

П-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

10

НОВОСИБИРСК

1960

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

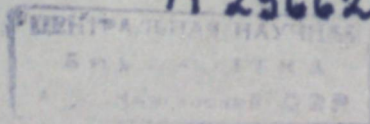
10

ИЗДАТЕЛЬСТВО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1960

СОДЕРЖАНИЕ

Академик М. А. Лаврентьев (к 60-летию со дня рождения)	3
<i>ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ</i>	
К. В. Бирик. К вопросу определения экономической эффективности систем разработки мощных пологих пластов Ольжерасского месторождения	5
Ф. С. Меньшиков, П. Г. Назаров. Интенсификация процесса обезвоживания очень мелких углей совместным действием реагентов	17
В. З. Анненкова, А. В. Полубенцев, М. А. Федюков, А. Е. Клец, Л. П. Бризон. Влияние добавки извести на качество металлургического кокса из многосернистых углей Иркутского бассейна	24
Г. И. Еник, Г. Н. Дмитриев, А. Е. Бреслер, К. И. Сысков. Кокс из иркутских и красноярских углей	28
<i>ХИМИЯ</i>	
100 лет со дня рождения великого русского химика акад. Н. С. Курнакова	35
И. Н. Лепешков, В. К. Соловьев, Г. М. Минко, А. С. Колосов, А. Г. Василевская. О калиенности природных солей Красноярского края	36
Н. С. Николаев, С. В. Власов, Ю. А. Буслаев, А. А. Опаловский. Исследование процессов гидролиза и растворов высших фторидов подгруппы хрома во фтористом водороде	47
Ю. А. Буслаев, Н. С. Николаев, М. П. Густякова. Исследование растворов в системе $\text{HF} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	57
А. Н. Киргинцев, Л. Н. Висягина. Об аналогии между двумя типами диаграмм фазовых равновесий	64
В. К. Вальцев, В. П. Ковырзина. Взаимодействие окисла лантана с нитратом и сульфатом аммония	71
Б. В. Тронов, Г. Л. Рыжова. Физико-химическое изучение реакций комплексообразования аминифенолов и аминоспиртов	77
<i>БИОЛОГИЯ</i>	
И. П. Герасимов, Л. П. Ильина. Современный вулканизм и почвообразование на Камчатке	84
Б. Ф. Бельшев. Основные подразделения Палеарктической области на основании распространения стрекоз (<i>Odonata, Insecta</i>)	94
Г. Л. Васильева, О. М. Кожова, Н. А. Госмер, Т. Н. Путятин, Э. Н. Мишарина. Планктон Иркутского водохранилища в первые годы его существования	103
А. И. Сакс. Влияние гиббереллина на сельскохозяйственные культуры	114
<i>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</i>	
М. Н. Турко, В. Н. Ильченко. Влияние природы вещества электродов на величину напряженности поля в дуге	130
В. А. Буравихин, М. К. Савченко. Изменение доменной структуры в кристаллах кремнистого железа под действием поля тока	133
Р. А. Васильев. К познанию личинок листоедов, повреждающих ольху в Приморском крае	136

П 29662

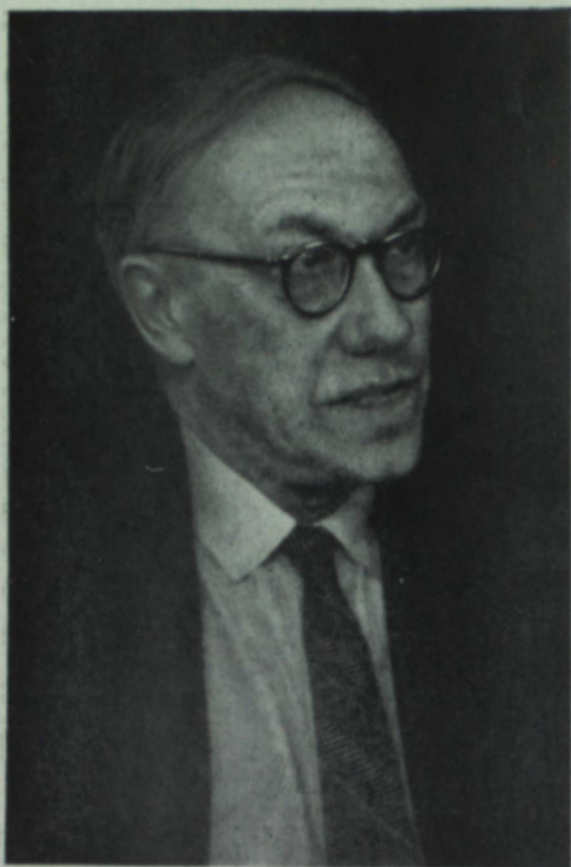


РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

д-р хим. наук *В. Т. Быков*, член-корр. *Т. Ф. Горбачев* (зам. главного редактора), 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.





М. А. Лаврентьев

АКАДЕМИК М. А. ЛАВРЕНТЬЕВ

(к 60-летию со дня рождения)

19 ноября 1960 г. исполняется 60 лет со дня рождения Михаила Алексеевича Лаврентьева, выдающегося математика и механика, талантливого ученого, крупного общественного деятеля нашей страны.

С двадцатилетнего возраста Михаил Алексеевич посвятил себя науке и за сорок лет напряженного творческого труда добился крупных достижений в самых разнообразных областях физики и математики. Ему принадлежат глубокие и оригинальные исследования в тончайших вопросах теории функций вещественного переменного и теории множеств, в теории функций комплексного переменного и квазиконформных отображений, теории струйного течения жидкостей, теории крыла самолета, теории взрыва и в ряде других направлений механики сплошных сред.

Талантливый математик и механик-теоретик, М. А. Лаврентьев в то же время — изобретательный экспериментатор; его опыты убедительно и просто дают решения поставленных проблем.

Всю свою научную жизнь Михаил Алексеевич занимается подготовкой кадров молодых ученых. Его преподавательская работа связана со многими замечательными высшими учебными заведениями нашей Родины: МВТУ, химико-технологическим институтом им. Менделеева, Московским государственным университетом, Московским физико-техническим институтом, одним из основателей которого он был, и, наконец, с Новосибирским государственным университетом.

Любовь к научной молодежи, умение найти и поддержать новые дарования характерны для деятельности Михаила Алексеевича.

М. А. Лаврентьев — один из крупных организаторов советской науки. Активную деятельность развил он на Украине, где работал директором Математического института в Киеве и был избран вице-президентом АН УССР.

В Москве М. А. Лаврентьевым организован институт точной механики и вычислительной техники, явившийся у нас пионером в этой новейшей области. Под его руководством создана первая в нашей стране высококачественная электронно-вычислительная машина БЭСМ-1.

Михаил Алексеевич является одним из инициаторов создания Сибирского отделения Академии наук СССР, с которым неразрывно связаны последние годы его работы.

В результате кипучей деятельности руководимого им коллектива на наших глазах растет чудесный город науки — крупнейший научный центр на Востоке СССР.

М. А. Лаврентьев возглавляет первый появившийся в Сибирском отделении институт — Институт гидродинамики, ведет работу по использованию взрыва в народном хозяйстве и руководит кафедрой в Новосибирском университете.

Пожелаем замечательному ученому, энтузиасту освоения Сибири многих лет жизни, здоровья и успешной научной и общественной деятельности.

К. В. БИБИК

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ РАЗРАБОТКИ МОЩНЫХ ПОЛОГИХ ПЛАСТОВ ОЛЬЖЕРАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

До настоящего времени проектными и научно-исследовательскими институтами [1, 2] и отдельными исследователями [3, 7] при определении экономической эффективности различных систем разработки мощных пластов для условий Ольжерасского месторождения производилось сравнение основных технико-экономических показателей: производительность забоя, производительность труда, расход материалов, себестоимость 1 т угля по участку. В результате сравнения предпочтение отдавалось той системе разработки, при которой достигается наибольшая производительность труда и низкая себестоимость. При этом вопрос о потерях угля рассматривался только с точки зрения их относительной величины. Экономическое значение потерь угля и связь их с экономикой производства — себестоимостью добываемого угля — не выяснялись.

Фактически себестоимость угля по участку отражает расходы, имеющие место только при извлечении промышленных запасов, а расходы по подготовке к извлечению запасов учитываются одновременно и полностью входят в себестоимость.

В ходе разработки месторождения уголь приобретает некоторую стоимость еще до извлечения его из недр. Эта стоимость определяется расходами по подготовке: разведка месторождения, поверхностный комплекс, вскрытие шахтного поля, проведение подготовительных и нарезных выработок. Затраты по подготовке к извлечению той части полезного ископаемого, которая впоследствии теряется безвозвратно, должны быть отнесены на себестоимость добытого угля. Поэтому при сравнении систем разработки по участковой себестоимости неполностью выявляется экономический эффект от применения той или иной системы разработки.

Вопрос о допустимости повышения потерь угля в недрах для обеспечения более высокого экономического эффекта за счет роста производительности труда и снижения себестоимости добычи в советской литературе начал обсуждаться сравнительно недавно [8—10].

А. П. Судоплатов указывает [10], что переход на системы разработки с более высокими потерями не везде и не всегда возможен и экономически целесообразен. По его мнению, такой переход допустим в тех условиях, где обеспечивается прежде всего безопасность работ. Системы, характеризующиеся значительными потерями угля (при их экономической целесообразности), следует внедрять на месторождениях, содержащих большие запасы угля, на пластах, неопасных по горным ударам и внезапным выбросам угля и газа, имеющих незначительную

газообильность и невысокую качественную характеристику, а также на пластах, неактивно склонных к самовозгоранию.

Уголь мощных пластов Ольжерасского месторождения дефицитен и склонен к самовозгоранию, что может послужить причиной ограниченного применения систем разработки, допускающих большие потери угля. Однако необходимо учитывать и экономическую сторону: при каком уровне потерь угля экономически выгодно осуществлять переход от одной системы разработки к другой.

С внедрением гидродобычи на шахте Томусинская № 1—2 остро встал вопрос изыскания эффективной системы разработки для мощных пластов. Применяемая на гидроучастке камерная система разработки характеризуется низкой себестоимостью добываемого угля. Однако первые опытные работы показали, что уровень потерь угля при этой системе достигает 40% и более. Для снижения потерь в недрах рекомендуется испытать комбинированную систему с призабойным металлическим перекрытием. Переход на комбинированный способ отработки мощных пластов увеличит трудоемкость работ на гидроучастке в связи с необходимостью отработки слоя угля у кровли пласта для монтажа перекрытия, что, в свою очередь, приведет к снижению производительности труда и повышению себестоимости 1 т угля по гидроучастку.

Таким образом, возникает вопрос об экономической эффективности камерной и комбинированной систем разработки при применении гидромеханизации.

Кроме того, представляет интерес исследовать вопрос об экономической эффективности систем разработки с гидравлической выемкой угля в сравнении с существующими системами разработки с обычной технологией выемки угля, применяемыми на шахте Томусинская № 1—2. Цель сравнения — определить экономически выгодные границы применения систем разработки без эластичных перекрытий и с эластичными перекрытиями при гидромеханизации подготовительных и очистных работ, сравнить эти системы с системами при обычной технологии, дать экономическую оценку потерям угля и определить предельный коэффициент извлечения по камерной системе разработки, при котором экономически выгоден переход от камерной к комбинированной системе разработки с призабойным металлическим перекрытием.

При исследовании экономической эффективности систем разработки применяется метод технико-экономического анализа и, в частности, его разновидность — метод вариантов. По вопросу экономической оценки потерь угля использованы работы [8, 10]. За основу принята методика экономической оценки потерь угля, предложенная А. В. Волькенау и П. З. Звягиным.

Нами рассматриваются три системы разработки: камерная, комбинированная и наклонные слои. Из известных вариантов указанных систем разработки для сравнения принимаем:

с гидромеханизацией

1) камерную систему разработки с выемкой заходками по падению, существующую [11];

2) комбинированную систему разработки с отработкой нижнего слоя по падению, рекомендуемую ВНИИГидроуголь [12];

3) комбинированную систему разработки с отработкой слоев по простиранию [13];

с обычной технологией

4) комбинированную систему разработки с крепью КТУ, существующую [4];

5) наклонные слои с оставлением междуслойной толщи угля, существующие [14].

На сущности сравниваемых систем разработки не останавливаемся, поскольку эти системы рассмотрены в указанных выше работах.

Для получения по этим системам разработки сравнимых результатов принимаем одинаковые для всех систем основные элементы подготовки и приемы отработки участков:

а) двухстороннее бремсберговое поле, вскрытое с полевого штрека промежуточными квершлагами;

б) наклонная высота этажа 530 м (для условий третьего бремсбергового поля пласта III гор.+ 245 м);

в) размер бремсбергового поля по падению 485 м, по простиранию 500 м;

г) порядок отработки поля обратный: от границ поля к бремсбергам;

д) этаж делится на два подэтажа (при системе наклонных слоев — на 4 яруса);

е) подготовительные выработки проходятся для систем с гидромеханизацией гидравлическим способом с предварительным рыхлением и комбайном ПКГ-4, для систем с обычной технологией взрывным способом и комбайном ПКС-2;

ж) нарезные выработки для каждой системы устанавливаются индивидуальным проектированием.

Конструктивные элементы систем разработки принимаются по данным производственного опыта [4, 11, 14, 15] и теоретических положений работ [16, 17]. Схемы представлены на рис. 1.

Сравнение систем разработки производим для мощного пологого пласта, считая, что его мощность изменяется в следующих пределах: 6,5; 8; 9,5; 11; 12,5; 14 м. Нижний предел мощности определяется техническими факторами, допускающими рациональность применения комбинированной системы. Верхний предел мощности определяется горно-геологическими условиями Ольжерасского месторождения, где пласты мощностью свыше 14 м составляют исключение. Интервал изменения мощности принимаем равным толщине монтажного слоя при комбинированной системе, т. е. 1,5 м.

Системы разработки сравниваются по следующим видам расходов.

I. Расходы на подготовку к извлечению промышленных запасов.

А. Расходы, не зависящие от системы разработки: 1) расходы на разведку месторождения и проектные работы — C_p ; 2) стоимость поверхностных зданий и сооружений с жилищно-социальным и культурно-бытовым строительством — $C_{пк}$; 3) расходы на вскрытие шахтного поля до гор.+ 245 м — C_n ; 4) расходы на подготовку гор.+ 345 м и гор.+ 245 м — C_r .

В результате обработки проектных и отчетных материалов об эксплуатационной деятельности шахты Томусинская № 1—2 по состоянию на 1 января 1959 г. установлены следующие расходы, не зависящие от системы разработки, на подготовку к извлечению 1 т запасов, подлежащих выемке (табл. 1).

Б. Расходы, зависящие от системы разработки, на подготовку и нарезку бремсбергового поля — C_n .

Для выявления влияния потерь угля на расходы по подготовке к извлечению по сравниваемым системам разработки мы предлагаем следующий метод расчета [18].

Сначала определяются расходы на подготовку к извлечению 1 т запасов, подлежащих выемке C_n :

Таблица 1

Расходы, не зависящие от системы разработки

Статьи затрат	Запасы, подлежащие выемке $A_{пш}$, тыс. т	Сумма затрат, тыс. руб.	Расходы на подготовку к извлечен. 1 т., руб.	
			шахта Томусинская № 1-2	гидрошахта
Разведка месторождения и проектные работы . . .	107479	3008	0,03	0,03
Поверхностный комплекс . . .	107479	531641	4,95	—
	61845	240855	—	3,90
Вскрытие шахтного поля . . .	107479	40978	0,38	0,38
Подготовка горизонтов . . .	107479	336955	3,14	3,14
Всего			8,50	7,45

Примечания. Расходы на подготовку к извлечению 1 т при обычном способе в расчетах приняты по графе «шахта Томусинская № 1-2».

Расходы на подготовку к извлечению 1 т при гидравлическом способе приняты по графе «гидрошахта». Для этого расходы по поверхностному комплексу взяты из данных проекта гидрошахты Никитинская № 1.

$$C_{п} = \frac{C_p + C_{пк} + C_v}{A_{пш}} + \frac{C_r}{A_{пр}} + \frac{C_n}{A_n}, \text{ руб/т}, \quad (1)$$

- где C_r — расходы на подготовку рабочего горизонта, руб.,
 $A_{пр}$ — запасы угля, подлежащего выемке в пределах рабочего горизонта, т,
 C_n — расходы на подготовку и нарезку бремсбергового поля при рассматриваемой системе разработки, руб.,
 A_n — запасы угля, подлежащего к выемке в пределах бремсбергового поля, т,
 $A_{пш}$ — запасы угля, подлежащего выемке в пределах шахтного поля, т; балансовые запасы шахтного поля за вычетом угля в постоянных охранных и барьерных целиках.

В нашем случае $A_{пш} = A_{пр}$, поэтому

$$C_{п} = \frac{C_p + C_{пк} + C_v + C_r}{A_{пш}} + \frac{C_n}{A_n}, \text{ руб/т}, \quad (2)$$

где C — расходы на подготовку к извлечению 1 т запасов (подлежащих выемке), не зависящие от системы разработки, руб. Расчет приведен в табл. 1.

Затем определяются расходы на подготовку к извлечению 1 т промышленных запасов:

$$C_{пр} = \frac{C_{п}^*}{K} + a, \text{ руб/т}, \quad (3)$$

где a — амортизация подготовительных работ в бремсберговом поле, руб/т (гидравлический способ — 0,77 руб., КТУ — 0,98 руб., наклонные слои — 1,10 руб.);

K — коэффициент извлечения угля в бремсберговом поле, зависящий от системы разработки; находится из отношения промышленных запасов $A_{пр}$ к запасам A_n .

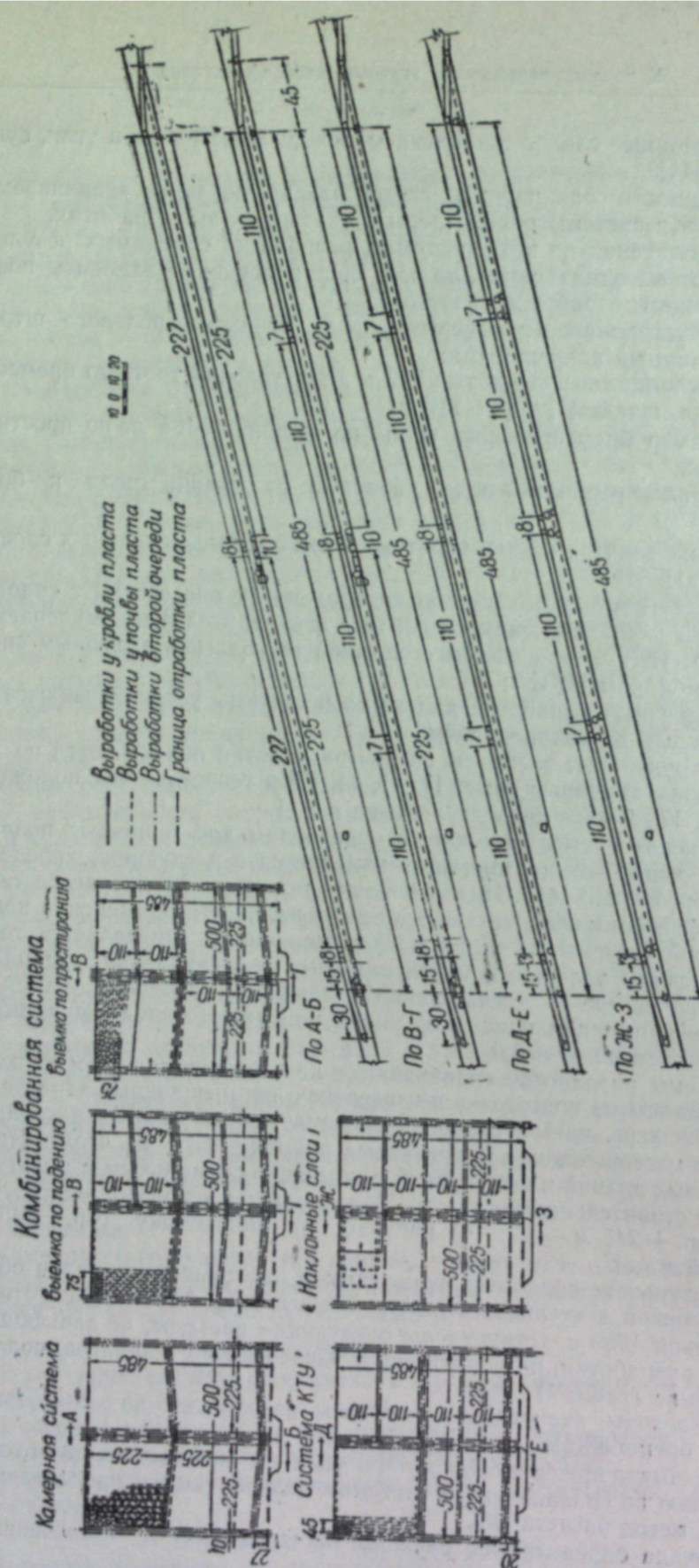


Рис. 1. Конструктивные схемы систем разработки, принятых к сравнению.

* Запасы угля в пределах шахтного поля равны запасам угля в пределах рабочих горизонтов + 345 м + 245 м. В расчетах C_r принято для горизонтов + 345 м + 245 м.

Запасы угля, подлежащего выемке в пределах бремсбергового поля, являются балансовыми (A_6) за вычетом угля в постоянных непогашиваемых целиках бремсбергов и этажного пластового штрека ($П_1$), т.е. $A_n = A_6 - П_1$. В свою очередь, промышленные запасы $A_{np} = A_n - П_2$, где $П_2$ — потери угля, зависящие от системы разработки.

Нахождение коэффициента извлечения из отношения

$$K = \frac{A_{np}}{A_n} \quad (4)$$

позволяет более правильно производить сравнение исследуемых систем разработки. Поясним сказанное выше примером.

При принятых выше параметрах бремсбергового поля для мощности пласта 9,5 м $A_6 = 2755$ тыс. т, $A_n = 2595$ тыс. т. Расчетные потери для камерной системы равны 774 тыс. т, тогда $A_{np} = 1821$ тыс. т. Расходы на подготовку к извлечению 1 т балансовых запасов — 9,77 руб., расходы на подготовку 1 т запасов, подлежащих выемке, — 9,16 руб. Коэффициенты извлечения следующие: в случае отнесения к балансовым запасам — 0,66, к подлежащим выемке — 0,70. Тогда из формулы (3) следует, что в первом случае расходы на подготовку 1 т промышленных запасов равны 14,40 руб., во втором случае — 13,85 руб. Удорожание на 0,55 руб. зависит не от системы разработки, а от схемы расположения основных выработок (бремсбергов и этажного штрека), в целиках которых потери составляют 4%.

Таким образом, при экономической оценке потерь угля по системам разработки расчеты следует вести на запасы, подлежащие выемке, тогда наиболее полноценно выявляется экономический эффект по сравниваемым системам разработки.

II. Следующим видом расходов, которые учитываются при сравнении систем разработки, являются расходы на извлечение запасов, подлежащих выемке. Расходы на извлечение 1 т угля (I) определяются для каждой системы разработки по элементам заработной платы, материалам, энергии и амортизации.

Суммарные расходы на подготовку к извлечению и извлечение 1 т промышленных запасов по каждой системе разработки находятся из выражения:

$$\mathcal{E} = \frac{C_n}{K} + a + I, \text{ руб./т.} \quad (5)$$

Первоначально сравниваются суммарные расходы при расчетных коэффициентах извлечения (табл. 2), затем при фактических коэффициентах извлечения, принятых по данным производственного опыта применения систем разработки на шахте Томусинская № 1—2 [4, 14] и на аналогичных месторождениях [13, 19, 20] и скорректированных для исследуемых мощностей пласта (табл. 3). Изменение суммарных расходов для каждой системы разработки в зависимости от изменения мощности пласта показано на рис. 2, 3.

В результате сравнения суммарных расходов на 1 т промышленных запасов установлено следующее:

1. Уровень потерь угля значительно влияет на величину расходов на подготовку и извлечение 1 т запасов.

2. По камерной системе разработки при изменении потерь угля от 27 до 32% с увеличением мощности пласта суммарные расходы уменьшаются (табл. 2), при изменении потерь угля от 27 до 53% суммарные расходы резко возрастают (табл. 3).

Таблица 2

Расходы на подготовку и извлечение 1 т угля при расчетном коэффициенте извлечения

Мощность пласта, м	Запасы угля, подлежащие выемке в бремсберговом поле A_n , тыс. т	Системы разработки																
		камерная с гидроотбойкой угля			выемка по падению пласта			комбинированная с гидроотбойкой угля			К Т У			наклонные слои				
		коэф-циент извлечения K_1	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$	коэф-циент извлечения K_2	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$	коэф-циент извлечения K_3	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$	коэф-циент извлечения K_4	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$	коэф-циент извлечения K_5	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$		
6,5	1790	0,73	14,37	10,59	20,90	31,49	0,96	10,42	20,81	31,23	0,95	13,63	22,85	36,48	0,78	14,73	21,90	36,63
8,0	2150	0,72	13,99	10,26	19,32	29,58	0,96	10,11	19,15	29,26	0,95	13,00	21,10	34,10	0,82	14,22	21,90	36,12
9,5	2995	0,70	13,87	9,97	17,92	27,89	0,95	9,94	17,84	27,78	0,95	12,48	19,37	31,85	0,78	14,40	21,90	36,30
11,0	3040	0,69	13,67	9,87	16,90	26,77	0,94	9,74	16,85	26,59	0,94	12,20	18,19	30,39	0,81	14,00	21,90	35,90
12,5	3440	0,69	13,45	9,74	16,32	26,06	0,94	9,71	16,30	26,01	0,94	11,98	17,37	29,35	0,78	14,21	21,90	36,11
14,0	3860	0,68	13,42	9,71	15,80	25,51	0,94	9,59	15,80	25,39	0,93	11,88	16,98	28,86	0,82	13,67	21,90	35,53

Таблица 3

Расходы на подготовку и извлечение 1 т угля при фактическом коэффициенте извлечения

Мощность пласта, м	Запасы угля, подлежащие выемке в бремсберговом поле A_n , тыс. т	Системы разработки																
		камерная с гидроотбойкой угля			выемка по падению пласта			комбинированная с гидроотбойкой угля			К Т У			наклонные слои				
		коэф-циент извлечения K_1	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$	коэф-циент извлечения K_2	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$	коэф-циент извлечения K_3	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$	коэф-циент извлечения K_4	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$	коэф-циент извлечения K_5	расходы на 1 т промышленных запасов, руб.	подготовка $C_{пр}$		
6,5	1790	0,73	14,37	11,14	20,90	32,04	0,91	10,94	20,81	31,75	0,90	14,31	22,85	37,16	0,76	15,08	21,90	36,98
8,0	2150	0,60	16,65	11,14	19,32	30,46	0,87	10,97	19,15	30,12	0,87	14,11	21,10	35,21	0,78	14,90	21,90	36,80
9,5	2995	0,54	17,75	11,17	17,92	29,09	0,85	11,02	17,84	28,86	0,84	13,99	19,37	33,36	0,74	15,10	21,90	37,00
11,0	3040	0,58	18,60	11,34	16,90	28,24	0,82	11,17	16,85	28,02	0,81	14,01	18,19	32,20	0,78	14,55	21,90	36,45
12,5	3440	0,48	18,97	11,45	16,32	27,77	0,80	11,27	16,30	27,57	0,79	14,05	17,37	31,42	0,74	14,84	21,90	36,74
14,0	3860	0,47	19,09	11,55	15,80	27,35	0,78	11,39	15,80	27,19	0,77	13,98	16,98	30,96	0,77	14,41	21,90	36,31

3. По комбинированной системе разработки при изменении потерь угля от 5 до 23% с увеличением мощности пласта суммарные расходы уменьшаются.

4. При минимально возможных потерях угля по камерной системе в пределах 30% и по комбинированной системе в пределах 5% суммарные расходы оказываются одинаковыми при мощности пласта 11,0 м.

