое значение вскрытых связей заключается в том, что они позволяют оценивать нежелательные последствия, которые могут возникнуть без учета этих связей, когда все наши практические рекомендации выращивания различных культур в открытом и особенно закрытом грунте касаются только температуры воздуха или почвы.

В табл. 3 приводятся данные сравнительных определений температуры листьев томатов. Отмечен сравнительно небольшой перегрев в сопоставлении с известным из литературы (до 4—10 и более градусов) [24], усиливающийся при подвядании. По-видимому, это связано с максимальной насыщенностью тканей листьев водой, постоянной возможностью охлаждения при транспирации, которые создавались обильными

Таблица 3

Температура листьев томатов в зависимости от температуры и влажности окружающего воздуха (определение проведено микроэлектротермометром МТ-54 конструкции В. Г. Карманова)

Объект	Микроклиматические условия в момент определения температуры листьев	Содержание воды в листьях, %	Последовательные измерения температуры, °С		Отклонения температуры листа от температуры воздуха, °С
			воздуха	листа	
1-й опыт: 7.VII, 15 час. 15 мин — 15 час. 45 мин.					
Листья 5—6 ярусов горшечной культуры томатов 2-го срока сева, фаза плодоношения	Контроль: яркое солнце, безоблачно, относительная влажность воздуха 59%	88	32,5	28,9	-3,6
			32,3	28,9	-3,4
			32,5	28,8	-3,7
То же	Опыт: в теплице солнечно, относительная влажность воздуха 82%	89,5	33,7	35,2	+1,5
			33,5	35,4	+1,9
			33,5	35,4	+1,9
3-й опыт: 29.VII, 14 час. 20 мин.— 14 час. 40 мин.					
Листья 5—6 ярусов горшечной культуры томатов 2-го срока сева, фаза плодоношения, начала созревания	Контроль: яркое солнце, редкие облака, относительная влажность воздуха 51%	87	29,0	28,2	-0,8
			31,0	30,4	-0,6
			31,2	30,2	-1,0
			29,0	28,6	-0,4
То же	Опыт: в теплице солнечно, относительная влажность воздуха 80%	89	35,0	35,8	+0,8
			36,0	37,0	+1,0
			37,0	37,6	+0,6
			37,0	36,4	-0,6
			37,2	37,8	+0,6

поливами, а они казались производителям единственным выходом из положения. Мы считаем, что с момента, когда начинает увеличиваться температура листа, все меньшая часть поглощенной энергии солнечного луча используется в синтетических процессах и все большая ее часть превращается в тепло и нагревает и без того уже перегретый лист, начинается новое состояние, которое при отсутствии условий для обратимости процессов распада приведет растение к гибели [4—10].

При сопоставлении имеющихся сведений о прямом влиянии супраоптимальных-супрамаксимальных температур на фотосинтез, о распаде белка в стареющих листьях и освобождении при этом веществ типа аутоксина, резко тормозящих процесс фотосинтеза [28—30], казалось совершенно очевидным, что и в условиях многодневного перегрева в преждевременно стареющих листьях должны быть подавлены процесс фотосинтеза, накопление и отток ассимилятов. Перегрев опытных растений (табл. 4) прежде всего сказывается на синтетической функции листа; у контрольных растений накопление и отток ассимилятов в 2—3 раза больше, чем у опытных. На отток ассимилятов из листа у опытных растений оказывали влияние еще и сравнительно высокие ночные температуры в теплице по сравнению с условиями контрольных растений. Так, суточная амплитуда колебаний температуры воздуха в контрольных условиях за весь опытный период составила 18—22°С, в опытных — только 10—16°С. Известно, что томаты по своим биологическим требованиям нуждаются в определенных сравнительно низких ночных температурах [31, 32].

Таблица 4

Накопление и отток ассимилятов в листьях томатов в различных условиях микроклимата

Объект, вариант	Дата, часы	Состояние неба, температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Накопление сухого вещества, г/м ² час (среднее из 8 часов экспозиции)	Отток вещества за сутки, г/м ²
Горшечная культура томатов 1-го срока сева. Фаза полного плодоношения. Листья 3-го яруса сверху	8.VI 9—17	Солнечно, безоблачно	20—23	5,21	29,47
			50—62		
			22—27		
Контроль			92—96	2,17	31,20
Опыт					
То же	12.VI 9—17	Солнечно, легкие облака, после дождя	7—9	6,50	44,93
			93—98		
			21—29		
Контроль			96—98	1,76	17,20
Опыт					
Горшечная культура томатов 2-го срока сева. Фаза начала плодоношения. Листья 3-го яруса сверху	2.VII 9.30—17.30	Переменно	21—26	6,82	71,06
			61—73		
			26—33		
Контроль			83—92	3,47	31,20
Опыт					

В том, что одной из причин сниженной урожайности томатного растения в теплице является слишком высокая интенсивность света при данном температурном режиме, убедил нас опыт (табл. 5).

Затененные марлей опытные растения показали большую продуктивность листового аппарата. Отсюда вытекает целесообразность притеняющих устройств или побелки кровли в производственных условиях в наиболее напряженные в световом отношении периоды вегетации.

Можно было предположить, что одной из причин низкой урожайности тепличных томатов в весенне-летний период является установленный нами комплекс неблагоприятных факторов, приводящий к торможению роста плодов (табл. 6). Несмотря на повышенное содержание свободных ауксинов в этих условиях, о чем косвенно можно судить по возрастанию числа индуцированных партенокарпических плодов [33], обычное физиологическое превосходство плодов нарушено подавлением синтеза, накоплением ядовитых продуктов распада и торможением роста.

Плоды № 1—4 росли в производственной теплице, плоды № 5—8 — тоже в теплице, но на уровне пола, при некотором затенении, № 9—12 — в межтепличном пространстве (контроль). Из табл. 6 следует, что высокая дневная температура и влажность воздуха сдерживали рост плодов. Соотношения веса плодов и надземной зеленой массы, косвенно характеризующие как бы синтетическую продуктивность растений в различных условиях, представлены на рис. 2 и в табл. 7.

Таблица 5

Влияние двухдневного притенения томатов в теплице на накопление и отток ассимилятов

Объект	Вариант	Дата, часы	Температура воздуха, °С	Накопление сухого вещества, г/м ² час	Отток вещества за сутки, г/м ²
			Относительная влажность воздуха, %		
Листья 6-го яруса горшечной культуры томатов 2-го срока сева в фазе плодоношения	Опыт	1-й день затенения 14.VII, с 11 до 18	31—34 71—85	4,55	20,80
	Контроль	без затенения 14.VII, с 11 до 18	Те же		
	Опыт	2-й день затенения 15.VII, с 11 до 18	29—34,5 70—93	2,22	38,13
	Контроль	без затенения 15.VII, с 11 до 18	Те же	1,62	19,06

Таблица 6

Среднесуточный прирост плодов томатов в зависимости от микроклимата. Средние 26-дневного измерения (15/VI—11/VII. 1959)

Условные вегетации			
Показатели	Опыт	Промежуточная группа растений	Контроль
Пределы изменений дневных температур (°С) воздуха (10—16 час.)	26—36	24—30	20—30
То же, ночных (22—6 час.)	18—21	16—18	12—18
Суточные изменения относительной влажности воздуха, %	73—96	76—90	35—70
Освещение	прямые лучи	рассеянный свет	прямые лучи

Прирост плодов по диаметру

Объект	№ плода	Диаметр, см	№ плода	Диаметр, см	№ плода	Диаметр, см
Горшечная культура томатов 1-го срока сева в фазе полного плодоношения	1	0,29	5	0,44	9	0,36
	2	0,27	6	0,49	10	0,39
	3	0,39	7	0,47	11	0,40
	4	0,25	8	0,55	12	0,56
	Среднее	0,30		0,49		0,43

Особый интерес представляет анализ явления массового буйного израстания растений, особенно во второй половине вегетации. Как уже указывалось во введении, в состоянии функциональных расстройств томатного растения поражали обилие и скорость роста молодых побегов и не только, как обычно, из пазух листа, но и из срединной жилки листьев и даже цветущей и частично плодоносящей кисти. По обилию пасынков и скорости роста резко выделялись опытные растения в теп-

лице. В табл. 8 показаны данные сравнительных измерений длины пасынков.

Эти результаты заслуживают внимания, так как побег может давать прирост за сутки до 4 см и более (№ 5 и 7) и в опытных условиях прирост в 6—13 раз больше, чем в контрольных. Некоторые пути к разгадке этого явления дает опыт, в котором выясняется роль взрослых стареющих листьев в обеспечении возможности такого роста (табл. 9).

На растениях в стеллажной культуре, в теплице, в фазе полного плодоношения удалены листья, кроме верхушечных. Через сутки начато суточное измерение прироста пазушных побегов у опытных (листья удалены) и контрольных (листья не удалены) растений.

Итак, в стареющем с подавленными синтетическими функциями листе при длительном многодневном перегреве создаются какие-то условия, при которых возможен необычайно быстрый рост вновь образующихся побегов, и при удалении такого листа рост соседнего молодого побега резко задерживается. Явление вторичного отрастания (образование подгона) известно у злаковых, израстание клубней — у картофеля, георгин и др. Хорошо известны также факты вторичного роста осенью ранне-весенних растений после жаркого лета; факты вторичного цветения, прорастание и позеленение



Рис. 2. Внешний вид контрольных (а) и опытных (б) растений томатов сорта «Лучший из всех» в период плодоношения.

Таблица 7

Продуктивность горшечных культур томатов 1-го срока сева в возрасте 3,5 мес. (по состоянию на 30/VII 1959 г.), в фазе полного плодоношения и массового созревания (средние 10 повторностей)

Объект, вариант	Вес надземной зеленой массы одного растения без плодов, г		Вес плодов одного растения, г		Количество плодов на 1 растение	Вес одного плода, г		Отношение веса плодов к весу надземной зеленой массы	
	1*	2*	1*	2*		1*	2*	1*	*
Опыт: томаты выращены в теплице	126,5	12,78	39,9	2,10	4,7	6,23	0,33	0,32	0,16
Контроль: томаты выращены в пролете между звеньями теплицы	56,0	5,49	141,0	6,90	4,6	31,52	1,56	2,51	1,26

1* — вес сырой массы.

2* — вес высушенной до постоянного веса (при 100—105°С) массы.

Таблица 8

Среднесуточный прирост молодых побегов на томатах 1-го срока сева в фазе полного плодоношения; средние 20 измерений (в период с 18/VI по 8/VII 1959)

Паушные побеги				Побеги на израстающих цветочных кистях			
контроль: пролеты между звеньями теплиц		опыт: в теплице		контроль: пролеты между звеньями теплиц		опыт: в теплице	
№ побега	прирост, см	№ побега	прирост, см	№ побега	прирост, см	№ побега	прирост, см
1	0,85	5	4,72	9	0,15	13	1,72
2	0,32	6	2,91	10	0,20	14	2,98
3	0,93	7	4,72	11	0,13	15	2,25
4	0,25	8	2,23	12	0,21	16	2,33
Среднее:		0,59	3,65	0,17		2,32	

Таблица 9

Влияние поврежденного высокой температурой листового аппарата на скорость роста пасынков. Стеллажная культура томатов 1-го срока сева в фазе полного плодоношения (суточный прирост побегов, см)

Вариант и № растения	Листья не удалены		Листья удалены, кроме верхушечных	
	1	2	3	4
3.VI I	2,30	3,10	0,30	0,80
4.VII	1,60	2,90	0,70	0,60
5.VII	1,75	4,50	0,50	0,30
6.VII	1,75	4,50	0,50	0,30
7.VII	1,90	7,50	1,00	0,20
8.VII	2,70	5,00	1,00	0,80
Среднее:	2,00	4,60	0,67	0,50

токсинам и токсинов грибного происхождения [28—30, 43—45] и т. д. происходит распад высокополимерных белковых соединений с образованием разнообразных продуктов и среди них токсических веществ [4, 5, 28—30, 45]. Такой же гидролитический распад претерпевают сложные углеводы. При деполимеризации высокомолекулярных соединений возрастает концентрация свободных физиологически активных веществ — витаминов [8], гормонов клеточного деления [46, 47] и растяжения [48, 49]. Следовательно, при длительном перегреве органов растения, подавлении синтеза и роста плодов происходит своеобразное «переполнение» тканей промежуточными продуктами белкового обмена; накапливаются соединения, которые могли бы быть использованы при благоприятных условиях для роста, как конституционные, энергетические, физиологически активные вещества.

Существо функционального заболевания томатов от перегрева, так же как угнетение и гибель растений при длительном перегреве вообще [4—10], мы рассматриваем как подтверждение гипотез К. Т. Сухорукова, изложенных в серии его работ [29, 30, 44, 45, 50—52], лежащих в основе

цветков многих цветочно-декоративных растений на юге. Нам думается, что в описываемых фактах есть что-то общее, имеющее важное значение в жизни автотрофного растения.

Классические работы Прянишникова [34] и его учеников, продолженные и развитые в ряде последующих исследований [35—37], изучение физиологии больного растения теперь уже не оставляют сомнения в том, что при старении органа [28—30, 38, 39], обезвоживании тканей при засухе [6, 40, 41], действии высокой температуры [4—10, 42], авто-

оригинального рассмотрения им вопросов физиологии в норме и патологии, причин отмирания и смерти.

Исход заболевания томатного растения в обстановке опыта может быть различным. Если накопление продуктов распада произойдет в условиях обезвоженности тканей, когда синтез и рост подавления действием высоких температур, когда ликвидируются физиологически активные центры (точки роста побега, растущий плод) и ресинтез продуктов распада невозможен, гибель растения неминуема вследствие отравления [4—10], завершающим этапом которого будет глубокое, бурное окислительное разрушение протоплазмы [44, 45, 50—52]. Если же в каких-то частях организма еще имеются возможности ресинтеза и роста, благодаря его биологическим особенностям и сочетанию внешних и внутренних условий [6, 7, 39], то при снятии повреждающего фактора происходит постепенное «выздоровление» за счет специфических особенностей автотрофного растительного организма: его высокой синтетической способности регенерации, реституции. Вторичное отрастание у пшеницы, израстание картофеля, томатов, георгинов и др. после длительного действия высоких температур, широко распространенные и у дикой растительности, мы рассматриваем как общую биологическую приспособительную реакцию, выработавшуюся в изменчивых условиях среды против действий высокой температуры и ее последствий.

В этом явлении как бы выходит «на поверхность» самая сущность защитной реакции растительного организма против действия высокой температуры. И, может быть, имеется основание сопоставить наше понимание сущности «выздоровления» при перегреве органов с тем, что известно из области лечения вирусных заболеваний растений при использовании метода термотерапии. Прогревание в определенных условиях больного вирусом растения приводит при дальнейших возможностях нормального роста к исчезновению вирусного начала [53]. Особенно интересным нам кажется то, что совершенно свободными от вирусного начала оказываются отрастающие вслед за прогреванием молодые побеги. В нашем опыте в условиях жаркой теплицы возникали также новые, гораздо более жаростойкие побеги. Если возможны рост и развитие эмбриональных тканей, благодаря высокой концентрации и благоприятному соотношению легко ресинтезируемых веществ, катализаторов роста, обеспеченности водой, то почти гетеротрофно развивающиеся побеги проходят ускоренное развитие; происходит быстрое обновление, омоложение организма растений. Некоторым производственникам, вопреки требованиям агротехники оставлявшим большинство пасынков на растении, удавалось, к удивлению всех, получать на этих побегах от, казалось бы, «безнадежных» растений дополнительный урожай быстро растущих и созревающих плодов.

Выводы

1. Высокая интенсивность солнечного света в весенне-летний период в Западной Сибири, несовершенство регулирования слагающих микроклимата теплицы приводят к частым нарушениям режимов температуры и влажности воздуха. Завышенные температуры и влажность воздуха подавляют транспирацию, затрудняют теплообмен между органами растений и воздушной средой, приводят к стойкому перегреву листа.
2. Следствием многодневного действия супраоптимальных-супра-максимальных температур, нарушенного термопериодизма является по-

давление синтетической функции, торможение накопления и оттока ассимилятов из листа и роста плодов. В этом одна из причин резкого падения урожайности томатов в теплице в весенне-летнем культурообороте.

3. Физиологической основой возникающих аномалий в строении органов, в росте и развитии является глубоко идущий процесс деполимеризации высокополимерных жизненно важных соединений, приводящий к накоплению разнообразных, в том числе и ядовитых, продуктов распада (аммиака). Если при этом не создается условий для ресинтеза этих продуктов распада, для роста, новообразований, то растительный организм в итоге гибнет от отравления и окислительного разрушения.

4. В условиях влажной теплицы при обильном поливе в угнетенном и быстро стареющем томатном растении, содержащем высокую концентрацию продуктов неглубокого распада и среди них конституционных, физиологически активных и энергетических веществ, создаются условия для быстрой дифференциации эмбриональных тканей, буйного роста почти гетеротрофно развивающихся побегов, что приводит к ресинтезу продуктов распада, самообновлению организма. В этом проявляется один из физиологических механизмов «защиты» растения от длительного перегрева, закрепленный в процессе эволюции.

5. Губительный перегрев органов растений можно предупредить путем применения в период высокой инсоляции притеняющих устройств, побелки кровли, круглосуточной вентиляции теплиц обильных, но редких поливов с последующим тщательным мульчированием поверхности почвы, препятствующим избыточному увлажнению воздуха.