При фактических потерях угля по камерной системе 40% и комбинированной системе 16% [14] суммарные расходы равноценны при мощности пласта 8,0 м. Так, по камерной системе расходы на 1 т равны 29,68 руб. и по комбинированной системе — 30,12 руб. (разница в расходах на 5%).

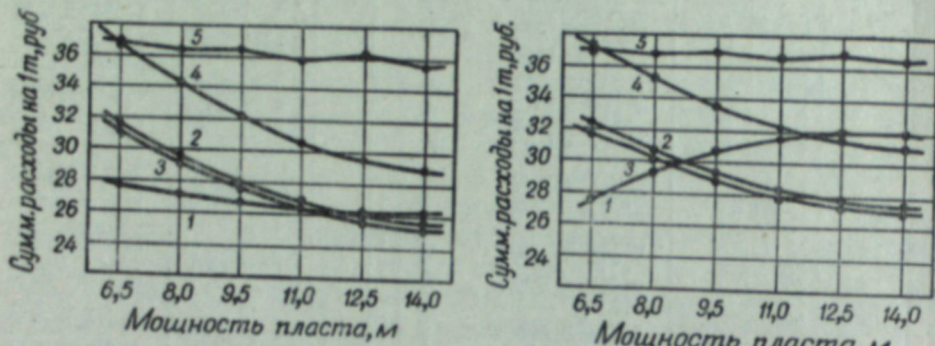


Рис. 2. График изменения суммарных расходов на 1 т промышленных запасов при расчетном коэффициенте извлечения:

Рис. 3. График изменения суммарных расходов на 1 т промышленных запасов при фактическом коэффициенте извлечения:

1 — камерная система разработки; 2 — комбинированная система разработки с выемкой слоев столбами по падению; 3 — комбинированная система разработки с выемкой слоев столбами по простиранию; 4 — комбинированная система разработки с крепью КТУ; 5 — наклонные слои с оставлением междуслоевой толщи угля и обрушением кровли.

5. По системе КТУ с увеличением мощности пласта суммарные расходы на 1 т запасов уменьшаются, однако в среднем на 3—5 руб. превышают расходы по системам с гидравлической выемкой угля. Суммарные расходы одинаковы при потерях угля по камерной системе 50% и системе КТУ 19% при мощности пласта 11,0 м.

6. По системе наклонных слоев с оставлением междуслоевой толщи угля суммарные расходы с увеличением мощности пласта остаются сравнительно постоянными и значительно превышают суммарные расходы по другим сравниваемым системам разработки. Наклонные слои экономичнее системы КТУ только до мощности пласта 7,0 м.

Экономическая эффективность камерной и комбинированной систем разработки с гидравлической выемкой угля устанавливается из выражения:

$$P = \left(\frac{C_3}{K_3} + a + I_3 \right) - \left(\frac{C_1}{K_1} + a + I_1 \right) \text{ руб/т,} \quad (6)$$

где P — разность суммарных расходов на подготовку к извлечению и извлечение 1 т промышленных запасов по сравниваемым системам разработки, руб.; при положительном значении разности уменьшение, при отрицательном — увеличение расходов на 1 т при камерной системе;

C_1 — расходы на подготовку 1 т запасов, подлежащих выемке, при камерной системе разработки, руб.;
 K_1 — коэффициент извлечения при камерной системе разработки;
 I_1 — расходы на извлечение 1 т при камерной системе разработки, руб.;

C_3, K_3, I_3 — соответственные показатели при комбинированной системе разработки с выемкой слоев по простиранию;
 a — амортизация подготовительных работ в бремсберговом поле при гидравлической выемке угля, руб/т.

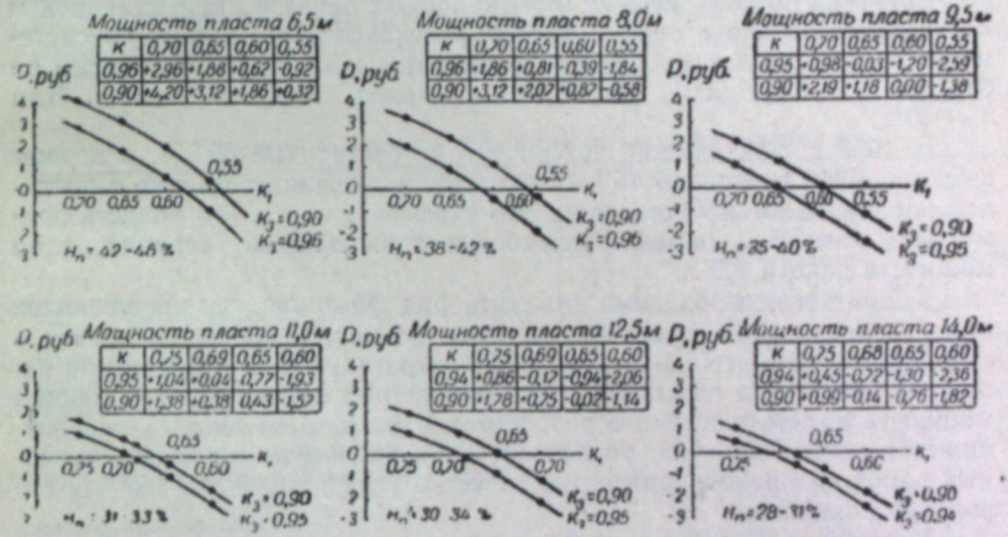


Рис. 4. Графики изменения экономически обоснованного норматива потерь угля по камерной системе разработки.

Изменяя значения K_1 и K_3 , вычисляем разность суммарных расходов P , строим графики для каждой мощности пласта и находим предельные коэффициенты извлечения и экономически обоснованные величины потерь угля по камерной системе для различной мощности пласта (рис. 4). Из графиков видно, что с увеличением мощности пласта значение величины потерь по камерной системе уменьшается. Значения расчетного предельного коэффициента извлечения (K_n) и величины потерь угля (N_n) по системам разработки с гидравлической выемкой угля приводятся в табл. 4.

Таблица 4
 Предельный коэффициент извлечения и величины потерь угля по системам разработки

Мощность пласта, м	Системы разработки			
	комбинированная		камерная	
	K_n	$N_n, \%$	K_n	$N_n, \%$
6,5	0,96—0,9	4—10	0,54—0,58	42—46
8,0	0,96—0,9	4—10	0,58—0,62	38—42
9,5	0,95—0,9	5—10	0,60—0,65	35—40
11,0	0,95—0,9	5—10	0,67—0,69	31—33
12,5	0,94—0,9	6—10	0,66—0,70	30—34
14,0	0,94—0,9	6—10	0,69—0,72	28—31

Предельный коэффициент извлечения определяет границы перехода от камерной системы разработки к комбинированной. Так, если по камерной системе потери угля составляют 45%, то ее экономически выгодно применять на пластах мощностью до 6,5 м (при условии соблюдения норматива потерь по комбинированной системе 10% и менее).

Полученные расчетным и графическим методами зависимости изменения суммарных расходов на подготовку и извлечение 1 т промышленных запасов от уровня потерь угля в недрах позволяют установить область применения существующих и рекомендованных систем разработки на мощных пологих пластах Ольжерасского месторождения.

Сравнение затрат на 1 т промышленных запасов при камерной и комбинированной системах разработки показало, что камерную систему экономически целесообразно применять на пластах мощностью до 8,0—9,5 м при условии, если будет выдержан норматив потерь угля 35—40%.

В 1958 г. фактические потери угля составляли 35,3%, в первом квартале 1959 г. — около 45% от запасов, подлежащих выемке в пределах западного выемочного поля. Это указывает на то, что область применения камерной системы разработки должна быть ограничена до мощности пласта 8,0 м.

Кроме того, необходимо отметить ряд факторов, ограничивающих область применения камерной системы, но не поддающихся оценке в стоимостном выражении или трудовых затратах. Такими факторами являются увеличение опасности работ в очистных забоях с увеличением мощности пласта и глубины разработки в связи с вредными проявлениями горного давления, увеличение газообильности с переходом горных работ на нижние горизонты, качество угля и значение его для народного хозяйства.

Дальнейшее применение камерной системы приведет к истощению запасов высококачественного топлива.

Мы не учитывали еще и такой фактор, как склонность угля к самовозгоранию и возможность возникновения подземных пожаров. Практика применения камерной системы на аналогичных месторождениях в Карагандинском бассейне [19, 20] и в Забайкалье [13] показала, что эта система разработки является наиболее опасной в пожарном отношении. Так, на Букачачинском месторождении потери угля по камерной системе составили более 50% и возникло 9 эндогенных пожаров, что привело к значительному материальному ущербу (несколько десятков миллионов рублей). В связи с этим дальнейшее применение камерной системы было запрещено.

Резюмируя изложенное выше, приходим к выводу, что с увеличением мощности пласта и глубины разработки эффективность камерной системы резко снижается.

При комбинированной системе разработки указанные факторы не оказывают какого-либо существенного влияния. Наоборот, такой фактор, как горное давление, играет положительную роль. Отработка слоя угля у кровли пласта создает условия для наиболее полного обрушения пород основной кровли и исключает вредное влияние вторичных осадков основной кровли. Кроме того, при комбинированной системе потери угля снижаются в 2—3 раза по сравнению с камерной системой, условия проветривания из-за снижения количества подготовительных выработок улучшаются, работа в очистных забоях является наиболее безопасной, так как выемка угля ведется под защитой гибкого перекрытия.

Как показало экономическое сравнение, при комбинированной системе разработки с гидравлической выемкой угля с увеличением мощности пласта расходы на 1 т промышленных запасов уменьшаются. Все это должно значительно расширить рациональную область применения комбинированной системы разработки с гибким перекрытием. Сравнимые варианты комбинированной системы с гидроотбойкой угля по расходам на подготовку и извлечение 1 т запасов равноценны.

Системы разработки с гидравлической выемкой угля являются наиболее экономичными по сравнению с системой КТУ и наклонными слоями с обычной технологией выемки угля. Абсолютная разница затрат на 1 т по сравнению с системой КТУ составляет 3—5 руб., по сравнению с наклонными слоями — 5—10 руб. (см. табл. 2, 3).

Производительность труда рабочего по участку на выход при гидродобыче в 1,7—2 раза выше, чем при обычном способе выемки угля (табл. 5).

Таблица 5

Технико-экономические показатели по системам разработки

Показатели	Единица измерения	Гидравлический способ			Обычный способ	
		камерная	комбинированная		КТУ	наклонные слои
			выемка по падению	выемка по проделанию стиран.		
Мощность пласта	м	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Добыча в месяц	т	35000	35000	35000	35000	35000
Добыча в сутки	т	1400	1400	1400	1400	1260
Выход угля из подготовительных работ	%	15,1	6,9	6,5	9,7	3,8
Объем подготовительных работ на 1000 т	п. м.	33,8	14,5	13,4	14,3	4,6
Производительность рабочего по участку на выход	т	16,3	13,9	14,0	8,3	7,9
Расход леса на 1000 т	м ³	3,5	13,3	13,2	10,7	48,5
Расход ВВ на 1000 т	кг	350	282	280	480	405
Расход металла на 1 т:						
сетка	кг	—	0,360	0,356	0,366	—
полосы	кг	—	0,917	0,910	0,935	—
Себестоимость 1 т по прямым затратам	руб.	7,35	13,20	13,16	18,39	19,85
Потери угля по бремсберговому полю	%	46,0	16,0	16,0	16,0	28,0
в т. ч. в постоянных целиках зависящие от системы	%	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Расходы на подготовку 1 т промышленных запасов	руб.	16,05	10,49	10,44	13,13	14,40
Расходы на извлечение 1 т промышленных запасов	руб.	12,93	17,92	17,84	19,37	21,90
Суммарные расходы на подготовку и извлечение 1 т промышленных запасов	руб.	28,98	28,41	28,28	32,50	36,30

Ниже приводятся обобщающие выводы и предложения, имеющие принципиальное значение для выбора и совершенствования способов разработки мощных пологих пластов.

1. Совершенствование разработки мощных пологих пластов Ольжерасского месторождения должно идти по пути дальнейшего промышленного внедрения гидравлического способа выемки угля, как более экономичного способа, позволяющего резко повысить производительность труда и снизить себестоимость угледобычи.

2. Экономическая эффективность систем разработки должна устанавливаться на основе сравнения суммарных расходов на подготовку и извлечение 1 т запасов с учетом влияния потерь угля.

3. Экономическая оценка потерь угля в недрах позволяет наиболее обоснованно выявить эффективность сравниваемых систем разработки, определить экономически обоснованные величины потерь угля по системам разработки и установить область применения систем разработки.

4. На основании экономического сравнения при гидравлическом способе добычи рекомендуются следующие системы разработки и намечается их область применения на пластах Ольжерасского месторождения: столбовая, камерно-столбовая и камерная — до мощности 7—8 м,

пласты свыше 8 м рационально разрабатывать комбинированной системой разработки с гибким металлическим перекрытием.

5. С увеличением мощности пласта экономическая эффективность комбинированной системы разработки увеличивается. Совершенствование комбинированной системы должно идти по пути изыскания средств механизации монтажных работ в верхнем слое и полной гидромеханизации выемки угля в слоях.

6. Необходимость испытания комбинированной системы разработки с гидравлической выемкой угля на шахте Томусинская № 1—2 подтверждается технико-экономическим анализом, произведенным в настоящей работе.

7. Установление оптимальных параметров и элементов комбинированной системы разработки с гидроотбойкой угля должно стать предметом дальнейших исследований.

Иркутский
горнометаллургический институт

Поступила в редакцию
8/II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Дмитриев, М. И. Овинов, Главнейшие работы КузНИУИ по созданию новых и усовершенствованию существующих систем разработки для условий Кузбасса. Техн.-экономич. бюлл., № 1—2, Кемеровский совнархоз, 1957.
2. Г. А. Ломов и др., Разработка мощных пологопадающих пластов Томь-Усинского месторождения. ВУГИ, сб. № 10, 1953.
3. П. Я. Епимахов, Системы разработки мощных пологопадающих пластов. Кемерово, 1958.
4. В. Ф. Крылов, Г. Я. Плешаков, Б. М. Воробьев, Из опыта разработки мощных пологих пластов. Углетехиздат, 1959.
5. В. А. Ляпунов, Выбор рациональной системы разработки мощных пологопадающих пластов для штольнего горизонта шахт Томь-Усинского района Кузбасса. Акад. угольной пром., 1953.
6. А. Д. Поморцев, Длинные столбы по восстанию с закладкой и бетоно-закладочными полосами в шахтах Томь-Усинского месторождения в Кузбассе. Акад. угольной пром., 1953.
7. А. П. Семенов, К вопросу о разработке мощных пластов Томь-Усинского месторождения с обрушением кровли. Канд. дисс., 1955.
8. А. В. Волькенгау, П. З. Звягин, Об экономической оценке потерь угля. Уголь, № 6, 1957.
9. Информационное письмо о совещании по способам исследования вопросов разработки угольных месторождений. ИГД АН СССР, 1957.
10. А. П. Судоплатов, И. А. Бабокин, Об экономической оценке и допустимых размерах эксплуатационных потерь угля в недрах. Уголь, № 4, 1957.
11. Добыча угля гидроспособом. Углетехиздат, 1959.
12. Рабочий проект освоения систем разработки на гидроучастке шахты Томусинская № 1—2 треста Томусауголь. Фонд ВНИИГидроуголь, 1956.
13. К. В. Бибик, К совершенствованию разработки мощных пластов Букачинского каменноугольного месторождения. Изв. СО АН СССР, № 1, 1958.
14. А. П. Филиппов, Выбор системы разработки мощных пологопадающих пластов Томь-Усинского месторождения. Междуреченск, 1958.
15. Р. А. Бирюков, Системы разработки с гибким призабойным перекрытием. Углетехиздат, 1958.
16. В. С. Мучник, Э. Б. Голланд, Шен Гуань-хань. Основные технологические направления проектирования гидрощахт. Сталинск, 1959.
17. Труды Первой всесоюзной научно-технической конференции по гидравлической добыче угля. Углетехиздат, 1959.
18. К. В. Бибик, Сравнение экономической эффективности существующих и рекомендуемых систем разработки мощного пологого пласта. Фонд ВНИИГидроуголь, 1959.
19. Л. Д. Шевяков, Разработка месторождений полезных ископаемых. Углетехиздат, 1956.
20. А. Д. Шортамбаев, О рациональной системе разработки пласта Верхняя Марианна в Карагандинском бассейне. Уголь, № 9, 1950.

Ф. С. МЕНЬЩИКОВ, П. Г. НАЗАРОВ

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОЧЕНЬ МЕЛКИХ УГЛЕЙ СОВМЕСТНЫМ ДЕЙСТВИЕМ РЕАГЕНТОВ

Добыча и транспортировка угля гидроспособом к концу семилетки только по Кузбассу должны достигнуть 14 млн. т в год. Если учесть, что измельчение угля в этих основных производственных операциях по классу 0—3 мм составляет 45,8—56,4%, в том числе по классу 0—1 мм — 30%, то станет очевидным, насколько актуальна проблема обезвоживания углей вообще и мелких углей в особенности.

Анализ обширного литературного материала и ряд наших опытных данных позволяют считать, что процесс обезвоживания очень мелких углей (< 1 мм) может быть значительно интенсифицирован путем введения в пульпу небольших добавок поверхностно активных веществ. При этом нами установлено, что наибольшее действие оказывают не индивидуальные реагенты, а их смеси.

Общий принцип подбора смеси реагентов вытекает из двух основных требований процесса обезвоживания мелкодисперсных суспензий: 1) необходимости уменьшения сил сцепления воды с поверхностью твердых частиц, что достигается путем уменьшения поверхностного натяжения воды и усиления гидрофобных свойств обезвоживаемого материала (увеличение краевого угла смачивания) и 2) увеличения скорости фильтрации воды через угольный осадок за счет изменения его удельной поверхности и увеличения эффективной пористости.

Многочисленные исследования в этой области показывают, что индивидуальные реагенты, как правило, лишь частично соответствуют этим условиям. Даже такие синтетические высокомолекулярные вещества, как сепаран 2610, литрон, аэрофлок и другие, широко применяемые за рубежом, при их индивидуальном действии не могут считаться такими реагентами, которые в достаточной степени удовлетворяют всем требованиям, вытекающим из условий наиболее эффективного процесса обезвоживания.

Более перспективным должен быть второй путь — совместное действие двух или большего числа реагентов. В пользу такой оценки совместного действия реагентов на процесс обезвоживания говорят современные представления о свойствах поверхностно активных веществ [1—4].

Введение в пульпу соответствующей пары реагентов приводит к появлению качественно новых обезвоживающих свойств этой смеси. Причина этого заключается, с одной стороны, в непосредственном взаимодействии реагентов друг с другом и с полярными молекулами (ионами) воды, приводящем к изменению физико-химических свойств исходных веществ (повышение адсорбционной активности, эмульгирующей и гидрофобизирующей способности). С другой стороны, только при совместном действии правильно подобранных веществ можно рассчитывать на создание благоприятных условий для более полной адсорбции

реагентов по всей весьма неоднородной поверхности обезвоживаемого материала. Наконец, при совместном действии реагентов появляется возможность сознательно усиливать именно те свойства, которые отсутствовали или слабо проявлялись у данного реагента.

Успешное ведение процесса обезвоживания зависит не только от природы реагентов и характера их взаимодействия, но и от многих технологических факторов (концентрация и условия применения реагентов, гранулометрический состав угля, плотность пульпы — отношение твердого к жидкому Т : Ж и т. д.).

Для выяснения влияния совместного действия реагентов на процесс обезвоживания нами использовались растворы, содержащие 0,2 г/л полиакриламида, 0,4 г/л сульфата натрия или серной кислоты, 2 г/л мылонафта или контакта Петрова, 2 мл/л полимер-дистиллята. Из этих веществ составлялись двойные или тройные смеси. В пульпу вводилось от 5 до 15 мл этих смесей с таким расчетом, чтобы общий объем жидкой фазы всегда был равен 100 мл.

Материалом для опытов служили отсева угля шахты Томусинская № 1—2 (Кузбасс). Обезвоживание мелких углей этой шахты наиболее затруднительно. В наших опытах без добавки реагентов в зависимости от Т : Ж остаточная влага в угле составляла 25—27% (на приводимых ниже рисунках указывается средняя величина — 26%). Характеристика исследуемого угля приведена ниже.

Фильтрация проводилась на лабораторной установке с воронкой Бюхнера через двойной бумажный фильтр при вакууме в 400—420 мм рт. ст.

Характеристика исследуемого угля	
Содержание угольных частиц > 1 мм	0
Выход класса 0—0,1 мм, %	25,8
Выход класса 0,1—0,4 мм, %	74,0
Зольность всего продукта А ^с , %	12,9
Содержание серы, %	0,28
Марка угля К, группа К = 10	—

Совместное действие полиакриламида и мылонафта

Исключительно высокая адсорбционная активность полиакриламида — ПАА — к различным дисперсным системам, приводящая к быстрому осаждению мельчайших частиц твердого осадка и образованию рыхлых влагопроницаемых осадков, делает это вещество весьма ценным реагентом для угольной промышленности.

Промышленные опыты, проведенные институтом ВНИИГидроуголь по осветлению шламовых вод на шахте Польшаевская Северная, подтвердили, что ПАА является прекрасным коагулянтом. В настоящее время разрабатывается проект строительства в г. Ленинск-Кузнецком промышленной установки для получения полиакриламида. Аналогичные установки уже выпускают ПАА на Брянском фосфоритном заводе и в других местах Союза.

Решение вопроса о возможности и целесообразности применения ПАА обезвоживания представляет поэтому исключительный интерес. Особенно важно испытать действие этого реагента при обезвоживании очень мелких углей, дающих большие потери угля в виде шлама и затрудняющих осветление оборотных вод.

На рис. 1 приведены результаты наших опытов по обезвоживанию мелких углей с добавками ПАА и мылонафта. Эти данные показывают, что индивидуальные реагенты менее эффективны, чем их смеси. Так,

при минимальном расходе реагентов — 30 г/т ПАА и 300 г/т мылонафта при Т : Ж = 1 : 3 — один мылонафт снижает влагу на 5,3%, полиакриламид — на 8,2%, а их смесь — на 11,7%.

Отдельной серией опытов нами установлено, что обезвоживающее действие обычного мылонафта заметно возрастает при подкислении рабочего раствора серной кислотой, что, видимо, объясняется усилением процесса гидролиза мылонафта и последующей ориентированной адсорбцией свободных нефтяных кислот. Учитывая, что в технологии получения акриламида из акрилонитрила полное удаление серной кислоты не является строго обязательным, мы заинтересовались, как повлияет такое подкисление на процесс обезвоживания при совместном действии рассматриваемых реагентов. Ответ на этот вопрос дает рис. 1 (кривая г). При таком же минимальном расходе реагентов влага может быть снижена на 15% (в этих опытах отношение ПАА к H₂SO₄ составляло 1 : 2).

Важным показателем в процессе обезвоживания является скорость фильтрации воды через угольный осадок. Для томусинских углей добавки к пульпе ПАА оказались исключительно эффективными: скорость фильтрации увеличилась в 8—10 раз. Смесь реагентов не снижает этой величины.

Совместное действие полиакриламида и полимер-дистиллята

Вторым компонентом совместно с полиакриламидом испытывался полимер-дистиллят — ПД, который сам по себе является сложной смесью органических соединений и содержит спиртов — 0,2—4,5%, непредельных соединений — 80—81%, парафиновых углеводородов — 15—18% [5]. На ряде обогатительных фабрик его используют в качестве флотореагента. В растворах полиакриламида он находится в виде эмульсии.

Серия опытов, проведенных нами с одним ПД и совместно с полиакриламидом, показывает, что смесь реагентов и в этом случае обладает лучшими обезвоживающими свойствами (рис. 2). Так, при минимальном расходе реагентов — 30 г/т ПАА и 240 г/т ПД при Т : Ж = 1 : 3 — один полимер-дистиллят снижает влажность угля на 4,1%, а совместно с ПАА — на 13,5%. Если расход реагентов увеличить в 2 раза, то влага может быть снижена на 16,3%.

Добавка в пульпу небольших количеств ПД увеличивает скорость фильтрации в 1—2 раза, а при совместном действии реагентов — в 8—12 раз (при различных концентрациях и Т : Ж).

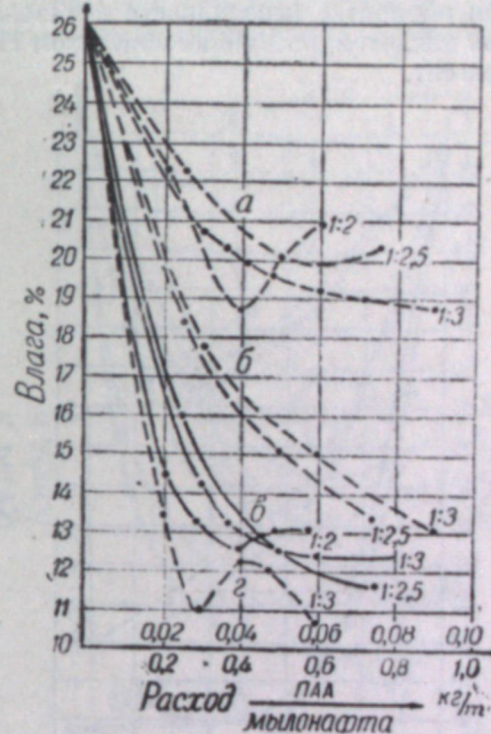


Рис. 1. Совместное действие полиакриламида и мылонафта.

а — влияние добавок одного мылонафта, б — влияние добавок полиакриламида — ПАА, в — совместное действие реагентов, г — влияние кислотности в смеси реагентов. (Цифрами отмечено соотношение твердого к жидкому в угольной пульпе).

Совместное действие полиакриламида и контакта Петрова

Смесь нафтеносульфокислот и алкиларилсульфокислот, получаемая при обработке керосинового и газойлевого дистиллятов дымящей серной кислотой, названная контактом Петрова, давно известна как флото-реагент.

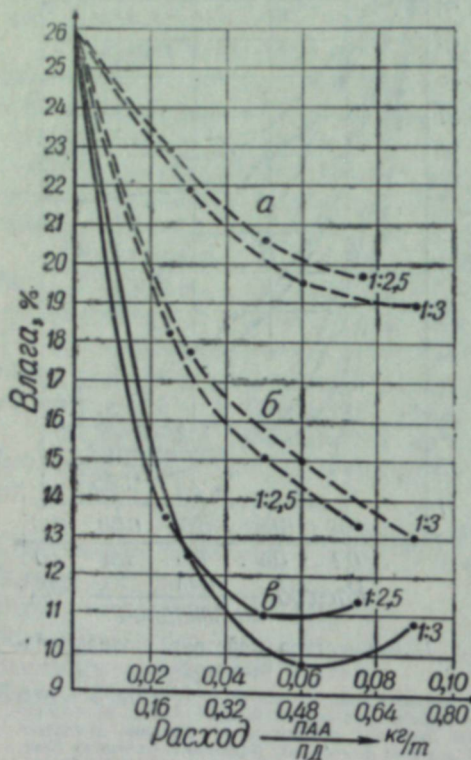


Рис. 2. Совместное действие полиакриламида и полимер-дистиллята.
а — влияние добавки одного полимер-дистиллята ПД, б — влияние добавки полиакриламида — ПАА, в — совместное действие реагентов.