Центральный Сибирский ботанический сад,
Новосибирск

Поступила в редакцию
12/1 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Луговкин, Культура помидоров в зонах консервной промышленности. Гиз сельхозлитературы, М., 1959.
2. М. Н. Воробьева, Азотистый обмен у растений при вирусных заболеваниях. Изв. АН СССР, сер. биол. № 6, 1939.
3. Е. Ф. Топеха, Биохимия вирусных болезней картофеля. Тр. по прикл. бот. сел. и ген., сер. 3, 14, 1936.
4. В. Ф. Альтергот, О причинах гибели растений при высоких температурах. Изв. АН СССР, сер. биол. № 1, 1936.
5. В. Ф. Альтергот, Самоотравление растительной клетки при высоких температурах как результат необратимого хода биохимических процессов. Тр. Ин-та физиол. раст. т. 1, вып. 2, 1937.
6. В. Ф. Альтергот, Ф. В. Шатилов, Г. Н. Хунцаридзе, Влияние удобрений и полива дождеванием при воздействии суховея. ДАН СССР, т. XXV, № 5, 1939.
7. В. Ф. Альтергот, Ф. В. Шатилов, Г. Н. Хунцаридзе, Влияние удобрений и полива дождеванием при повышенной влажности воздуха. ДАН СССР, т. XXV, № 5, 1939.
8. В. Ф. Альтергот, Значение перегрева в жизни растений и физиологические основы их теплоустойчивости. Тез. докл. XII Отчетной науч. сессии. ЗСФАН СССР. Новосибирск, 1958.
9. В. Ф. Альтергот, Направленность обмена веществ при перегреве растений и вопросы их теплоустойчивости. Физиология устойчивости растений (Морозоустойчивость, засухоустойчивость, солеустойчивость). Тр. Конф. 3—7 марта 1959 г. Изд-во АН СССР, М., 1960.
10. В. Ф. Альтергот, Особенности физиологии тепличного томата при нарушении транспирации и перегреве. Тез. докл. Выездной сессии Отд. биол. наук. (Казань) по вопросам водного режима растений в связи с обменом веществ и продуктивностью. 2—7 марта 1960 г. Изд-во Казанск. Ун-та, 1960.
11. А. В. Алпатьев, Помидоры. Изд-во Московский рабочий, 1958.
12. И. И. Китаев, Выращивание овощей в теплицах и парниках. Сельхозгиз, 1953.

13. И. Рейнгольд, Возделывание томатов в Германской Демократической Республике. Культура томатов. ГИЗ сельхозлитературы, М., 1958.
14. Э. Хробочек, Выращивание томатов в Польше. Культура томатов. ГИЗ сельхозлитературы, М., 1958.
15. А. В. Кузнецов, Е. Н. Сагалович, Овощеводство в Китае. (Выращивание овощей в защищенном грунте). ГИЗ сельхозлитературы, М., 1959.
16. П. В. Вершинин, М. К. Мельникова, Б. Н. Мищури, Б. С. Мошков, Н. П. Поясов, А. Ф. Чудновский, Основы агрофизики. ГИЗ физ.-мат. литературы, М., 1959.
17. А. Ф. Клешнин, Растение и свет. Теория и практика светокультуры растений. Изд. АН СССР, М., 1954.
18. А. Ф. Клешнин, Е. В. Лебедева, Н. Н. Протасова, Г. П. Шелудько, Выращивание растений при искусственном освещении. ГИЗ с.-х. литературы, М., 1959.
19. Л. И. Колдомасов, Климат Западной Сибири. Новосибиргиз, 1947.
20. Агроклиматический справочник по Новосибирской области. Новосибирск, 1959.
21. J. M. McGeel, The effect of position upon the temperature and dry weight of joints of *Opuntia*. *Carn. Inst. Washington. Yearbook*, 15, № 73—74, 1916.
22. A. Seybold, Die physikalische Komponente der pflanzlichen Transpiration. *Ergebnisse der Biologie*, 5, 1929.
23. В. Huber, Einige Grundlagen des Wärmehaushaltes der Pflanzen. I. Die Ursachen der hohen Sukkulendentemperaturen. *Ber. d. Deutsch. Bot. Ges.* 50, 68, 1932.
24. E. C. Miller and A. R. Saunders, Some observations on the temperature of the leaves of crop plants. *J. of Agr. Res.* vol. XXVI, № 1, 1923.
25. Н. С. Петин, Физиология орошаемой пшеницы. Изд-во АН СССР, М., 1959.
26. K. Raschke, Über die physikalischen Beziehungen zwischen Wärmeübergangszahl, Strahlungsaustausch, Temperatur und Transpiration eines Blattes. *Planta*, 48, № 2, 1956.
27. П. Д. Бухарин, О температуре листьев и жароустойчивости некоторых культурных растений. *Физиология раст.*, т. 5, вып. 2, 1958.
28. Е. Г. Клинт, М. Н. Силева, К особенностям обмена веществ в старых листьях. *Бюлл. Главн. Бот. сада*, вып. 7, 1950.
29. К. Т. Сухоруков, Н. Т. Зотова, Угнетение фотосинтеза вытяжками из старых листьев. *Бюлл. Главн. Бот. сада*, вып. 7, 1950.
30. К. Т. Сухоруков, А. Н. Новоселова, К особенностям превращения азотистых веществ в старых органах растений. *Бюлл. Главн. Бот. сада*, вып. 13, 1952.
31. F. W. Went, L. Cosper, Plant growth under controlled conditions. VI. *Amer. J. Bot.*, 32, 1945.
32. Н. И. Якушкина, Б. Е. Кравцова, Г. А. Новоселова, Влияние температуры на рост и передвижение веществ у томатов. ДАН СССР, т. XCI, № 4, 1953.
33. Регуляторы роста растений в сельском хозяйстве. Под ред. Г. Тукея. Изд-во ИЛ, М., 1958.
34. Д. Н. Прянишников, Азот в жизни растений и в земледелии СССР. Изд-во АН СССР, 1945.
35. А. И. Смирнов, К характеристике возраста табачных листьев. Тр. Центр. Ин-та табаководства. вып. 46, Краснодар, 1928.
36. K. Mothes, Sauerstoffpotential und Eiweiszumsatz im Laubblatt. *Flora*, (N—F), 28, 58(a), 1933.
37. K. Mothes, Stickstoffbilanz und Stickstoffverlust. *Planta*, 28, 1938.
38. М. С. Одинцова, Рибонуклеиновая кислота пластид и ее изменения в процессе развития организма. Докл. на II Всесоюз. Конф. по фотосинтезу. М., 21—26 января 1957. Проблемы фотосинтеза. Изд-во АН СССР, М., 1959.
39. C. Sullivan and J. Levitt, Nitrogen metabolism as related to drought resistance of *Sempervivum glaucum*. *Proc. of the IX Intern. Bot. Congr. Montreal*, August, 19—29, vol. II Abstracts, P. 387—388, 1959.
40. Н. М. Сисакин, Биохимическая характеристика засухоустойчивости растений. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1940.
41. И. А. Тарчевский, Продукты фотосинтеза листьев пшеницы и влияние на их образование почвенной и атмосферной засухи. Тр. Об-ва естествоиспытателей, LXII, т. 118, кн. 1, 1958.
42. Н. А. Гусев, Влияние повышенной температуры на водный режим растений. Изв. АН СССР, сер. биол., № 1, 1959.
43. К. Т. Сухоруков, Физиология больного растения. Проблемы иммунитета культурных растений. Тр. майской сес. 1935. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1936.
44. К. Т. Сухоруков, Иммунитет культурных растений и пути его практического использования. Тез. докл. III Всесоюзного совещ. по иммунитету растений к болезням и вердиту, Кишинев, 1959.
45. К. Т. Сухоруков, Физиология иммунитета растений. Изд-во АН СССР, М., 1952.

46. К. Сухоруков, Т. Эпель-Богословская, Действие биоса на процессы гниения. ДАН СССР, 1, № 9, 1935.
47. К. Сухоруков, Н. Большакова, Свободный и связанный гормон клеточного деления в растениях. ДАН СССР, т. LIII, № 5, 1946.
48. К. Т. Сухоруков, Б. П. Строгонов, О гормонах роста в больном растении. ДАН СССР, т. XLVII, № 8, 1945.
49. К. Сухоруков, О. Семовских, О действии ауксинов на плетки растений. ДАН СССР, т. LIV, № 1, 1946.
50. К. Т. Сухоруков, Р. В. Черепанова, Дыхание растений в связи с некоторыми воздействиями на него и с его возрастом. Бюлл. Главн. Бот. сада, вып. 14, 1952.
51. К. Т. Сухоруков, К. М. Малышева, О действии ядов на растения. Бюлл. Главн. Бот. сада, вып. 22, 1955.
52. К. Т. Сухоруков, О действии ядов на плазму и физиологические процессы растения. Бюлл. Главн. Бот. сада, вып. 28, 1957.
53. В. Kassanis and A. F. Posnette, Thermotherapie of virus-infected plants. Proc. of the IX Intern. Bot. Congr. Montreal, August, 19—29, 1959, vol. II, Abstracts, p. 186.

В. И. ПОЛТЕВ, И. Н. ГРИЦЕНКО

**ПОЛУЧЕНИЕ ВИРУЛЕНТНЫХ БАКТЕРИЙ
ДЛЯ БОРЬБЫ С ВОДЯНОЙ КРЫСОЙ
(*ARVICOLA TERRESTRIS* L.)**

Водяная крыса наносит большой ущерб сельскому и лесному хозяйству Западной Сибири: повреждает зерновые посевы, огороды, луга, лесные посадки, овощи в хранилищах, зерно в складах, стога сена и соломы; кроме того, по данным А. А. Максимова [1], она представляет основной источник туляремии. Для борьбы с водяной крысой используются различные средства, в том числе и сильнодействующие яды, но применение последних вызывает нередко гибель и полезной фауны.

Против вредителей садов, огородов, полей и лесов широко применяются также различные препараты, приготовляемые из живых микроорганизмов. Так, против вредных насекомых применяют энтобактерин и дендробациллин, против мышевидных грызунов — бактерии С. С. Мержковского [2], Б. Л. Исаченко [3] и М. И. Прохорова [4].

Перед лабораторией микробиологии насекомых Биологического института СО АН СССР была поставлена задача испытания микробиологического способа борьбы с водяной крысой. Для этой цели на базе Барабинской комплексной экспедиции и в сотрудничестве с ее коллективом было проведено бактериологическое исследование около шести тысяч водяных крыс, доставленных из разных районов Новосибирской области. При вскрытии животных обращалось внимание на патолого-анатомические изменения органов и тканей. При наличии патологических изменений паренхиматозных органов делали посевы на питательные среды и заражали подопытных животных. Были выделены возбудители сибирской язвы, туляремии, пастереллёзов, сальмонеллёзов; эризипелоиды и др. Наибольшее число находок составляли эризипелоиды.

Эризипелоид, по данным Н. Г. Олсуфьева [5], вызывает развитие эпизоотии среди водяных крыс в природных условиях. Л. М. Сюзюмова [6] указывает, что в сезоны распространения эризипелоида среди водяных крыс увеличивается количество бациллоносителей; от эризипелоида гибнут главным образом молодые особи, тогда как гибель взрослых не превышает 20—25%.

Гибель водяных крыс от эризипелоида наблюдалась и нами. Так, в августе 1959 г. вблизи одного болота в Куйбышевском районе было найдено несколько трупов водяных крыс, одновременно было отловлено 119 животных. Несмотря на создание для них хороших условий содержания и кормления, все зверьки в течение одной недели погибли. При бактериологическом исследовании из сердца, печени, селезенки, почек, лимфатических узлов и костного мозга каждой погибшей крысы был выделен в чистую культуру эризипелоид.

Септический характер течения эризипелоида и широкая распространенность его среди водяных крыс послужили основанием для изучения этого микроба в качестве микробиологического средства борьбы

с водяной крысой. Впервые для микробиологической борьбы с грызунами (сусликами) эризипелоида испытал И. И. Мечников [7] в 1887 г.

Из патологически измененных органов павших от эризипелоида водяных крыс было выделено 49 штаммов. По культуральным, биохимическим и биологическим свойствам они относятся, по данным Н. Г. Олсуфьева и Е. М. Цветковой [8], к группе эризипелоида, а по определителю бактерий В. Д. Штибена и И. К. Бабича [9], к виду бактерий — *Bact. rhusiopathiae var. muriseptica*.

Для подробного изучения мы взяли штамм 295, обладавший наиболее высокой вирулентностью и вызывавший у водяных крыс характерные патолого-анатомические изменения. Величина бактерий эризипелоида составляет $0,9 \times 0,5 \mu$. Бактерии имеют вид слегка извитой палочки, неподвижные, спор и капсул не образуют, по Граму, окрашиваются положительно. Биохимические свойства и характер роста на питательных средах представлен в табл. 1, из которой видно, что штамм 295 растет на мясо-пептонном агаре и бульоне. В 1 мл обычного мясо-пептонного бульона в течение одних суток при температуре 37° образуется 350—600 млн. живых бактериальных клеток. Из испытанных углеводов этот штамм расщепляет до кислоты сахарозу и непостоянно глюкозу и левулезу.

Таблица 1

Рост штамма на питательных средах

Оптимальная температура роста	Отношение к кислороду воздуха	Колонии на МПА	Рост в МПБ		Разжижение МПЖ	Укол в МПЖ	Изменение молока			Изменение углеводов						Бульон штерн	Образование нитрата	Нитраты									
			пленка	муть			спертализация	пептонизация	изменение pH	глюкоза		лактоза		сахароза					левулеза		галактоза		маннит				
										к	г	к	г	к	г				к	г	к	г	к	г			
37°	+	нежные, в виде капелек росы	+	+	—	ветвистая нить	—	—	—	+	—	—	—	+	—	±	—	±	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание: к — кислота, г — газ.

Патогенность к животным представлена в табл. 2.

Опытные заражения проводили подкожно односуточной бульонной культурой при титре 400 млн. живых бактерий в 1 мл; за подопытными животными наблюдали 21 день.

Из табл. 2 видно, что кролик, ондатра, морская свинка и голубь после введения относительно больших доз односуточной бульонной культуры не заболели. Они хорошо принимали корм и воду, по внешнему виду и поведению не отличались от здоровых. Белые мыши уже на вторые сутки после заражения проявляли беспокойство, вылезали из гнезд, часто пили воду; на третьи сутки одна мышь пала. Остальные погибли на четвертые-пятые сутки. При вскрытии у них обнаружены кровоизлияния в лимфатических узлах и серозных оболочках, патологические изменения в печени, селезенке, почках и геморрагическое воспаление слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта.

Таблица 2

Вирулентность штамма 295 к некоторым животным

Вид животного	Животных в опыте	Доза культуры МПБ, мл (под кожу)	Количество пораженных животных		Продолжительность болезни в сутках	Выделение исходной культуры
			заболело	пало		
Кролик	5	3,0	—	—	—	—
Ондатра	5	3,0	—	—	—	—
Морская свинка	5	2,0	—	—	—	—
Голубь	5	1,5	—	—	—	—
Белая мышь	5	0,2	5	5	2—5	5
Водяная крыса	5	0,1	—	—	—	—
»	5	0,25	1	—	1	—
»	5	0,5	3	1	8	1
»	5	1,0	5	5	2—5	5

При подкожном заражении водяных крыс в дозе 0,1 мл, т. е. 40 млн. микробных тел, заболевание не наступает. При введении 0,25 мл (100 млн. м. т.) из 5 зараженных водяных крыс заболела всего одна; болезнь протекала в легкой форме: в течение суток животное было малоподвижно, не принимало корм, шерстный покров был взъерошен. Однако на вторые сутки у этой водяной крысы признаки болезни исчезли, и ее дальнейшее поведение ничем не отличалось от здоровых.

При введении под кожу 0,5 мл (200 млн. м. т.) заболело 3 крысы, из которых одна пала через восемь суток после заражения. Патолого-анатомические изменения были типичны для данного штамма. При подкожном заражении 1,0 мл (400 млн. м. т.) бульонной культуры все 5 подопытных водяных крыс пали в течение двух-пяти суток. У всех павших водяных крыс была отмечена характерная картина патолого-анатомических изменений и выделена исходная культура.

Проведенные исследования показали, что штамм 295 обладает выгодным избирательным свойством: вызывая гибель водяной крысы, он не оказывает влияния на кролика и ондатру. Однако гибель водяной крысы наступает от подкожного введения дозы не меньше, чем 0,5—1,0 мл (200—400 млн. м. т.) Поэтому была проведена работа по усилению вирулентности эризипелоида штамма 295 путем последовательных пассажей через организм водяной крысы. Для опытов были взяты здоровые, выдержанные не менее 21 дня животные, которые отлавливались в местах, свободных от инфекционных и инвазионных болезней. Бактериальную культуру штамма 295 выращивали 24 часа при температуре 37° в мясо-пептонном бульоне. На каждый пассаж брали по две водяные крысы, односуточную бульонную культуру вводили под кожу, каждый раз снижая дозу. Количество бактериальных клеток определяли путем посева на МПА в чашках Петри с последующим подсчетом выросших колоний. При пассировании вирулентность штамма 295, как видно из табл. 3, повышалась не сразу. Так, дозу в 400 млн. живых бактериальных клеток пришлось вводить дважды, а дозу в 200 млн. — четыре раза, и только после этого очередные снижения количества клеток возмещались возросшей вирулентностью за счет пассирования, причем для последующего пассажа брали только две дозы: предыдущую, смертельную для обеих подопытных водяных крыс, и предусмотренную для последующего пассажа. Последовательное повышение вирулентности шло до 14-го пассажа. Уменьшение количества живых бактериальных клеток с 5,0 до 2,5 млн. в 15-м пассаже показало, что доза в 2,5 млн. клеток должна

Таблица 3

Подкожное пассирование штамма 295 через организм водяной крысы

№ пассажа	Животных в опыте	Доза культуры МПБ	Количество бактерий, клеток, млн.	Количество пораженных животных		Продолжительность болезни, час.	Из каких органов выделена культура
				заболело	пало		
1	2	1,0	400,0	2	2	68—72	Из сердца, печени, селезенки, лимфатических узлов и костного мозга
	2	0,5	200,0	1	—	—	
2	2	1,0	400,0	2	2	46—52	
	2	0,5	200	2	1	49	
3	2	0,5	200	2	2	46—52	
	2	0,4	160	1	—	—	
4	2	0,5	200	2	2	20—24	
	2	0,4	160	2	1	59	
5	2	0,5	200	2	2	48—66	
	2	0,4	160	2	1	70	
6	2	0,5	200	2	2	44—46	
	2	0,4	160	2	2	51—60	
7	2	0,4	160	2	2	44—46	
	2	0,3	120	2	2	49—54	
8	2	0,3	120	2	2	40—46	
	2	0,2	80	2	2	45—60	
9	2	0,2	80	2	2	30—50	
	2	0,15	60	2	2	60—64	
10	2	0,15	60	2	2	60—69	
	2	0,1	40	2	2	54—57	
11	2	0,1	40	2	2	30—54	
	2	0,05	20	2	2	40—42	
12	2	0,05	20	2	2	42—66	
	2	0,025	10	2	2	40—49	
13	2	0,025	10	2	2	30—47	
	2	0,012	5	2	2	30—40	
14	2	0,012	5	2	2	68—72	
	2	0,006	2,5	2	2	60—62	
15	2	0,006	2,5	2	2	67—67	
	2	0,003	1,2	2	1	75	
16	2	0,006	2,5	2	2	57—62	
	2	0,003	1,2	2	2	60—70	
17	2	0,003	1,2	2	2	51—54	
	2	0,0015	0,6	2	1	63	
18	2	0,0015	0,6	2	2	69—71	
	2	0,0008	0,3	1	—	—	
19	2	0,0008	0,3	2	—	—	
	2	0,0008	0,3	1	—	—	

быть дважды проведена через организм, после чего вирулентность возрастает в такой мере, что для последующего введения число клеток можно уменьшить до 1,2 млн. Опыт последовательных введений под кожу штамма 295 показал, что вирулентность возрастает только до определенных границ: в данном случае до 600 тыс. микробных тел.

При введении под кожу 300 тыс. бактерий гибель водяных крыс не наступала. При этой дозе заболевали не все животные, причем заболевшие через трое-шестеро суток выздоравливали.

При сравнении первоначальной смертельной дозы в 400 млн. с последней, содержащей 600 тыс., можно сказать, что последовательными пассажами вирулентность штамма 295 была повышена в сотни раз.

Заражение животных через кожу и подкожную клетчатку охватывает только часть путей, через которые происходит заражение в естественных условиях. Чаще заражение водяной крысы эризипеллоидом происходит, очевидно, через желудочно-кишечный тракт. При вспышке заболевания в летний период, когда в природе имеется много кровососущих насекомых, заражение животных может происходить как через кожу, так и через желудочно-кишечный тракт; поэтому необходимо было определить вирулентность пассированного штамма при введении животному бульонной культуры через рот, а также выяснить, будет ли происходить повышение вирулентности подкожно пассированного штамма при оральных введениях его. Опыт ставили на здоровых водяных крысах. Односуточную бульонную культуру вводили животному в рот из шприца через резиновую трубку. Титр культуры был 400 млн. живых бактерий в 1 мл. Для определения вирулентности непассированного и пассированного штаммов при оральном способе заражения ввели двум водяным крысам по 5 мл, двум по 3 мл односуточной бульонной культуры непассированного штамма и двум по 1 мл пассированного штамма.

Таблица 4

Оральное пассирование штамма 295 через организм водяной крысы

№ пассажа	Животных в опыте	Доза культуры, мл.	Количество пораженных животных		Продолжительность болезни в сутках	Из каких органов выделена культура
			заболело	пало		
1	2	1,0	2	2	4—7	Из сердца, печени, селезенки, лимфатических узлов и костного мозга
	2	0,5	2	1	5	
2	2	1,0	2	2	5—8	
	2	1,0	2	2	4—7	
3	2	0,5	2	2	3—8	
	2	0,5	2	2	6—8	
4	2	0,4	2	2	7—8	
	2	0,3	2	2	7—9	
5	2	0,2	2	1	8	
	2	0,2	2	1	8	
не пассированный штамм	2	5,0	2	2	5—7	
	2	3,0	2	1	6	

Данные этого опыта приведены в табл. 4, из которой видно, что количество бактерий, способное вызвать заболевание водяной крысы с летальным исходом при оральном введении, у пассированного штамма составляет 1 мл бульонной культуры или 400 млн. живых бактерий, тогда как непассированных бактерий для такого же эффекта нужно 5 мл или 2 млрд. клеток, т. е. в 5 раз больше. При оральном введении, так же как и при подкожном, наблюдалось повышение вирулентности, но оно шло более медленно, чем при подкожных введениях, и наблюдалось только до 7-го пассажа. Наименьшая смертельная доза культуры для подкожно и орально пассированного штамма составляет 0,3 мл или 120 млн. живых бактериальных клеток. В табл. 2 показано, что при введении под кожу кролику и ондатре 3,0 мл, морской свинке 2,0 мл и голубю 1,5 мл бульонной культуры заболевания этих животных не наступало. Вполне возможно, что с повышением вирулентности к водяной крысе пассированный штамм приобрел патогенность для этих видов животных. Для выяснения этого вопроса взяли для опыта здоровых,

выдержанных в течение 21 дня животных, посадили их по одному в клетку из расчета по 2 на каждую серию опыта. Односуточную бульонную культуру вводили под кожу. Титр культуры был 450 млн. в 1 мл. Данные этого опыта (табл. 5) показывают, что при пассажах штамма 295 через организм водяной крысы усиление вирулентности шло только по отношению к водяной крысе.

Таблица 5

Вирулентность пассированного штамма к некоторым животным

Вид животного	Животных в опыте	Доза культуры МПБ, мл (под кожу)	Количество пораженных животных		Продолжительность болезни в часах	Из каких органов выделена культура
			заболело	пало		
Кролик	2	3,0	—	—	—	—
Ондатра	2	3,0	—	—	—	—
Морская свинка	2	2,0	—	—	—	—
Голубь	2	1,5	—	—	—	—
Водяная крыса	2	0,0030	2	2	52—70	Из сердца, печени и селезенки

Необходимо отметить, что последовательные пассажи штамма 295 от одной водяной крысы к другой путем 18-кратного подкожного, затем 7-кратного орального заражения позволили, благодаря повышению вирулентности, значительно снизить смертельную дозу штамма для орального способа заражения водяной крысы. Так, если смерть водяной крысы от непассированного штамма наступала от 5 мл односуточной бульонной культуры, то для такого же эффекта пассированного штамма достаточно 0,3—0,5 мл. Таким образом, с помощью оральных пассажей для заражения через рот вирулентность возросла в 10—17 раз. К сожалению, при оральном способе введения нам не удалось получить с помощью описанной методики такого повышения вирулентности, как при подкожных пассажах.

Однако уже достигнутые результаты дают основание вести работы по испытанию пассированного эризипелоида в полевых условиях в качестве микробиологического средства борьбы с водяной крысой. Об этих опытах будет сообщено дополнительно.

Выводы

1. Эризипеллоид в природных условиях вызывает эпизоотии среди водяных крыс. Инфекционный процесс у них протекает в виде сепсиса: возбудитель болезни выделяется из сердца, лимфатических узлов, печени, селезенки, почек и костного мозга.

2. Выделенный от водяных крыс эризипеллоид штамма 295 при введении под кожу и через рот приводит к гибели этого животного, но не вызывает заболевания кролика, ондатры, морской свинки и голубя.

3. Подкожное пассирование через организм водяной крысы на протяжении 18 пассажей повышает вирулентность штамма 295 в сотни раз и при последующем оральном пассировании в сравнении с исходным усиливает ее при том же способе заражения в 10—17 раз.

4. Усиление вирулентности эризипеллоида штамма 295 к водяной крысе не вызывает патогенности к кролику, ондатре, морской свинке и голубю.

Биологический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
27/II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Максимов, Фауна млекопитающих в природных очагах туляремии в Западной Сибири и роль водяной крысы как основного эпидемически опасного вида грызуна в этих очагах. Водяная крыса и борьба с ней в Западной Сибири. Биол. ин-т СО АН СССР под ред. А. П. Кузьякина. Новосибирское ки. изд-во, 1959.
2. С. С. Мережковский, Бацилл, выделенный из сусликов и пригодный для истребления мышей. Архив ветнаук, за декабрь 1895.
3. Б. Л. Исаченко, О новой патогенной для крысы бацилле. Изв. Мин. Земледелия и Гос. имущества, 20, 1898.
4. М. И. Прохоров, Бактериологический метод борьбы с мышевидными грызунами. М.-Л., 1951.
5. Н. Г. Олсуфьев, Природная очаговость эризипелоида (рожи свиней) и листереллеза. Сб. Природная очаговость болезней в Казахстане. Алма-Ата, вып. 2, 1954.
6. Л. М. Сюзюмова, К эпизоотологической характеристике популяций грызунов Южного Зауралья. Автореф. дисс., Ин-т биол. УФАН СССР, Свердловск, 1959.
7. О. Н. Мечникова, Жизнь Ильи Ильича Мечникова. М.-Л., 1926.
8. Н. Г. Олсуфьев, Е. М. Цветкова, Некоторые новые данные по изучению свойств штаммов возбудителя эризипелоида, выделенных от грызунов, насекомых и иксодовых клещей. ЖМЭИ, 6, 1952.
9. В. Д. Штибен, И. К. Бабич, Определитель бактерий, патогенных для человека. Медгиз, 1955.

Д. В. ПАНФИЛОВ, О. Л. РОССОЛИМО, Е. Е. СЫРОЕЧКОВСКИЙ

К ФАУНЕ И ЗООГЕОГРАФИИ ШМЕЛЕЙ (*BOMBINAE*) ТУВЫ

До настоящего времени о шмелях (*Bombinae*) Тувы в литературе не было сколько-нибудь подробных сведений. Однако то, что было известно о шмелях соседних территорий — Алтая, Западной Сибири, Прибайкалья и Северной Монголии [1—11], давало возможность составить некоторое представление и о весьма богатой фауне шмелей Тувы. Особенно интересен вопрос об удельном весе в этой фауне зоогеографических элементов различного географического распространения. Учитывая большое своеобразие состава фауны шмелей рассматриваемой территории, можно было предполагать, что она достаточно гетерогенна.

Познание фауны шмелей Тувы представляет интерес и в плане исследования этих насекомых как опылителей дикорастущих и культурных растений. В Тувинской автономной области с ее горно-лесными, луговыми и степными ландшафтами резко-континентального климата среди насекомых-опылителей растений шмели играют очень большую, а часто и главную роль. Известно, что виды шмелей существенно различаются между собою по выбору растений, с цветков которых они собирают пыльцу и нектар, по способам устройства гнезд, по местообитаниям, по приуроченности к ландшафтам, по численности особей видов и отчасти фенологии. В связи с этим для выяснения роли шмелей в опылении растений знание видового состава их фауны и зоогеографическая характеристика служат той необходимой основой, без которой биоценотические исследования шмелей мало эффективны, а подчас и невозможны.

В июле-августе 1959 г. участниками биогеографической экспедиции Института географии АН СССР, работавшей на территории Тувы, Е. Е. Сыроечковским и О. Л. Россолимо было собрано значительное количество шмелей (188 экз.). Ими же сделаны соответствующие описания природы тех мест, где отлавливались шмели. Сборами в основном были охвачены центральная и отчасти западная части Тувы. Совершенно отсутствовали в собранной коллекции шмели из Восточной Тувы, в частности из обширной Тоджинской котловины. Определение коллекции и приводимые в статье энтомогеографические обобщения принадлежат Д. В. Панфилову.

Ниже дается краткая характеристика видов шмелей, обнаруженных экспедицией на территории Тувы, и зоогеографическая оценка тувинской фауны шмелей. Сообщаются сведения о видовых ареалах и ландшафтной приуроченности видов как по опубликованным работам [1, 3, 6—11, 12], так и по материалам, имеющимся в распоряжении Д. В. Панфилова.

1. *Bombus* (s. str.) *lucorum* L. Очень широко распространен в северной половине Евразии — от Западной Европы до Дальнего Востока и от лесотундры до Кавказа и Закавказья, гор Средней Азии и Восточного Тибета. Обитает в разреженных лесах, особенно на лесных полянах, на равнинных и горных лугах, отчасти в степях. В Туве встречен в горной

кедрово-лиственничной тайге с полянами, на полянах в предгорных лиственничных лесах с луговым и лесным разнотравьем и в злаково-полевой степи с редкостойными лиственничниками на высотах 600—1500 м над уровнем моря.

Между Тураном и Уюком, 6.VII (1 рабочий); оз. Чагытай, 9—10.VII (2 рабочих); котловина Шурмак, 13.VII (1 рабочий); пос. Сарыг-сеп, 29—30.VII (2 рабочих).

2. *Bombus* (s. str.) *patagiatus* Nyl. Таежный евразийский вид. Ареал занимает северо-восток Европейской части СССР и всю лесную территорию Алтая, Сибири и Дальнего Востока. Изолированное распространение известно в Восточном Тибете. Обитает на лугах в лесных ландшафтах. В Туве встречен в лиственничной тайге на полянах с лесным разнотравьем, на опушке лиственничного леса и в злаково-полевой степи около редкостойных лиственничников на высотах 600—1100 м.

Река Можалык, 11.VII (3 рабочих); оз. Чагытай, 10.VII (1 рабочий); котловина Шурмак, 13.VII (1 рабочий); пос. Сарыг-сеп, 29—30.VII (3 рабочих).

3. *Bombus* (*Exilobombus*) *exil* Skor. Весьма изолированный систематически, редкий в коллекциях и относительно узко распространенный сибирский вид: Средне-Сибирское плоскогорье, Прибайкалье, Северная Монголия. В Туве встречен в межгорной котловине на опушке лиственничного леса на высоте 1100 м.

Котловина Шурмак, 13.VII (1 самка).

4. *Bombus* (*Hortobombus*) *hortorum* L. Широко распространен в северной половине Евразии от Западной Европы до Дальнего Востока, от лесотундры до Кавказа и Закавказья, гор Средней Азии и Северной Монголии. Обитает в разреженных лесах и особенно на равнинных и горных лугах, отчасти в луговых степях. В Туве встречен на опушках и на полянах лиственничных лесов с луговым и лесным разнотравьем на высотах 600—1100 м.

Котловина Шурмак, 13.VII (2 рабочих); пос. Сарыг-сеп, 29—30.VII (2 самки, 4 рабочих).

5. *Bombus* (*Hortobombus*) *sushkini* Skor. Географическое распространение этого вида еще недостаточно выяснено. Известны находки на Алтае, в Предбайкалье, в Ганьсу. Обитает, по-видимому, в основном на лугах горных ландшафтов. В Туве встречен в заболоченной высокогорной тундре с пятнами разреженных лиственничников на высоте 1900 м.

Зап. Танну-Ола, перевал Хундургу, 2.VIII (1 рабочий).

6. *Bombus* (*Hortobombus*) *consobrinus* Dahlb. Таежный вид, распространен в северной половине Европы от Норвегии до Урала, в Сибири, на Алтае, в Северной Монголии и на Дальнем Востоке от Камчатки до Маньчжурии и Кореи. Обитает в хвойных лесах. В Туве встречен в межгорной котловине на опушке лиственничного леса с богатым луговым травостоем на высоте 1100 м.

Котловина Шурмак, 13—14.VII (23 рабочих).

7. *Bombus* (*Adventoribombus*) *adventor* Skor. Монгольско-южносибирский вид: Алтай, Прибайкалье, Северная и Восточная Монголия, Ганьсу. В Туве встречен в приозерной злаково-полевой степи с зарослями караганы, вблизи редкостойных лиственничников на высоте 1000 м. Оз. Чагытай, 9—10.VII (3 рабочих).

8. *Bombus* (*Adventoribombus*) *derhamellus* Kby. Обычен в средних широтах Европы и в Северном Казахстане. Обитает на лугах в лесных ландшафтах, отчасти в луговых степях. На Алтае и в Предбайкалье довольно редок, здесь, в восточной части ареала, вид представлен свое-

образными цветовыми формами, характеризующими, по-видимому, особый подвид. В Туве встречен в приозерной злаково-полынной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками и на опушке лиственничного леса с богатым луговым разнотравьем на высотах 1000—1100 м.

Оз. Чагытай, 9—10.VII (3 рабочих); котловина Шурмак, 13—14.VII (1 самка, 4 рабочих).

9. *Bombus (Adventoribombus) subbaicalensis* Vogt. Южно-таежный вид. Распространен в средних широтах Восточной Европы, на юге Западной Сибири, на Алтае, в Прибайкалье, в Северной Монголии, на Амуре, в Уссурийском крае, в Северной Корее и в Ганьсу. Обитает на лугах в лесных ландшафтах. В Туве встречен в злаково-полынной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками и на опушке лиственничного леса с луговым разнотравьем на высотах 1000—1100 м.

Оз. Чагытай, 9.VII (1 рабочий); котловина Шурмак, 13.VII (1 самка).

10. *Bombus (Adventoribombus) muscorum* F. Очень широко распространен от Западной Европы до Дальнего Востока и от лесотундры до Южной Европы, Закавказья, гор Средней Азии, Северной Монголии и Маньчжурии. Всюду приурочен к луговым участкам в лесном ландшафте или к луговым равнинным и горным степям. Особенно часто встречается на приречных лугах и дюнах. В Туве встречен в злаково-полынной приозерной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками на высоте 1000 м.

Оз. Чагытай, 9.VII (1 рабочий).

11. *Bombus (Adventoribombus) schrencki* F. Мог. Таежный вид, распространен в северной половине Европейской части СССР, на Урале, на Алтае, в Сибири, Северной Монголии и на Дальнем Востоке от Камчатки до Северо-Восточного Китая. Обитает в лесах. В Туве встречен на полянах и на опушках лиственных лесов с лесным и луговым разнотравьем на высотах 1000—1100 м.

Река Можалык, 11.VII (2 рабочих); котловина Шурмак, 13—14.VII (7 рабочих).

12. *Bombus (Agrobombus) agrorum* F. Широко распространен в Европе и в северной половине Азии от Урала до Якутии. Изолированно распространен в Ганьсу. Всюду обитает в различных типах лесов, преимущественно в лиственных и хвойно-лиственных. В Туве встречен в осветленной горной кедрово-лиственничной тайге с примесью мелколиственных пород, на опушке лиственничного леса в межгорной котловине и в заболоченной высокогорной тундре с пятнами лиственничников на высотах от 1100 до 1900 м.

Между Тураном и Уюком, 6.VII (16 рабочих); котловина Шурмак, 13.VII (26 рабочих); Зап. Танну-Ола, перевал Хундурган, 2.VIII (1 рабочий).

13. *Bombus (Laesobombus) macilidorsis* Skor. Распространен в средних широтах Евразии от Польши, Латвии и Эстонии до Северной Кореи. Известны находки в Ганьсу. Обитает на лугах и на полянах в разреженных светлых лесах, особенно сосновых. В Туве встречен в приозерной злаково-полынной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками на высоте 1000 м.

Оз. Чагытай, 9.VII (3 рабочих).