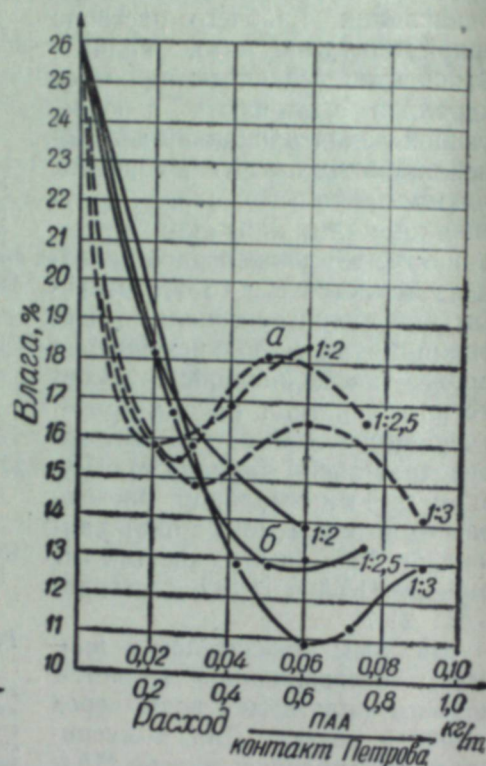


Рис. 3. Совместное действие полиакриламида и контакта Петрова.
а — влияние добавок контакта Петрова, б — совместное действие реагентов.

Небольшие добавки этого реагента в угольную пульпу показали, что вместо пропорциональной зависимости снижения величины остаточной влажности от концентрации реагента здесь ясно наблюдается сложный ход кривых обезвоживания (рис. 3). Этот факт интересен не только с точки зрения практической оценки технологических свойств данного реагента, но представляет определенный интерес и для выяснения вопроса о механизме и физико-химической закономерности действия добавок поверхностно активных веществ в других случаях.

Опыты показали, что совместное действие реагентов становится эффективным только после ввода в пульпу значительных количеств смеси. Например, при добавке 60 г/т ПАА и 600 г/т контакта Петрова (при Т : Ж = 1 : 3) остаточная влага в угле снижается на 15,2%.

Скорость фильтрации воды при действии этой смеси остается по-прежнему очень высокой, превышая скорость фильтрации без добавок в 8—10 раз (при различных концентрациях).

Влияние добавок сульфированного полиакриламида

В настоящее время в Советском Союзе разработаны две технологические схемы получения полиакриламида: по одной из них получают чистый полиакриламид — ПАА — с небольшой примесью солей акриловой кислоты, по другой — так называемый полиакриламид сульфированный — ПААС. В технический продукт последнего входит не только ПАА, но и значительное количество сульфата натрия. Для наших опытов был взят продукт, в котором содержалось 10% ПАА и 20% сульфата натрия.

Чтобы выяснить вопрос о пригодности ПААС для обезвоживания мелких углей, нами была проведена серия опытов с одним сульфатом натрия и с сульфированным полиакриламидом.

Из рис. 4 можно видеть, что добавка в пульпу минеральной соли улучшает обезвоживание только при малых концентрациях. Дальнейшее увеличение содержания соли в пульпе может не только ослабить это влияние, но и ухудшить процесс обезвоживания. Это, видимо, объясняется тем, что небольшие добавки электролита вначале уменьшают электрокинетический потенциал частиц суспензий и тем способствуют образованию рыхлых, влагопроницаемых осадков угля. При введении в пульпу значительно больших количеств соли, чем это соответствует изоэлектрической точке, происходит перезарядка угольных частиц и структура угольного осадка резко ухудшается. Действительно, с увеличением концентрации электролита в пульпе скорость фильтрации не возрастает, как это имело место при добавках ПАА и контакта Петрова, а наоборот, несколько уменьшается. Чем больше «плотность» пульпы (Т : Ж), тем толще слой осадка на фильтре и тем яснее обнаруживается влияние электролита.

При сравнении кривых обезвоживания чистого ПАА и ПААС можно видеть, что ПААС более эффективен, чем ПАА. Так, при вводе в пульпу 100 г/т сульфата натрия и 50 г/т полиакриламида в виде ПААС (при Т : Ж = 1 : 2,5) остаточная влага в угле снижается на 14,2%, в то время как один ПАА при этих условиях снижает влагу на 11%. Однако и здесь нельзя не заметить, что с увеличением концентрации ПААС эффективность действия реагента уменьшается, и тем сильнее, чем выше «плотность» пульпы. Видимо, в смеси с ПАА присутствие электролита продолжает оказывать свое действие в том же направлении, как это было выявлено у чистого сульфата натрия.

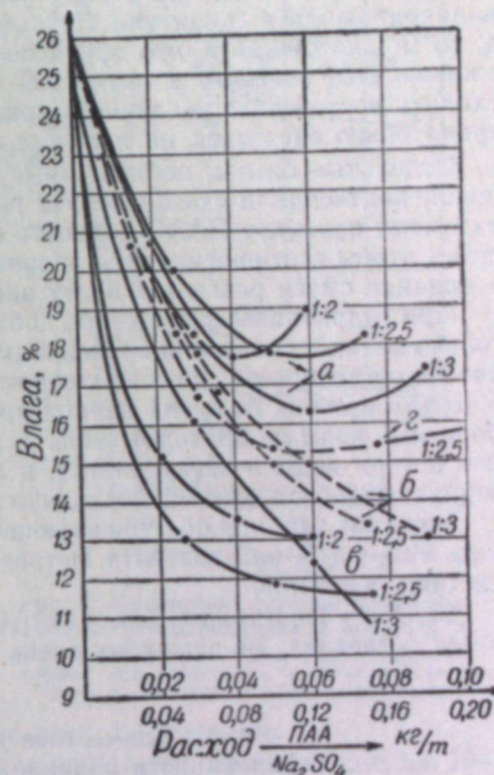


Рис. 4. Обезвоживающее действие сульфированного полиакриламида.
а — влияние добавок сульфата натрия, б — влияние добавок полиакриламида (чистого) — ПАА, в — влияние добавок сульфированного полиакриламида, г — влияние добавок сульфированного полиакриламида, содержащего двойное количество сульфата натрия.

В самой идее применения смешанных реагентов заложена возможность сознательного регулирования состава смеси в зависимости от изменения технологических факторов обезвоживания и от наличия или отсутствия в оборотных водах тех или иных компонентов смеси. В случае применения ПААС такая возможность регулирования исключается, так как в исходном продукте уже predeterminedено соотношение вводимых в пульпу веществ. Если при этом учесть, что адсорбционная способность полиакриламида в сравнении с сульфатом натрия исключительно высока, то можно ожидать, что при использовании ПААС в качестве обезвоживающего реагента в замкнутой системе оборотных вод будет происходить постепенное увеличение концентрации электролита, что может отрицательно сказаться на процессе обезвоживания.

Отдельные опыты, поставленные с целью проверки этих предположений, подтвердили сказанное. На рис. 4 (кривая *г*) видно, что если к исходному продукту ПААС добавить еще сульфат натрия в таком количестве, чтобы соотношение ПАА и соли было равно соответственно 1 : 4, то влияние смеси реагентов будет значительно снижено.

При гидравлическом способе добычи угля объем оборотных вод настолько велик в сравнении с вводимым количеством реагентов, что практически ощутимое увеличение концентрации соли может быть достигнуто только в очень большой период времени. Однако в тех случаях, где оборотные воды не проходят столь длинный путь, как на гидроучастках (нет потери воды и электролита), и объем этих вод незначительный, возникает необходимость в периодической замене ПААС на чистый ПАА.

Попытки усилить обезвоживающее действие ПААС введением в смесь еще и ПД или контакта Петрова не дали заметных улучшений в действии реагентов.

Скорость фильтрации как у ПААС, так и у всех испытанных с ним смесей оставалась по-прежнему очень высокой.

Совместное действие сульфированного полиакриламида и мылонафта

Введение мылонафта в раствор ПААС было рассчитано на усиление гидрофобизирующего действия смеси, что должно было привести к улучшению процесса обезвоживания.

Согласно современным теоретическим представлениям, растворы мылонафта содержат четыре сорта частиц: длинноцепочечные ионы нефтяных кислот, ионы натрия, недиссоциированные молекулы мылонафта и слитные агрегаты молекул — мицеллы. Все эти частицы находятся в обратимом равновесии, зависящем (в условиях опыта) не только от температуры и концентрации реагента, но и от их адсорбционной способности и количества дисперсной фазы в пульпе. Видимо, этой сложной зависимостью и объясняется то своеобразное действие реагента, которое наблюдается в опытах.

На рис. 5 сопоставлены результаты обезвоживающего действия одного мылонафта, сульфированного полиакриламида и их смеси. Из этих данных видно, что если в пульпу ввести не менее 50 г/т ПААС, то при смеси мылонафта практически не влияет на процесс обезвоживания. Зато в области разбавленных растворов присутствие мылонафта в смеси становится вполне ощутимым. Действительно, при введении 25 г/т ПААС и 250 г/т мылонафта обезвоживающее действие смеси вызывает снижение влаги на 16,5% (при Т : Ж = 1 : 2,5), а в случае одного ПААС — на 13%.

Обращает на себя внимание очень узкий интервал концентраций, в котором смесь оказывается особенно эффективной. Эта зависимость может быть связана с соображениями А. Б. Таубман [1] о том, что электролиты должны резко влиять на указанное выше равновесие между различными видами частиц, смещая это равновесие в сторону мицеллообразования.

С этих же позиций можно, видимо, объяснить и действие контакта Петрова, показанное на рис. 3.

Выводы

1. На примере углей шахты Томусинская № 1—2 показана возможность значительного улучшения процесса обезвоживания очень мелких углей путем ввода в пульпу небольших добавок (30—60 г на тонну угля полиакриламида).

2. При совместном действии полиакриламидов с другими реагентами обезвоживающее действие смеси еще более возрастает, смещаясь в сторону меньшего расхода реагентов.

3. Одновременно с уменьшением остаточной влаги в угле на 10—16% при добавке смеси реагентов скорость фильтрации воды через угольный слой возрастает в 8—10 раз, что создает условия для повышения производительности обезвоживающих агрегатов.

4. Применение полиакриламида для обезвоживания очень мелких углей представляет также большой практический интерес с точки зрения уменьшения потерь угля и осветления оборотных вод.

5. В случае применения так называемого сульфированного полиакриламида необходимо учитывать возможность накопления в оборотных водах сульфата натрия, что может снизить эффективность действия реагентов.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт добычи угля гидравлическим способом

Поступила в редакцию 16/II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Таубман. Хим. наука и пром., № 5, стр. 566, 1959.
2. П. А. Ребиндер. Хим. наука и пром., № 5, стр. 554, 1959.
3. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородной поверхности. Изд. АН СССР, 1948.
4. В. А. Глембоцкий. Цветные металлы, № 4, стр. 6, 1958.
5. М. В. Циперович, В. Г. Плюснин. Кокс и химия, № 12, стр. 11, 1959.

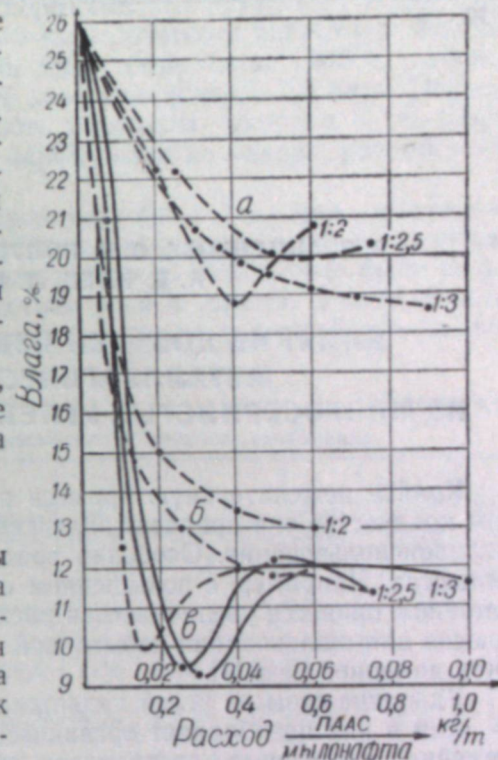


Рис. 5. Совместное действие сульфированного полиакриламида и мылонафта. а — влияние добавок мылонафта, б — влияние добавок сульфированного полиакриламида — ПААС, в — совместное действие реагентов.

В. З. АННЕНКОВА, А. В. ПОЛУБЕНЦЕВ, М. А. ФЕДЮКОВ,
А. Е. КЛЕЦ, Л. П. БРИЗОН

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ИЗВЕСТИ НА КАЧЕСТВО
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОКСА
ИЗ МНОГОСЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ИРКУТСКОГО БАССЕЙНА

Крайне нежелательную примесь в угле представляет сера: в большом количестве она приносит значительный ущерб при любом процессе топливоиспользования. Особенно вредна сера при металлургических процессах. Например, с повышением содержания ее в коксе на 1% при доменном процессе увеличивается расход топлива от 10 до 20%, расход флюсов для ошлакования избыточной серы и снижается производительность доменной печи [1].

Удаление серы из углей является весьма сложной задачей, особенно если в них преобладает органическая сера. Для углей Иркутского бассейна повышенная спекаемость обычно сопровождается повышенным содержанием серы. Например, в углях Ново-Метелкинского месторождения наряду с повышением спекаемости нижележащих пластов (один, два) наблюдается резкое увеличение содержания органической серы. Исследования по коксованию шихт с участием многосернистых углей II пласта Ново-Метелкинского месторождения [2, 3] показали, что при добавлении их в количестве 30% к шихте из иркутских углей прочность кокса хотя и повышается, но не достигает кондиции. Повышение прочности возможно в случае дальнейшего увеличения в шихте доли многосернистых углей Ново-Метелкинского месторождения, но при этом возрастает содержание серы в коксе. Увеличить долю этих углей в шихте для коксования можно только в том случае, если увеличение содержания серы в углях не будет приводить к увеличению ее в чугуна в доменном процессе.

Г. Н. Дмитриевым и Г. И. Еник [4] было проведено изучение возможности перевода серы в процессе коксования многосернистых углей в соединения, которые в доменном процессе переходят в шлак. В качестве реагента, обеспечивающего перевод серы в такие соединения, использовался кальций в виде окиси кальция, которая добавлялась к шихтам в различном количестве. Г. Н. Дмитриевым и Г. И. Еник было также показано, что известь не оказывает отрицательного действия на прочность кокса.

Задача нашего исследования сводилась к тому, чтобы проверить влияние окиси кальция на прочность кокса и на процесс связывания серы CaS, так как в случае положительного действия извести многосернистые спекающие угли могут найти более широкое применение в качестве компонента шихты для коксования.

Для проведения коксований известь дробилась до класса меньше 0,25 мм, ситовый состав угля подбирался близко к ситовому составу производственной шихты. Затем уголь и известь тщательно перемешивались,

вались, шихта в количестве 2 кг порциями загружалась в железные ящики и трамбовалась с помощью электрического вибратора. Коксование проводилось в силитовой печи при температуре 900°C, ящик с шихтой выдерживался в печи при этой температуре 2,5 часа. Полученный кокс испытывался на прочность копровым методом К. И. Сыскова [5]. Сульфид кальция в коксе определялся по методу, разработанному Н. Ф. Михайловой [6].

Первая серия опытов была проведена без добавления извести и без трамбования для того, чтобы выяснить, какое количество серусодержащих соединений удаляется при коксовании. С этой целью были составлены шихты с различным количеством угля II пласта. В табл. 1 приведены данные, полученные при подсчете серы, выделившейся в процессе коксования.

Таблица 1

Количество серы, выделившейся в процессе коксования

Состав шихты, %	Выход кокса, %	W ^a шихты, %	A ^c шихты, %	S ^{общ} шихты, %	S ^{общ} кокса, %	Колич. серы, выделившейся при коксовании, %	Колич. серы, оставшейся в коксе, %
Уголь новометелкинский II пласта — 30, черемховский — 70	60,0	4,15	6,05	2,80	2,14	54,1	45,9
Уголь новометелкинский II пласта — 60, черемховский 40	57,8	6,79	6,13	4,67	3,27	59,5	40,5
Уголь новометелкинский II пласта — 70, черемховский — 30	57,3	6,18	6,17	5,62	3,77	61,6	38,4
Уголь новометелкинский II пласта — 100	51,8	5,34	5,89	7,68	5,34	64,0	36,0

Данные табл. 1 показывают, что количество выделившейся серы в виде серусодержащих соединений в различных шихтах увеличивается с возрастанием в них угля II пласта.

В табл. 2 представлены результаты коксования шихт с добавлением извести от 5 до 25% и различного количества многосернистого угля II пласта. Сравнивая результаты табл. 1 и 2, можно установить, что при одинаковом количестве угля II пласта содержание серы в коксе из шихты в случае добавления извести больше, чем из шихты без извести. Очевидно, это произошло потому, что часть летучей серы, соединяясь с CaO, образует устойчивое соединение CaS. Несмотря на то, что при коксовании кальцинированного кокса серы в коксе больше, чем при коксовании некальцинированного кокса, часть летучей серы удаляется и при коксовании кальцинированной шихты. При этом количество выделившейся серы зависит не только от количества угля II пласта, но и от содержания в шихте извести. Так, при коксовании шихты № 9, где на 60% угля II пласта приходится только 5% извести, почти 50% серы удаляется в виде летучих серусодержащих соединений. В дальнейшем при увеличении содержания в шихте извести выход летучих серусодержащих соединений падает. Это обусловлено увеличением содержания серы в коксе, связанной в виде CaS.

Таким образом, если суммировать количество серы в коксе, связанной в виде CaS, и количество серы, выделившейся в виде летучих соединений, и их сумму вычесть из 100, то можно получить количество так называемой «устойчивой» серы, которая непосредственно связана с коксом. Если сравнить количество устойчивой серы, приведенной в

Характеристика кальцинированного кокса

Таблица 2

Состав шихты, %	Насыпной вес, г/см ³	Выход кокса, %	Соби. шихты, %	Соби. кокса, %	Сера в коксе, связанная в виде CaS, %	Увеличение серы в кальцинирован- ном коксе, %	Сера, выде- лившаяся при коксовании, в % от общей серы	Сера в коксе, в % от общей		Прочность кокса, по Сискову, кг/м ²
								связанная в виде CaS	в виде ус- тойчивых сернистых соединений	
Уголь новометелкинский II пласта — 30, черем- ховский — 65, из- весть — 5	0,802 1,02	60,0 60,0	2,77 2,77	3,04 3,04	1,06 1,06	42,0 42,0	34,2 34,2	34,9 34,9	30,9 30,9	155,0 211,0
Уголь новометелкинский II пласта — 30, черем- ховский — 60, из- весть — 10	0,820 1,04	61,0 61,0	2,69 2,69	3,31 3,31	1,10 1,10	55,15 55,15	24,9 24,9	33,2 33,2	41,9 41,9	115,0 186,0
Уголь новометелкинский II пласта — 60, черем- ховский — 35, из- весть — 5	0,855 1,055	58,0 58,0	4,84 4,84	4,32 4,32	0,91 0,91	32,1 32,1	49,6 49,6	21,2 21,2	29,2 29,2	173,0 196,0
Уголь новометелкинский II пласта — 60, черем- ховский — 30, из- весть — 10	0,810 1,06	61,0 61,0	4,88 4,88	5,17 5,17	1,58 1,58	58,1 58,1	36,5 36,5	30,7 30,7	32,8 32,8	132,68 153,9
Уголь новометелкинский II пласта — 60, черем- ховский — 25, из- весть — 15	0,830 1,087	61,5 61,5	4,72 4,72	5,72 5,72	2,54 2,54	75,0 75,0	25,4 25,4	44,4 44,4	30,2 30,2	56,5 122,5
Уголь новометелкинский II пласта — 70, черем- ховский — 15, из- весть — 15	0,830 1,020	62,0 62,0	5,47 5,47	6,33 6,33	3,03 3,03	68,0 68,0	28,1 28,1	47,9 47,9	24,0 24,0	55,0 120,8
Уголь новометелкинский II пласта — 70, черем- ховский — 10, из- весть — 20	0,98	62,8	5,41	6,77	3,39	79,6	21,4	44,2	34,4	78,0
Уголь новометелкинский II пласта — 70, уголь черемховский — 5, из- весть — 25	1,10	64,2	5,34	6,79	3,33	80,1	18,2	49,0	32,8	79,8

табл. 1, с той же серой табл. 2, то видно, что в первом случае устойчи-
вой серы в коксе остается в среднем на 10% больше, чем во
втором.

Следовательно, при введении извести в угольную шихту возмож-
ность обезвреживания серы в коксе незначительна.

Кроме того, как видно из табл. 2, несмотря на то, что насыпной вес
шихты по мере добавления извести возрастает, прочность кокса пони-
жается, особенно в случае коксования без трамбования. Насыпной вес
шихты при добавлении к ней извести увеличивается за счет лучшего
скольжения поверхности угольных зерен, что ведет к повышению плот-
ности их упаковки. Понижение прочности кокса происходит вслед-
ствие того, что зерна извести, находящиеся между зернами угля,
ослабляют силы сцепления угольных частиц, играя роль отошающей
присадки.

Выводы

1. Известь при введении в коксовую шихту оказывает двойное дей-
ствие: с одной стороны, положительное, так как при нагревании всту-
пает во взаимодействие с серой угля, образуя легко растворимое в до-
менном шлаке соединение CaS, а с другой — отрицательное, пони-
жает прочность кокса.

2. Даже уплотнение шихты с известью незначительно увеличивает
прочность кокса, поэтому введение ее в состав шихты нецелесообразно.

Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
17/III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Готлиб, Доменный процесс. Гостехиздат, УССР, 1958.
2. В. З. Анненкова, Г. И. Дмитриев, К. И. Сысков, А. Н. Струков, Ме-
таллургический кокс из углей Иркутского бассейна. Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1957.
3. Р. К. Огнев, И. К. Клопотов, Изучение коксующести иркутских углей. Сб.
статей «Исследование свойств каменных углей восточных районов СССР». Метал-
лургиздат, Свердловск, 1957.
4. Г. Н. Дмитриев, Г. И. Еник, Коксование углей Иркутского бассейна. Научный
отчет ИГИ АН СССР за 1958 г.
5. К. И. Сысков, Оценка механических свойств кусковых материалов. Зав. лабор.
№ 10, 1947.
6. Н. Ф. Михайлова, Определение сернистого кальция и сернистого марганца в
доменных шлаках. Зав. лабор. № 1, 1938.

Г. И. ЕНИК, Г. Н. ДМИТРИЕВ, А. Е. БРЕСЛЕР,
К. И. СЫСКОВ

КОКС ИЗ ИРКУТСКИХ И КРАСНОЯРСКИХ УГЛЕЙ*

Развитие металлургической промышленности в Восточной Сибири, предусматриваемое директивами XX и XXI съездов КПСС, требует решения ряда важнейших проблем, в том числе проблемы обеспечения металлургических комбинатов коксом.

Для получения кокса на Тайшетском металлургическом комбинате работами ВУХИНа намечена шихта из углей Кузнецкого бассейна, включающая около 30—40% недефицитных газовых слабоспекающихся углей. Промышленная проверка этой шихты в Польской Народной Республике показала, что при трамбовании она дает кокс с остатком в барабане 320 кг [1]. Качество кокса из такой шихты может быть улучшено применением избирательного дробления углей [2, 3].

Однако кокс из кузнецких углей в условиях восточных заводов будет довольно дорогим вследствие транспортных расходов и разницы в стоимости добычи кузнецких углей и местных. Угли Восточной Сибири во многих случаях могут добываться открытым способом [4] и поэтому будут дешевле кузнецких. Кроме того, дальние перевозки углей от места добычи к месту коксования загружают транспорт и ухудшают качество перевозимых углей вследствие окисления последних.

Наиболее перспективным для Тайшетского завода является получение металлургического кокса из шихт с максимальным участием местных углей и минимальной долей дальнепривозных кузнецких углей и даже, в лучшем случае, с полным их отсутствием.

Для использования в шихте Тайшетского металлургического комбината представляют интерес газовые и газовой-жирные угли Иркутского бассейна, Ново-Метелкинского месторождения, газовые слабоспекающиеся угли Изыхского и Аскизского месторождений Минусинского бассейна, Саяно-Партизанского месторождения Канско-Ачинского бассейна.

Эти угли представлены достаточно большими запасами [4] и залегают поблизости от существующих или строящихся железнодорожных путей, ведущих к г. Тайшету. Ново-Метелкинский бассейн находится вблизи Восточно-Сибирской магистрали, через Саяно-Партизанское месторождение проходит железнодорожная ветка Тайшет—Абакан и от Абакана строится ветка к г. Аскизу. Пригодность перечисленных выше углей для коксования изучалась рядом организаций: ВУХИНОм, ИГИ АН СССР, ВСФАН СССР. Проверкой в полупромышленных условиях было установлено, что иркутские угли могут давать удовлетворительный металлургический кокс в смеси с коксовыми углями Кузнецкого бассейна [5], а также без них [6].

* Печатается в порядке обсуждения.— *Ред.*

В настоящей работе освещен вопрос о получении металлургического кокса из шихт, включающих не только иркутские и кузнецкие, но и красноярские угли Саяно-Партизанского, Аскизского и Изыхского месторождений.

Характеристика углей

Экспериментальные работы проводились с пробами углей весом от 100 до 300 кг, отобранными для ИГИ АН СССР Иркутским и Красноярским геологическими управлениями и экспедицией лаборатории петрологии ИГИРГИ АН СССР.

Все пробы углей, кроме пробы угля Изыхского месторождения, обогащались ручной породотборкой, после чего дробились в валковой дробилке до крупности 0—3 мм. Уголь Изыхского месторождения, предварительно измельченный до класса 0—3 мм, обогащался методом разделения в тяжелой жидкости удельного веса 1,38 г/см³. Выход концентрата составил 80%. Данные технического анализа, пластометрических испытаний, а также определения индекса вспучиваемости слабоспекающихся углей, по Е. М. Тайцу [7], показаны в табл. 1.

Таблица 1

Наименование углей	Технический анализ, %				Пластометрич. показатели, мм		Индекс вспучивания
	W ^a	A ^c	V ^r	S ^c _{общ}	x	y	
Иркутский бассейн:							
Ново-Метелкинский бассейн, пл. II	3,6	3,5	51,9	5,36	18	23	—
Ново-Метелкинский бассейн, пл. III	6,3	14,8	44,5	1,26	25	13	39
Ново-Метелкинский бассейн, пл. IV	7,6	7,7	43,0	1,24	46	10	23
Канско-Ачинский бассейн:							
Саяно-Партизанское месторождение, шахта Ивановка	8,0	7,3	43,4	0,97	50	7	18
Минусинский бассейн:							
Изыхское месторождение, шахта 5, пл. Никольский концентрат	2,4	11,7	43,3	0,49	46	7	13
Аскизское месторождение, пл. Колхозный	2,2	8,4	44,9	0,51	50	6	18
Кузнецкий бассейн:							
Трест Осинникуголь, шахта Капитальная	1,2	10,1	29,6	0,58	8	20	—
Трест Анжеруголь, шахта Физкультурник	0,9	6,5	15,4	0,45	30	0	12
Трест Анжеруголь, шахта 9/15	0,8	11,0	13,1	0,52	15	0	9

Имеющиеся в нашем распоряжении пробы углей шахты Физкультурник Кузнецкого бассейна и углей Саяно-Партизанского месторождения были несколько заниженного качества по сравнению со свежедобытыми углями (толщина пластического слоя углей шахты Физкультурник обычно составляет 5—7 мм, углей Саяно-Партизанского месторождения — от 8 до 13 мм). Однако проводить испытания с такими углями мы сочли возможным, считая, что если и будут получаться несколько худшие результаты, то можно рассчитывать на лучшие при использовании свежедобытых углей.

Результаты петрографического исследования углей Иркутского бассейна и Красноярского края, по неопубликованным данным И. И. Аммосова, С. А. Мусял, ИГИРГИ АН СССР, представлены в табл. 2. Они показывают, что наиболее однородными в петрографическом отношении являются угли Иркутского бассейна, на 90% состоящие из компонентов группы витринита и почти не содержащие фюзинита. Угли Красноярского края менее однородны: некоторые из них содержат до 13% фюзинита. По стадии метаморфизма исследованные угли И. И. Аммосов относит к маркам Д и ДГ.