14. *Bombus (Subterraneobombus) subterraneus* L. Широко распространен в Европе, на Кавказском перешейке, в Северном и Восточном Казахстане, на Тянь-Шане, Алтае, в Прибайкалье и Северной Монголии. Обитает на лугах и в луговых равнинных и предгорных степях. В Туве

встречен на опушке лиственничного леса с богатым луговым разнотравьем на высоте 1100 м.

Котловина Шурмак, 13.VII (3 рабочих).

15. *Bombus (Subterraneobombus) melanurus* Lep. Горный азиатский вид, распространен в Закавказье, в горах Средней и Центральной Азии, на Алтае и в горах Монголии. Обитает на высокогорных лугах, в горных степях и полупустынях. В Туве встречен на приозерных лугах вблизи полужакрытых песков и участков опустыненных степей на высоте 1000 м.

Оз. Терехоль, 17.VII (3 рабочих).

16. *Bombus (Subterraneobombus) tschitscherini* Rad. Монгольский вид, на север распространен до Алтая и Забайкалья, на юг — до верхнего течения Хуанхэ. Обитает на лугах и в степях. В Туве встречен в приозерной злаково-полынной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками на высоте 1000 м.

Оз. Чагытай, 9.VII (4 рабочих).

17. *Bombus (Pomobombus) armeniacus* Rad. Распространен по степям Евразии от Закавказья, через юг Европейской части СССР и Казахстан до гор Средней Азии, предгорий Алтая и Саян. В Туве встречен в приозерной злаково-полынной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками на высоте 1000 м.

Оз. Чагытай, 9.VII (1 рабочий).

18. *Bombus (Sibirobombus) sibiricus* F. Монгольский вид, распространен от мелкосопочника Центрального Казахстана до Забайкалья и запада Маньчжурии, на юг — до верхнего течения Хуанхэ. Обитает на остепненных субальпийских лугах и в низкогорных луговых степях. В Туве встречен в приозерной злаково-полынной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками на высоте 1000 м.

Оз. Чагытай, 9.VII (3 рабочих).

19. *Bombus (Lapidariobombus) sicheli* Rad. Таежный вид, распространен в северной половине Европейской части СССР, в Северном Казахстане, на Тянь-Шане, в Сибири, в Северной Монголии и на Дальнем Востоке. Обитает на лугах в лесных ландшафтах, отчасти в луговых степях. В Туве встречен на полянах в горной осветленной кедрово-лиственничной тайге, на полянах и опушке предгорного лиственничного леса с лесным и луговым разнотравьем и в злаково-полынной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками на высотах 600—1500 м.

Между Тураном и Уюком, 6.VII (5 рабочих); оз. Чагытай, 9—10.VII (10 рабочих); котловина Шурмак, 13.VII (1 рабочий); пос. Сарыг-сеп, 29.VII (1 рабочий).

20. *Bombus (Cullumanobombus) semenoviellus* Skor. Южно-таежный вид, распространен в средних широтах Европейской части СССР, на Южном Урале, в Восточном Казахстане, в Прибайкалье и Якутии. Всюду придерживается лугов и разреженных сосновых лесов, преимущественно на песчаных почвах. В Туве встречен на опушке лиственничного леса с луговым разнотравьем на высоте 1100 м.

Котловина Шурмак, 13.VII (1 рабочий).

21. *Bombus (Pratobombus) jonellus* Kby. Широко распространен в северной половине Евразии от Западной Европы до Дальнего Востока. Обитает на лесных полянах, отчасти в разреженных лесах. В Туве встречен в осветленной кедрово-лиственничной тайге с полянами на высоте 1500 м.

Между Тураном и Уюком, 6.VII (1 самка, 2 рабочих).

22. *Bombus (Pratobombus) hypnorum* L. Широко распространен в се-

верной половине Евразии от Западной Европы до Дальнего Востока. Обитает в лиственных, хвойно-лиственных и темно-хвойных лесах. В Туве встречен в осветленной кедрово-лиственничной горной тайге с примесью мелколиственных пород и полянами на высоте 1500 м.

Между Тураном и Уюком, 6.VII (1 рабочий).

23. *Bombus (Pratobombus) modestus* Ev. Таежный вид, распространен в северной половине Европейской части СССР, в Сибири и на Дальнем Востоке. Обитает в лесах. В Туве встречен на опушке лиственничного леса с богатым луговым разнотравьем на высоте 1100 м.

Котловина Шурмак, 13.VII (4 рабочих).

24. *Psithyrus* (s. str.), *rupestris* F. Широко распространен в северной половине Евразии (Западная Европа, средние широты Европейской части СССР, Кавказский перешеек, Северный Казахстан, Прибайкалье). Обитает в луговых степях, на лугах лесной зоны и на окраинах разреженных лесов. В Туве встречен в злаково-полюнной приозерной степи с зарослями караганы и редкостойными лиственничниками и в предгорной лиственничной тайге с обильными полянами, покрытыми лесным разнотравьем, на высотах 600—1000 м.

Оз. Чагытай, 9.VII (3 самки); пос. Тарыг-сеп, 29.VII (1 самка).

Таким образом, в настоящее время можно считать доказанным обитание в Туве 23 видов шмелей (*Bombus*) и одного вида паразитических шмелей (*Psithyrus*). Количество видов может быть в дальнейшем, несомненно, увеличено за счет обнаружения видов, найденных на ближайших к Туве территориях: *Bombus (Mendacibombus) altaicus* Skor. (известен с Алтая, с юга Прибайкалья и из Северной Монголии), *B. (s. str.) sporadicus* Nyl. (известен с Алтая, из Прибайкалья и Северной Монголии), *B. (Soroënsibombus) soroënsis* F. (известен из Северного Казахстана, с Алтая, из Прибайкалья и Северной Монголии), *B. (Adventoribombus) helferanus* Seidl. (известен с Алтая, Саян и из Прибайкалья), *B. (Adventoribombus) gilvus* Skor. (известен с юга Западной Сибири, с Алтая, из Прибайкалья и Северной Монголии), *B. (Adventoribombus) equestris* F. (известен из Восточного Казахстана, с Алтая и Саян), *B. (Subterraneobombus) distinguendus* F. Mor. (известен из Восточного Казахстана, с Алтая и из Прибайкалья; в 1959 году Е. Е. Сыроечковским и О. Л. Россолимо был найден в Хакасии у границы Тувы). В Туве, по-видимому, могут быть обнаружены горные виды шмелей — обитающий в Северной Монголии *B. (Sibiricobombus) semenovi* F. Mor. и обитающие на Алтае и в Монголии *B. (Lapidariobombus) incertoides* Vogt и *B. (Kozlovibombus) kozlovi* Skor.

В наиболее высокогорных условиях Тувы в горной тундре может быть обнаружен арктический вид *B. (Pratobombus) lapponicus* F. (известно локальное распространение в горах Средней Азии — *B. lapponicus relictus* Skor. и на Алтае — *B. lapponicus wollmani* Skor.). Следовательно, максимальное число видов шмелей (*Bombus*) в Туве, вероятно, близко к 34 видам, а кроме того, несомненно наличие нескольких видов паразитических шмелей (*Psithyrus*), что в сумме дает около 40 видов подсемейства *Bombinae*.

Представляет интерес сравнение видового богатства фауны шмелей (*Bombus*) Тувы с соседними территориями*. В настоящее время по коллекционным материалам, хранящимся в Институте зоологии АН СССР (Ленинград) и в Зоологическом музее Московского государственного университета, известно следующее число видов шмелей:

* Данных о паразитических шмелях (*Psithyrus*) для рассматриваемых частей внетриконтиентальной Азии еще недостаточно для каких-либо надежных выводов.

В Забайкалье и Северной Монголии	36
На Тянь-Шане	28
В Предбайкалье	25
В Северо-Восточном Казахстане	23

Для Забайкалья и Северной Монголии число видов по мере дальнейших исследований может значительно увеличиться. По-видимому, Тува по богатству фауны шмелей уступает только Забайкалью и Северной Монголии, превосходя в этом отношении остальные указанные территории, видовой состав шмелей которых в настоящее время известен достаточно полно.

Наибольшую общность видового состава фауны шмелей Тувы обнаруживает с фауной Забайкалья и Северной Монголии (21 вид), несколько меньшую с фауной Предбайкалья (19 видов), еще меньшую с фауной Северо-Восточного Казахстана (13 видов) и, наконец, наименьшую с фауной Тянь-Шаня (8 видов).

Таким образом, фауна шмелей Тувы представляется как переходная, но явно тяготеющая к территориям Северной Монголии и Прибайкалья (Предбайкалье плюс Забайкалье).

Чтобы более точно оценить влияние фаун окружающих территорий на фауну шмелей Тувы и выяснить степень сходства между ними, необходимо проанализировать не только общность в видовом составе, но учесть и богатство самих окружающих фаун. При этом оказывается, что в Предбайкалье виды, обнаруженные в Туве, составляют 76% предбайкальской фауны, в Забайкалье и Северной Монголии — 58% забайкальско-северомонгольской фауны, в Северо-Восточном Казахстане — 57% казахстанской фауны и на Тянь-Шане — 29% тяньшанской фауны. В ходе дальнейших исследований эти цифры могут измениться, но особенности соотношения фауны Тувы с окружающими фаунами в основе останутся, по-видимому, теми же. Так, в Предбайкалье может оказаться более 90% видов, обитающих в Туве, тогда как в Забайкалье и Северной Монголии несколько менее 90% (хотя, поскольку эта фауна еще не исследована в должной мере, процент может оказаться меньшим), в Северо-Восточном Казахстане около 80% и на Тянь-Шане около 40%.

Вывод из всего сказанного достаточно определен — наибольшее сходство фауны шмелей Тувы имеет с фауной Предбайкалья. Это почти одинаковые фауны. Несколько менее сходна тувинская фауна шмелей с фаунами Забайкалья, Северной Монголии, Северо-Восточного Казахстана. С фауной Тянь-Шаня сходство очень небольшое, связь с этой фауной осуществляется несколькими широко распространенными в Евразии видами, например, *B. lucorum*, *B. muscorum*, *B. hortorum*, *B. subterraneus* и немногими другими. *B. melanurus* неспецифичен для Тянь-Шаня — это вид, широко распространенный в горах Средней и Центральной Азии.

Еще больше подчеркивается тяготение фауны шмелей Тувы к Предбайкалью и другим районам Сибири при оценке участия в тувинской фауне видов, характерных по типам ареалов для соседних с Тувой территорий. В Туве имеется 9 характерных таежных европейско-сибирских и сибирских видов: *B. patagiatus*, *B. exil*, *B. consobrinus*, *B. subbaicalensis*, *B. schrencki*, *B. sicheli*, *B. semenoviellus*, *B. modestus*. В сборах из Тувы 1959 г. они составляют 40% (76 экз.). Гораздо меньше характерных монгольских видов: *B. adventor*, *B. tschitscherini*, *B. sibiricus* в сборах 6% (10 экз.). Из характерных казахстанских видов может быть указан только *B. armeniacus* — в сборах 0,6% (1 экз.). Ни одного характерного тяньшанского вида в Туве не обнаружено.

Итак, по всем имеющимся данным, сравнительно-зоогеографическая оценка фауны шмелей Тувы говорит о том, что эта фауна — неотъемлемая часть более обширной фауны шмелей Предбайкалья. По сравнению с другими частями территории Предбайкалья в Туве заметнее влияние степных фаун — Монголии и, в меньшей степени, Казахстана. По-видимому, некоторое влияние на фауну шмелей Тувы должна оказывать горная центральноазиатская фауна шмелей, чего нет в других местах Предбайкалья. Несомненно, очень сходны фауны шмелей Тувы и Алтая, различия между ними могут быть только очень небольшие, за счет распространения до предгорий Алтая некоторых степных видов Казахстана (в частности, *B. paradoxus* D.—T., *B. laesus* F. Mog., *B. fragrans* Pall., найденных в предгорьях Алтая).

Несколько слов следует сказать о роли в фауне Тувы групп видов шмелей, различающихся между собою по местообитаниям. Наиболее богата фауна луговых шмелей — 13 видов (*B. lucorum*, *B. patagiatus*, *B. exil*, *B. hortorum*, *B. sushkini*, *B. adventor*, *B. derhamellus*, *B. subbaicalensis*, *B. muscorum*, *B. maculidorsis*, *B. subterraneus*, *B. sicheli*, *B. semenoviellus*). На втором месте стоят лесные шмели — 6 видов (*B. consobrinus*, *B. schrencki*, *B. agrorum*, *B. jonellus*, *B. hypnorum*, *B. modestus*). Степных и горно-степных только 4 вида (*B. melanurus*, *B. tschitscherini*, *B. armeniacus*, *B. sibiricus*). В сборах 1959 г. было наибольшее количество экземпляров лесных шмелей (93 экз.), меньше — луговых (67 экз.) и меньше всего — степных (27 экз.).

Учитывая разнообразие видов в каждой из названных групп шмелей и количество собранных экземпляров, получаем, что в среднем на каждый лесной вид приходилось 15,5 экз., на каждый степной — 6,8 экз. и на каждый луговой — 4,8 экз. Хотя последние цифры, вследствие неполноты материалов, и не отражают действительный удельный вес особей лесных, степных и луговых шмелей на территории Тувы, но все же полученные данные отражают значительную контрастность ландшафтов Тувы, где таежные леса более или менее непосредственно контактируют со степями. Такая картина характерна для территорий с резко-континентальными климатами. В средних широтах Евразии луговой элемент на таких территориях отступает на задний план по сравнению с хорошо увлажняемыми территориями близ краев континентов, находящимися под воздействием насыщенных влагой океанических воздушных масс. Например, в центральных областях Европейской части СССР в сборах шмелей всегда господствуют по количеству экземпляров луговые и лесные виды, степные же встречаются в ничтожном количестве. Сборы из приатлантических районов Западной Европы и с Дальнего Востока вообще, как правило, не имеют степных шмелей.

Институт географии АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
11/1 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Скориков, Шмели Петроградской губернии. Фауна Петрогр. губ., т. II, вып. II, Петербург, 1922.
2. А. С. Скориков, Шмели Палеарктики. Часть I. Общая биология (со включением зоогеографии). Сев. обл. ст. защиты растений, т. IV, вып. I, Петербург, 1922.
3. A. Skorikov, Die Hummelfauna Turkestans und ihre Beziehungen zur zentralasiatischen Fauna (*Hymenoptera*, *Bombidae*). Тр. Памирской эксп. 1928 г., вып. VIII, 1931.
4. A. Skorikov, Zur Hummelfauna Japans und seiner Nachbarländer. Mushi, vol. 6, Nr. 2, 1933.

5. V. B. Porov, Zur Kenntnis der paläarktischen Schmarotzerhummeln (*Psithyrus* Lep.). Eos, т. VII, Madrid, 1931.
6. Д. В. Панфилов, Шмели подрода *Cullumanobombus Vogt* (*Hymenoptera*, *Apoidea*). Тр. Всесоюз. Энтомол. Об-ва., т. 43, 1951.
7. Д. В. Панфилов, Материалы по систематике шмелей (*Hymenoptera*, *Bombinae*) с описанием новых форм. Зоол. журн. т. XXXV, № 9, 1956.
8. Д. В. Панфилов, К экологической характеристике шмелей в условиях Московской области. Уч. зап. Моск. Городск. пед. ин-та им. В. П. Потемкина, т. LXI, 1956.
9. Д. В. Панфилов, Шмели (*Bombidae*) Московской области. Уч. зап. Моск. Городск. пед. ин-та им. В. П. Потемкина, т. LXV, вып. 6, 1957.
10. Д. В. Панфилов, О географическом распространении шмелей (*Bombus*) в Китае. Act. Geograph. Sinica, vol. 23, No. 3, 1957.
11. Д. В. Панфилов, Опыт реконструкции палеогеографии Северной Евразии в четвертичном периоде по материалам современной фауны шмелей. Вопр. палеобиогеографии и биостратиграфии, тр. I сессии Всесоюз. Палеонтол. Об-ва. М., 1957.
12. А. Н. Казанский, Шмелиное население Иваново-Вознесенской губернии. Тр. Иваново-Вознесенск. Научн. Об-ва. Краеведения, вып. 3, 1925.

Е. Г. ЧАГИНА

ФОРМЫ ФОСФАТОВ
И НИТРИФИКАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ
НИЗКОГОРИЙ СЕВЕРНОГО АЛТАЯ

Азот и фосфор являются важнейшими элементами питания растений. Наиболее правильные представления о степени обеспеченности растений фосфором можно получить на основании фракционного состава фосфатов почв [1]. Прянишников [2] доказал физиологическую равнозначность для растений азота как в аммиачной, так и нитратной форме. Последними же работами Возбуцкой [3] установлено, что в условиях Западной Сибири аммонийный азот используется растениями и нитраты остаются, по существу, главным источником азота для растений. Поэтому процесс нитрификации является одним из важных показателей плодородия почвы.

Наши исследования проведены на почвах Горно-Алтайского опорного пункта плодородства, расположенного в Татанакском логу, и урочища Каяс, примыкающего к г. Горно-Алтайску. Плодово-ягодный сад опорного пункта заложен в 1934 г. При посадке на бывшем выгоне сплошной вспашки всего участка не производилось, саженцы сажались в вырытые ямы. В последующие годы обрабатывались только междурядья, в них же вносились суперфосфат и хлористый калий. В рядах почва оставалась задерненной.

Урочище Каяс по растительному покрову в настоящее время напоминает Татанакский лог 1930—1933 г. Северная его часть, прилегающая к Горно-Алтайску, остепнена и используется в качестве выгона, южная — покрыта молодым осинником с оставшимися единичными пихтами. В остепненной части урочища закладывается сад промышленного значения.

Лет 80 тому назад эта территория была покрыта пихтовым лесом, о чем можно судить по сохранившимся пихтам в 4 км восточнее опорного пункта на Пихтовой горе, а также по названию одной из вершин урочища Каяс «Мотыкин пихтач».

Рельеф изучаемого района низкогорий сильно изрезан, он представляет чередование глубоких логов с текущими по ним ручьями и увалов, иногда с выходами коренных пород по вершинам. На большей части территории коренные породы покрыты мощным плащом лессовидных отложений. Разница высот между днищами логов и вершинами увалов достигает 100—200 и более метров.