Таблица 2

Результаты петрографического исследования углей					
Угли месторождений	Стадия метаморфизма	Петрографический состав, %			
		витринит	семи-витринит	фюзинит	лейптинит
Саяно-Партизанского	I ₂	83	7	—	10
Аскизского	I ₂₋₃	77	3	11	9
Изыхского	I ₂	71	9	13	7
Ново-Метелк. пл. II	I ₂	88	8	2	2
Ново-Метелк. пл. III	I ₂	92	5	доли %	3

Для углей с высоким выходом летучих веществ, какими являются рассматриваемые нами угли, большой интерес представляло исследовать динамику газовой выделенности и динамику усадки при их термическом разложении.

Динамика выделения летучих веществ изучалась с помощью весов Максвелла при нагревании угля со скоростью 2,5 град/мин в атмосфере азота. Дифференциальные кривые потери в весе углей Аскизского, Изыхского, Саяно-Партизанского, Ново-Метелкинского (пл. II) месторождений изображены на рис. 1. Из них видно, что для углей Красноярского края резкий максимум газовой выделенности наблюдается в одном и том же интервале температур — 400—425°. Для угля Ново-Метелкинского месторождения интенсивное выделение летучих начинается уже при 350°.

Динамика усадки изучалась dilatометрическим методом [8]. Результаты такого исследования в виде дифференциальных кривых линейной усадки для четырех перечисленных выше углей представлены на рис. 2. На всех кривых имеются два характерных максимума: первый из них соответствует максимальному выделению веществ, второй — дальнейшему изменению структуры кокса при более высокой температуре (700°).

Данные технологического, петрографического и физико-химического исследования углей Иркутского бассейна и Красноярского края дали основание считать возможным совместное использование этих углей в шихтах для коксования.

Для отыскания наиболее оптимальных сочетаний иркутских и красноярских углей и замены ими в шихте, рекомендуемой ВУХИНОм, частично или полностью кузнецких углей было проведено около 100 коксований опытных шихт в лабораторной печи с загрузкой в ящиках от 2 до 8 кг шихты. С целью снижения трещиноватости кокса из спекающихся шихт с высокими выходами летучих веществ необходимо было создать условия, повышающие газопроницаемость пластической массы шихт добавлением в них отошающих компонентов. В качестве таких

компонентов применялись отошенные угли Кузнецкого бассейна, полукокс и кокс. В процессе работы проверялось влияние на качество получаемого кокса некоторых технологических факторов: характера отошающей добавки, ее количества, степени измельчения, уплотнения шихты перед коксованием и др.

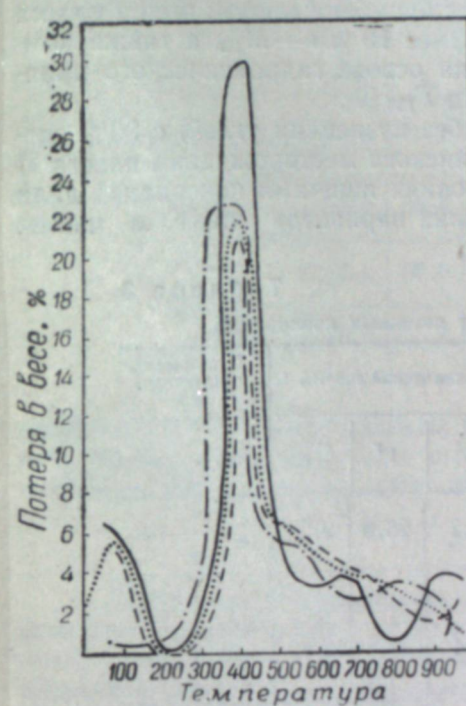


Рис. 1. Кривые динамики газовой выделенности.

Месторождения: — Аскизское; - - - Изыхское; ···· Саяно-Партизанское; - · - · Ново-Метелкинского, пл. II.

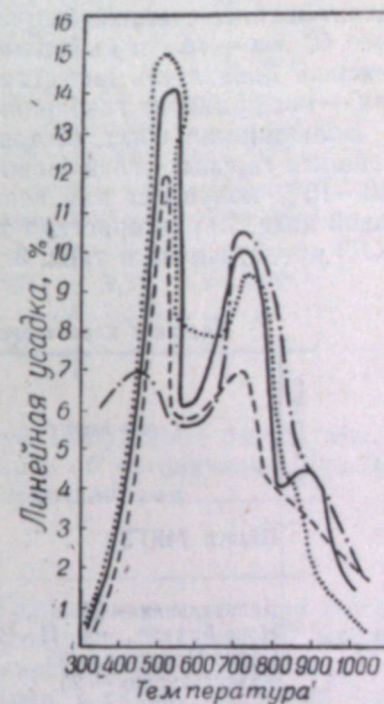


Рис. 2. Кривые динамики усадки углей.

Ящичные коксования опытных шихт

Проведенные нами лабораторные опыты дали обнадеживающие результаты, они показали возможность использования в шихте для коксования некоторых газовых углей Восточной Сибири: Ново-Метелкинского месторождения Иркутского бассейна, Саяно-Партизанского месторождения Канско-Ачинского бассейна, Аскизского и Изыхского месторождений Минусинского бассейна. Был получен лабораторный кокс весьма хорошего качества из шихт, составленных более чем наполовину, а в некоторых случаях даже и целиком из перечисленных выше углей.

Семь вариантов шихт из красноярских, иркутских и кузнецких углей, давших в условиях лабораторных коксований кокс наилучшего качества, были проверены ящичными коксованиями на Московском коксогазовом заводе*.

В ящики размером 660 × 340 × 350 мм³ засыпалась шихта воздушно-сухой влажности весом 50—65 кг. Насыпной вес ее при обычной засыпке составлял 765 кг/м³. Некоторые шихты дополнительно увлажнялись и уплотнялись до насыпного веса 950 кг/м³. Ящики с поддонами

* В проведении ящичных коксований принимали участие нач. коксового цеха МКГЗ М. А. Миронов, бригадир А. Ф. Оноприенко и другие работники завода.

загружались в печь против 3-го вертикала с машинной стороны при температуре простенок в среднем 1375°. Период коксования составлял 14 час. 16 мин. Механические свойства ящичного кокса определялись в барабане микум при загрузке в барабан 25 кг кокса класса более 60 мм. По данным рессева рядового кокса и после 100 оборотов барабана подсчитывались стандартные показатели барабана микум: выход класса более 40 мм — M_{40} и выход мелочи менее 10 мм — M_{10} , а также комплексный показатель качества кокса на основе гидравлического принципа — коэффициент газопроницаемости Γ_{100} [9].

Большинство шихт, составленных без кузнецких углей, с 30% спекающихся газовых углей Ново-Метелкинского месторождения пласта II и 10—15% полукокса или кокса в условиях ящичных коксований дали плохой кокс. Характеристика трех лучших вариантов шихт и шихты МКГЗ представлена в табл. 3.

Таблица 3

Состав и характеристика шихт ящичных коксований

№ варианта	Состав шихт, %	Технический анализ, %			Пластометр. показатели, мм	
		A ^c	V ^r	S ^c _{общ}	x	y
	Шихта МКГЗ	7,2	25,6	2,2	29	18
1	Капитальная — 25 Ново-Метелк., пл. II — 25 Саяно-Партизан. — 25 Физкультурник — 25	8,4	34,8	2,12	40	16
2	Ново-Метелк., пл. II — 30 Саяно-Партизан. — 45 Физкультурник — 25	5,8	38,3	2,38	43	10
3	Ново-Метелк., пл. II — 30 Аскизское — 55 Полукок, дробл. до 0,5 мм — 15 (уплотнение до насыпи веса 950 кг/м ³)	8,0	41,6	2,22	47	11

В табл. 4 помещены некоторые данные о качестве полученного опытного кокса в сравнении с ящичным коксом из шихты МКГЗ (при аналогичных условиях испытания — 25 кг кокса в барабане микум).

Кокс вполне удовлетворительного качества при обычном насыпном весе загрузки получился из шихты варианта 1, состоящей из 50% кузнецких и 50% восточносибирских углей. Он несколько мельче эталонного кокса из шихты МКГЗ, но более прочный и спеченный и менее сернистый. Несколько хуже по качеству кокс из шихты 2, в которой только 25% кузнецких углей, но все же он может считаться удовлетворительным. Из шихты 3 без кузнецких углей при уплотнении получился довольно крупный, но недостаточно прочный кокс. По-видимому, в этом случае требуется большая степень уплотнения или применение не только уплотнения, но и других технологических приемов, например избирательного дробления или увеличения плавкости шихты добавкой спекающихся углей.

Следует отметить, что вследствие заниженного качества углей шахты Физкультурник и Саяно-Партизанского месторождения полученный нами кокс имел худшие показатели, чем мог бы иметь в случае

Таблица 4

Качество кокса ящичных коксований

№ варианта	Выход кокса, %	Качество кокса					
		механические свойства			технический анализ, %		
		выход классов в барабане микум, %	коэффициент газопроницаемости	Γ	A ^c	V ^r	S ^c _{общ}
M ₄₀	M ₁₀						
Шихта МКГЗ	73,6	73,2	9,6	260	9,6	1,3	1,73
1	75,0	60,4	6,4	250	10,0	1,8	1,52
2	66,2	56,0	14,0	221	8,7	1,7	1,80
3	50,0	53,6	26,4	200	12,1	1,9	1,89

применения более качественных проб углей. Полученные результаты, на наш взгляд, дают основание ставить вопрос об организации проверки наиболее перспективных шихт печными коксованиями.

Выводы

1. Проведено технологическое, петрографическое и физико-химическое исследование углей, залегающих в районе г. Тайшет, а именно: углей Иркутского бассейна, Ново-Метелкинского месторождения, Канско-Ачинского бассейна, Красноярского края, а также некоторых углей Минусинского бассейна. Показана принципиальная возможность местного коксования иркутского и красноярского углей.

2. На основании укрупненных лабораторных опытов и полувоздушной ящичных коксований рекомендуются к проверке промышленными печными коксованиями следующие две перспективные шихты, включающие от 20 до 50% кузнецких углей, а в остальном состоящие из углей, расположенных ближе к району строительства Тайшетского комбината, чем угли Кузнецкого бассейна.

1 шихта

Иркутские угли типа газово-жирных	20—25%
Кузнецкие угли типа Ж2	20—25%
Саяно-Партизанские газовые угли	25%
Кузнецкие угли типа ОС-ТС	25—30%

2 шихта

Иркутские угли типа газово-жирных	25—30%
Саяно-Партизанские газовые угли	40—45%
Кузнецкие угли типа ОС-ТС	25—30%

Эти шихты дают хороший кокс, вполне кондиционный по своей зольности и сернистости и не намного уступающий по своим физико-механическим свойствам эталонному коксу из шихты МКГЗ.

3. Положительные результаты применения углей Ново-Метелкинского и Саяно-Партизанского месторождений для коксования указывают на целесообразность промышленной разработки этих месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Еркин, В. К. Петров, Коксование шихты из кузнецких углей с применением трамбования. Кокс и химия, № 9, 1959.
2. Л. И. Еркин, Л. И. Лобанова, М. А. Бернацкая, Коксование восточных углей с применением трамбования. Кокс и химия, № 2, 1958.
3. М. Г. Фельдбрин, Н. С. Грязнов, И. М. Лазовский, Использование газовых и слабоспекающихся углей в шихтах восточных заводов. Кокс и химия, № 3, 1958.
4. А. А. Сущенко, Перспективы развития открытой угледобычи в Восточной Сибири. Докл. на Конф. по развитию производ. сил Восточной Сибири, Иркутск, 1958.
5. Р. К. Огнев, И. К. Клопотов, Иркутский бассейн как сырьевая база металлургической промышленности Восточной Сибири. Кокс и химия, № 2, 1958.
6. В. З. Анненкова, Г. Н. Дмитриев, К. И. Сысков, А. Н. Струков, Металлургический кокс из углей Иркутского бассейна. Изв. Вост. фил. АН СССР, № 6, 1957.
7. Е. М. Тайц, Н. Г. Титов, Н. В. Шишаков, Методы оценки ископаемых углей как сырья для промышленного коксования. М., Углетехиздат, 1949.
8. А. Е. Бреслер, Дилатометрическое исследование динамики усадки при коксовании углей. Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. 2, 1950.
9. К. И. Сысков, Теория поведения кокса в доменном процессе. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.

100 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ВЕЛИКОГО РУССКОГО ХИМИКА АКАДЕМИКА Н. С. КУРНАКОВА

В декабре 1960 г. исполняется 100 лет со дня рождения Николая Семеновича Курнакова — великого русского химика и основоположника физико-химического анализа.

В Сибири и на Дальнем Востоке работает большое число учеников и последователей Н. С. Курнакова. В связи со знаменательной датой в Новосибирске, Томске и Иркутске будут проведены научные собрания, на которые заявлено большое число докладов.

Химический раздел этого номера Известий Сибирского отделения АН СССР содержит статьи, использующие или обсуждающие методику физико-химического анализа.

Издательство Сибирского отделения АН СССР выпустило в свет памятную книгу, посвященную Н. С. Курнакову, а в декабре в ИОНХе АН СССР, носящем имя юбиляра, будут проведены Курнаковские чтения и сессия Ученого совета этого института.

Редколлегия.

И. Н. ЛЕПЕШКОВ, В. К. СОЛОВЬЕВ, Г. М. МИНКО,
А. С. КОЛОСОВ, А. Г. ВАСИЛЕВСКАЯ

О КАЛИЕНОСТИ ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ
КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Начало создания отечественной калийной промышленности относится к 1927 г., когда был заложен первый рудник в Соликамске на месторождении, открытом в 1916 г. академиком Н. С. Курнаковым, основателем физико-химического анализа, создателем крупной школы исследователей в области общей и неорганической химии, в области изучения природных соляных богатств.

Продолжая славные традиции этого крупнейшего ученого, юбилей которого (100 лет со дня рождения) советские ученые и общественность отмечают в этом году, ученики и последователи Н. С. Курнакова выявили ряд других месторождений калийных солей.

Сибирь до настоящего времени не располагает источниками калия. В то же время для поддержания высоких урожаев на осваиваемых целинных землях потребуется, наряду с другими минеральными удобрениями, большое количество калийных солей.

По данным Научно-исследовательского института удобрений и инсектофунгицидов (НИУИФ) им. Я. Самойлова и Совета по изучению производительных сил Академии наук СССР [1], потенциальная потребность районов Восточной Сибири в калийных удобрениях составляет 850 тыс. т (в пересчете на хлористый калий). За счет отходов глиноземной промышленности в виде сульфата калия предполагается удовлетворить 5—10% этой потребности, а остальное количество калийных удобрений придется ввозить с Урала (Соликамск) или из Казахстана.

В период с 1955 по 1960 г. физико-химической экспедицией Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР проводилось изучение солевых отложений в Канско-Тасеевском районе Красноярского края, обнаруженных в 1954 г. Тасеевской разведочной партией Иркутского геологического управления. С 1957 г. разведка этого соляного месторождения ведется Красноярским геологическим управлением. В 1959 г. в работу по физико-химическому изучению природных солей Красноярского края включилась Лаборатория солей Химико-металлургического института Сибирского отделения АН СССР.

При детальном исследовании кернов солей из солевых залежей Канско-Тасеевского района, проведенном И. Н. Лепешковым, В. К. Соловьевым, Н. Н. Ромашевой и Л. Т. Котовой (ИОНХ), было установлено наличие прослоек и включений калийных солей в виде сильвинита с содержанием хлористого калия до 40%. С 1959 г. Красноярским геологическим управлением здесь начаты поисковые работы на калийные соли.

Канско-Тасеевский соленосный район расположен на юго-западной окраине огромного кембрийского солеродного бассейна Восточной Сибири. Общая площадь бассейна составляет около 1 млн. км² и охваты-

вает обширные пространства Красноярского края, Иркутской области и Якутской АССР. За последние 20 лет в связи с поисковыми работами на нефть в восточных и южных районах этого бассейна были вскрыты залежи каменной соли мощностью от 700 до 1500 м. Кровля соляного пласта залегает на глубине 400—800 м от поверхности [2, 3].

В некоторых скважинах, в кернах, взятых из верхних горизонтов соляной толщи, были найдены калийные минералы — карналлит и сильвин в виде тонких прожилок и единичных включений в галите, ангидрите и доломите. По имеющимся данным, максимальное содержание хлористого калия было обнаружено в калиеносных прожилках соляного керна Половининской скважины (Иркутская область) на глубине 720—1050 м [4].

В нескольких скважинах на глубине свыше 1000 м были встречены крепкие хлоркальциевые рассолы, в которых установлено повышенное содержание калия и брома. Наиболее богатыми оказались рассолы Осинской скважины в Иркутской области и Дельгейской — в Якутии. Содержание калия достигает в этих рассолах 40 г/л, брома — 7 г/л (табл. 1).

Дебит рассолов незначителен. По мнению некоторых исследователей, это эвтонические рассолы древнего бассейна, которые при уплотнении пластов были отжаты из соли в контактирующие пористые породы, где подверглись метаморфизации. Предполагают, что запасы крепких хлоркальциевых рассолов огромны и представляют неисчерпаемый источник ценного химического сырья [3, 5, 6]. К сожалению, работы по установлению стабильности дебита и состава этих весьма интересных рассолов и определению их запасов не проводились.

В Красноярском крае соленосные отложения нижнекембрийского возраста вскрыты буровыми скважинами пока только в Канско-Тасеевском районе*. Две глубокие скважины в Мурме и Тынысе прошли в соленосной толще огромной мощности, свыше 2000 м, и не достигли подошвы соленосных отложений. В этих скважинах не проводились специальные наблюдения и опробования подземных рассолов. По мнению геологов, соленосная толща обводнена очень слабо. Зафиксированные рассольные горизонты связаны, по всей вероятности, с наличием трещин в соленосных породах.

Мощные пласты каменной соли, перемежающиеся с незначительными прослоями ангидрита и доломита, указывают на то, что лагунный режим в этой части древнего бассейна длился многие тысячелетия. За это время здесь должны были упариться колоссальные массы морской воды. Трудно предположить, что оставшиеся в конечных маточных растворах и отлагавшиеся на последних этапах испарения калийно-магневые соли были впоследствии повсеместно размыты.

Мы детально обследовали соляные керны всех скважин и многочисленные соленые источники Канско-Тасеевского района, уделив особое внимание определению калия и брома.

В табл. 1 приводится химический состав природных рассолов Канско-Тасеевского района и некоторых других соляных месторождений. Весовые концентрации солей мало показательны, так как рассолы источников и фонтанирующих скважин Канско-Тасеевского района в различной степени разбавлены инфильтрационными водами.

С физико-химической точки зрения эти рассолы принадлежат ко II классу. Их можно рассматривать как пятикомпонентную водносоле-

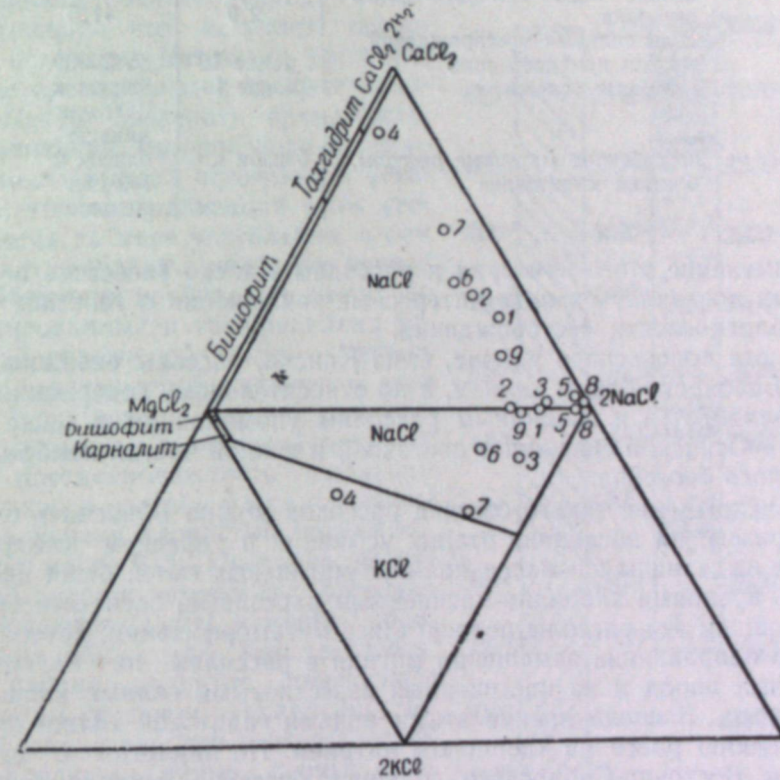
* Возраст каменной соли Нордвикского месторождения на севере Красноярского края является спорным.

Таблица 1
Химический состав природных рассолов Тасеевского и некоторых других соляных месторождений

Место отбора пробы	Удельный вес	Состав, %							Σ солей		z/A		Геохимическ. коэффициенты	
		CaSO ₄	MgSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl	Σ солей	K	Br	K · 10 ³ / Σ солей	Br · 10 ³ / Σ солей	Cl / Br	
														Br
Тасеевское месторождение														
Скважина Аншарь	1,021	0,011	—	0,587	0,454	0,015	2,152	3,393	0,082	0,201	2,36	5,76	103,5	
» Белоярск	1,018	0,148	—	0,592	0,298	0,015	1,233	2,286	0,082	0,167	3,55	7,20	82,5	
» Троицкая	1,156	0,391	—	0,412	0,161	0,337	19,951	21,25	2,04	0,141	8,3	0,57	1036	
Источн. в устье Усолки	1,021	0,003	—	0,922	0,341	0,294	1,233	2,812	1,573	0,173	55	6,03	102	
Якутия														
Скважина Дельгейская	1,237	0,68	—	—	2,14	5,95	20,85	30,1	42,7	2,74	115	7,4	77	
Иркутск. область														
Скважина Осинская	1,350	0,42	—	25,38	3,86	2,78	1,33	34,8	19,3	7,7	40,8	16,4	38	
Маточные рассолы солеварен. заводов														
Троицкий завод (Тасеевское месторождение)	1,270	0,194	—	13,99	2,04	6,52	8,92	31,64	43,5	2,15	108	5,35	112	
Усольский завод (Иркутская область)	1,216	0,300	—	—	—	0,53	24,81	25,63	3,4	0,532	10,9	1,70	349	
Сергеевский завод (Коми АССР)	1,211	0,05	—	3,67	3,24	0,53	18,63	26,06	3,37	1,22	10,7	3,86	163	
Кара-Богаз-гол (лето 1958 г.)	1,260	—	8,50	—	6,86	0,94	13,2	29,6	0,505	0,505	15,9	2,05	340	
Оз. Индер (лето)	1,235	—	0,56	—	2,86	1,57	22,35	27,5	13,3	0,48	39,1	2,23	341	

вую систему из четырех солей с общим ионом: NaCl, KCl, MgCl₂ и CaCl₂, если пренебречь небольшим количеством бромидов и сульфата кальция.

Пространственная модель солевой массы такой системы представляет тетраэдр. Мы ограничимся рассмотрением плоскостных проекций на 2 грани тетраэдра: 2NaCl, MgCl₂, CaCl₂ и 3KCl, 2NaCl, MgCl₂ (рис. 1). Поля кристаллизации нанесены для 50°С. Эта температура выбрана потому, что рассолы представлены в основном буровыми водами с большой глубины (1—2 тыс. м) и маточниками солеваренных заводов.

Рис. 1. Физико-химическая диаграмма системы 2NaCl, 2KCl, MgCl₂, CaCl₂ при 50°.

Скважины: 1 — Аншарьская, 2 — Белоярская, 3 — Дельгейская, 4 — Осинская. Источники: 5 — Троицкий, 6 — в устье Усолки (маточные рассолы солеваренных заводов), 7 — Троицкий, 8 — Усолье Сибирское, 9 — Сергеевский.

Фигуративные точки большей части рассолов располагаются в поле хлористого натрия. Многие из них содержат повышенное количество хлоридов кальция, калия и магния. Рассол Осинской скважины близок к насыщению тагидритом и хлористым калием, а маточный рассол Троицкого солеваренного завода насыщен хлористым калием и хлористым натрием, и при охлаждении из него кристаллизуется смесь этих солей.

И. Н. Лепешков, А. В. Николаев и М. Г. Валяшко предложили в качестве поисковых признаков на калий и бром в соляных месторождениях ряд геохимических коэффициентов, которые характеризуют относительное содержание этих компонентов в солевой массе рассолов $\frac{K \cdot 10^3}{\Sigma \text{солей}}$; $\frac{Cl}{Br}$ [7, 8, 9, 10].

Средние значения калийного и хлорбромного коэффициентов для различных типов природных рассолов даны в табл. 2.

Таблица 2

Средние значения калийного и хлорбромного коэффициентов для различных рассолов

Типы природных рассолов	К · 10 ³	
	Σ солей	Cl Br
1. Вода океана	10,3	300
2. Озера морского типа		
а) начало садки NaCl	10,7	326
б) начало садки калийных солей	50,8	57
в) эвтоника	2,9	41,5
3. Рассолы соляных месторождений		
а) залежи каменной соли	менее 10	до 20000
б) калийные залежи	более 10	близок к 1000 или меньше
в) погребенные маточные рассолы, близкие к эвтонике	близок к 3	близок к 100 или меньше

Применение этого критерия к рассолам Канско-Тасеевского месторождения позволяет сделать интересные заключения о генезисе рассолов и калиености месторождения.

На юге соленосного района, близ Канска, рассолы скважин в Анцыре и Белоярске бедны калием, а по относительному содержанию брома приближаются к глубинным рассолам упоминавшихся выше Дельгейской и Осинской скважин в восточной и южной частях кембрийского солеродного бассейна.

Происхождение такого состава рассолов можно объяснить следующим образом: на последних этапах усыхания в древнем солеродном бассейне выделившаяся масса калийно-магниевого солей была пропитана очень крепкими хлоридно-магниевыми рассолами, богатыми бромом. В дальнейшем эти рассолы подвергались метаморфизации, которая протекала в направлении замещения магния в рассолах на кальций из дисперсных пород и из насыщенных известковыми солями инфильтрационных вод. Выщелачивание этими водами галитовой толщи привело к обогащению рассолов хлористым натрием. По аналогии с другими пунктами Восточно-Сибирского соляного бассейна, можно предполагать, что на глубине концентрация рассолов будет очень высокой.

В Троицких источниках, в средней части месторождения, повышение содержания калия и рассеянных элементов маскируется подавляющей концентрацией хлористого натрия. Здесь инфильтрационные воды размывают пласт каменной соли, который лежит на сравнительно небольшой глубине. Тем не менее не только весовая концентрация калия, но и его относительное содержание в солевой массе Троицких источников выше, чем на юге соленосного района. Это повышение нельзя объяснить растворением верхней части пласта каменной соли, так как в соляных ядрах содержание калия не превышает 0,15%, обычно же он содержится в сотых долях процента. По-видимому, повышение содержания калия в троицких источниках вызвано подтоком рассолов, размывающих на глубине калиеносные соляные пласты.

После выварки соли из рассолов троицкого источника остаются крепкие маточники, насыщенные хлористым калием и богатые бромом. Показательно, что маточники других солевых заводов: Усольского в Иркутской области и Сереговского в Коми АССР — по сравнению с маточником Троицкого завода содержат гораздо меньше калия (см. табл. 1).

Состав маточного рассола Троицкого завода дает некоторое представление о глубинных рассолах, размывающих, как мы полагаем, калиеносные пласты.

Очень интересен соленый источник, найденный нами в 1956 г. в устье р. Усолки возле соляного склада Троицкого завода. Солевой состав воды источника близок к составу троицкого маточного рассола. Относительное содержание калия в солевой массе источника выше, чем в Индере и Кара-Богаз-Голе, и уступает только Дельгейской скважине (см. табл. 1).