Рельеф в этом районе является «вершителем почвенных судеб» (В. В. Докучаев). Почвы от вершин увалов к днищам логов быстро сменяются от маломощных выщелоченных черноземов на увалах через оподзоленные черноземы, темно-серые лесные оподзоленные и лугово-темно-серые лесные оподзоленные почвы до мощных луговых почв. Мощность гумусового горизонта и одновременно степень оподзоленности уве-

личиваются вниз по склону. Перечисленный ряд почв типичен для склонов южной экспозиции. На северных склонах луговые и лугово-темно-серые почвы доходят почти до вершины, оставляя неширокие полоски темно-серых почв по водораздельным частям увалов.

Полевые почвенные обследования на Горно-Алтайском опорном пункте плодородства, урочище Каяс, плодпитомнике Союзга, на Пихтовой горе, а также маршрутные наблюдения показали, что такое распределение почв в зависимости от рельефа характерно для районов низкогорий Северного Алтая.

Все почвы содержат большое количество гумуса в верхних горизонтах (9—14%). В составе гумуса на долю гуминовых кислот приходится от 36,4—28,6% в черноземе до 49,2—59,0% в лугово-темно-серой почве. Все почвы имеют высокую гидролитическую кислотность, которая даже в выщелоченном черноземе составляет 5 мэкв на 100 г сухой почвы, а в лугово-темно-серой — 13,4 мэкв. Количество обменных оснований колеблется от 37 мэкв в лугово-темно-серой почве до 47,8 — в луговой. Механический состав всех почв легкосуглинистый. Структура почв зернистая, водопрочная. Такое несколько необычное сочетание свойств (высокая гумусность и повышенная гидролитическая кислотность, оподзоленность и преобладание гуминовых кислот в составе гумуса) объясняется особенностями генезиса данных почв [4].

Содержание гумуса и азота определялось в двух верхних горизонтах основных почв опорного пункта и в девственных почвах из лога Каяс, темно-серой лесной оподзоленной и лугово-темно-серой лесной оподзоленной (табл. 1 и 2). В саду опорного пункта образцы почв для определения в них фосфора и азота мы старались брать на неудобренных задерненных полосах, что важно для выяснения генетических особенностей почв. И все же оказалось, что в местах взятия образцов темно-серой и луговой почв суперфосфат был внесен, что видно по высокому содержанию в этих почвах углекислорастворимой и уксуснорастворимой фракций фосфатов.

Таблица 1

Содержание различных форм фосфатов в почвах по Чирикову (мг/кг)

Почва	Горизонт	Глубина, см	P ₂ O ₅ , растворимая в				3 N H ₂ OH (органические фосфаты)	Нерастворимая P ₂ O ₅ минеральной части почвы	Валовой фосфор P ₂ O ₅	Содержание органического фосфора в гумусе, %	
			H ₂ O + CO ₂	0,5 N уксусной кислоте	0,5 N соляной кислоте						
						мг/кг					% от валового
Чернозем выщелоченный маломощный	A	0—8	9,7	305,5	203,8	1107,4	60,2	211,6	1834	1,07	
	B	20—28	5,2	247,6	199,3	451,8	46,5	68,1	972	1,15	
Темно-серая лесная оподзоленная (опорный пункт)	A	0—10	88,3	474,2	547,0	1368,4	53,2	84,1	25,72	1,40	
	A ₁ A ₂	25—34	6,8	233,4	243,8	608,6	60,8	—	1000	1,43	
Темно-серая лесная оподзоленная (ур. Каяс)	A	0—15	15,3	213,3	282,1	1862,1	79,1	—	2354	1,57	
	A ₁ A ₂	23—32	5,1	208,5	142,3	639,3	48,2	330,8	1326	1,35	
Лугово-темно-серая оподзоленная	A	0—8	12,3	159,8	374,1	1797,6	65,3	407,2	2751	1,53	
	A	20—28	3,5	138,8	226,8	1795,0	80,3	69,9	2234	2,19	
Луговая мощная	A	0—10	24,6	473,5	534,4	1737,8	53,2	497,8	3268	1,25	
	A	24—32	15,3	492,6	686,1	1773,0	50,2	568,0	3535	1,53	

Таблица 2

Накопление азота нитратов (мг N на 1 кг абс. сухой почвы) и изменение рН в почвах при их компостировании в течение 25 дней

Почва	Горизонт	Глубина, см	Исходная почва		Варианты компостирования							
			рН	N	контроль		почва + суперфосфат		почва + известь		почва + (NH ₄) ₂ S O ₄	
					рН	N	рН	N	рН	N	рН	N
Чернозем мало-мощный выщелоченный (опорный пункт)	A	0—8	6,3	7,8	6,5	98,9	6,5	76,3	7,0	231,7	6,4	59,3
	B	20—28	6,3	10,1	6,7	6,4	6,4	5,2	7,2	8,2	6,4	3,8
Темно-серая лесная оподзоленная (опорный пункт)	A	0—10	6,0	5,3	6,1	107,4	—	—	6,5	298,0	—	—
	A ₁ A ₂	25—34	6,2	7,7	6,6	5,5	—	—	—	—	—	—
Темно-серая лесная оподзоленная (ур. Каяс)	A	0—15	6,0	7,7	6,3	21,4	6,2	10,9	6,8	59,9	6,3	10,5
	A ₁ A ₂	23—32	5,6	5,4	6,0	8,8	5,9	3,4	6,8	6,4	5,9	3,4
Лугово-темно-серая лесная оподзоленная (опорный пункт)	A	0—8	5,8	8,3	6,1	50,3	6,2	39,3	6,7	110,7	6,1	35,6
	A	21—28	5,6	2,4	6,0	5,7	5,8	3,5	6,3	5,7	6,8	3,5
Луговая мощная (опорный пункт)	A	0—10	6,0	3,0	5,8	103,1	5,9	88,1	6,4	155,4	5,8	84,7
	A	24—32	5,8	4,5	5,9	24,0	5,8	20,5	6,6	24,3	5,8	20,1
Лугово-темно-серая лесная оподзоленная (ур. Каяс)	A	5—15	5,5	3,6	6,0	9,9	5,7	5,9	—	—	—	—

Отдельные группы фосфатов определялись по полной методике Ф. В. Чирикова, валовой фосфор — спеканием почвы с углекислыми щелочами.

Более половины всего фосфора почвы находится в органической форме (табл. 1), что характерно вообще для сибирских тучных черноземов [5]. При этом оказывается, что насыщенность гумуса фосфором неодинакова в различных почвах. Она увеличивается от выщелоченного чернозема (1,07 и 1,15%) к лугово-темно-серой почве (1,53 и 2,19%), снижаясь несколько в луговой. В том же направлении увеличивается гидролитическая кислотность почв и содержание в составе гумуса гуминовых кислот. Органические фосфаты в почве, как известно, представлены нуклеинами, нуклепротеидами и комплексными соединениями фосфатов и гуминовых кислот. Вероятно, увеличение насыщенности гумуса фосфатами от чернозема к лугово-темно-серой почве связано с возрастанием в них гуминовых кислот и с биогенным накоплением фосфора в процессе почвообразования. Для всех почв опорного пункта характерна более высокая насыщенность гумуса фосфатами во втором горизонте, что также обусловлено более высоким содержанием гуминовых кислот в этих горизонтах (кроме выщелоченного чернозема).

Содержание легкодоступных для растений фосфатов, представленных углекислорастворимой фракцией, незначительно во всех почвах, кроме темно-серой (опорный пункт). В ряду неудобренных почв: выщелоченного чернозема, темно-серой почвы (Каяс) и лугово-темно-серой почвы — содержание уксуснорастворимых фосфатов, т. е. фосфатов, свя-

занных в основном с Са, уменьшается к лугово-темно-серой почве с 305,5 до 159,8 мг/кг абс. сухой почвы. Содержание солянорастворимой фракции фосфатов, связанных с полуторными окислами, изменяется в обратном направлении. Наибольшее количество ее — 374 мг/кг содержится в лугово-темно-серой почве и минимальное — 204 мг/кг в черноземе.

Такие изменения этих фракций обусловлены генетическими особенностями почв. В почвах с высокой насыщенностью основаниями (черноземе) фосфаты связываются преимущественно с Са, в более оподзоленных почвах — с полуторными окислами.

Внесение суперфосфата в темно-серую и луговую почвы опорного пункта увеличивает содержание не только углекислорастворимой фракции, но и уксусно- и солянорастворимых фракций. При этом в темно-серой почве удобренным оказался только верхний горизонт, а в луговой — оба горизонта. При внесении суперфосфата происходит подкисление реакции среды, в результате чего растворяются фосфаты второй группы и они частично переходят в третью. Таким образом, увеличение содержания солянорастворимой фракции идет не только за счет фосфатов суперфосфата, но и фосфатов самой почвы [1].

Нитрификационная способность почв изучалась методом Кравкова-Ваксмана. Компостирование тех же образцов почв проводилось в чашках Петри при температуре 25—28° С в течение 25 дней при влажности, равной 80% от наименьшей влагоемкости почв, определенной в поле. Схема компостирования следующая:

1. Естественная почва — контроль.
2. Почва + суперфосфат (0,16 г на 100 г почвы).
3. Почва + 0,5 СаСО₃ (10 мэкв на 100 г почвы).
4. Почва + сульфат аммония 0,034 г N на 100 г почвы.

В исходной и компостированной почвах определялись рН в водной вытяжке, по Алямовскому, и содержание нитратного азота. Колориметрирование нитратов проводилось на электрофотокolorиметре при свете светофильтра.

Результаты анализа приведены в табл. 2. Содержание нитратов в исходном состоянии всех почв изменяется незначительно, от 2,4 до 10,1 мг/кг абс. сухой почвы. рН уменьшается от выщелоченного чернозема к лугово-темно-серой почве, несколько увеличиваясь в луговой. Инкубация почвы в оптимальных условиях тепла и влаги ведет к накоплению нитратов, очень неравномерному как по разным почвам, так и по горизонтам одной почвы. В верхних горизонтах почв опорного пункта нитрификации идет интенсивно и приводит к накоплению больших запасов нитратного азота. Наибольшие количества нитратов в контрольной почве накапливаются в темно-серой и луговой почвах, 107,4 и 103,1 мг N на 1 кг соответственно. Как отмечалось выше, эти почвы были заправлены суперфосфатом еще в саду.

Близко к этим почвам по накоплению нитратов примыкает чернозем. В наиболее кислой лугово-темно-серой почве нитрификация значительно ослаблена. В целинной темно-серой почве из Каяса нитрификация идет очень слабо, накапливается всего 21,4 мг N.

Во втором горизонте всех почв, за исключением луговой, нитрификация практически не идет. Эти горизонты не выворачивались плугом на поверхность и не прогревались солнцем непосредственно. Одно высушивание образцов (почвы хранились в воздушно-сухом состоянии около трех лет) не привело к активизации в них микрофлоры, как это имело место в опытах Лебеядцева [6] и Францесона [7]. Слабая нитрификация в слое 24—32 см луговой почвы (20—24 мг/кг) обусловлена тем, что

этот слой, судя по высокому содержанию фосфатов, когда-то был в обработке.

Полное затормаживание нитрификации в слое 5—15 см лугово-темно-серой почвы из Каяса (3,5—5,8 мг/кг) показывает, что нитрификационной способностью в целинных почвах обладают только самые поверхностные слои. Опыты Котельникова [8] на луговой почве * участка опытной станции, расположенного в долине р. Маймы, по соседству с опорным пунктом, показали, что при постоянной обработке почв нитрификация развивается примерно в два раза энергичнее, чем в наших условиях. Даже в слое 30—40 см она идет достаточно интенсивно, после 16 дней инкубации накапливается 44 мг N на 1 кг почвы.

Внесение суперфосфата при компостировании в некоторых случаях приводит к слабому подкислению почвы и во всех почвах снижает интенсивность нитрификации, даже в почвах, заправленных суперфосфатом в поле (луговая почва опорного пункта). Но это не значит, что внесение суперфосфата как активатора микробиологической деятельности могло иметь иммобилизирующее действие на нитраты. Основной причиной уменьшения количества нитратного азота по этому варианту является подкисление среды, которое в начальный период компостирования было, вероятно, больше и могло задержать нитрификацию. К сожалению, динамика накопления нитратов и *pH* по срокам мы не наблюдали. Но в опытах Пикалова [9] на выщелоченном черноземе Барнаула показано сильное подкисление почвы при компостировании ее с суперфосфатом в начальный период с последующим выравниванием *pH* до уровня контроля.

Внесенный сульфат аммония не только не использовался нитрификаторами, но даже снижал количество нитратного азота по сравнению с естественной почвой. Аналогичные результаты были получены и в упомянутых опытах Котельникова, когда сульфат аммония в начальный период (на 16-й день) замедлял нитрификацию (89 мг/кг при внесении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 198 мг в контроле), а в последующие сроки энергично использовался нитрификаторами.

Известь добавлялась в почву из расчета 10 мэкв на 100 г почвы, что превышает в два раза гидролитическую кислотность выщелоченного чернозема. Известкование приводит к повышению *pH* водной вытяжки, что благоприятно сказывается на деятельности нитрифицирующих бактерий. Накопление нитратов возрастает в 1,5—2—3 раза по сравнению с контролем. В нижних горизонтах внесение известки, несмотря на повышение *pH*, не оказывает мобилизирующего действия на нитрификацию.

Проведенные исследования носят предварительный характер, но все же они дают возможность сделать некоторые выводы для практики. В настоящее время на целинных землях низкогорий Северного Алтая создается зона промышленного садоводства, и многолетний опыт успешного выращивания плодовых насаждений Горно-Алтайского опорного пункта пловодства на склоновых землях должен быть широко использован в производстве. Изученные почвы обладают большим потенциальным плодородием. Мобилизация этих запасов и активизация микробиологической деятельности идет только при энергичной обработке почвы. И, по-видимому, глубокая вспашка с оборотом является необходимым приемом агротехники. Известкование почв, приводящее к уменьшению их кислотности, в то же время усиливает нитрификационную способность и может явиться одним из приемов агротехники, ведущим

* Данная почва названа Котельниковым лугово-черноземной по определению Б. В. Остроумова (1936).

к повышению уровня азотного питания растений, а также к мобилизации огромных запасов органического фосфора.

Что касается фосфорного питания растений, то кроме внесения суперфосфата, целесообразно изучить действие фосфоритной муки, перевод которой в доступные для растений формы может быть обеспечен высокой гидролитической кислотностью данных почв. В связи с открытием месторождений фосфоритов по соседству (в Горной Шории) этот вопрос приобретает особую актуальность.

Красноярский
сельскохозяйственный институт

Поступила в редакцию
25/II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. В. Чириков, Агрохимия фосфора и калия. Сельхозгиз, 1956.
2. Д. Н. Прянишников, Азот в жизни растений и в земледелии СССР. Изд. АН СССР, 1945.
3. А. Е. Возбуждая, Роль почвенного поглощенного аммония в азотном питании растений. Почвоведение, № 2, 1960.
4. Е. Г. Чагина, Особенности почвообразования в низкогорьях Северного Алтая. Почвоведение, № 6, 1960.
5. Н. И. Богданов, Валовой и органический фосфор в сибирских черноземах. Почвоведение, № 5, 1954.
6. А. Н. Лебедев, Высыхание почвы как природный фактор образования ее плодородия. Тр. Шатиловской с.-х. опыт. ст., вып. 5, 1927.
7. В. А. Францесон, Н. П. Исаенко, С. П. Горбунова, Сохранение и повышение плодородия почвы при освоении целинных земель. Сельхозгиз, 1957.
8. В. И. Котельников, Формы органического вещества и азота каштановых почв и черноземов Алтайского края. Изв. СО АН СССР, № 9, 1958.
9. М. А. Пикалов, Эффективные способы применения суперфосфата на черноземных почвах при выращивании овощных культур. Тр. научн. конф. Алтайск. отд. Всес. географ. об-ва, Бийск, 1960.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. К. ВОТНИЦЕВ

О ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД БАСЕЙНА ОЗЕРА БАЙКАЛ

Составление детальных гидрохимических карт отдельных бассейнов и континентов в целом является важной задачей современной гидрохимии. Такие карты необходимы прежде всего для выявления основных закономерностей географической зональности химического состава природных вод и выяснения влияния на нее современных и палеоклиматических условий, геологического строения бассейна и прочих факторов внешней среды.

Первой работой в этом направлении явилась гидрохимическая карта рек СССР, составленная в 1948 г. О. А. Алекиным [1] и позже значительно дополненная им [2]. Бассейн оз. Байкал отнесен Алекиным к области распространения вод гидрокарбонатного класса группы кальция с минерализацией (суммой ионов) до 200 мг/л. В детали химизма вод этого бассейна О. А. Алекин не входил.

В 1955 г. П. Ф. Бочкарев [3] составил более подробную гидрохимическую карту рек Восточной Сибири. К сожалению, недостаток имевшихся в его распоряжении аналитических материалов не позволил ему проанализировать химический состав вод бассейна Байкала с достаточной полнотой.

Настоящая работа представляет собой попытку дальнейшей детализации и уточнения гидрохимической карты этого бассейна (рис. 1). В основу работы положен большой фактический материал по химическому составу и гидрохимическому режиму вод притоков Байкала, включая и важнейшие притоки Селенги на территории СССР, собранный Байкальской лимнологической станцией АН СССР и частично сведения из отчета А. П. Толмачевой [4], опубликованные [5] и рукописные данные Иркутского Управления Гидрометслужбы, а также все другие, доступные нам опубликованные в печати сведения по химизму вод рек бассейна оз. Байкал.

Всего для составления гидрохимической карты бассейна озера Байкал было использовано свыше 3 тыс. химических анализов вод, из них до 2,5 тыс. полных, относящихся к 144 рекам. Для некоторых объектов в нашем распоряжении имелись результаты исследований, проведенных одновременно двумя учреждениями — Байкальской лимнологической станцией АН СССР и Иркутским Управлением Гидрометслужбы. Как правило, результаты этих исследований имеют вполне удовлетворительную сходимость, что позволяет считать основные материалы указанных учреждений достаточно надежными.

Несмотря на кажущееся обилие материалов, не все районы бассейна изучены с одинаковой полнотой. Более того, мы почти не имеем никаких сведений о химическом составе воды притоков р. Селенги, впадающих в нее на территории МНР. Поэтому рассмотрение гидрохимии бассейна оз. Байкал вынужденно пришлось ограничить территорией Советского Союза.

Нельзя не указать на значительную пестроту имеющихся данных. Материалы Байкальской лимнологической станции состоят из результатов многолетних (1949—1957 гг.) круглогодичных гидрохимических исследований 20 важнейших притоков Байкала и из большого числа полных и частичных анализов воды прочих притоков этого озера, относящихся к летнему периоду. Материалы Иркутского Управления Гидрометслужбы представляют собой результаты режимных, но далеко не всегда систематических наблюдений на нескольких (числом до 10) притоках Байкала и главнейших притоках р. Селенги — Чикое, Хилке, Джиде, Уде и Большой. Наконец, опубликованный в печати материал большей частью представляет собой результаты полевых экспедиционных исследований, также относящихся к летнему времени.

Формирование химического состава вод и их гидрохимического режима в бассейне оз. Байкал, в основном среди слабо выщелачиваемых изверженных или метаморфических пород архея и протерозоя, определяет общность их гидрохимического облика. Все они принадлежат к группе кальция гидрокарбонатного класса вод. Большинство

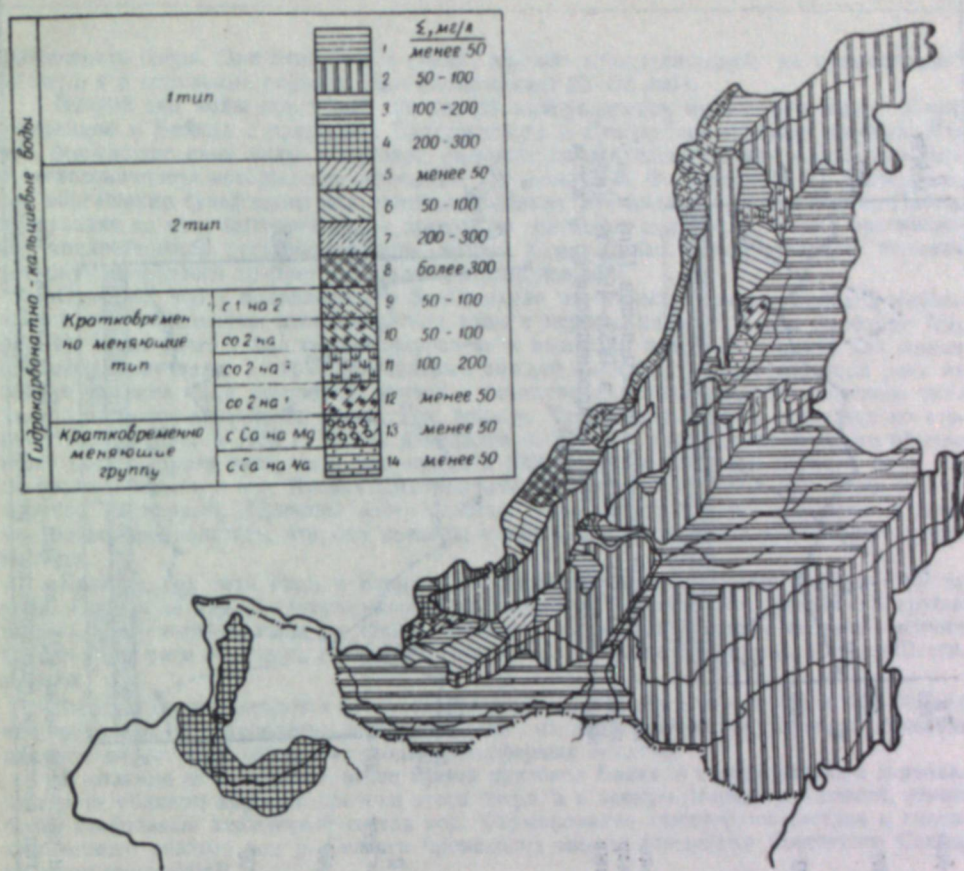


Рис. 1. Гидрохимическая карта бассейна оз. Байкал

относится к первому типу ($\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$) [6] и имеет низкую минерализацию — сумма ионов лежит в пределах 50—150 мг/л, редко поднимаясь до 200 мг/л. Даже главнейший приток Байкала р. Селенга, собирающая воды на огромной территории Забайкалья и Северной Монголии, имеет общую минерализацию воды в летний период около 150 мг/л. Исключение составляют немногие реки бассейна, формирующие свои воды в районах распространения карбонатных пород. Эти притоки обладают повышенной минерализацией воды — до 300 мг/л (р. Б. Бугульдейка зимой до 400 мг/л), и образуют в соответствии с залеганием карбонатных пород три хорошо ограниченных локальных района.

Первый, наибольший по площади, район распространения вод повышенной минерализации простирается от р. Голоустной на юге до южной оконечности Малого моря на севере. Интересно, что все реки, стекающие в Байкал на этом участке, исключая реки Ангу и Халури (Кучелгу), несут воды второго типа ($\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{--}$) с относительно повышенным содержанием сульфатов. Вероятно, обогащение воды этих рек сульфатами обусловлено некоторой загипсованностью карбонатных пород, залегающих в их бассейнах. Слабая выщелачиваемость (растворимость) гипса, как нам кажется, не противоречит этому выводу, поскольку в абсолютных величинах содержание сульфатов в водах указанных рек остается весьма небольшим. Так, содержание их в воде р. Голоустной в среднем составляет всего 11,5 мг/л, в воде р. Б. Бугульдейки — 25,3 мг/л.

Второй район повышенной минерализации ограничивается несколькими ручьями, стекающими в Байкал западнее порта Байкал. К ним относятся ручьи Щелка, Зобушка, Пыльовка с общей минерализацией воды также до 300 мг/л.

Наконец, речки западной оконечности озера Слюдянка, Похабиха, Талая, отчасти Култучная составляют третий район вод повышенной минерализации.

Помимо указанных выше притоков, впадающих в оз. Байкал на участке от р. Голоустной до р. Б. Бугульдейки, второй тип воды имеют и некоторые другие притоки. Это прежде всего реки, стекающие с предгорий хребта Хамар-Дабан в южную

оконечность озера. Они отличаются очень низкой минерализацией, не превышающей 50 мг/л, а в отдельных случаях едва достигающей 20—25 мг/л.

Второй тип воды при такой же низкой минерализации имеют некоторые реки, стекающие в Байкал с предгорий Баргузинского и Северо-Байкальского хребтов. Все они формируют свои воды в районах распространения изверженных пород, говорить о загнивании которых нет оснований. По мнению П. Ф. Бочкарева [7], относительное обогащение сульфатами вод притоков Байкала, стекающих с хребта Хамар-Дабан, происходит за счет выщелачивания продуктов окисления сульфидов. Этому противоречит крайне низкая сульфидоносность хребта Хамар-Дабан. Окончательное решение затронутого вопроса требует специального исследования.

Отметим, что у подавляющего большинства изученных притоков Байкала наблюдается кратковременное изменение типа воды с первого на второй, или наоборот (см. рис. 1). Чаще всего такая смена приурочена к периодам паводков, иногда, для малых притоков, отмечается в периоды ливневых дождей, иногда в момент перехода реки на зимнее питание. Для некоторых притоков отмечено изменение гидрохимического типа их вод на более длительное время. Так, воды р. Хара-Мурина обычно относятся ко второму типу, однако в 1952 г. тип их изменился на первый. Река Снежная также обычно несет воды второго типа, но в мае—августе 1952 г. она имела воды первого типа. То же можно сказать и о р. Вторая Шестипалиха, изменившей в 1952 г. тип своих вод со второго на первый. Причины этого явления пока остаются еще неясными и можно только предполагать, что они связаны с метеорологическими особенностями данного года.

Укажем, что реки Рель и Вторая Шестипалиха довольно часто меняют группу воды. Первая из них из группы кальция переходит к группе магния, вторая — к группе натрия. В отдельные годы во время паводков, чаще весной, реже осенью, меняют группу воды реки Межевая, Слюдянка (северная), Кудалда, Переменная, Первая Шестипалиха.

Все они характеризуются очень низкой минерализацией вод — не выше 25—50 мг/л, чем, вероятно, и обусловлена неустойчивость их гидрохимического облика, большое влияние на который оказывают воды атмосферных осадков.

В отличие от указанных выше малых притоков Байкала с неустойчивым гидрохимическим обликом крупные притоки этого озера, и в первую очередь р. Селенга, имеют более стабильный химический состав вод. Формирование химического состава и гидрохимического режима вод р. Селенги происходит еще за пределами Советского Союза, на территории МНР.

По своему гидрохимическому режиму реки бассейна оз. Байкал относятся к прибайкальскому (рис. 2) и горно-таежному (рис. 3) типам [3]. При этом многие реки в отдельные годы в соответствии с различиями их водного режима меняют и тип гидрохимического режима (рис. 4). Это и понятно, так как формирование химического состава и гидрохимического режима их вод происходит на небольшой территории, отражая все особенности метеорологической обстановки на ней в данный год. Исключение и здесь составляют крупные притоки озера, такие как Селенга, Баргузин, Верхняя Ангара, обладающие стабильным гидрохимическим режимом. Например, р. Селенга постоянно имеет прибайкальский тип гидрохимического режима, характеризующийся двумя максимумами и двумя минимумами минерализации в течение года (рис. 2).

Амплитуда изменений общей минерализации воды рек рассматриваемого бассейна в течение года относительно невелика. В таких реках, как Баргузин, Турка и ряде малых притоков Байкала — Мантурихе, Хара-Мурине, Утуликке, Куркуле, Давше и др. — максимальная минерализация воды в зимнее время превышает минимальную летнюю минерализацию всего в 2 раза. В реках Селенге, Голоустной, Томпуде и некоторых других амплитуда эта достигает 3. Только реки западного побережья северной оконечности Байкала Рель и Тья имеют большую амплитуду сезонных изменений минерализации воды — до 5.

Небольшая амплитуда сезонных изменений минерализации воды рек бассейна Байкала говорит о том, что в питании их преобладают поверхностные воды (воды атмосферных осадков и верхних водоносных горизонтов). Вывод этот согласуется с соответствующими расчетами, произведенными П. Ф. Бочкаревым [8], согласно которым в общем ионном стоке притоков Байкала подземное питание составляет лишь небольшую долю (от 10 до 20%).

Необходимо отметить, что величины годового ионного стока притоков оз. Байкал значительно разнятся в отдельные годы в зависимости от величины водного стока. Так, произведенные нами вычисления величины годового ионного стока р. Селенги показали, что межгодовые различия достигают 1,5 млн. т, или 50% от величины минимального ионного стока. Например, годовой ионный сток Селенги в 1943 г. составлял 4,66 млн. т, в 1944 г. — 3,13 и в 1951 г. — 3,86 млн. т.

Байкальская лимнологическая станция
Восточно-Сибирского филиала
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
11/IV 1960

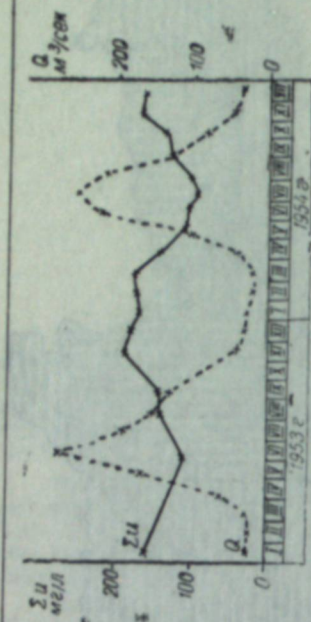


Рис. 3. Сезонные изменения суммы ионов ($\Sigma_{и}$) и расходов воды (Q) р. Баргузин в 1953—1954 гг. (пример горно-таежного типа гидрохимического режима рек).

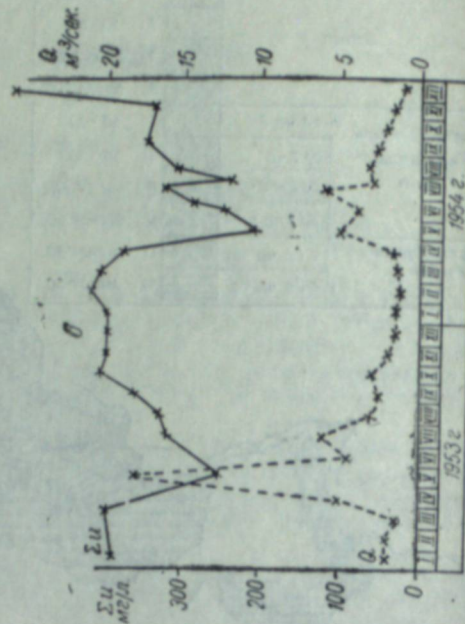


Рис. 4. Сезонные изменения суммы ионов ($\Sigma_{и}$) и расходов воды (Q) рек Тья (а) и Б. Бугульдейка (б) в 1953—1954 гг. (примеры рек, изменяющих тип своего гидрохимического режима в отдельные годы).

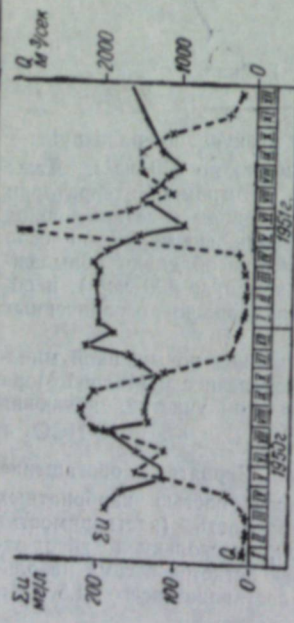
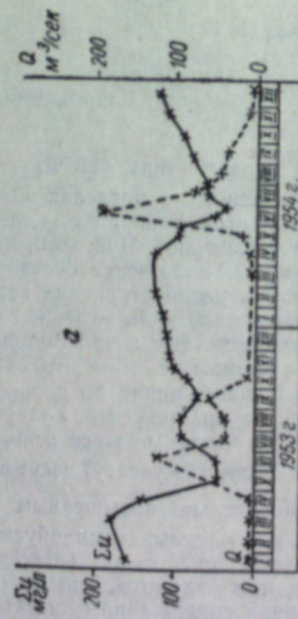


Рис. 2. Сезонные изменения суммы ионов ($\Sigma_{и}$) и расходов воды (Q) р. Селенги в 1950—1951 гг. (пример прибайкальского типа гидрохимического режима рек).



ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Алекни, Гидрохимическая классификация рек СССР. Тр. Гос. Гидролог. ин-та, вып. 4, 1948.
2. О. А. Алекни, Гидрохимическая карта рек СССР. Тр. Гос. Гидролог. ин-та, вып. 25 (79), 1950.
3. П. Ф. Бочкарев, Гидрохимия рек Восточной Сибири. Иркутск, 1959.
4. А. П. Толмачева, Сводный отчет по изучению гидрохимического режима притоков Байкала. Части 1 и 2. Фонды Байк. лимн. ст., 1954.
5. Гидрологический ежегодник. 1947—1954 гг. Л., 1948—1959.
6. О. А. Алекни, Основы гидрохимии. Гидрометеиздат, 1953.
7. П. Ф. Бочкарев, Гидрохимия притоков южной части Байкала. Тр. Ирк. гос. ун-та, сер. географ., т. 24, вып. 1, 1958.

Л. В. СУРНИНА

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ВЫХОД СЕРЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЕРОВОДОРОДА С СЕРНИСТЫМ ГАЗОМ*

Известно, что многие фумаролы вулканов характеризуются совместным присутствием сероводорода, сернистого газа и непрерывно выделяющейся элементарной серы.

Одним из основных процессов, приводящих к образованию серы, является взаимодействие сероводорода с сернистым газом. Однако точные наблюдения и измерения этих процессов до настоящего времени не проводились.

Интересна идентификация характера указанного взаимодействия в лабораторных условиях при сохранении, по возможности, природных условий выхода вулканических газов на поверхность.

Фумарольные газы, поставляющие серу, содержат большое количество водяного пара и капелек воды, что ускоряет скорость реакции сероводорода с сернистым газом.

В настоящем сообщении описаны результаты исследований характера взаимодействия сероводорода с сернистым газом в присутствии водяного пара и воды при температуре 95°. Эти условия приближаются к условиям фумарол, выделяющих H₂S и SO₂.

Опыты проводились в приборе (см. рисунок), основной частью которого является реакционная колонка 1, снабженная кожухом 2. Колонка 3 служит для создания в колонке 1 определенной влажности. Газовая бюретка 4 используется для введения в колонку 1 заданной газовой смеси. Система поглотительных склянок 5, 6, 7 позволяет анализировать газовую смесь, остающуюся в колонке 1 после реакции. Дозировка газов производилась волюмометрически. В колонку 1 подавалась газовая смесь H₂S—SO₂—H₂O(пар) или H₂S—SO₂—H₂O(жидк.) необходимой концентрации.

Поскольку в вулканических газах обязательно присутствуют кислород и азот, в реакционную колонку с целью создания условий, близких к фумарольным, вводился кислород в количестве, равном объему введенного сероводорода, и избыток азота. Термостатирование колонки 1 обеспечивало постоянную температуру при давлении, равном атмосферному.

Для расчета константы равновесия реакции $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = \frac{3}{8}\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ было использовано выражение $K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{H}_2\text{S}}^2 C_{\text{SO}_2}}$, где C — концентрация.

* Работа выполнена в лаборатории вулканологии АН СССР под руководством М. Г. Гуревича.

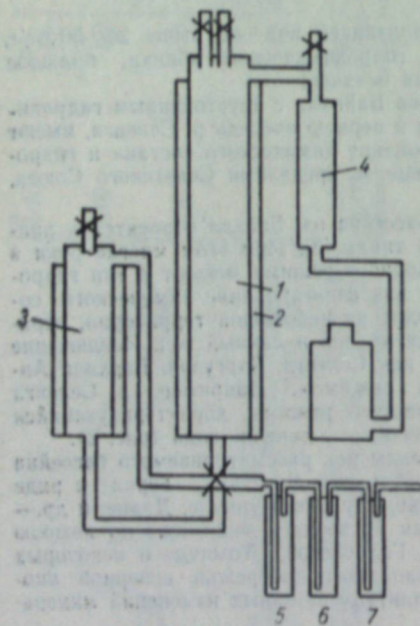


Схема прибора для исследования взаимодействия H₂S и SO₂.