Близость соляного склада вызвала опасение, что источник осолоняется остатками маточного раствора, которые просачиваются из солевых пластов. Чтобы проверить происхождение осолонения, мы произвели шурфовку на месте выхода источника и установили, что минерализация воды увеличивается по мере углубления, а сам источник не связан с подпором речной воды. Источник пробивается из сильно дислоцированных и трещиноватых отложений соленосной свиты нижнего кембрия, которые обнажаются в этом месте. По-видимому, осложнение связано с размывом соленосной толщи.

В противоположность Троицким источникам в солевой массе источника в устье Усолки хлористый натрий составляет менее 50%. Очевидно, на пути восходящих подземных рассолов не встречаются пласты каменной соли. Учитывая общее для Канско-Тасеевского района поднятие соленосного горизонта в северном направлении, можно предполагать, что в окрестностях устья Усолки калийные борные соли встретятся ближе к дневной поверхности.

Это имеет большое значение для поисков калийно-борных солей, так как они добываются до настоящего времени только в твердом состоянии. Рентабельность эксплуатации залежи определяется как качеством сырья, так и глубиной его залегания.

В соляном ядре Тынысской скважины, самой глубокой в Канско-Тасеевском районе, нами обнаружено пять калиеносных прослоек в каменной соли в интервале глубин от 1240 до 1415 м с содержанием калия от 4 до 38% (рис. 2 и табл. 3).

Калийные соли вкраплены тонкими прожилками в 1—3 мм на контакте каменной соли с окаменелой глиной или в виде небольших гнезд в глинистых прослойках. Эти включения состоят из рыхлого сильвинита светлой, реже темно-красной окраски и резко отличаются

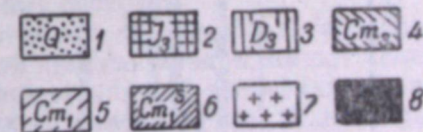
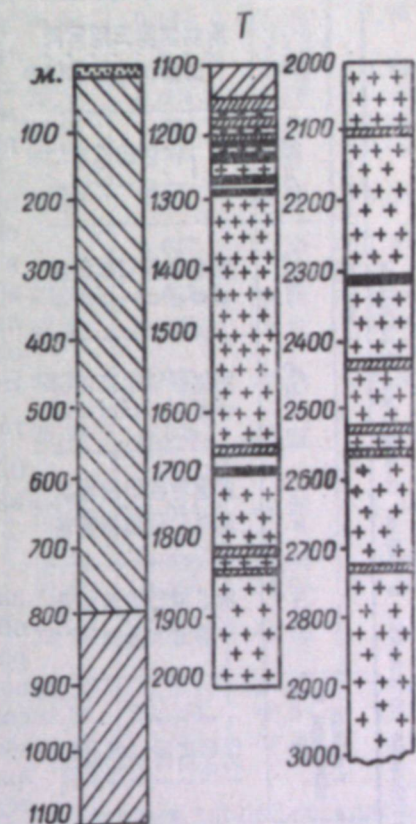


Рис. 2. Схематическая колонка скважины Тасеевской нефтеразведки в Тынысе.

1 — четвертичные отложения, 2 — юра, 3 — девон, 4 — верхний кембрий, 5 — нижний кембрий, 6 — усольская соленосная свита, 7 — калийные соли.

1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000 2100 2200 2300 2400 2500 2600 2700 2800 2900 3000

Таблица 3

Калиеносные прослойки в керне Тынысской скважины

Описание	Глубина залегания, м	Состав в % (водная вытяжка)						сумма	
		KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	CaSO ₄	нерастворим. остат.		
Каменная соль темная, на поверхности зерен галита слабая реакция на калий Тонкие прожилки и небольшие включения мучнистой соли с интенсивной реакцией на калий на стыке каменной соли с прослойками алевролита Буро-красная каменная соль с алевролитом, слабая реакция на калий	1219	0,36	96,93	0,08	0,06	1,30	1,36	100,23	
	1240,4	35,45	47,66	0,67	0,55	—	11,21	99,68	
	1271	18,02	62,06	1,02	1,27	1,37	10,84	93,58	
	1280,4	4,12	89,98	0,47	0,33	0,07	3,39	90,86	
	1391,75	20,73	28,16	0,67	1,22	4,19	44,10	100,27	
	1415	37,88	36,03	0,74	0,17	4,05	13,58	99,98	
	1660	0,27	86,96	0,31	0,19	1,68	10,20	99,60	
	2313	1,60	86,81	1,62	0,26	1,17	7,72	99,18	

от контактирующих слоев темной монолитной каменной соли, состоящей из сросшихся крупных кристаллов.

Происхождение калийных включений в Тынысском солевом керне может быть объяснено двояко.

1. Возможно, что соли калия образовались здесь из межкристалльных рассолов в результате диагенеза соляных масс данного бассейна. Такое предположение может быть обосновано относительно высоким содержанием брома в солевой массе и во вмещающих породах вблизи прослоек калийных солей.

По данным химического анализа проб ядерного материала Тынысской скважины (табл. 4), содержание брома в солях колеблется от 0,025 до 0,083% и в среднем составляет 0,054%; в алевролитовых прослойках содержание Br — от 0,034 до 0,070%, среднее — 0,051%. Величина бромхлорного коэффициента $\left(\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}\right)$ в солях колеблется от 0,76 до 1,66 (ср. 1,04); в алевролитовых прослойках — от 2,03 до 4,44 (ср. 3,38).

Повышенное содержание брома в алевролитовых прослойках могло быть обусловлено адсорбцией брома илами из рассолов в период формирования соляного месторождения при кристаллизации солей. Повышенное же содержание брома в солях указывает на то, что кристаллизация соли происходила из сравнительно концентрированных рассолов с повышенным содержанием в них калия.

Известно (11), что бром не образует собственных минералов. Бромиды натрия, калия и магния выделяются из рассолов в виде изоморфной примеси к соответствующим хлоридам, согласно коэффициенту распределения брома между жидкой и твердой фазами $\left(I = \frac{C_{\text{тв}}}{C_{\text{со}}}\right)$, где $C_{\text{тв}}$ — % Br в твердых кристаллах, $C_{\text{со}}$ — % Br в солевом остатке жидкой фазы).

Для каждого хлорида характерен свой коэффициент распределения брома, представляющий собой постоянную величину меньше единицы. Поэтому по мере кристаллизации хлоридов содержание брома и бромхлорный коэффициент

Таблица 4

Содержание брома и бромхлорный коэффициент в пробах из керна Тынысской скважины

Наименование пробы	Глубина залегания, м	Весовые проценты				$\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$
		нераствор.	Σ солей	Br	Cl	
Мясокрасная соль, дающая на стыках кристаллов реакцию на калий	1219	2,25	96,06	0,044	57,19	0,76
Каменная соль с калийной прослойкой	1240,4	5,01	93,63	0,044	55,22	0,79
Вмещающий алевролит		69,21	29,54	0,034	16,71	2,03
Калийная соль из каверны	1273,3	9,76	86,21	0,083	49,80	1,66
Вмещающий галит		1,78	96,75	0,052	58,01	0,89
Каменная соль с калийной прослойкой		4,96	93,69	0,057	54,89	1,04
Алевролит, вмещающий галит	1280,4	67,88		0,027	17,35	1,55
Прослойка, дающая реакцию на калий		51,72	47,77	0,025	23,29	1,07
Вмещающий алевролит	1306,2	62,53	32,09	0,070	15,77	4,44
Серый алевролит с белыми примазками	1386	60,28	35,12	0,065	17,58	3,70
Алевролит, рассыпавшаяся часть	1391,7	69,34	26,98	0,038	11,27	3,38
Керн каменной соли с вкраплениями калийных минералов	1414,7	27,22	72,56	0,044	41,93	1,04
Каменная соль с калийной прослойкой	1660	1,92	96,92	0,050	57,84	0,86
Каменная соль	2167	5,01	92,88	0,055	54,98	1,00
Каменная соль с прослойками калийных минералов	2226	23,43	73,57	0,071	44,05	1,61
Каменная соль с калийной прослойкой	2313	14,27	84,39	0,052	50,02	1,03
Каменная соль и алевролит		16,51	82,39	0,057	48,54	1,17
Каменная соль	2314	0,06	98,62	0,071	59,30	1,19

$\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$ возрастает как в рассолах, так и в твердых хлоридах, кристаллизующихся из этих обогащенных по бром рассолов.

Таким образом, хлориды, выделяющиеся из рассолов морского происхождения на более поздних стадиях кристаллизации, имеют более высокое содержание брома и больший бромхлорный коэффициент по сравнению с хлоридами, выделившимися на более ранних стадиях кристаллизации. В результате изучения большого фактического материала М. Г. Валяшко (11) установил, что кристаллизация галита из сгущенной морской воды происходит в интервале изменения бромхлорного коэффициента в жидкой фазе от 2,8 до 13,2. При этом содержание брома в твердой фазе составляет от 0,005—0,006% в первых кристаллах до приблизительно 0,05% в кристаллах, выпадающих из эвтонического рассола. Бромхлорный коэффициент в твердом галите от начала его кристаллизации до начала кристаллизации смеси галита и сильвина колеблется от 0,1 до 0,3—0,4. Сильвин и смешанные калийные соли кристаллизуются в области значений бромхлорного коэффициента в жидкой фазе от 13,2 до 18. При этом в галитсильвинитовых породах содержание брома составляет 0,025—0,038%; бромхлорный коэффициент 0,4—0,6; в галиткарналлитовых породах величина бромхлорного

коэффициента составляет 0,6—1,0. Значение бромхлорного коэффициента для чистого сильвина 2,9—4,2; для чистого карналлита 6,0—15,0*.

Итак, величина бромхлорного коэффициента, характерная для солей Тынысского керна, указывает на кристаллизацию их из рассолов, сгущенных до такого состояния, при котором, по данным М. Г. Валяшко, начинается садка калийных солей. По-видимому, основная масса этих рассолов сосредоточилась где-то в наиболее пониженной части лагуны, существовавшей на месте современного Канско-Тасеевского месторождения, где, возможно, образовались мощные отложения калийных солей, а из рассолов, захваченных кристаллами галита, образовались прослойки калийных солей, прослеживаемые в Тынысском керне.

Следует отметить, что наибольшее значение бромхлорного коэффициента и, следовательно, наибольшая вероятность нахождения калийных солей отмечается из всех обследованных районов Восточно-Сибирской соленосной провинции именно для отложений Канско-Тасеевской депрессии (Тынысский скважина). В пластах каменной соли из других районов бромхлорный коэффициент значительно ниже. Так, в кернах скважин Усольских, Пыльвининских, Кутуликских, Тыретских, Аловских, Балыктинских, Заирских, по данным В. С. Огненко [13], содержание брома колеблется от 0,0159 до 0,049%, а бромхлорный коэффициент — от 0,1 до 0,35.

2. Согласно второму объяснению происхождения калиености заключений, сильвинит может выделяться в результате высаливания из богатых калием рассолов, перемещающихся по трещинам соляных пород.

Такое представление позволяет, исходя из вышеописанных изменений состава природных рассолов и соляного керна, в различных пунктах Канско-Тасеевского месторождения наметить в общих чертах гипотетическую схему строения и гидрогеологии соленосной толщи.

В северной части месторождения сравнительно неглубоко залегают калийные породы типа индерских сильвинитов. Заключенные в породах и трещинах этих пород крепкие рассолы состоят в основном из хлоридов магния и кальция с относительно низким содержанием хлоридов натрия и хлоридов калия. Инфильтрационные воды, проникающие по трещинам, разбавляют эти рассолы, что приводит к высаливанию калийных отложений. При этом рассолы обогащаются хлоридами натрия и калия. Поднимаясь на поверхность, такие рассолы еще более разбавляются инфильтрационными водами (источник в устье Усыни).

Внутри залежи калийные крепкие рассолы мигрируют, следуя наклон соленосной толщи, в любом направлении, к средней части месторождения. В тех местах, где постоянный искусственный отбор рассолов с более высокого горизонта вызывает восходящие потоки, глубинные рассолы поднимаются к поверхности. Они смешиваются по пути с инфильтрационными водами чисто галитового состава, которые образуются при выщелачивании инфильтрационными водами выщелачивают породообразующую каменную соль (Фроновские источники).

Передвигаясь по трещинам в толще каменной соли, крепкие калийные рассолы в первую очередь вымывают более растворимые соединения — хлористый кальций и хлористый магний, которые со-

держатся в каменной соли в количестве от десятых долей процента до 2—3%. При этом происходит высаливание мелкого сильвина и галита, которые выделяются в виде прожилок и гнезд в трещинах соляного пласта. Если обогащение хлоридами магния и кальция идет до концентраций, близких к насыщению, то рассолы теряют почти весь калий и натрий, в то время как бром сохраняется в растворе.

Передвигаясь к границам соляной залежи, такие рассолы разбавляются слабыми рассолами чисто галитового состава и выходят на поверхность на окраинах месторождения в виде слабых соленых источников (канская группа соленых источников и фонтанирующих скважин). В. А. Кириухин (ВСЕГЕИ) на основании сравнительно небольшого количества данных по гидрогеологии этого района дает для кембрийского водоносного горизонта схему движения вод и рассолов, отличную от нашей. Насколько намеченные схемы отвечают действительности, покажут гидрогеологические исследования, с которых, по нашему мнению, следует начинать поисковые работы на калийное сырье.

Сравнивая мощности соленосных отложений в различных районах Ангаро-Ленского бассейна, Е. Э. Разумовская [14] отмечает, что Канско-Тасеевская депрессия в нижнем кембрии представляла область наибольших погружений. Сюда должны были стекать крепкие маточные рассолы из других более повышенных частей бассейна. Это также рассматривается как довод в пользу вероятной калиености района.

Таким образом, ряд поисковых признаков наличия в соляном пласте прослоек с высоким содержанием хлористого калия, повышенный бромхлорный коэффициент в галите, высокое содержание калия и сопутствующих ему элементов в подземных рассолах и, наконец, повышенная мощность соленосной толщи дают основание предполагать, что Канско-Тасеевский соленосный район является наиболее перспективным с точки зрения нахождения калийных солей.

Выводы

1. Для сельского хозяйства Восточной Сибири потребуются в большом количестве наряду с азотными и фосфорными удобрениями калийные соли. Известные в настоящее время месторождения калийных солей расположены далеко от Восточной Сибири. Поэтому большое внимание должно быть уделено поискам калийных солей в восточных районах страны.

2. В солевых отложениях, обнаруженных в последнее время в Канско-Тасеевском районе Красноярского края, найдены прожилки и включения хлористого калия. В каменной соли этого месторождения отмечено повышенное содержание брома. Подземные рассолы, взятые из некоторых буровых скважин, и воды соленых источников Канско-Тасеевского района отличаются повышенным содержанием калия и брома. Включения калийных минералов и повышенные значения бромхлорного коэффициента в галите Канско-Тасеевского соляного месторождения можно рассматривать как указание на вероятность наличия в этом районе залежей калийных солей.

3. Канско-Тасеевский соленосный район представляет юго-западную окраину древнего соляного бассейна, который занимает обширные пространства в Красноярском крае, Иркутской области и Якутской АССР. Во многих пунктах на юге и востоке этого бассейна также были обнаружены признаки калиености в виде включений калийных минералов и повышенных значений бромхлорного коэффициента в галите, а также наличия глубинных хлоркальциевых рассолов с высоким содержанием

* В карналлите — индикатор, который сокращенно летом во основании: маточный рассол Канско-Тасеевский в керне М. Г. Валяшко бромхлорного коэффициента 1,2.

калия и брома. В Канско-Тасеевском месторождении эти признаки выражены более отчетливо, чем в других разведанных районах Восточно-Сибирского соляного бассейна. Это позволяет считать Канско-Тасеевский район наиболее перспективным для поисков калийного сырья.

4. Поисковые работы на калийные соли следует сосредоточить в северной части Канско-Тасеевского соленосного района, где признаки калиеносности более интенсивны.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Химико-металлургический институт
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
18/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вольфович. Матер. конф. по развитию производительных сил Вост. Сибири. СОПС АН СССР, Москва—Красноярск—Иркутск, 1958.
2. А. И. Дзенс-Литовский. Матер. конф. по развитию производительных сил Вост. Сибири. СОПС АН СССР, Москва—Красноярск—Иркутск, 1958.
3. В. Г. Ткачук, П. И. Трофимук. Матер. совещ. по геологич. строению и минеральным ресурсам Сиб. платформы. Иркутск, 1960.
4. А. А. Иванов. Зап. Всерос. минер. об-ва, 4, 49, № 4, 1950.
5. И. К. Зайцев. Матер. конф. по развитию производительных сил Вост. Сибири. СОПС АН СССР, Москва—Красноярск—Иркутск, 1958.
6. И. Ф. Щелетуин. Матер. конф. по развитию производительных сил Вост. Сибири. СОПС АН СССР, Москва—Красноярск—Иркутск, 1958.
7. И. Н. Лепешков. Калийные соли Волга-Эмбы и Прикарпатья. Изд. АН СССР, 1946.
8. А. В. Николаев. ИСФХА, т. 17, 1949.
9. М. Г. Валяшко и А. М. Короенко. Гидрохим. матер. АН СССР, т. 18, 1950.
10. М. Г. Валяшко. Сб. Сульфатные месторождения СССР и борно-калийные соли Индера. Изд. АН СССР, 1948.
11. М. Г. Валяшко, Т. В. Мандрыкина. Тр. ВНИИГ, вып. 23, 1952.
12. Л. С. Ефименко, Е. М. Азарова, В. К. Соловьев. Сб. Проблемы комплексного использования минеральных богатств Кара-Богаз-гола. Изд. АН Туркм. ССР. Ашхабад, 1959.
13. В. С. Огиенко. Распределение брома в каменной соли Ангаро-Ленского соляного бассейна и возможность нахождения калийных солей. Геохимия, № 8, 1959.
14. Е. Э. Разумовская. Матер. совещ. по геологич. строению и минеральным ресурсам Сиб. платформы. Иркутск, 1960.

Н. С. НИКОЛАЕВ, С. В. ВЛАСОВ, Ю. А. БУСЛАЕВ,
А. А. ОПАЛОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРОЛИЗА И РАСТВОРОВ ВЫСШИХ ФТОРИДОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА ВО ФТОРИСТОМ ВОДОРОДЕ

Способность к гидролизу высших фторидов многовалентных металлов хорошо известна. В ряде исследований систем типа $\text{HF} - \text{MF}_n (\text{M}_n \text{O}_m) - \text{H}_2\text{O}$ рассматривался гидролиз высших фторидов молибдена [1], вольфрама [2], урана [3], а также оксифторидов ванадия [4] и фтористого хрома [5]. Системы исследовались во всем диапазоне концентраций фтористого водорода (от 0 до 100%) и рассматривались как взаимные тройные системы. В этих работах применялся метод изотермической растворимости с установлением состава твердой фазы по Шрейнемакерсу. Исследование поведения гексафторидов молибдена и вольфрама в растворах фтористоводородной кислоты показало, что высшие фториды этих элементов, растворенные во фтористом водороде, при определенном содержании воды подвергаются гидролизу, о чем свидетельствуют превращения твердых фаз [1, 6]. Однако количественная характеристика гидролиза в этих работах не дана.

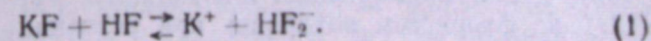
Растворимость является одним из критериев взаимодействия фторидов с фтористым водородом. Наиболее полные данные по растворимости приведены Кэди [7] (табл. 1). Характер этих растворов во многих случаях остается неизвестным, и в задачу настоящей работы входило установление типа растворов в жидком фтористом водороде для исследуемых объектов с одновременной количественной оценкой гидролитических процессов при переходе от растворов в жидком HF (100%) к растворам, содержащим воду.

Рассматривая величины растворимостей различных фторидов, можно отметить, что большие величины растворимости во фтористом водороде имеют фториды щелочных и некоторых одновалентных металлов, которые ведут себя в растворах фтористоводородной кислоты как сильные основания: LiF , NaF , KF , RbF , CsF , NH_4F , AgF . Некоторые фториды, которым можно приписать более слабые основные свойства, мало растворимы: CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 . Указывалось также, что поведение фторидов во фтористом водороде имеет много общего со свойствами соответствующих гидроокисей в водных растворах.

Воспользовавшись методом электропроводности, Фреденгаген широко исследовал процессы ионизации во фтористом водороде и показал, что последний является одним из самых кислых растворителей.

Кривые электропроводности, полученные Фреденгагеном и Каденбахом [13, 14], показывают, что при растворении различных веществ в жидком фтористом водороде могут проходить процессы следующего типа:

1. Нормальная диссоциация на ионы. Такой тип взаимодействия характерен для растворов фторидов щелочных металлов:



2. Растворение может быть связано с присоединением фтористого водорода с последующей диссоциацией сольвата на комплексный катион и ион фтора:

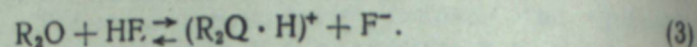
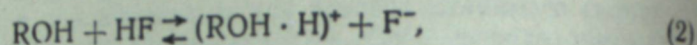
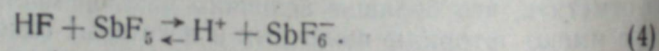


Таблица 1

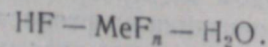
Растворимость фторидов во фтористом водороде

Соль	Температура, °С	Растворимость, г/100 г	Данные	Соль	Температура, °С	Растворимость, г/100 г	Данные
LiF	-3,3	10,3	[7]	CeF ₄	-9,8	0,10	[7]
NaF	-9,8	25,1		ZrF ₄	0	0,0107	[8]
KF	8	36,5		ZrF ₄	-8,3	0,015	[7]
RbF	20	110		ThF ₄	-4,5	0,002	
CsF	-16	177		PbF ₂	-8,3	3,56	
NH ₄ F	17	32,6		SbF ₅	-9,8	0,295	
CuF ₂	-8,3	0,008		BiF ₃	-8,3	0,011	
AgF	-9,8	43,8		MnF ₂	-7,8	0,147	
AgF ₂	-8,9	0,03		FeF ₃	-7,8	0,003	
BeF ₂	-5,1	0,013		FeF ₂	-4,5	0,005	
MgF ₂	-3,3	0,025		CoF ₃	-9,8	0,264	
CaF ₂	-3,3	1,061		CoF ₂	-4,4	0,033	
SrF ₂	-3,3	14,63		NiF ₂	-9,7	0,04	
BaF ₂	-3,2	4,74		NbF ₅	20	17,22	[9]
ZnF ₂	-4,4	0,019		TaF ₅	20	36,20	[10]
CdF ₂	-4,4	0,198		CrO ₂ F ₂	1,5	3,02	[5]
HgF ₂	-7,8	0,62		MoF ₆	0	14,28	[1]
Hg ₂ F ₂	-4,5	0,81		MoF ₆	-5	18,50	наст. сообщ.
AlF ₃	-5,1	0,003		WF ₆	-5	11,52	
TiF ₃	-8,9	0,029		UF ₆	-5	0,98	[11]
TiF	-7,8	450	UF ₆	-5	0,16		
CeF ₃	-7,8	0,037	UF ₆	0	-1,0	[12]	

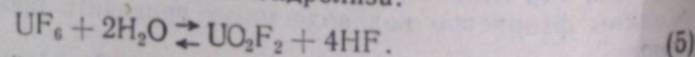
3. Третий тип диссоциации отвечает образованию комплексных ионов. На примере пятифтористой сурьмы Килпатрик [15] показал, что пентафторид сурьмы в растворе фтористого водорода образует комплексный ион SbF₆⁻:



На основании приведенного рассмотрения поведения фторидов металлов во фтористом водороде и способности высших фторидов к гидролизу можно считать, что при растворении фторида металла во фтористом водороде или фтористоводородной кислоте возможно образование комплексных ионов, в том числе гидроксония, или гидролиз в соответствии с исследованиями тройных систем:



В качестве примера можно привести гексафторид урана [3], для которого установлена следующая схема гидролиза:



Реакция по этой схеме в случае проведения ее во фтористом водороде в присутствии воды поведет к заметному уменьшению числа ионов (H₃O⁺ во фтористом водороде) при условии отсутствия диссоциации

или комплексообразования оксифторида, что допустимо в области концентраций, близких к 100% HF. Таким образом, следует считать, что электропроводность растворов гексафторидов во фтористом водороде должна отвечать равновесному состоянию согласно приведенной схеме. В этом случае электропроводность будет определяться только концентрацией воды в форме гидроксония и может быть сравнима с соответствующей электропроводностью для раствора воды во фтористом водороде. Это дает возможность установить равновесную концентрацию воды в реакции, что использовано в методе расчета констант гидролиза в настоящей работе.

В качестве объектов исследования были выбраны гексафториды молибдена, вольфрама и урана, а также оксифториды ванадия и хрома.

Экспериментальная часть

Исследовались следующие фториды: MoF₆, WF₆, UF₆, а также фторокись ванадия и фтористый хромил.

Синтез исследуемых фторидов проводился путем фторирования элементарным фтором соответствующих металлов. Для исследования использовались дважды перегнанные препараты [16—18].

Фтористый водород из баллона очищался на ректификационной колонке, выполненной из полиэтилена, с отбором наиболее чистой фракции в полиэтиленовый сосуд, из которого жидкий фтористый водород переконденсировался в измерительную ячейку. Ячейка представляла собой цельнотянутый платиновый сосуд емкостью 84 мл с двумя кранами: один — для установки уровня в ячейке, другой — для слива растворов. На крышке имелись отверстия: центральное для тефлоновой мешалки, второе — для подачи фтористого водорода и третье — для загрузки в ячейку исследуемых соединений; кроме того, через крышку были пропущены платиновые электроды с контактами, крепление которых осуществлялось посредством тефлоновых пробок.

Полученный таким образом фтористый водород обладал удельной электропроводностью от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹ · см⁻¹, что соответствовало содержанию воды от 0,004 до 0,008%.

Электропроводность в системе измерялась при помощи установки, состоящей из моста МВЛ-47, индикатора нуля осциллографического типа ИНО-3М и генератора частоты ЗГ-10. Емкостные сопротивления в схеме компенсировались по осциллографу введением в одно из плеч моста магазина емкостей. Колебания при измерениях на частотах 200, 500, 1000 и 1500 гц не превышали ± 2%. В процессе исследования измерение электропроводности проводилось на частоте в 1000 гц. Все измерения электропроводности проводились при температуре $-5 \pm 0,1^\circ\text{C}$, которая поддерживалась при помощи термостата. Хладоносителем служил этиловый спирт, хладоагентом — сухой лед.

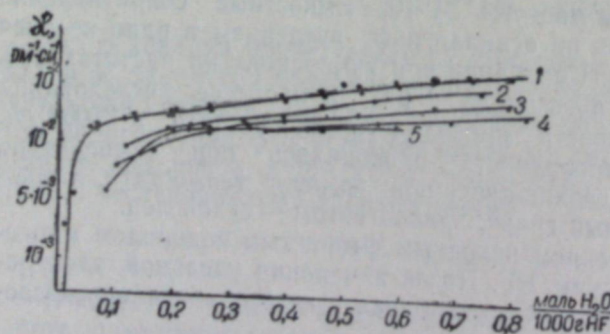
Ячейка перед заполнением исходным фтористым водородом многократно промывалась жидким HF. После измерения удельной электропроводности исходного фтористого водорода в ячейку вносились исследуемые соединения.

Предварительно были проведены измерения удельной электропроводности фтористого водорода с различной концентрацией воды. Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными Фреденгагена [19] (табл. 2, рис. 1). Из рассмотрения диаграммы видно, что в системе HF — H₂O до концентрации воды 0,02 М происходит резкое увеличение электропроводности, с дальнейшим ростом концентрации

Таблица 2

Удельная электропроводность в системе HF—H₂O

Моль H ₂ O/1000 г HF	$\kappa, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		
	данные Фреденгагена* при 0°C	опытные данные при -5°C	
0,000		$1,09 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$
0,013	$2,78 \cdot 10^{-3}$		
0,026	$5,33 \cdot 10^{-3}$		
0,055	$1,03 \cdot 10^{-2}$		
0,066		$1,34 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$
0,115	$1,90 \cdot 10^{-2}$		
0,132		$2,19 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$
0,198		$2,70 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-2}$
0,240	$2,80 \cdot 10^{-2}$		
0,264		$3,30 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$
0,330		$3,60 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$
0,396		$4,10 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-2}$
0,463		$4,70 \cdot 10^{-2}$	$4,71 \cdot 10^{-2}$
0,500	$5,40 \cdot 10^{-2}$		
0,529			$5,10 \cdot 10^{-2}$
0,595		$5,50 \cdot 10^{-2}$	$5,58 \cdot 10^{-2}$
0,661		$6,00 \cdot 10^{-2}$	$6,01 \cdot 10^{-2}$
0,726		$6,10 \cdot 10^{-2}$	$6,12 \cdot 10^{-2}$
0,793		$6,24 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^{-2}$
0,992			$7,30 \cdot 10^{-2}$
1,332			$9,11 \cdot 10^{-2}$
1,653			$1,08 \cdot 10^{-1}$
1,908			$1,16 \cdot 10^{-1}$
2,314			$1,31 \cdot 10^{-1}$
2,976			$1,64 \cdot 10^{-1}$
3,306			$1,75 \cdot 10^{-1}$
3,604			$1,89 \cdot 10^{-1}$

* Данные Фреденгагена пересчитаны с $\lambda, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, на $\kappa, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.Рис. 1. Удельная электропроводность в системах HF—H₂O и HF—MeF_n—H₂O.

1 — в системе HF—H₂O, по данным [19] и по данным настоящего исследования, при температуре 0 и -5°; 2 — в системе HF—MoF₆—H₂O; 0,149 моль MoF₆/1000 г HF; 3 — в системе HF—MoF₆—H₂O, 0,092 моль MoF₆/1000 г HF; 4 — в системе HF—WF₆—H₂O; 0,338 моль WF₆/1000 г HF; 5 — в системе HF—WF₆—H₂O; 0,35 моль WF₆/1000 г HF.

воды изменение электропроводности идет практически линейно с небольшим углом наклона кривой.

Измерительная ячейка давала возможность определить растворимость и электропроводность насыщенных растворов исследуемых фторидов. Данные по растворимости и электропроводности представлены в табл. 3 и 4.

Из табл. 3 видно, что наибольшей растворимостью в подгруппе хрома обладает MoF₆ — 18,5%*. Растворимость гексафторида вольфрама — 11,52%. Растворимость высшего фторида урана — 0,98%**.

Таблица 3

Растворимость высших фторидов подгруппы хрома в безводном фтористом водороде при $t = -5^\circ\text{C}$

Соединение	Растворимость, %	$\kappa, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ HF _{исх}
MoF ₆	$18,5 \pm 1$	$4,41 \cdot 10^{-4}$
WF ₆	$11,52 \pm 1,5$	$3,21 \cdot 10^{-4}$
UF ₆	$0,98 \pm 0,5$	$2,35 \cdot 10^{-4}$

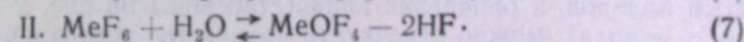
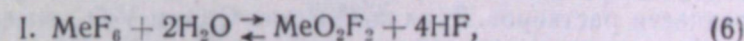
Таблица 4

Удельная электропроводность насыщенных растворов при $t = -5^\circ\text{C}$

Соединение	$\kappa, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ HF _{исх}	$\kappa, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ HF + MeF _n
MoF ₆	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$
WF ₆	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$
UF ₆	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$

Удельная электропроводность насыщенных растворов MoF₆, WF₆, UF₆ в безводном фтористом водороде мало отличается от первоначальной электропроводности исходного фтористого водорода. Это дает основание считать, что данные соединения не влияют на степень диссоциации безводного фтористого водорода и их растворение носит молекулярный характер.

При прибавлении воды к раствору гексафторида молибдена, вольфрама и урана электропроводность возрастает, однако не достигает величины, отвечающей электропроводности в системе HF—H₂O. Это отклонение находится в прямой зависимости от концентрации фторида в растворе. Учитывая, что гексафториды молибдена, вольфрама и урана растворяются во фтористом водороде в молекулярной форме, не образуя фторокислот, уменьшение электропроводности в системе можно связать с понижением концентрации воды вследствие проходящего процесса гидролиза фторида. Судя по результатам исследования системы HF—MoF₆—H₂O, наиболее устойчивой формой оксифторида является MoO₂F₂, который при достаточной концентрации фтористоводородной кислоты присоединяет две молекулы фтористого водорода с образованием H₂[MoO₂F₄]. Вследствие близости свойств молибдена, вольфрама и урана такой же состав оксифторида можно предположить для вольфрама и урана. Тогда процесс гидролиза можно выразить уравнениями:



Константа гидролиза (K_h) определится уравнениями:

$$\text{I. } K_h = \frac{a_{\text{MeO}_2\text{F}_2}}{a_{\text{MeF}_6} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad \text{II. } K_h = \frac{a_{\text{MeOF}_4}}{a_{\text{MeF}_6} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Если заменить активности значениями произведения концентрации на коэффициент активности, уравнения примут вид:

$$\text{I. } K_h = \frac{C_{\text{MeO}_2\text{F}_2}}{C_{\text{MeF}_6} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{MeO}_2\text{F}_2}}{\gamma_{\text{MeF}_6} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$\text{II. } K_h = \frac{C_{\text{MeOF}_4}}{C_{\text{MeF}_6} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{MeOF}_4}}{\gamma_{\text{MeF}_6} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}$$

* По данным [1], 14,28% при 0°.

** По данным [11], 0,16% при -5°, по данным [12], ~1% при 0°.

Значения коэффициента активности малодиссоциированных молекул MeF_6 и MeO_mF_n близки к единице, и в этом случае уравнения примут вид:

$$I. \quad K_h = \frac{C_{\text{MeO}_2\text{F}_2}}{C_{\text{MeF}_6} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2}; \quad K_h = \frac{[\text{MeO}_2\text{F}_2]}{[\text{MeF}_6] [\text{H}_2\text{O} \cdot \gamma]^2};$$

$$II. \quad K_h = \frac{C_{\text{MeOF}_4}}{C_{\text{MeF}_6} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad K_h = \frac{[\text{MeOF}_4]}{[\text{MeF}_6] [\text{H}_2\text{O} \cdot \gamma]}.$$

Принимаются следующие обозначения для концентрации через моляльность: a — общее содержание воды в системе, b — общая концентрация Me в системе, x — равновесное количество воды в системе, не вступившее в реакцию гидролиза.

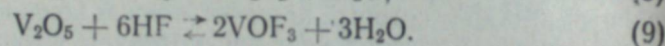
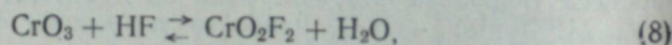
Отсюда уравнения расчета констант гидролиза для реакций по приведенным схемам будут иметь вид:

$$I. \quad K_h = \frac{\frac{a-x}{2}}{\left[b - \frac{(a-x)}{2} \right] (x \cdot \gamma)^2},$$

$$II. \quad K_h = \frac{a-x}{[b - (a-x)] (x \cdot \gamma)}.$$

Константы гидролиза были рассчитаны по обеим схемам. Расчеты показали наиболее устойчивые значения для первой схемы, что позволяет считать ее с этой точки зрения наиболее вероятной.

Кроме того, были определены константы гидролиза фтористого хрома и фторокси ванадия. Фтористый водород (100%) реагирует с CrO_3 и V_2O_5 с образованием фтороксидов и воды по схемам:



Количество воды, выделяющееся в процессе образования фтористого хрома и фторокси ванадия, будет эквивалентно количеству трехокси хрома и пятиокси ванадия, вступивших в реакцию с фтористым водородом, и может быть определено по данным измерений электропроводности растворов. Зная количество CrO_3 и V_2O_5 , внесенных во фтористый водород, и определив количество воды по рис. 2 (электропроводность — вода), можно рассчитать количество трехокси хрома, вступившего в реакцию (рис. 3, 4). Для вычисления констант гидролиза применимы уравнения, подобные предыдущим:

$$K_h(\text{CrO}_2\text{F}_2) = \frac{[\text{CrO}_3]}{[\text{CrO}_2\text{F}_2] [\text{H}_2\text{O} \cdot \gamma]},$$

$$K_h(\text{VOF}_3) = \frac{[\text{VO}_2\text{F}]}{[\text{VOF}_3]^2 [\text{H}_2\text{O} \cdot \gamma]^3}.$$

Необходимо отметить, что во все выражения констант гидролиза входит концентрация, выраженная через ее активность. Эти величины находились из данных, полученных для системы $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ [20]. Вычисленные значения констант гидролиза приведены в табл. 5—9.

Рассчитанные для каждого фторида константы гидролиза обнаруживают хорошее постоянство, и их значения согласуются в случае параллельных опытов. Если сравнить константы гидролиза для гексафторидов молибдена, вольфрама и урана, то можно отметить, что они

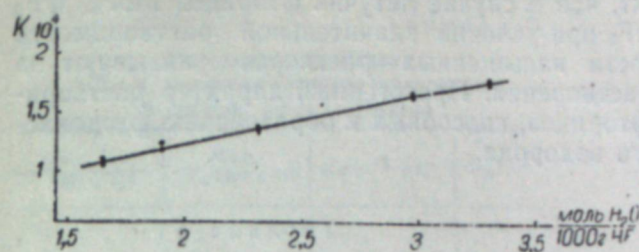


Рис. 2. Удельная электропроводность в системе $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ (H_2O от 0,75 до 1,75%, $t = -5^\circ$).

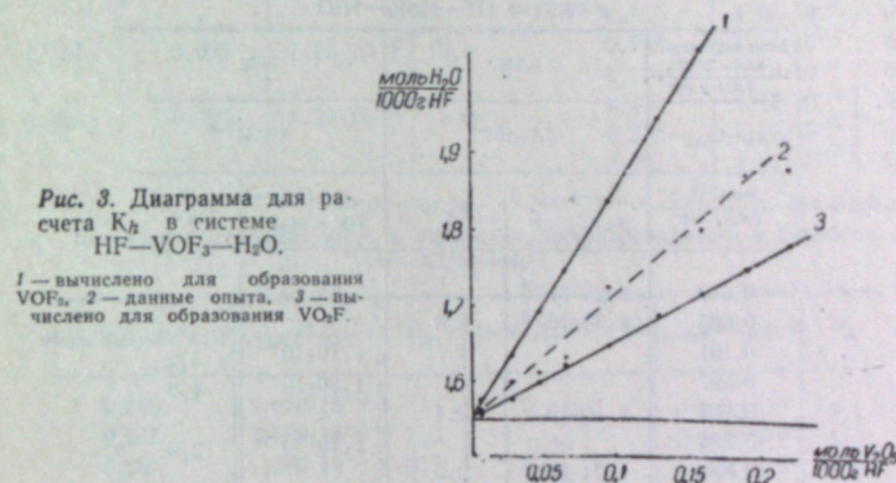


Рис. 3. Диаграмма для расчета K_h в системе $\text{HF} - \text{VOF}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

1 — вычислено для образования VOF_3 , 2 — данные опыта, 3 — вычислено для образования VO_2F .

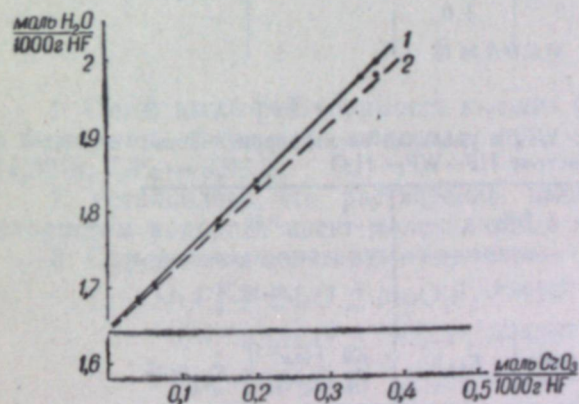


Рис. 4. Диаграмма для расчета K_h в системе $\text{HF} - \text{CrO}_2\text{F}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

1 — вычислено для образования CrO_2F_2 , 2 — данные опыта.

близки между собой, причем, по-видимому, гексафторид вольфрама более устойчив к действию воды, чем гексафторид молибдена или урана. Как и следовало ожидать, способность к гидролизу оксифторидов CrO_2F_2 и VOF_3 заметно снижена.

Найденные величины растворимости гексафторидов молибдена, вольфрама и урана, а также имеющиеся значения растворимости для NbF_5 [9] и TaF_5 [10] позволяют расширить наши сведения относительно поведения фторидов в жидком фтористом водороде.

Данные Кэди [5] по растворимости фторидов во фтористом водороде касаются нелетучих фторидов, возможные виды диссоциации которых во фтористом водороде были обсуждены.

Было отмечено, что повышение растворимости фторидов связано с кислотно-основными равновесиями во фтористом водороде. Обращает

на себя внимание тот факт, что в случае летучих фторидов MoF_6 , WF_6 и UF_6 , а также NbF_5 и TaF_5 при условии значительной растворимости значения электропроводности насыщенных растворов указывают на молекулярный характер растворения. Протогенный характер растворителя ограничивает число фторидов, способных к образованию фторокислот в растворах фтористого водорода.

Таблица 5

Константа гидролиза MoF_6 и удельная электропроводность в системе $\text{HF}-\text{MoF}_6-\text{H}_2\text{O}$

Концентрация, моль MoF_6 / 1000 г HF	0,109		0,092	
$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$7,83\cdot 10^{-4}$		$3,00\cdot 10^{-4}$	
Моль H_2O / 1000 г HF	$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ / $\text{MoF}_6 + \text{HF}$	$K_h \cdot 10^3$	$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ / $\text{HF} + \text{MoF}_6$	$K_h \cdot 10^3$
0,000	$8,29\cdot 10^{-4}$		$3,39\cdot 10^{-4}$	
0,065	$2,82\cdot 10^{-3}$	2,0		
0,191			$1,10\cdot 10^{-2}$	3,2
0,257			$1,60\cdot 10^{-2}$	4,0
0,264	$1,10\cdot 10^{-2}$	3,4		
0,324			$2,10\cdot 10^{-2}$	2,0
0,330	$1,74\cdot 10^{-2}$	2,0		
0,394			$2,90\cdot 10^{-2}$	4,0
0,529	$2,87\cdot 10^{-2}$	3,0		

Таблица 6

Константа гидролиза WF_6 и удельная электропроводность в системе $\text{HF}-\text{WF}_6-\text{H}_2\text{O}$

Концентрация, моль WF_6 / 1000 г HF	0,38		0,35	
$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$1,08\cdot 10^{-3}$		$1,07\cdot 10^{-3}$	
Моль H_2O / 1000 г HF	$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ / $\text{WF}_6 + \text{HF}$	$K_h \cdot 10^3$	$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ / $\text{HF} + \text{WF}_6$	$K_h \cdot 10^3$
0,000	$1,21\cdot 10^{-3}$		$1,36\cdot 10^{-3}$	
0,066			$5,91\cdot 10^{-3}$	6,0
0,099	$7,81\cdot 10^{-3}$	5,4		
0,132			$8,66\cdot 10^{-3}$	6,5
0,164	$9,31\cdot 10^{-3}$	6,5		
0,198			$1,03\cdot 10^{-2}$	3,5
0,231	$1,20\cdot 10^{-2}$	4,0		
0,264			$1,31\cdot 10^{-2}$	5,0
0,298	$1,37\cdot 10^{-2}$	5,5		
0,330			$1,42\cdot 10^{-2}$	6,4
0,363	$1,48\cdot 10^{-2}$	8,0		
0,436	$1,74\cdot 10^{-2}$	8,5		
0,582	$2,12\cdot 10^{-2}$	7,1		

Таблица 7

Константа гидролиза UF_6 и удельная электропроводность в системе $\text{HF}-\text{UF}_6-\text{H}_2\text{O}$

Моль H_2O / 1000 г HF	Моль UF_6 / 1000 г HF	$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$K_h \cdot 10^3$
0,066	0,025	$1,77\cdot 10^{-3}$	9,0
0,132	0,025	$1,63\cdot 10^{-2}$	12,0
0,065	0,026	$8,29\cdot 10^{-3}$	9,0

Таблица 8

Константа гидролиза CrO_2F_2 и удельная электропроводность в системе $\text{HF}-\text{CrO}_2\text{F}_2-\text{H}_2\text{O}$

Моль CrO_2 / 1000 г HF	$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	K_h
0,000	$1,00\cdot 10^{-1}$	
0,043	$1,07\cdot 10^{-1}$	0,20
0,065	$1,08\cdot 10^{-1}$	0,23
0,148	$1,11\cdot 10^{-1}$	0,15
0,199	$1,13\cdot 10^{-1}$	0,13
0,339	$1,17\cdot 10^{-1}$	0,40
0,359	$1,19\cdot 10^{-1}$	0,14
0,694	$1,21\cdot 10^{-1}$	0,27

Таблица 9

Константа гидролиза VOF_3 и удельная электропроводность в системе $\text{HF}-\text{VOF}_3-\text{H}_2\text{O}$

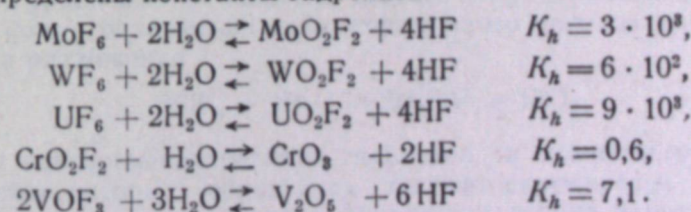
Моль V_2O_5 / 1000 г HF	$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	K_h	Моль $\text{V}_2\text{H}_2\text{O}$ / 1000 г HF	$\kappa, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	K_h
0,000	$9,870\cdot 10^{-2}$		0,16	$1,115\cdot 10^{-1}$	7,1
0,065	$1,078\cdot 10^{-1}$	7,0	0,19	$1,138\cdot 10^{-1}$	5,0
0,095	$1,086\cdot 10^{-1}$	6,7	0,22	$1,150\cdot 10^{-1}$	7,9
0,13	$1,100\cdot 10^{-1}$	6,0			

Выводы

1. Определена растворимость высших фторидов подгруппы хрома в безводном фтористом водороде при -5°C : MoF_6 —18,5%; WF_6 —11,52%; UF_6 —0,98%.

2. Установлено, что растворение высших фторидов в безводном фтористом водороде носит молекулярный характер.

3. Определены константы гидролиза:



4. Данные по растворимости высших фторидов в 100% фтористом водороде в большинстве случаев с учетом электропроводности следует рассматривать в качестве объяснения неионного характера растворов. В первую очередь это относится к высшим фторидам подгруппы хрома.

5. Электропроводность фторидов во фтористом водороде в присутствии воды определяется гидролитическими равновесиями, в которых вода выступает в форме гидроксония.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР
Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
21/VJ 1960

ЛИТЕРАТУРА

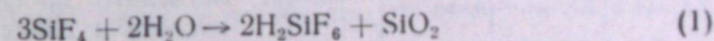
1. Н. С. Николаев, А. А. Опаловский. ЖНХ, 4, 1175 (1959).
2. Н. С. Николаев. Химия редких элем. 1, 46 (1954).
3. Дж. Кац, Е. Рабинович. Химия урана, т. 1, ИЛ, стр. 354 (1954).
4. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев. Химия редких элем., 2, 58 (1955).
5. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев. Изв. Сектора ФХА АН СССР, 26, 270 (1955).
6. Н. С. Николаев, А. А. Опаловский. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 12, 50 (1959).
7. A. W. Jache, G. W. Cady. J. Phys. Chem., 56, 1106 (1952).
8. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев. ЖНХ, 4, 1, 206 (1959).
9. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев. ЖНХ, 4, 206 (1959).
10. Ю. А. Буслаев, Н. С. Николаев. ЖНХ, 4, 466 (1959).
11. G. P. Rutledge, R. L. Jarry, W. Jr. Davis. J. Phys. Chem., 57, 541 (1953).
12. Бернгардт и др. Доклад на Международной конф. по мирному использ. атомной энергии, № 932, Женева (1958).
13. K. Fredenhagen. Z. Physik Chem., A. 164, 176 (1938).
14. K. Fredenhagen, Cadenbach. Z. Physik Chem., A. 164, 245 (1930).
15. M. Kilpatrick. J. Am. Chem. Soc., 78, 5486 (1956).
16. O. Ruff, J. Zedner, E. Shiller. Ber., 42, 492 (1909).
17. O. Ruff, F. Eisner. Ber., 40, 2926 (1907).
18. H. Moissan. Compt. rend., 123, 11, 14 (1896).
19. K. Fredenhagen. Z. Phys. Chem., 128, 1 (1927).
20. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев. Изв. Сектора ФХА АН СССР, 24, 223 (1953).

Ю. А. БУСЛАЕВ, Н. С. НИКОЛАЕВ, М. П. ГУСТЯКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ
РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ HF — SiO₂ — H₂O

Во многих случаях взаимодействие окислов многовалентных элементов со фтористоводородной кислотой приводит к образованию комплексных фторокислот. Для ряда четырех- и пятивалентных элементов установлены кислоты состава H₂MeF₆, где Me = Ti, Zr, Hf, Ge, Si, и H₂MeF₇, где Me = Nb и Ta [1]. Некоторые из этих элементов проявляют способность к образованию нескольких форм фторокислот. Например, для циркония было показано существование в растворе кислоты HZrF₅ [2], в случае германия обнаружена фторокислота состава H₂GeOF₄ [3]. Исследование растворов фторидов ниобия и тантала привело к заключению, что доминирующими формами в растворе являются комплексные оксикислоты H₂NbOF₅ и H₂TaOF₅ [4, 5].

Самой известной из фторокислот является гексафторкремниевая кислота H₂SiF₆. Эта кислота и ее соли приобрели большое значение в связи с технологией суперфосфатов и служили предметом многих исследований. И. Г. Рысс [6] подробно изучил равновесия в растворе кремнефтористоводородной кислоты. Элементарному представлению о взаимодействии четырехфтористого кремния с фтористоводородной кислотой отвечает реакция $2\text{HF} + \text{SiF}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SiF}_6^-$, по которой SiF₄ сдвигает равновесие в растворе фтористоводородной кислоты в сторону диссоциации последней. Расчет в соответствии с константой равновесия этой реакции показывает значительную долю легко гидролизующегося SiF₄ в растворе [6]. Без дополнительных разъяснений приведенное уравнение не кажется достаточно убедительным в силу известного факта разложения четырехфтористого кремния водой. Принятая схема разложения



включает одновременно реакции гидролиза и комплексообразования, в результате которых образуются гексафторкремниевая кислота и гидратированная кремнекислота. Между тем в ряде работ [3—5] было показано, что в растворе, находящемся в равновесии с окислом в виде твердой фазы, соединения с высшей координацией по фтору не реализуются.

В данном случае реакция (1) осложнена растворимостью кремнекислоты в растворах H₂SiF₆. И. В. Тананаев в статье [7], посвященной «эффекту Каца», критически рассмотрел аналитические приемы совместного определения HF и SiF₄ и пришел к выводу об ошибочности представлений Д. Каца, сделанных вследствие значительной растворимости SiO₂ в растворах кремнефтористоводородной кислоты. Томсен [8], имея в виду работу Тананаева, насыщал раствор кремнефтористой кислоты кремнекислотой и определял отношение HF : SiF₄. Оно оказалось близким к единице, что дало основание предполагать образование в раство-

ре кислоты состава $H_2Si_2F_{10}$. К сожалению, в работе отсутствуют данные о равновесных концентрациях HF и SiF_4 в растворе.

Учитывая важность затронутого вопроса, мы исследовали систему HF— SiO_2 — H_2O методом изотермической растворимости при условии наличия в качестве равновесной твердой фазы гидратированной кремнекислоты. Изучение аналогичной системы, предпринятое одним из нас [9], со стороны концентрированных по HF растворов проводилось при $15^\circ C$, поэтому нами также была выбрана температура 15° , (рис. 1).

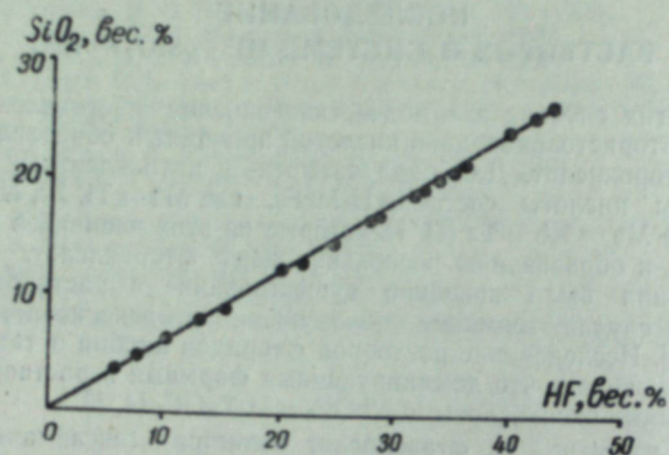


Рис. 1. Растворимость в системе HF— SiO_2 — H_2O при 15° .

Исходная кремнекислота получалась путем гидролиза четырехфтористого кремния. К раствору кремнефтористоводородной кислоты, содержащей избыток продажной кремниевой кислоты, медленно приливалась концентрированная серная кислота; выделяющийся при этом четырехфтористый кремний поглощался водой в полиэтиленовом сосуде. Осадок

Таблица 1

Зависимость насыщения фтористоводородной кислоты гидратированной кремнекислотой от времени

SiF_4 , вес. %	HF, вес. %	Время, час.	Отношение HF : SiF_4
13,25	3,15	0,16	1,24
13,88	3,11	0,45	1,17
14,14	3,15	0,92	1,16
14,30	3,09	1,50	1,12
14,45	3,05	2,70	1,10
14,60	3,05	3,80	1,09
14,40	3,07	6,80	1,11
14,65	3,07	7,80	1,09
14,55	3,09	24,00	1,10

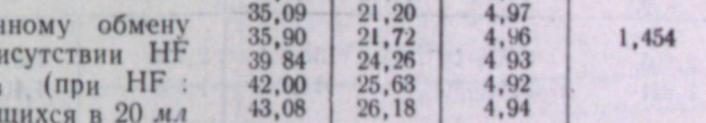
кремнекислоты отделялся фильтрованием и использовался как компонент системы. Различные составы системы готовились введением избытка кремнекислоты во фтористоводородную кислоту и добавлением кремнекислоты к кремнефтористоводородной кислоте. Ввиду того, что в обоих случаях равновесные составы насыщенных растворов не отличались между собой, мы не указываем в дальнейшем способ приготовления исходных составов. Исследуемые растворы с данной фазой выдерживались при перемешивании не менее суток (табл. 1) в сосудах для равновесия, изготовленных из тефлона, при температуре $15 \pm 0,1^\circ C$. Насыщенные растворы не показывали эффекта Тиндалля.

Общее содержание фтора определялось титрованием щелочью анализируемых растворов, нагретых до $80-90^\circ$, в присутствии фенолфталеина. Количество фтористоводородной кислоты находилось путем потенциометрического титрования щелочью в присутствии фтористого ка-

лия, который прибавлялся из расчета отношения $KF : SiF_4 > 10$. Индикаторным электродом служил хингидронный электрод, сравнительным — насыщенный каломельный электрод. Титрование велось до первого скачка потенциала ($pH \sim 5,5$), что соответствовало содержанию фтористого водорода. Разница в содержании всего фтора и фтористого водорода, определенного путем потенциометрического титрования, пересчитывалась на количество четырехфтористого кремния в растворе.