Таблица 1
Влияние H₂O на состояние равновесия процесса $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \frac{3}{8}\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$

№ опыта	t°C	Абсолютная влажность, г/м ³	Время, сек	Концентрации						K равновесия
				исходные		к концу реакции		прореагировавшие		
				SO ₂	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S	
1	95	00	60	1,20	2,50	1,11	2,60	0,09	0,1	—
2	95	22	60	1,45	2,84	0,88	1,61	0,60	1,22	0,6
3	95	150	60	1,34	2,62	0,50	0,31	0,71	1,30	37,0
4	95	340	60	1,20	2,70	0,45	0,30	0,75	1,40	40,0
5	95	25000	60	1,27	2,50	0,13	0,50	1,14	2,00	121,0

Таблица 2
Время достижения равновесия процесса $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \frac{3}{8}\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$

№ опыта	t°C	Абсолютная влажность, г/м ³	Время, сек	Концентрации						K равновесия
				исходные		к концу реакции		прореагировавшие		
				SO ₂	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S	
1	95	25000	10	1,25	2,5	0,30	0,85	0,94	1,65	13
2	95	25000	20	1,25	2,5	0,09	0,65	1,16	1,87	92
3	95	25000	30	1,30	2,5	0,10	0,60	1,20	1,90	106
4	95	25000	60	1,27	2,5	0,13	0,50	1,13	2,00	121
5	95	25000	240	1,32	2,6	0,19	0,48	1,13	2,10	101

Полученные данные (средние из пяти опытов) представлены в табл. 1, 2, 4, где концентрации выражены в миллимолях на литр.

Приведенные в табл. 1 концентрации сероводорода и сернистого газа можно считать равновесными, так как увеличение времени реакции от 1 до 4 часов не изменило полученных данных. Из таблицы видно, что в отсутствие воды при 95° реакция между H₂S и SO₂ не идет. Введение водяного пара в систему приводит к взаимодействию сероводорода и сернистого газа с образованием серы и воды, причем при повышении влажности от 22 до 340 г/м³ концентрации прореагировавших H₂S и SO₂ мало изменяются. При дальнейшем введении в систему водяного пара происходит его конденсация, при этом концентрации прореагировавших сероводорода и сернистого газа резко увеличиваются (табл. 1), а в колонке 1 наблюдается обильное выделение серы, которая во взвешенном состоянии распределяется в конденсате.

Полученные результаты позволяют утверждать, что при 100° взаимодействие H₂S с SO₂ в газовой фазе идет с незначительным выходом серы; выход серы резко увеличивается с появлением в системе воды.

Из полученных экспериментальных данных (табл. 1 и 2) рассчитаны константы равновесия процесса взаимодействия H₂S с SO₂ при t = 95° в условиях большой влажности.

Из четырех опытов (табл. 2) найдено среднее значение константы равновесия реакции $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \frac{3}{8}\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$, равное 105.

Известны [1, 2] значения констант равновесия процесса $4\text{H}_2\text{S} + 2\text{SO}_2 \rightleftharpoons 3\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ при температурах выше 300°C (табл. 3).

Как видно из табл. 3, процесс сильно смещен в сторону образования H₂S и SO₂ при 300—500°. Эти константы не могут характеризовать состояние фумарольных газов вблизи поверхности, где температурные условия и высокая влажность не соответствуют условиям определения этих констант. Очевидно, обильное отложение серы фумаролами, содержащими одновременно сероводород и сернистый газ, объясняется наличием в этих условиях быстрого взаимодействия H₂S и SO₂ с образованием последней. Уже визуальное наблюдение характера реакции в присутствии воды позволяет утверждать, что процесс смещен в сторону образования серы. Анализ непрореагировавшей газовой смеси показывает, что в реакцию вступает не менее 70% исходных веществ (табл. 1, 2).

Таблица 3

t°C	p(атм)	K [1]	t°C	p(атм)	K [2]
327	1	0,00026	500	—	3,162
527	1	0,016	800	—	398,1
727	1	0,19	1000	—	1259

Условия последнего опыта табл. 1 и всех опытов табл. 2 приближаются к условиям выхода фумарольных газов на поверхность (температура порядка 100°, водяной пар с капельками воды), при которых равновесие между сероводородом, сернистым газом и серой наступает сравнительно быстро (табл. 2) и можно считать, что в вулканических газах, достигающих поверхности, компоненты приближаются к равновесному состоянию. Отсюда, пользуясь константой равновесия и зная концентрации H_2S и SO_2 в фумарольных газах, можно рассчитать выход вулканической серы. В табл. 3 представлен расчет выхода серы в миллиграммах на литр газа для некоторых фумарол, химический состав газов которых был определен ранее.

Из табл. 4 видно, что каждый литр вулканического газа выделяет от 1 до 5 мг серы. Зная диаметр отверстий и дебит фумарол, можно определить количество серы, поставляемой вулканом в год. Нами были определены эти данные для вышеуказанных фумарол, что дало возможность рассчитать годовой выход серы (табл. 5).

Таблица 4

№ фумарол	Концентрации				S, мг
	аналитич. найденные		рассчитанные		
	SO_2	H_2S	H_2O	S	
1	0,0076	0,036	0,032	0,048	1,5
2	0,0076	0,035	0,032	0,048	1,5
3	0,0420	0,052	0,107	0,161	5,2
4	0,0095	0,026	0,026	0,039	1,3
5	0,0130	0,025	0,029	0,043	1,4

Приведенные цифры выхода серы оценивают, по-видимому, только порядок величин.

Но сложность изучения рассмотренных процессов в природных условиях или близких к ним, отсутствие количественной оценки выхода серы (за исключением чисто теоретических соображений) позволяет считать, что рассмотренные данные, несмотря на их приближенный характер, имеют определенный интерес с точки зрения оценки количеств элементарной серы, выделяемой вулканическими газами. Применение в каждом отдельном случае предлагаемой схемы оценки количества серы, выносимой фумаролами, позволит решить вопрос о целесообразности ее промышленного использования.

ВЫВОДЫ

1. Сконструирован прибор для исследования характера взаимодействия сероводорода с сернистым газом в условиях, приближающихся к фумарольным.
2. Экспериментально доказано, что равновесие реакции взаимодействия сероводорода с сернистым газом в присутствии воды сильно смещено в сторону образования серы.
3. Определены (в присутствии воды) равновесные концентрации H_2S и SO_2 при $t = 95^\circ$, $P \sim 1$ атм и рассчитана константа равновесия процесса $2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons \frac{3}{8}S_8 + 2H_2O$.
4. Предложена схема расчета, позволяющая установить некоторую количественную характеристику серы, выделяемой вулканическими газами.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
6/XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Ellis. Am. Jour., vol. 255, p. 417, 1957.
2. Спр. химика, т. III, 1952.

Г. А. СТРЕКАЧИНСКИЙ, А. Т. ГОРБАЧЕВ, М. Я. САЛМИН

РАСЧЕТ ЕМКОСТИ АВАРИЙНОГО ПУЛЬПОВОДОСБОРНИКА БЛОКА ГИДРОШАХТЫ

В настоящее время емкость аварийных пульповодосборников гидрошахт рассчитывается по методике ВНИИГидроугля*. Емкость каждой из двух его ветвей (в кубометрах) подсчитывается по выражению:

$$W = 8Q_{пр} + Q_n + Q_{ав}, \quad (1)$$

где: $Q_{пр}$ — часовой естественный приток шахтных вод;
 Q_n — объем сбрасываемой пульпы из нагнетательных пульповодов (от углесоса до наивысшей точки слива пульпы на устье ствола) и пульпы, находящейся в движении в желобах (от забоев до пульповодосборника) при максимальном удалении горных работ;
 $Q_{ав}$ — объем технологической воды из высоконапорных водоводов (от устья ствола до забоев) при максимальном удалении горных работ.

Опыт проектирования показал, однако, что при справедливости методики, использующая формула расчета требует кропотливых (и до некоторой степени субъективных) подсчетов по определению сечений всей сети желобов в шахте, площадей заполнения желобов пульпой, сечений напорных пульповодов, максимальных и суммарных длин желобов, пульповодов и напорных водоводов для нахождения величин Q_n и $Q_{ав}$.
Нами предлагается упрощенная формула подсчета емкости аварийного пульповодосборника, при выводе которой было поставлено условие, чтобы она давала надежный и законченный ответ без субъективных соображений.

ВЫВОД НОВОЙ ФОРМУЛЫ

Выражение (1) предлагается видоизменить (размерности даны в кубометрах):

$$W = 8Q_{пр} + Q_{т.в} + Q_{г.м}, \quad (2)$$

где: $Q_{т.в}$ — объем аварийного сброса в пульпосборник технологической воды;
 $Q_{г.м}$ — объем аварийного сброса в пульпосборник горной массы (угля и породы).
Выделение объемов горной массы и технологической воды вызвано тем, что:
а) путь аварийного сброса технологической воды длиннее пути сброса горной массы (рис. 1), т. е.

$$L_{т.в} = 2L_{г.м}; \quad (3)$$

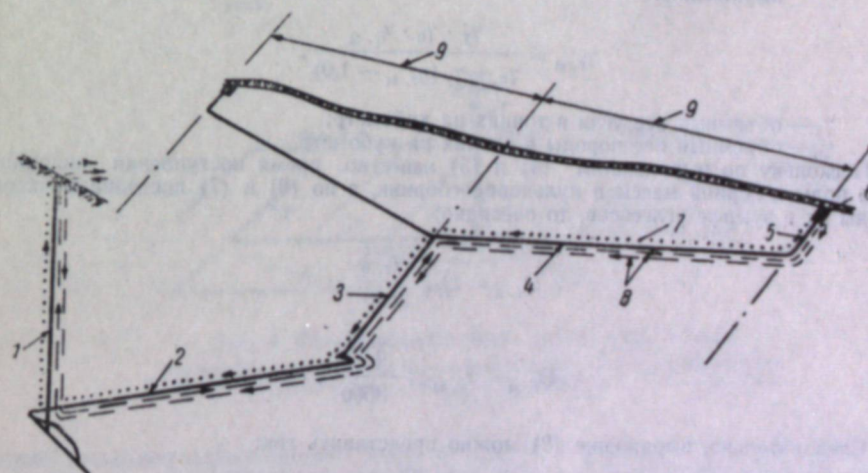


Рис. 1. Схема потоков воды и горной массы в гидрошахте.

1 — ствол гидрошахты-блока; 2 — квершлаг; 3 — бремсберг (скат); 4 — аккумулярующий (подэтажный) штрек; 5 — выемочная печь; 6 — очистной забой; 7 — путь горной массы (угля и породы) ($L_{г.м}$); 8 — путь технологической воды ($L_{т.в}$); 9 — длина крыла блока (P).

* М. И. Шуршин. Опыт проектирования и эксплуатации гидротранспорта и гидроподъема угля на гидрошахтах. Углетехиздат, М., 1959.

б) коэффициенты неравномерности поступления этих потоков в зумпф углесосной камеры различны: для технологической воды $K_{нер} = 1,0$, а для горной массы $K_{нер} = 1,5$. Если средняя протяженность коммуникаций технологической воды на блоке $L_{т.в}$ и средняя скорость движения ее на этом пути $V_{ср}$ то, очевидно, время стекания этой воды к аварийному пульповодосборнику (в секундах)

$$t_{т.в} = \frac{L_{т.в}}{V_{ср}}, \quad (4)$$

тогда, сопоставляя (3) и (4), получим для горной массы:

$$t_{г.м} = \frac{L_{т.в}}{2V_{ср}} = \frac{t_{т.в}}{2}. \quad (5)$$

Известно, что часовой расход технологической воды в зумпфе углесосной камеры (в кубометрах за час) постояен и определяется выражением:

$$q_{т.в}^{час} = \frac{A \cdot \eta_{г.м} \cdot Ж_{вес}}{300 \cdot 12}. \quad (6)$$

Часовое поступление (в кубометрах) в зумпф горной массы также известно по формуле:

$$q_{г.м}^{час} = \frac{A \cdot \eta_{г.м} \cdot K_{нер} (1 - K_{пор})}{3600 \cdot \gamma_{г.м}}, \quad (7)$$

где в обоих выражениях:

A — годовая добыча угля на гидроблоке в тоннах;

$\eta_{г.м}$ — переходный коэффициент от угля к горной массе;

$Ж_{вес}$ — количество технологической воды в кубометрах на добычу и гидротранспорт 1 т горной массы (определяется из соотношения по весу $T : Ж$);

$K_{нер}$ — коэффициент неравномерности поступления горной массы в зумпф углесосов;

$(1 - K_{пор})$ — коэффициент объема горной массы после заполнения ее пористости водой;

$\gamma_{г.м}$ — объемный вес горной массы в тоннах на кубометр, определяемый по выражению:

$$\gamma_{г.м} = \frac{\gamma_u \cdot \gamma_n \cdot \eta_{г.м}}{\gamma_n + \gamma_u (\eta_{г.м} - 1,0)},$$

γ_u — объемный вес угля в тоннах на кубометр;

γ_n — объемный вес породы в тоннах на кубометр.

Поскольку по выражениям (4) и (5) известно время поступления аварийного сброса воды и горной массы в пульповодосборник, а по (6) и (7) постоянные часовые расходы их в зумпфе углесосов, то очевидно:

$$Q_{т.в} = t_{т.в} \frac{q_{т.в}^{час}}{3600}, \quad (8)$$

$$Q_{г.м} = t_{г.м} \times \frac{q_{г.м}^{час}}{3600}. \quad (9)$$

Следовательно, выражение (2) можно представить так:

$$W = 8 Q_{пр} + t_{т.в} \times \frac{q_{т.в}^{час}}{3600} + t_{г.м} \times \frac{q_{г.м}^{час}}{3600}.$$

Преобразуя это выражение, получаем окончательную формулу для определения емкости одной ветви аварийного пульповодосборника на блоке:

$$W = 8 Q_{пр} + L_{т.в} \frac{A \cdot \eta_{г.м}}{13 \cdot 10^6 \cdot V_{ср}} \left[Ж_{вес} + \frac{K_{нер} (1 - K_{пор})}{2 \cdot \gamma_{г.м}} \right]. \quad (10)$$

В практике проектирования (совместный проект Кузбассгидрошахта и ВНИИГидроугля «Типовая гидрошахта для Кузбасса») при расчетах по новой формуле (10) были приняты следующие значения: $\eta_{г.м} = 1,15$; $V_{ср} = 2,5$; $Ж_{вес} = 5,4 - 5,6$; $K_{нер} = 1,5$; $K_{пор} = 0,1$; $\gamma_{г.м} = 1,41$, которые для гидрошахт Кузбасса можно считать наиболее приемлемыми.

Полученная формула позволяет просто и достаточно точно определять емкость аварийных пульповодосборников как для гидрошахты, состоящей из одного блока (гидрошахта-блок), так и для гидрошахты, объединяющей под землей несколько блоков.

В первом случае, в формулу (10), помимо заданных к расчету величин, необходимо подставить значение $L_{т.в}$, которое при квершлажной схеме вскрытия (рис. 2) имеет вид:

$$L_{т.в} = 2(H + l_{кв} + l_{бр} + P),$$

а при бесквершлажной схеме вскрытия (рис. 3):

$$L_{т.в} = 2(H + l_{бр} + P).$$

Во втором случае суммарная емкость пульповодосборников гидрошахты зависит от принятой очередности отработки блоков, удаленности блоков от центральных стволов, места расположения блочных пульповодосборников. Например, для гидрошахты,

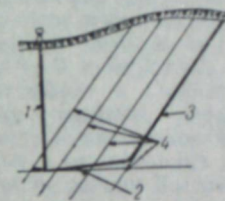


Рис. 2. Квершлажная схема вскрытия блока гидрошахты.

1 — ствол гидрошахты-блока (H); 2 — квершлаг (l_{кв}); 3 — бремсберг (l_{бр}); 4 — пласты угля.

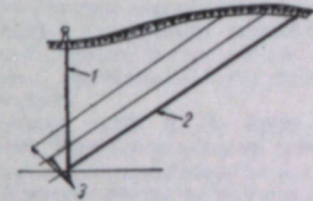


Рис. 3. Бесквершлажная схема вскрытия блока гидрошахты.

1 — ствол гидрошахты-блока (H); 2 — бремсберг (l_{бр}); 3 — пласты угля.

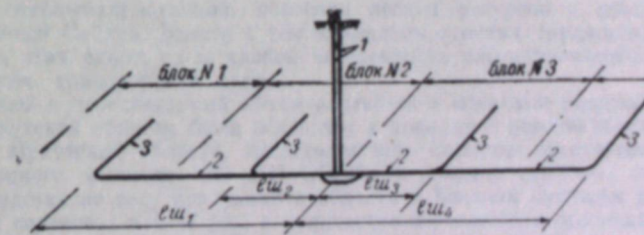


Рис. 4. Схема объединения блоков гидрошахты.

1 — стволы гидрошахты; 2 — полевой штрек, объединяющий блоки с центральными стволами гидрошахты; 3 — квершлагги блоков.

отрабатываемой одновременно блоками № 2 и № 3 (рис. 4), с выдачей пульпы через центральный ствол при равной годовой мощности этих блоков общий объем одной ветви аварийного пульповодосборника будет равен:

$$W = 2 \left\{ 8 Q_{пр} + L_{т.в} \frac{A \cdot \eta_{г.м}}{13 \cdot 10^6 \cdot V_{ср}} \left[Ж_{вес} + \frac{K_{нер} (1 - K_{пор})}{2 \cdot \gamma_{г.м}} \right] \right\}.$$

В отличие от гидрошахты-блока в данном случае объем пульповодосборников будет больше, так как здесь длина пути технологической воды $L_{т.в}$ для каждого блока

увеличивается на двойную длину полевого штрека: для блока № 2 на $2l_{ш}$, для блока № 3 на $2l_{ш}$.

Таким образом, независимо от схемы вскрытия гидрошахты и от количества объединяемых ею блоков, формула (10) позволяет упростить при сохранении необходимой точности определение емкости аварийного пульповодосборника.

Авторы считают возможным рекомендовать указанную формулу для использования проектными институтами угольной промышленности.