Полученные результаты сведены в табл. 2. Растворимость двуокиси кремния линейно возрастает с увеличением концентрации фтористоводородной кислоты. Отношение HF : SiO_2 в насыщенном растворе близко к 5. Предельной величине растворимости отвечает состав — 26,18 вес. % SiO_2 и 43,08 вес. % HF. Этот раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой (кремнекислота), при насыщении четырехфтористым кремнием почти не меняет своего состава. Сохранение постоянного отношения между фтористым водородом и кремнекислотой (в исследованных растворах SiO_2 от 3,23 до 26,18 вес. %) прежде всего указывает на образование в растворе соединения, в основе которого лежит комплексный анион $[SiF_5]^-$.

Опыты по ионному обмену показали, что в присутствии HF $1,08$ м · моля SiF_4 (при HF : $SiF_4 = 1$), содержащихся в 20 мл воды, поглощаются на 98,5% анионом ЭДЭ-10 (Cl-форма; 0,5 г) за 6 часов медленного перемешивания без выделения кремнекислоты. Это позволяет допустить в условиях исследования (наличие равновесной твердой фазы в форме кремнекислоты) образование пентафторокремниевой кислоты $HSiF_5$ по схеме:



С целью установления степени полимеризации этой кислоты мы обратились к криоскопическому методу. Нами был использован готовый прибор Бекмана. Разъединение стекла разбавленными растворами кислоты не вызывало опасений. Некоторые удобства в работе были достигнуты путем применения полиэтилена для перемешивания и полиэтиленовой нити для введения кристаллика льда в качестве затравки через отросток пробирки. Отсчеты по термометру Бекмана снимались с точностью 0,005°. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Таким образом, криоскопические данные соответствуют принятой формуле кислоты при условии диссоциации ее по приведенной схеме. Небольшое занижение величины n не исключает некоторой степени полимеризации.

Как правило, комплексные фторокислоты являются сильно диссоциированными по сравнению с фтористоводородной кислотой. Электропроводность и значения pH растворов существенно возрастают при

Таблица 2

Растворимость в системе HF— SiO_2 — H_2O (изотерма 15°)

HF	SiO_2	Отношение HF : SiO_2	Плотность насыщ. раствора, г/см ³
вес. %			
5,56	3,23	5,17	1,051
7,16	4,18	5,14	1,042
9,74	5,75	5,08	1,067
12,57	7,43	5,08	
14,57	8,64	5,06	1,125
20,18	17,06	5,02	
21,50	12,78	5,05	1,205
24,21	14,54	5,00	
27,88	16,74	5,00	1,288
27,99	16,75	5,02	
31,44	18,93	4,99	
31,98	19,22	4,99	1,396
33,43	20,15	4,98	
35,09	21,20	4,97	
35,90	21,72	4,96	1,454
39,84	24,26	4,93	
42,00	25,63	4,92	
43,08	26,18	4,94	

Таблица 3

Понижение температуры замерзания растворов кремнефтористоводородной кислоты

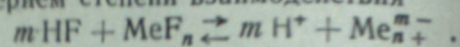
HSiF ₆ , M/100 g	Δt°, у	Число частей, уу
0,0260	0,102	2,11
0,0494	0,196	2,13
0,0795	0,280	1,89
0,102	0,349	1,84
0,152	0,423	1,83
0,187	0,640	1,85
0,239	0,813	1,85

для сравнения, так как в работе отсутствуют указания на условия измерения, состав кислоты и аналитические приемы, примененные автором. Нами была определена электропроводность растворов с различным отношением HF : SiO₂. Исходным служил раствор, насыщенный кремнекислотой. Описание методики измерений и установки приводилось ранее [4]. Полученные данные представлены в табл. 4. Для сравнения

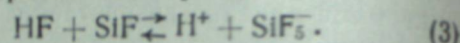
Таблица 4
Электропроводность растворов кремнефтористоводородной кислоты при 25°C

Концентрация, м/л	HF : SiO ₂ = 5,0		Концентрация, м/л	HF : SiO ₂ = 5,17	
	κ, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ _м , ом ⁻¹ ·см ⁻¹		κ, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ _м , ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	2	3	1	2	3
2,805	3,878·10 ⁻¹	138,3	2,730	4,518·10 ⁻¹	165,5
1,821	3,546·10 ⁻¹	194,7	1,895	4,109·10 ⁻¹	220,0
1,183	2,842·10 ⁻¹	240,3	1,315	3,486·10 ⁻¹	265,1
7,681·10 ⁻¹	2,127·10 ⁻¹	276,9	9,125·10 ⁻¹	2,778·10 ⁻¹	304,4
4,989·10 ⁻¹	1,538·10 ⁻¹	308,3	6,333·10 ⁻¹	2,128·10 ⁻¹	336,0
3,240·10 ⁻¹	1,076·10 ⁻¹	322,1	4,395·10 ⁻¹	1,539·10 ⁻¹	350,2
2,104·10 ⁻¹	7,416·10 ⁻²	352,5	3,050·10 ⁻¹	1,124·10 ⁻¹	368,5
1,366·10 ⁻¹	5,051·10 ⁻²	369,7	2,117·10 ⁻¹	8,110·10 ⁻²	383,1
8,872·10 ⁻²	3,416·10 ⁻²	385,0	1,469·10 ⁻¹	5,817·10 ⁻²	396,0
5,762·10 ⁻²	2,294·10 ⁻²	388,1	1,019·10 ⁻¹	4,174·10 ⁻²	419,6
3,742·10 ⁻²	1,538·10 ⁻²	411,0	7,072·10 ⁻²	2,951·10 ⁻²	417,8
2,430·10 ⁻²	1,025·10 ⁻²	421,8	4,908·10 ⁻²	2,091·10 ⁻²	426,0
1,578·10 ⁻²	6,844·10 ⁻³	433,7	3,406·10 ⁻²	1,477·10 ⁻²	433,6
1,025·10 ⁻²	4,485·10 ⁻³	437,6	2,364·10 ⁻²	1,046·10 ⁻²	442,5
6,657·10 ⁻³	2,947·10 ⁻³	442,7	1,640·10 ⁻²	7,330·10 ⁻³	447,0
4,324·10 ⁻³	1,929·10 ⁻³	446,1	1,138·10 ⁻²	5,100·10 ⁻³	448,1
2,808·10 ⁻³	1,241·10 ⁻³	441,9	7,898·10 ⁻³	3,540·10 ⁻³	448,2
1,824·10 ⁻³	8,660·10 ⁻⁴	474,8	5,481·10 ⁻³	2,460·10 ⁻³	448,8
1,185·10 ⁻³	5,805·10 ⁻⁴	490,2	3,804·10 ⁻³	1,708·10 ⁻³	449,0
7,686·10 ⁻⁴	4,330·10 ⁻⁴	562,6	2,640·10 ⁻³	1,201·10 ⁻³	454,9
4,998·10 ⁻⁴	3,230·10 ⁻⁴	646,2	1,837·10 ⁻³	8,550·10 ⁻⁴	466,7
			1,271·10 ⁻³	6,25·10 ⁻⁴	488,2
			8,820·10 ⁻⁴	4,650·10 ⁻⁴	527,2
			6,121·10 ⁻⁴	3,730·10 ⁻⁴	609,4

введении в раствор HF комплексобразующего фторида [4, 5]. Величина электропроводности может служить критерием степени взаимодействия



Представляло интерес оценить степень взаимодействия с помощью метода электропроводности и для рассматриваемого случая.

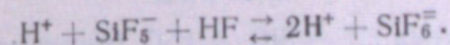


Электропроводность растворов гексафторкремниевой кислоты была измерена Оствальдом [10]. Однако эти данные не могут быть использованы

Продолжение табл. 4

Концентрация, м/л	HF : SiO ₂ = 5,45		Концентрация, м/л	HF : SiO ₂ = 5,86	
	κ, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ _м , ом ⁻¹ ·см ⁻¹		κ, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ _м , ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	2	3	1	2	3
2,655	4,860·10 ⁻¹	183,0	1,870	5,641·10 ⁻¹	301,6
1,784	4,713·10 ⁻¹	264,1	1,332	4,835·10 ⁻¹	362,9
1,198	3,858·10 ⁻¹	321,9	9,491·10 ⁻¹	3,961·10 ⁻¹	417,3
8,050·10 ⁻¹	2,959·10 ⁻¹	367,6	6,760·10 ⁻¹	3,077·10 ⁻¹	455,2
5,408·10 ⁻¹	2,127·10 ⁻¹	393,3	4,815·10 ⁻¹	2,341·10 ⁻¹	486,2
3,633·10 ⁻¹	1,513·10 ⁻¹	416,4	3,429·10 ⁻¹	1,724·10 ⁻¹	502,8
2,441·10 ⁻¹	1,046·10 ⁻¹	428,5	2,442·10 ⁻¹	1,258·10 ⁻¹	515,1
1,640·10 ⁻¹	7,229·10 ⁻²	440,8	1,739·10 ⁻¹	9,058·10 ⁻²	520,9
1,102·10 ⁻¹	4,964·10 ⁻²	450,4	1,238·10 ⁻¹	6,509·10 ⁻²	525,8
7,403·10 ⁻²	3,397·10 ⁻²	458,8	8,818·10 ⁻²	4,642·10 ⁻²	526,4
4,973·10 ⁻²	2,351·10 ⁻²	472,7	6,281·10 ⁻²	3,315·10 ⁻²	527,8
3,340·10 ⁻²	1,571·10 ⁻²	470,3	4,474·10 ⁻²	2,349·10 ⁻²	525,6
2,244·10 ⁻²	1,073·10 ⁻²	478,1	3,187·10 ⁻²	1,662·10 ⁻²	521,5
1,507·10 ⁻²	7,240·10 ⁻³	480,4	2,270·10 ⁻²	1,182·10 ⁻²	520,7
1,012·10 ⁻²	4,951·10 ⁻³	489,2	1,617·10 ⁻²	8,404·10 ⁻³	519,5
6,799·10 ⁻³	3,375·10 ⁻³	496,4	1,152·10 ⁻²	5,957·10 ⁻³	517,1
4,567·10 ⁻³	2,270·10 ⁻³	497,0	8,206·10 ⁻³	4,260·10 ⁻³	519,1
3,068·10 ⁻³	1,570·10 ⁻³	511,7	5,845·10 ⁻³	3,051·10 ⁻³	522,0
2,061·10 ⁻³	1,105·10 ⁻³	536,1	4,163·10 ⁻³	2,190·10 ⁻³	526,1
1,384·10 ⁻³	7,620·10 ⁻⁴	550,6	2,965·10 ⁻³	1,605·10 ⁻³	541,3
9,298·10 ⁻⁴	5,560·10 ⁻⁴	596,0	2,112·10 ⁻³	1,189·10 ⁻³	563,0
			1,504·10 ⁻³	9,014·10 ⁻⁴	599,3
	HF : SiO ₂ = 6,60		HF : SiO ₂ = 6,60		
1,577	5,641·10 ⁻¹	357,7	3,474·10 ⁻²	2,052·10 ⁻²	590,8
1,077	4,574·10 ⁻¹	424,7	2,372·10 ⁻²	1,399·10 ⁻²	590,1
7,353·10 ⁻¹	3,539·10 ⁻¹	481,3	1,620·10 ⁻²	9,519·10 ⁻³	587,6
5,021·10 ⁻¹	2,622·10 ⁻¹	522,2	1,106·10 ⁻²	6,463·10 ⁻³	584,4
3,429·10 ⁻¹	1,880·10 ⁻¹	548,2	7,553·10 ⁻³	4,385·10 ⁻³	580,3
2,342·10 ⁻¹	1,329·10 ⁻¹	567,7	5,158·10 ⁻³	2,978·10 ⁻³	577,4
1,599·10 ⁻¹	9,310·10 ⁻²	582,2	3,522·10 ⁻³	1,991·10 ⁻³	563,3
1,091·10 ⁻¹	6,441·10 ⁻²	590,4	2,405·10 ⁻³	1,389·10 ⁻³	577,6
7,450·10 ⁻²	4,380·10 ⁻²	587,9	1,642·10 ⁻³	9,720·10 ⁻⁴	592,0
5,083·10 ⁻²	3,007·10 ⁻²	591,0	1,121·10 ⁻³	6,894·10 ⁻⁴	615,0

на рис. 2 нанесены значения электропроводности растворов соляной кислоты [11]. Величина электропроводности растворов с отношением HF : SiO₂ = 5 свидетельствует о том, что по реакции (3) почти весь F⁻ связан в SiF₅⁻. Возрастание электропроводности с увеличением отношения HF : SiO₂ > 5 вызвано образованием гексафторкремниевой кислоты:



Обращает на себя внимание появление минимумов на кривых электропроводности с ростом разбавления. Они объясняются нами распадом комплексной фторокислоты H₂SiF₆ (вероятно, имеет место процесс за-

мещения фтора в комплексном анионе на воду) с образованием слабой фтористоводородной кислоты, диссоциация которой только при больших разбавлениях приводит к резкому возрастанию электропроводности. В этой связи можно считать, что в растворе пентафторкремниевой кислоты мы имеем аквион $[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$.

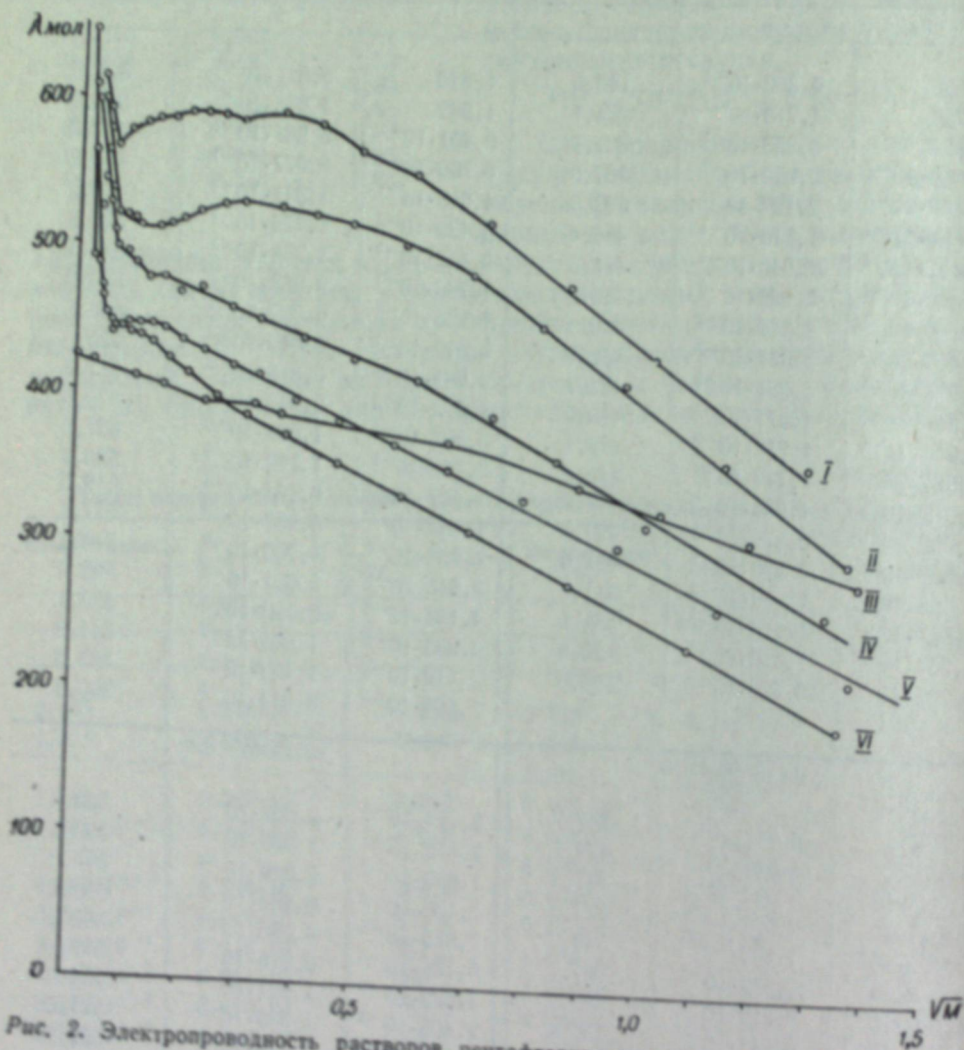


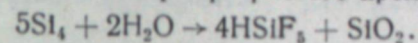
Рис. 2. Электропроводность растворов пентафторкремниевой и гексафторкремниевой кислот.
I — HF : SiO₂ = 6,60; II — HF : SiO₂ = 5,86; III — HCl; IV — HF : SiO₂ = 5,47;
V — HF : SiO₂ = 5,17; VI — HF : SiO₂ = 5.

Проведенное исследование меняет представление о характере реакции разложения четырехфтористого кремния. В условиях равновесия между компонентами имеет место реакция $5\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HSiF}_5 + \text{Si}_2 \cdot \text{aq}$. Образование гексафторкремниевой кислоты возможно в отсутствие кремниевой кислоты $\text{SiF}_5^- + \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiF}_6^{2-}$.

Выводы

1. Изучена система HF — SiO₂ — H₂O (изотерма 15°) методом изотермической растворимости от 0 до 43,08% HF. В этих пределах концентраций в качестве твердой фазы выступает гидратированная кремниевая кислота.

2. Анализ отношения компонентов (HF : SiO₂) и другие свойства насыщенных растворов системы HF — SiO₂ — H₂O предполагают следующую схему разложения четырехфтористого кремния:



3. Определена электропроводность растворов с различным отношением HF : SiO₂. Показано, что пентафторкремниевая кислота относится к сильно диссоциированным кислотам.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР

Поступила в редакцию
9/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Меерсон, А. И. Зеликман, Металлургия редких элементов, 1955, стр. 209.
2. Ю. А. Буслаев, Канд. дисс. ИОНХ, М., 1958.
3. И. В. Тананаев, К. А. Авдеевская, ЖНХ, 3, 2172 (1958).
4. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев, ЖНХ, 4, 205 (1959).
5. Ю. А. Буслаев, Н. С. Николаев, ЖНХ, 4, 465 (1959).
6. И. Г. Рыс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956, стр. 333, 347.
7. И. В. Тананаев, ЖОХ, 6, 1430 (1936).
8. S. M. Thomsen, J. Am. Chem. Soc., 74, 1690 (1952).
9. Н. С. Николаев, Изв. СФХА АН СССР, 25, 375 (1954).
10. W. Ostwald, J. pract. Chem, (2), 32, 308 (1885).
11. В. В. Owen, F. H. Sweeton, J. Am. Chem. Soc., 63, 2811 (1941).

А. Н. КИРГИНЦЕВ, Л. Н. ВИСЯГИНА

ОБ АНАЛОГИИ МЕЖДУ ДВУМЯ ТИПАМИ ДИАГРАММ
ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

К двойным двухфазным системам, состоящим из газообразной и жидкой фаз, применимо дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса [1], которое может быть записано так:

$$\frac{dP}{dx_i} = A_p(x_i^* - x_i); T = \text{const}; \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dx_i} = -A_T(x_i^* - x_i); P = \text{const}, \quad (2)$$

где двойной штрих означает газообразную фазу, простой — жидкую; i — номер компонента; T и P — температура и давление; A_p — здесь и в дальнейшем всегда положительная величина, индекс у которой означает соответствующий параметр.

Из уравнений (1) и (2) следует, что диаграммы давление — состав и температура — состав находятся в обратном отношении друг к другу, т. е. если давление с увеличением x_i^* увеличивается, то температура с увеличением x_i уменьшается, и наоборот.

Изотермы водных растворов двух одноионных солей могут быть представлены в виде: 1) треугольной диаграммы Гиббса; 2) квадратной диаграммы; 3) диаграммы Шрейнемакерса; 4) диаграммы Иенеке. Все эти диаграммы (за исключением квадратной) являются специфичными для отображения изотерм растворимости, и вид их (за исключением опять же квадратных диаграмм) не имеет полной аналогии с видом других диаграмм фазовых равновесий. Однако имеется довольно полная аналогия между изотермами растворимости двух одноионных солей и изотермами равновесия жидкость — пар в двойных системах, причем твердая и жидкая фазы первого равновесия аналогичны жидкой и газообразной фазам второго равновесия, что следует уже из формального сопоставления вида химических потенциалов [2]. Однако формальное сопоставление вида химических потенциалов не дает полного ответа на вопрос, какую величину нужно отложить по оси ординат, чтобы изотерма растворимости и диаграмма равновесия жидкость — пар имели подобный вид или, что то же, чтобы диаграмма растворимости была обратна диаграмме плавкости. Термодинамическое рассмотрение позволяет более полно ответить на этот вопрос.

Уравнение (2) применимо и к двойным системам, состоящим из жидкой и твердой фаз, т. е. применимо к диаграммам плавкости. Для тройных систем, состоящих из двухкомпонентной твердой и трехкомпонентной жидкой фаз, одним из нас было получено уравнение, которое по аналогии с (1) может быть записано так [3]:

$$\frac{dP_0}{dx_i} = -A_{p_0}(\bar{x}_i - x_i) \quad (3)$$

где x_i , x_i^* означают мольную долю компонента i в жидкой и твердой фазах, причем мольная доля компонента в жидкой фазе рассчитывается без учета воды (третьего компонента); μ_0 — химический потенциал воды в жидкой фазе.

Если выразить химический потенциал через давление водяного пара (P_0) над насыщенным раствором солей, то вместо (3) получим:

$$\frac{dP_0}{dx_i} = -A_{p_0}(\bar{x}_i - x_i) \quad (4)$$

Сравнивая (2) и (4), видим, что диаграммы плавкости и диаграммы растворимости в координатах давление водяного пара — состав находятся в прямом отношении друг к другу, т. е. если давление водяного пара с увеличением x_i увеличивается, то температура плавления также будет увеличиваться.

Можно положить, что давление водяного пара пропорционально мольной доле воды (x_0). Тогда уравнение (4) примет вид:

$$\frac{dx_0}{dx_i} = -A_{x_0}(\bar{x}_i - x_i), \quad (5)$$

т. е. диаграммы растворимости в координатах мольная доля воды — состав (диаграммы Иенеке) находятся также в прямом отношении друг к другу.

Запишем для жидкой фазы химические потенциалы солей первого и второго компонентов в таком виде:

$$\mu_1 = \mu_{10} + RT \ln \gamma_1 + RT \ln c_1^{n_1} c_a^{n_2}, \quad (6)$$

$$\mu_2 = \mu_{20} + RT \ln \gamma_2 + RT \ln c_2^{n_3} c_a^{n_4}, \quad (7)$$

где γ — коэффициент активности соответствующих компонентов; c_1 , c_2 и c_a — концентрации ионов A , C и B ; химические формулы солей имеют вид $A_{n_1}B_{n_2}$ и $C_{n_3}B_{n_4}$.

Уравнение Гиббса—Дюгема для жидкой фазы может быть записано так (см. [3]):

$$\frac{x_c}{1-x_0} \cdot d\mu_0 = -\bar{x}_1 d\mu_1 - \bar{x}_2 \cdot d\mu_2 \quad (8)$$

Пренебрегая изменением коэффициентов активности с изменением концентрации, из (6) и (7) получаем:

$$d\mu_1 = RT \left(n_1 \frac{dc_1}{c_1} + n_2 \frac{dc_a}{c_a} \right), \quad (9)$$

$$d\mu_2 = RT \left(n_3 \frac{dc_2}{c_2} + n_4 \frac{dc_a}{c_a} \right). \quad (10)$$

Кроме того,

$$\bar{x}_1 = \frac{\frac{1}{n_1} \cdot c_1}{\frac{1}{n_1} c_1 + \frac{1}{n_3} c_2}, \quad (11)$$

$$\bar{x}_2 = \frac{\frac{1}{n_3} \cdot c_2}{\frac{1}{n_1} c_1 + \frac{1}{n_3} c_2}. \quad (12)$$

Подставляя (11), (12), (10) и (9) в (8), после некоторых преобразований получаем:

$$\frac{x_0}{1-x_0} \cdot d\mu_0 = -RT \left(\frac{dc_1 + dc_2}{\frac{1}{n_1}c_1 + \frac{1}{n_2}c_2} + \frac{\frac{n_2}{n_1}c_1 + \frac{n_4}{n_2}c_2}{\frac{1}{n_1}c_1 + \frac{1}{n_2}c_2} \cdot \frac{dc_a}{c_a} \right). \quad (13)$$

Но

$$c_a = \frac{n_2}{n_1}c_1 + \frac{n_4}{n_2}c_2. \quad (14)$$

Поэтому

$$\frac{x_0}{1-x_0} \cdot d\mu_0 = -RT \frac{1}{\frac{1}{n_1}c_1 + \frac{1}{n_2}c_2} d(c_1 + c_2 + c_a). \quad (15)$$

Введем обозначение

$$L = c_1 + c_2 + c_a. \quad (16)$$

Подставляя в уравнение (3) значение $d\mu_0$ из (15), получаем

$$\frac{dL}{dx_i} = A_L \cdot (\bar{x}_i - x_i), \quad (17)$$

т. е. диаграммы растворимости в координатах L — состав будут обратны диаграммам плавкости, и, следовательно, эти диаграммы будут аналогичны диаграммам давление пара — состав равновесия, жидкость — пар.

Возможен другой способ вычисления величины L , применимый к солям A_n, B_n и C_n, B_n . Введем обозначения:

$$L_1 = c_1 \cdot c_a^{n_1}; L_2 = c_2 \cdot c_a^{n_2}; \quad (18)$$

$$L = L_1 + L_2 \quad (19)$$

и

$$L_1 = \bar{x}_1 L; L_2 = \bar{x}_2 L. \quad (20)$$

Уравнение (56) из работы [3] можно записать в таком виде:

$$\frac{dL}{dx_i} = A_L (\bar{x}_i - x_i), \quad (21)$$

где величина L определяется равенством (19). Из последнего уравнения следует, что и здесь диаграммы растворимости в координатах L — состав будут обратны диаграммам плавкости.

Расчет величины L вторым способом обладает тем преимуществом, что здесь наиболее наглядно проявляется аналогия изотермы равновесия водных растворов двух одноименных солей и равновесия жидкость — пар: величина L аналогична давлению, величины L_1 и L_2 аналогичны парциальным давлениям. Однако второй способ применим только к солям A_n, B_n и C_n, B_n . Первый способ является общим, т. е. охватывает комбинации солей (одноименных) всех типов.