Кузбассгипрошахт,
Новосибирск

Поступила в редакцию
15/III 1961

ХРОНИКА

НАУЧНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО РАЗВИТИЮ ТРАНСПОРТА ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

С 28 по 30 ноября 1960 г. в Иркутске проходило совещание, организованное Отделом экономики и географии Восточно-Сибирского филиала СО АН СССР, Институтом комплексных транспортных проблем Госэкономсовета СССР, Транспортно-энергетическим институтом СО АН СССР и Иркутским совнархозом для обсуждения предложений и координации деятельности многих учреждений и организаций, разрабатывающих отдельные вопросы развития транспорта Иркутской области. В нем участвовало более 250 представителей центральных и местных научных, проектных, транспортных, хозяйственных, партийных и государственных учреждений.

Открывая совещание, председатель оргкомитета проф. В. А. Кротов отметил большое народнохозяйственное значение транспорта Иркутской области для выполнения транзитных и межрайонных перевозок, в которых заинтересованы не только соседние экономические районы Восточной Сибири, но и многие другие экономические районы Советского Союза, а также ряд стран Восточной Европы и Азии.

С докладом о перспективах развития хозяйства Иркутской области выступил председатель Иркутской областной плановой комиссии П. П. Силинский. Он сообщил, что по предварительным расчетам в 1980 г. добыча угля в области достигнет 30—35 млн. т, объем лесозаготовок — 40—50 млн. м³. Большое развитие получит химическая, нефтеперерабатывающая, строительная и другие отрасли промышленности, а также сельское хозяйство.

В докладе канд. экон. наук Д. Д. Богорада (Центр. науч.-иссл. ин-т при Госплане РСФСР) убедительно показана высокая экономическая эффективность добычи угля, строительства гидроэлектростанций, освоения лесных ресурсов и других природных богатств Восточной Сибири. Вместе с тем докладчик отметил трудности, возникающие при проведении этих работ, из-за слабой заселенности рассматриваемой территории и слабого развития транспортной сети.

Современный и перспективный объем перевозок и основные направления развития транспорта Иркутской области были освещены в докладе о перспективной схеме транспортной сети Иркутской области, представленном Отделом экономики и географии Восточно-Сибирского филиала СО АН СССР. В докладе отмечено, что увеличение объема производства по весу продукции в области в близком будущем вызовет увеличение грузовых перевозок в 6—7 раз, а количество перевезенных пассажиров возрастет в 10—12 раз. Рост перевозок потребует увеличения транспортной сети в 2,2—2,3 раз и комплексного развития всех видов транспорта. При этом целесообразно повысить доли трубопроводного, речного, автомобильного и воздушного транспорта за счет снижения доли железнодорожного транспорта в грузообороте на 20—25%.

Канд. геогр. наук Н. Н. Казанский (ИКИП Госэкономсовета СССР) в своем докладе сообщил, что на долю нерациональных перевозок приходится около 10% всего грузооборота в стране, и позначил совещание с методикой определения работы транспорта для та на перспективу и распределения перевозок между видами транспорта.

Задачам научных исследований СО АН СССР в области транспортных проблем было посвящено выступление канд. техн. наук Б. В. Иванова (ТЭИ СО АН СССР).

Р. И. Некрасова (ИКИП Госэкономсовета СССР) рассказала об экономической эффективности вывоза лесных грузов из Иркутской области в среднеазиатские республики и о предложениях по улучшению внешних и внутрирайонных транспортных связей Прибайкалья.

Перевозки пассажиров различными видами транспорта Иркутской области характеризовал О. А. Кибальнич (ИКИП Госэкономсовета СССР).

М. И. Макаров (Восточно-Сибирское территориальное управление ГВФ) выступил с докладом о перспективах развития гражданской авиации в Восточной Сибири. Ф. Т. Савченко (ГипротрансЭИ МПС СССР) рассказал о новых железных дорогах в Восточной Сибири.

С тремя вариантами развития железнодорожной сети на Северо-Востоке СССР познакомил совещание главный инженер проектов Гипропромтрансстроя Б. П. Протопопов.

В докладе В. Л. Гинзбурга (Иркутский совнархоз) освещена работа промышленного транспорта Иркутского совнархоза и опыт объединения железнодорожных хозяйств предприятий в крупные транспортные цеха.

О значении мерзлотных деформаций земляного полотна сооружаемых железных дорог Сибири в связи с предстоящим огромным ростом железнодорожного строительства рассказал в своем докладе канд. техн. наук Г. П. Бредюк (ТЭИ СО АН СССР).

Большой интерес участников совещания вызвали проблемы развития водного транспорта.

Директор института Ленгипроречтранс Н. М. Исаков в докладе о перспективах развития водного транспорта бассейна р. Ангары охарактеризовал возрастающую роль водного транспорта, экономичность строительства судоходных сооружений в гидроузлах, крупные масштабы пополнения флота новыми судами, необходимость расширения судоремонтной базы и коренного улучшения всего берегового хозяйства.

С докладом о перспективах развития водного транспорта в бассейне р. Лены выступил начальник Ленского пароходства П. Н. Иванов, который отметил высокие темпы роста перевозок, необходимость увеличения грузоподъемности наливного флота к 1980 г. в 14—15 раз, а самоходного сухогрузного флота — в 56 раз против уровня 1958 г. Докладчик высказался за улучшение условий судоходства на участке от порта Осетрово до устья р. Витим и против строительства параллельной железной дороги от Усть-Кута до Киренска и осветил ряд других вопросов.

Главный инженер проекта Ленинградского отделения института Гидроэнергопроект Г. В. Дмитриев охарактеризовал современные тяжелые условия плавания на р. Лене на участке Осетрово — Витим и разрабатываемые варианты комплексного использования реки.

О перспективах транспортного использования малых рек Иркутской области рассказал А. С. Серов (Иркутское областное управление речного транспорта). По данным докладчика, объем перевозок на малых реках возрастет за семилетие в 12—15 раз и достигнет в 1965 г. 500 тыс. т.

Пять докладов было посвящено развитию автомобильного транспорта.

Всего на совещании было заслушано 25 докладов и сообщений. Многие участники совещания отметили большую пользу взаимного ознакомления с результатами работы различных учреждений, важное научное и практическое значение совещания, далеко выходящее за пределы Иркутской области.

В решении совещания содержатся предложения и рекомендации по улучшению транспортно-экономических связей, развитию железнодорожного, водного, автомобильного, трубопроводного, воздушного и городского транспорта Иркутской области, а также по расширению научных исследований в области транспорта.

Восточно-Сибирский филиал СО АН СССР разослал решение совещания руководителям заинтересованных учреждений и организаций с просьбой принять зависящие от них меры для реализации этого решения.

Материалы совещания предполагается издать и разослать всем заинтересованным учреждениям.

А. Воробьев

О РАБОТЕ СОЛЕВОЙ КОМИССИИ

Постановлением Президиума СО АН СССР от 19 октября 1960 г. при Объединенном ученом совете по химическим наукам Отделения создана солевая комиссия, основной задачей которой является координация исследований по проблеме «Физико-химическое изучение природных минеральных солей Сибири и обоснование путей их промышленного использования».

Бюро Президиума СО АН СССР утвердило председателем комиссии член-корр. АН СССР А. В. Николаева, заместителем — канд. хим. наук Ю. П. Никольскую. Ученый

секретарь комиссии — канд. хим. наук М. Ф. Дятлова достигнуть динамических напоров струи воды до 1300 атм. Комиссия приняла решение представить научным учреждениям, занимающимся в 1962—1963 г. научный сотрудник Института солей Сибири (как СО АН СССР, так и других учреждений) на тему «Неустановившаяся ползу-мышленных предприятий и совнархозов». Вавленскую на соискание ученой степени кандидата наук.

К настоящему времени комиссией рассмотрены заявки д-р техн. наук проф. А. Я. Александров, Первое совещание солевой комиссии состоялось в г. Новосибирске (председатель — канд. техн. наук С. М. Белолосов).

Первое совещание солевой комиссии состоялось в г. Новосибирске (председатель — член-корр. АН СССР А. В. Бицадзе, канд. техн. наук А. А. Наумов) ученая тут горного дела СО АН СССР, Алтайского края наук присвоена аспиранту Ростовского-на-комбината, Всесоюзного научно-исследовательского центра П. Кривовскому за диссертацию «Установившаяся фильтрация в породах горных массивов». Соавторы: д-р физ.-мат. наук проф. Кучукского сульфатного комбината, а также об исследовании возможности использования соляных богатств в промышленности.

Совещание заслушало и одобрило диссертацию проф. М. А. Красносельский, канд. техн. наук Кучукского сульфатного комбината, а также об исследовании возможности использования соляных богатств в промышленности.

Совещание приняло решение о деятельности ученого секретаря — член-корр. АН СССР Э. И. Грина рациональное использование солей. Выпущены докторских диссертаций и было произведено 3—4 апреля 1961 г. состоялось присуждению ученых степеней кандидатов наук на секции координация работ по изучению нижнекембрийских солей Сибири».

В следующем заседании Президиума Совета старший научный сотрудник Института водных ресурсов и экологии Л. В. Овсянников с большим успехом защитил диссертацию «Динамика и свойства дифференциальных уравнений», представил диссертацию общей и неорганической химии степени доктора физико-математических наук. Официальные рецензенты: М. В. Желудков, член-корр. АН СССР А. В. Бицадзе, д-р физ.-мат. наук Сибирского геологического института, а также выступившие академики П. Я. Кочина, С. Л. Соболев.

Всесоюзного института горного дела и геологии Л. И. Седов, высоко оценили глубокое научное исследование «ИРГИРЕДМЕТ, Алтайского края» Овсянниковым, как фундаментальный вклад в математическую физику.

Большинство докладов и сообщений участников совещания посвящено проблемам использования солей в промышленности. В докладе Л. И. Седов, канд. физ.-мат. наук Г. Д. Сулобаси, а также научным сотрудниками некоторых общих классов топологических отображений исследования нижнекембрийских солей с переменными границами. Это исследование является фундаментальным вкладом в теорию квазилинейных областей в Красноярском крае и в Сибири.

Материалы, доложенные в докладе, заложенных акад. М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири. В докладе М. А. Лаврентьевым в теории квазилинейных областей и Красноярском крае и в Сибири.

А. К. Черненко

ПЕРВАЯ СИБИРСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПОЧВОВЕДОВ

С 10 по 14 марта 1961 г. в Красноярске проходила I Сибирская конференция почвоведов, созванная по инициативе Красноярского отделения Всесоюзного общества почвоведов (ВОП) и Института леса и древесины СО АН СССР.

В работе конференции приняли участие почвоведы Омской, Новосибирской, Кемеровской, Томской, Иркутской, Читинской, Амурской областей, Бурятии, Якутии, Алтайского и Красноярского краев. На конференции были представлены сельскохозяйственные, педагогические институты, научно-исследовательские институты сельского и лесного хозяйства, опытные станции, Красноярский технологический институт, академические институты Сибири и Москвы (Почвенный институт им. Докучаева, Институт мерзлотоведения им. Обручева), заповедник «Столбы», областные управления землеустройства, гипроводхозы, сортоучастки.

На конференции было заслушано и обсуждено 47 докладов, в которых освещались следующие вопросы: особенности генезиса и классификация различных регионов — 12 докладов, почвы лесов Сибири — 5, картирование — 2, бонитировка почв Томской области — 2, физика почв, водный, питательный и микробиологический режимы — 4, мерзлотные процессы — 3, болотные почвы и их мелиорация — 2, засоленные почвы и их освоение — 2, ветровая эрозия — 4, окультуренные почвы — 1, микроэлементный состав почвы и методика определения микроэлементов — 4, агрохимия — 2, роль дождевых червей и корневые системы — 2, информации о деятельности местных обществ почвоведов — 2.

Конференция наметила пути дальнейшего улучшения почвенных и агрохимических исследований, отделила роль крупномасштабных почвенных карт колхозов и совхозов и необходимость тесной связи науки с производством, избрала совет для координации всех работ по почвоведению и агрохимии в Сибири и укреплению связей между сибирскими почвоведческими организациями. Конференция одобрила инициативу союзу, проявленную Красноярским отделением ВОП и Институтом леса и древесины СО АН СССР.

В связи с интенсивным освоением огромных земельных ресурсов Сибири и жизненной необходимостью широкого изучения почв конференция постановила просить Президиум СО АН СССР принять меры к организации издания периодического журнала «Почвы Сибири».

Н. В. Орловский

В ОБЪЕДИНЕННОМ УЧЕНОМ СОВЕТЕ ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИМ И ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ

С 21 по 23 марта 1961 г. проходили очередные заседания Объединенного ученого совета по физико-математическим и техническим наукам Сибирского отделения Академии наук СССР.

Недавно Президиум ВАК расширил права Совета, разрешив его секциям (физико-математических и технических наук) принимать защиты диссертаций.

21 марта на заседании секции технических наук (председатель — член-корр. АН СССР К. Б. Карандеев, ученый секретарь д-р техн. наук проф. П. О. Пашков) состоялись защиты диссертаций научными сотрудниками Института гидродинамики В. М. Кузнецовым и Э. А. Антоновым.

В. М. Кузнецов защитил диссертацию на тему «Некоторые вопросы действия взрыва в грунте», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук (официальные оппоненты: д-р техн. наук проф. Г. С. Мигиренко, канд. физ.-мат. наук В. Н. Родионов).

Э. А. Антонову присвоена ученая степень кандидата технических наук в результате защиты диссертации на тему «Некоторые вопросы теории и практики импульсных водяных струй». Официальные оппоненты — член-корр. АН СССР Т. Ф. Горбачев, автор системы гидродобычи угля д-р техн. наук проф. В. С. Мучник и заведующий лабораторией механизации бурения Института горного дела СО АН СССР канд. техн. наук Б. В. Суднишников — отметили, что полученные диссертантом результаты позволяют по-новому решить ряд сложных вопросов проблемы гидродобычи угля и руд. Эта работа является частью тех больших исследований, которые выполняются в Институте гидродинамики СО АН СССР под руководством канд. техн. наук Б. В. Войцеховского по созданию импульсных гидроустановок. Созданный импульсный водомет ИВ-1 уже прошел успешные производственные испытания на Бочатском угольном разрезе в Кузбассе.

Подобные установки позволяют достигнуть динамических напоров струи воды до 6000—9000 атмосфер и скорости струи до 1300—1500 м/сек.

На заседании секции технических наук 22 марта научный сотрудник Института гидродинамики О. В. Соснин защитил диссертацию на тему «Неустановившаяся ползучесть дисков турбомашин», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук (официальные оппоненты: д-р техн. наук проф. А. Я. Александров, д-р техн. наук Н. А. Желтухин и канд. физ.-мат. наук С. М. Белоносов).

На заседании секции физико-математических наук (председатель — член-корр. АН СССР Д. В. Ширков, ученый секретарь — канд. техн. наук А. А. Наумов) ученая степень кандидата физико-математических наук присвоена аспиранту Ростовского-на-Дону государственного университета Ю. П. Красовскому за диссертацию «Установившиеся волны конечной амплитуды» (официальные оппоненты: д-р физ.-мат. наук проф. Н. Н. Моисеев, д-р физ.-мат. наук проф. М. А. Красносельский, канд. техн. наук Л. В. Овсянников).

23 марта состоялись пленарные заседания Объединенного ученого совета (председатель — акад. М. А. Лаврентьев, ученый секретарь — член-корр. АН СССР Э. И. Григолюк), на которых проходили защиты докторских диссертаций и было произведено утверждение результатов по присуждению ученых степеней кандидатов наук на секциях Совета.

На утреннем заседании Пленума Совета старший научный сотрудник Института гидродинамики канд. техн. наук Л. В. Овсянников с большим успехом защитил диссертацию на тему «Групповые свойства дифференциальных уравнений», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Официальные оппоненты: акад. А. И. Мальцев, член-корр. АН СССР А. В. Бицадзе, д-р физ.-мат. наук проф. Н. Н. Моисеев, а также выступившие академики П. Я. Кочина, С. Л. Соболев и приславший отзыв акад. Л. И. Седов, высоко оценили глубокое научное исследование, выполненное Л. В. Овсянниковым, как фундаментальный вклад в математическую науку.

Вечернее заседание Пленума Совета было посвящено защите докторской диссертации доцентом Томского государственного университета, канд. физ.-мат. наук Г. Д. Суворовым на тему «Основные свойства некоторых общих классов топологических отображений плоских областей с переменными границами». Это исследование является дальнейшим развитием идей, заложенных акад. М. А. Лаврентьевым в теории квазиконформных отображений.

Официальные оппоненты — д-р физ.-мат. наук проф. Л. Д. Кудрявцев, д-р физ.-мат. наук проф. А. Ф. Леонтьев и д-р физ.-мат. наук проф. Л. И. Волковский — единодушно признали соискателя достойным присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

Ученый совет рассмотрел перспективы развития сети научных учреждений Сибирского отделения на период 1962—1965 гг. по физико-математическим и техническим наукам. В частности, было признано целесообразным начать в 1963 г. организацию Института высоких напряжений, а также Института физики, атмосферы и гидрофизики в г. Новосибирске.

Ученый совет признал целесообразным организовать в Институте физики СО АН СССР (г. Красноярск) лабораторию магнетизма горных пород и геомагнетизма, а в Институте радиофизики и электроники создать два отдела: отдел электроники сверхвысоких частот и отдел ядерной электроники, включив в их состав существующие лаборатории института соответствующего профиля.

Были рассмотрены также дела по присвоению ученого звания старшего научного сотрудника и даны рекомендации по представленным кандидатурам для назначения на должности заведующих отделами и лабораториями учреждений Отделения.

А. К. Чернышова

поч
поч
ров
ског
ные
лес
чес
мер
уст

след
док
обл
мер
осв
поч
деп
поч

исс
и в
все
ски
ски
нен
Пр
<П

со
ми
ма
СС
ли
не
ва
(О
В
та
во
се
те
Б
по
те
РС
СС
Е

Иркутский институт истории и философии
Иркутский институт истории и философии
Иркутский институт истории и философии

Иркутский институт истории и философии
Иркутский институт истории и философии
Иркутский институт истории и философии

Иркутский институт истории и философии
Иркутский институт истории и философии
Иркутский институт истории и философии

Иркутский институт истории и философии

Цена 70 коп.