На рис. 1, а показаны диаграммы плавкости двойных систем (пер-

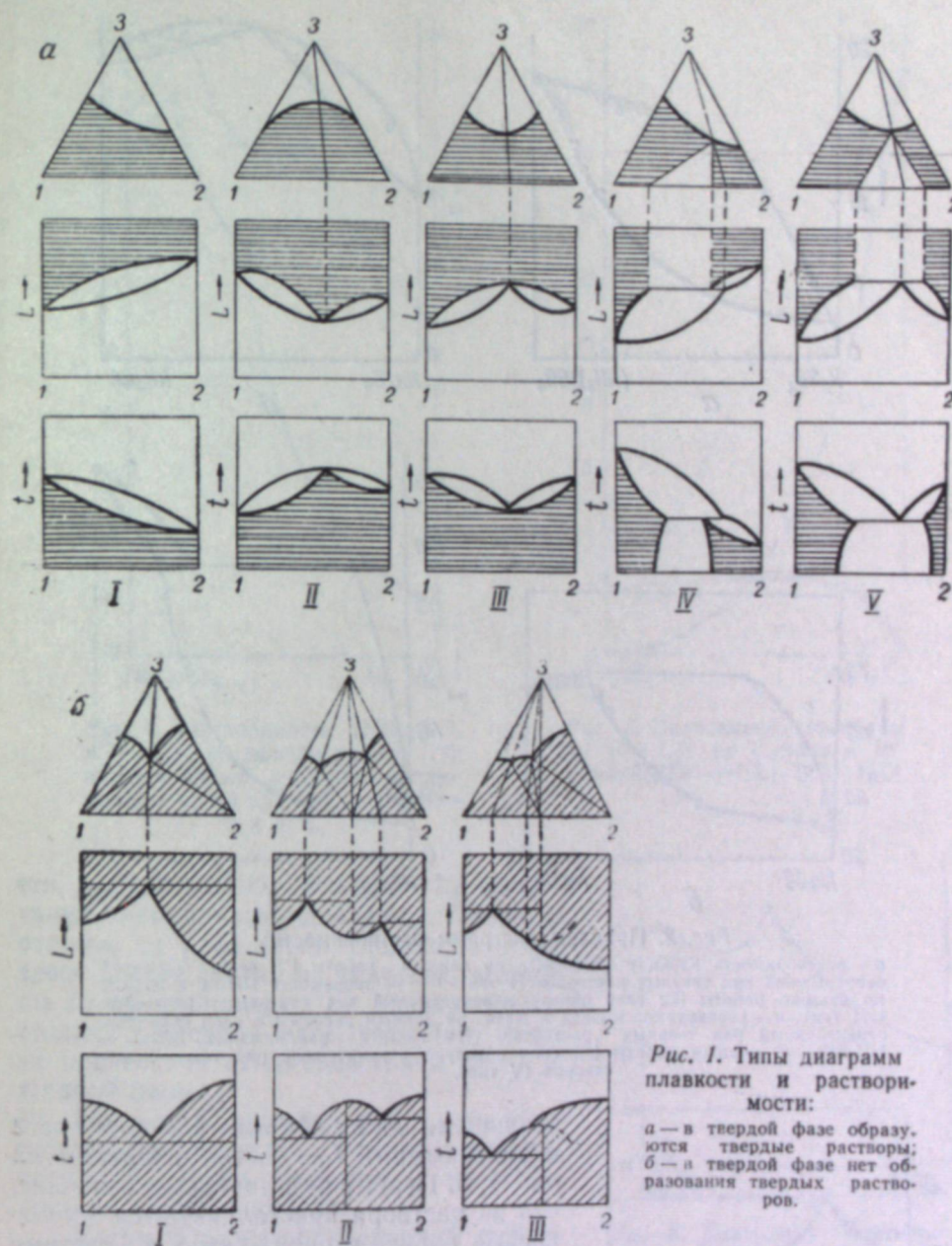


Рис. 1. Типы диаграмм плавкости и растворимости:

а — в твердой фазе образуются твердые растворы; б — в твердой фазе нет образования твердых растворов.

вый ряд) и треугольные диаграммы растворимости смешанных кристаллов в воде (третий ряд) по уточненной классификации, проведенной С. К. Чирковым [4]. Во втором ряду показаны диаграммы растворимости в координатах L — состав, соответствующие приведенным пяти типам диаграмм плавкости и треугольных диаграмм растворимости. Заштрихованная часть на всех диаграммах означает жидкую фазу; состав жидкой фазы в диаграммах L — состав дан в мольных процентах солей без учета воды.

Можно полагать, что диаграммы L — состав будут обратны диаграммам плавкости не только в случае образования смешанных кристаллов, но и в случае образования соединений и в случае кристаллизации чистых компонентов. Соотношение между диаграммами плавкости, тре-

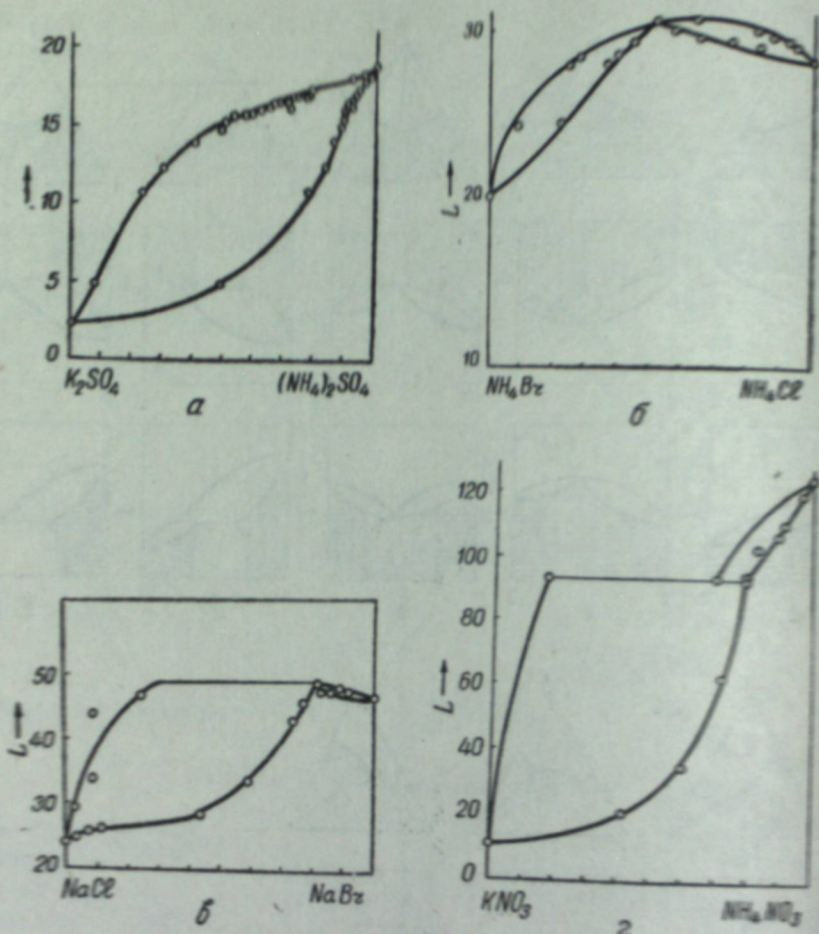


Рис. 2. Примеры диаграмм растворимости: а — растворимость K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ по данным работы [5]; соли образуют непрерывный ряд твердых растворов (I тип); б — растворимость NH_4Br и NH_4Cl по данным работы [6]; соли образуют непрерывный ряд твердых растворов (III тип); в — растворимость $NaCl$ и $NaBr$ по данным работы [7]; соли образуют ограниченный ряд твердых растворов (IV тип); г — растворимость KNO_3 и NH_4NO_3 по данным работы [8]; соли образуют ограниченный ряд твердых растворов (V тип).

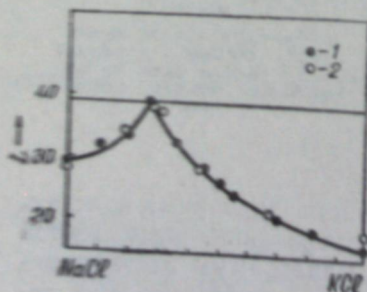


Рис. 3. Растворимость $NaCl$ и KCl по данным работ: 1 — [9], 2 — [10]; соли не образуют твердых растворов и соединений.

литр раствора. По оси абсцисс на всех диаграммах отложены молярные проценты.

На рис. 5 показана зависимость величины L_i ($i=1,2$) от состава в случае непрерывного ряда твердых растворов. Из рисунков мы видим,

угольными диаграммами растворимости и диаграммами L — состав показано на рис. 1, б. Первый тип диаграмм означает, что из раствора кристаллизуются только чистые соли; второй — что в системе имеет место образование устойчивого соединения; третий — что в системе имеет место образование неустойчивого соединения.

На рис. 2, 3 и 4 показаны L диаграммы различных типов, рассчитанные по литературным данным. Величина L рассчитывалась по уравнению (19), причем концентрации ионов брались в молях на

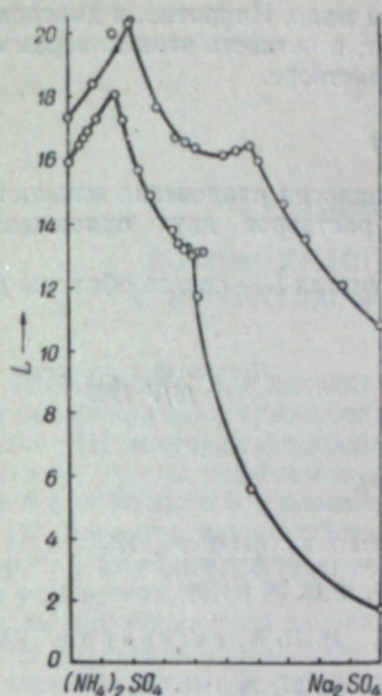


Рис. 4. Растворимость $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2SO_4 по данным работы [11]; нижняя кривая отражает растворимость солей при $15^\circ C$, верхняя — при $35^\circ C$.

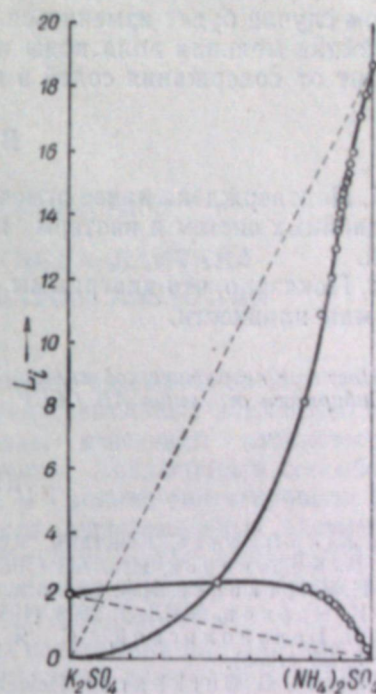


Рис. 5. Зависимость величин L_i ($i=1,2$) от состава в системе $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$.

что, действительно, величина L_i аналогична парциальному давлению. Однако в отличие от равновесия жидкость — пар здесь нельзя судить по значению величины L_i об отклонениях от идеального состояния в твердой фазе, поскольку нельзя пренебречь взаимодействием солей в жидкой фазе.

На рис. 6 показана диаграмма растворимости для солей с разновалентными катионами. Здесь величина L вычислялась по уравнению (16).

Таким образом, приведенный фактический материал свидетельствует о правильности наших теоретических построений: диаграммы растворимости в координатах L — состав обратны диаграммам плавкости и, следовательно, аналогичны диаграммам давление — состав равновесия жидкость — пар в двойных системах.

Диаграммы L — состав могут применяться для описания изотерм растворимости двух одноименных солей наравне с другими диаграммами. В некоторых случаях диаграммы L — состав будут обладать преимуществами по сравнению с другими. Это относится, в частности, к труднорастворимым солям. Для них построение треугольных диаграмм и диаграмм Иенке будет затруднено, поскольку в этих диаграммах в

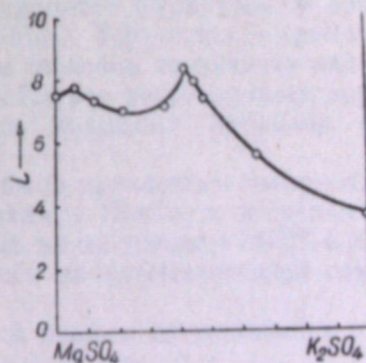


Рис. 6. Диаграмма растворимости $MgSO_4$ и K_2SO_4 , построенная по данным работы [12]; соли образуют устойчивое соединение.

качестве координаты входит мольная доля воды, а эта величина в указанном случае будет изменяться слишком мало. Напротив, в диаграммы L — состав мольная доля воды не входит, и четкость этих диаграмм не зависит от содержания солей в водном растворе.

Выводы

1. Подтверждена ранее отмеченная аналогия равновесия жидкость—пар двойных систем и изотерм водных растворов двух одноименных солей.

2. Показано, что диаграммы в координатах L — состав обратны диаграммам плавкости.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
16/V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван-дер-Ваальс, Констамм. Курс термостатики, ОНТИ, М., 1936.
2. А. Н. Киргинцев. Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 2236 (1959).
3. А. Н. Киргинцев. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 10, 95 (1959).
4. С. К. Чирков. ЖНХ, I, 2803 (1956).
5. А. П. Белополюский, С. Я. Шпунт, Н. П. Александров. Калли, № 3, 25 (1936).
6. R. Flatt, G. Burkhardt, Helvetica Chim. Acta, 27, 1609 (1944).
7. H. Boeke. Z. Kryst und Miner., 45, 356 (1908).
8. Amadori, Rampanini. Техническая энциклопедия. Справочник, т. 7, 1931.
9. Ф. Ф. Вольф, В. С. Ятлов. ЖПХ, 5, 838 (1928).
10. J. W. Zeather, J. N. Mikerji. Met. Dept. Agr. India, Chem. ser., 3, 191 (1914).
11. P. Fedotjev, A. Kolosov. Z. anorg. Chem., 130, 40. (1923).
12. H. Benrath. Z. anorg. Chem., 188, 80 (1930).

В. К. ВАЛЬЦЕВ, В. П. КОВЫРЗИНА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСЛА ЛАНТАНА С НИТРАТОМ И СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

Аммонийные соли находят применение в препаративной технологии для получения некоторых соединений редкоземельных элементов. Рид и Гопкинс [1] получили безводные хлориды действием хлористого аммония на окислы редкоземельных элементов. Аналогичным способом из окислов и йодистого аммония Тайбель и Гопкинс синтезировали йодиды [2]. Характер взаимодействия окислов редкоземельных элементов с нитратом аммония привлек внимание Меллера и Афтандилена [3], которые установили, что в процессе взаимодействия окисла неодима и нитрата аммония образуется двойная соль $Nd(NO_3)_3NH_4NO_3$.

В отношении образования подобных соединений для лантана вопрос остался открытым. В литературе отсутствуют данные и о взаимодействии окисла лантана с сульфатом аммония.

Методика исследования

Взаимодействие окислов с нитратом и сульфатом аммония исследовалось термографическим методом на пирометре Курнакова. В качестве эталонов были взяты окислы Al_2O_3 , MgO . Термопара — хромель-алюмелевая. Градуировка велась реперным способом по нитрату калия, гидрохинону, нафталину, бихромату калия. Нагрев регулировался вручную со скоростью 1—1,5 град/мин. Скорость вращения барабана составляла 1 оборот за 160 минут.

В качестве вспомогательных методов были привлечены иммерсионный*, волюмографический и химический анализы. Показатели преломления продуктов взаимодействия определялись на микроскопе МИН-4. Волюмометрические исследования проводились на автоматической самоуравнивающейся бюретке Л. Г. Берга [4].

Окисел лантана чистоты 99,96% перед опытом прокаливался при 800°C, соли перекристаллизовывались и высушивались.

Навеска (0,3—0,5 г) смеси исходных веществ определенного состава после тщательного перемешивания нагревалась в сосудике, специально применяемом в волюмографии. В качестве поглотителя воды в сосуд помещался КОН, а для определения воды — гидрид кальция.

Взаимодействие окисла лантана с нитратом аммония

На рис. 1 приводится термограмма взаимодействия окисла с нитратом. Кроме простой и дифференциальной кривых нагревания, имеется кривая газовой выделения. Начало спада кривой газовой выделения соответ-

* Иммерсионные измерения проводились в лаборатории д-ра хим. наук С. С. Бацанова мл. научн. сотр. Л. И. Горогоцкой.

ствует температуре начала реакции, равной 130°C . Ниже этой температуры записываются эндотермические эффекты полиморфных превращений нитрата аммония.

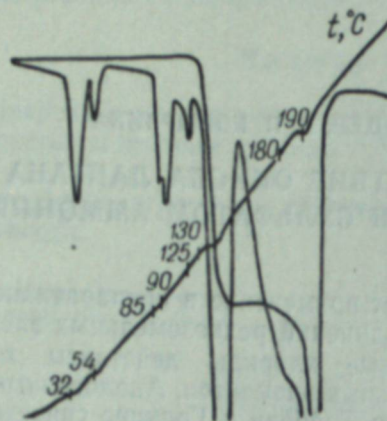


Рис. 1. Кривые нагревания и газовыделения взаимодействия окисла лантана с нитратом аммония.

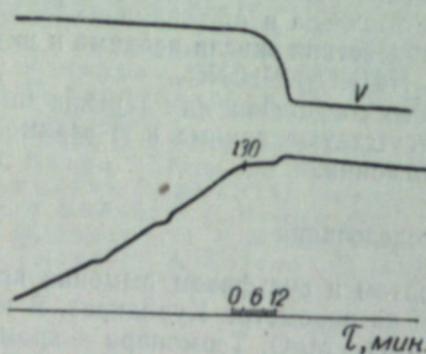


Рис. 2. Ход реакции взаимодействия окисла лантана с нитратом аммония при 130°C во времени.

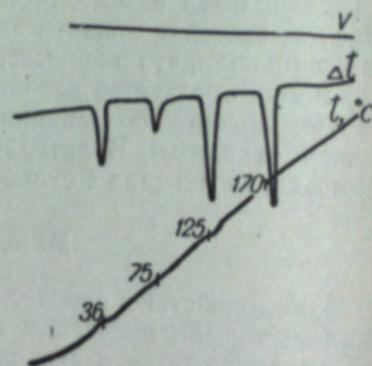


Рис. 3. Кривые нагревания и газовыделения нитрата аммония до 200°C .

Нитрат аммония имеет три полиморфных превращения: I — при $35-40^{\circ}$ кубическая форма переходит в тетрагональную, II — при 85° тетрагональная форма переходит в ромбическую, III — при 25° ромбическая форма сохраняется, меняется пространственная группа. На нашей термограмме имеется четвертый эффект при 54° , соответствующий метастабильному переходу I в III.

Метастабильный переход в данном случае вызывается присутствием окисла лантана. Изотермическое проведение реакции при 130° с термографическим и волюмометрическим контролем показывает, что при этой температуре реакция заканчивается через 12 мин. полностью (рис. 2). Из рис. 3 также следует, что при данной температуре нитрат устойчив.

Эмпирический состав твердых продуктов взаимодействия устанавливался предварительно путем исследования некоторых смесей окисла и нитрата следующим образом. Смесей составов: 1) $40\% \text{ La}_2\text{O}_3$ с $60\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$, 2) $30\% \text{ La}_2\text{O}_3$ с $70\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$, 3) $20\% \text{ La}_2\text{O}_3$ с $80\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$ — выдерживались изотермически при 130°C в течение $12-15$ мин. Продук-

* Составы смесей даются в вес. %.

ты взаимодействия анализировались термографическим и химическим методами. Из данных термографического анализа следует, что первый и второй продукты не содержат нитрата аммония. Только в третьем остается избыточное количество нитрата.

Полнота прохождения реакции проверялась растворением продуктов взаимодействия в воде. Выяснилось, что смесь $30\% \text{ La}_2\text{O}_3 + 70\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$ ближе всего соответствует стехиометрическому составу; продуктом взаимодействия окисла лантана и нитрата аммония является двойная соль $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5\text{NH}_4\text{NO}_3$. Результат согласуется с данными иммерсионного и химического анализов. Определены температура плавления и показатель преломления этой соли ($T_{\text{пл}}$ равна $+140^{\circ}$; показатель преломления — 1,516).

Разложение двойного нитрата начинается при температуре 280° .

Данные о растворимости двойного нитрата лантана в нитрате аммония (рис. 4) были получены из диаграммы равновесия системы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$, которая изучалась нами термографически по кривым нагревания смесей, составленных в различных весовых соотношениях. Диаграмма $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ является системой с простой эвтектикой.

Состав эвтектики — $60\% \text{ La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5\text{NH}_4\text{NO}_3$, $40\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$, температура плавления — 118° . Состав эвтектики соответствует максимальной растворимости двойного нитрата лантана в нитрате аммония при 118° . Растворимость вплоть до 140° также легко находится из диаграммы системы.

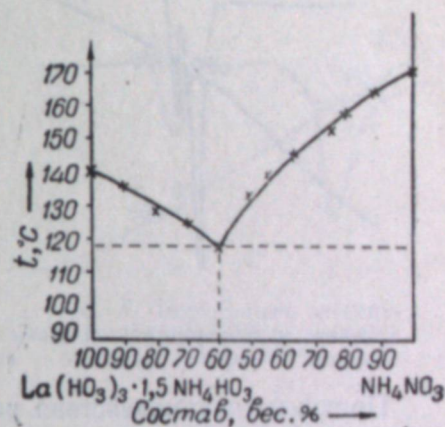


Рис. 4. Диаграмма плавокости системы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5 \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Взаимодействие окисла лантана с сульфатом аммония и получение безводного сульфата лантана

На термограмме сульфата аммония до температуры 500° обнаружены два эффекта: I, при 350° , соответствует разложению сульфата до кислой соли; II, при 490° , показывает разложение кислого сульфата (рис. 5).

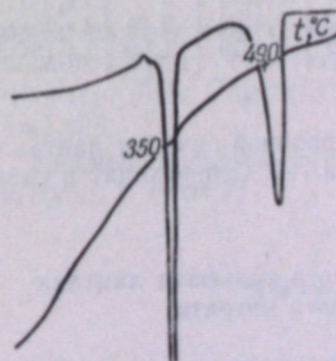


Рис. 5. Термограмма сульфата аммония до 500°C .

На рис. 6 приводятся кривые нагревания смесей окисла лантана и сульфата аммония. Температура начала взаимодействия установлена из

сравнения термограмм рис. 6, а и б и оказалась равной 320° . Эмпирический состав продуктов взаимодействия определялся химическим методом. Подбиралась исходная смесь с избытком окисла и выдерживалась изотермически при 330° до полного исчезновения сульфата аммония. Контроль за полнотой прохождения реакции осуществлялся иммерсионным методом.

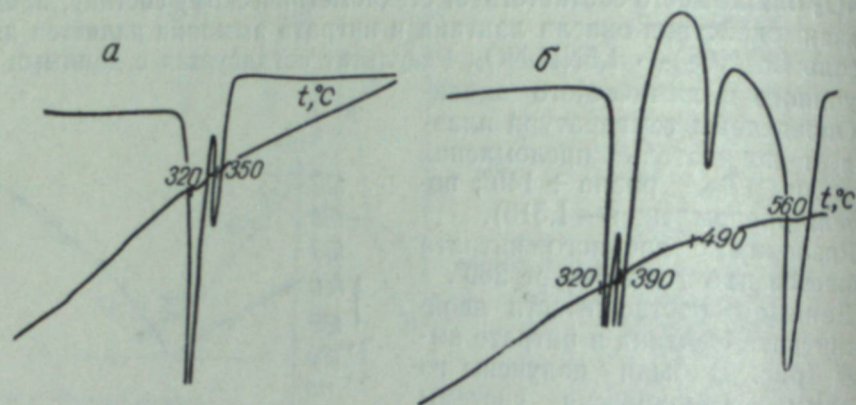


Рис. 6, а, б. Термограммы взаимодействия окисла лантана с сульфатом аммония.

Продукты взаимодействия растворялись в воде при 20° . Избыток окисла отфильтровывался, раствор анализировался на лантан и ион SO_4 . Удалось установить, что продуктом взаимодействия окисла и сульфата является двойная соль $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (табл. 1, опыты 1 и 2). Определены границы численных значений показателей преломления. Они оказались равными: $N_g = 1,655$ и $N_p = 1,780$.

Таблица 1

Результаты химического анализа двойных сульфатов лантана

№ опыта	Вычислено			Найдено			Формула
	La^{+3}, z	$\text{SO}_4^{=}, z$	$n = \frac{\text{SO}_4}{\text{La}}$	La^{+3}, z	$\text{SO}_4^{=}, z$	$n = \frac{\text{SO}_4}{\text{La}}$	
1	0,2778	0,3 00	1,34	0,1056	0,1423	1,33	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2	0,2778	0,3800	1,34	0,8581	1,1650	1,34	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3	0,2778	0,2780	1	0,4250	0,4604	1,01	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$
4	0,2778	0,7680	2,9	0,1586	0,4642	3	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
5	0,2778	0,7680	2,9	0,1982	0,5700	2,89	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
6	0,2778	0,2780	1	0,4300	0,4320	1,00	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$

При нагревании до $560\text{--}600^\circ$ двойной сульфат лантана разлагается (см. термограмму рис. 6, б), а при 700°C переходит в средний сульфат (см. табл. 1, опыт 3).

Получение безводного сульфата лантана из двойного нитрата

Температура начала взаимодействия определялась путем сравнения кривых нагревания двойного нитрата лантана (рис. 7) и смеси двойного нитрата и сульфата аммония (рис. 8).

Эндотермический эффект при 60° соответствует, как мы полагаем, полиморфному превращению двойного нитрата, температура плавления которого 140° (второй эндозффект на термограмме).

На кривой нагревания смеси солей получают тоже 2 эндотермических эффекта, один из которых соответствует превращению двойного нитрата лантана при 60° , второй эффект отвечает одновременному прохождению процесса плавления двойного нитрата и взаимодействию его с сульфатом при температуре 150° .

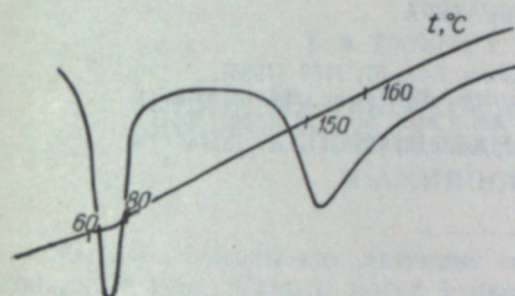


Рис. 7. Термограмма двойного нитрата до 200°C .

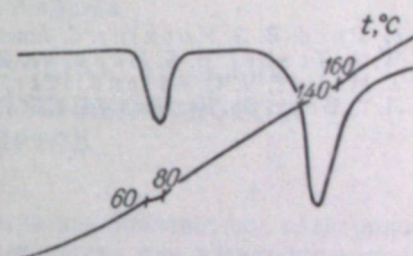


Рис. 8. Термограмма взаимодействия двойного нитрата лантана с сульфатом аммония.

Сравнение соотношения площадей (описываемых дифференциальными кривыми) между первым и вторым эндозффектами на термограммах рис. 7 и 8 показывает, что площадь первого эффекта (на термограмме рис. 7) меньше площади второго эндозффекта. Обратное соотношение между ними на термограмме кривой нагревания смесей солей (рис. 8) объясняется одновременным прохождением двух процессов: плавлением нитрата при 140° и экзотермической реакцией между двойным нитратом и сульфатом аммония при $140\text{--}150^\circ$.

Результаты согласуются с иммерсионным методом. Состав продукта взаимодействия устанавливался путем выдерживания смесей различного состава при 160° в течение двух часов. Фазовый состав определялся иммерсионным методом. Смесь стехиометрического состава после реакции содержала нитрат аммония, который успешно отгонялся при 280° полностью. В остатке содержался чистый продукт, который полностью растворялся в воде и анализировался на лантан и ион SO_4 (см. табл. 1, опыты 5, 6).

На основании данных химического анализа установлено, что в результате взаимодействия образуется двойной сульфат лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$. Определены показатели преломления: $N_g = 1,525$ и $N_p = 1,498$.

При 700° двойной сульфат лантана переходит в среднюю соль $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ (см. табл. 1, опыт 7).

Выводы

1. Взаимодействием окисла лантана с нитратом аммония получен двойной нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5\text{NH}_4\text{NO}_3$, разработана методика его получения, изучены некоторые свойства.

2. Разработаны методики получения безводного сульфата лантана. Взаимодействием окисла и двойного нитрата лантана с сульфатом аммония получены соответственно двойные сульфаты $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Изучены их некоторые свойства.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
1/II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Reed, B. S. Hopkins. J. Amer. Chem. Soc., 57, 1159 (1935).
2. W. A. Taebel, B. S. Hopkins. Z. anorg. allg. Chem., 235, 62 (1937).
3. T. Muller, V. D. Aftandilian. J. Am. Chem. Soc., 76, 5249 (1954).
4. Л. Г. Бергт. Тр. Каз. фил. АН СССР, сер. хим., 3, 1959.

Б. В. ТРОНОВ, Г. Л. РЫЖОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АМИНОФЕНОЛОВ И АМИНОСПИРТОВ

Амины известны как активные комплексообразователи электронодонорного типа. Спирты могут функционировать как электронодоноры за счет неподеленных электронных пар атома кислорода и как электроноакцепторы — гидроксильным водородом. У фенолов преобладает электроноакцепторная реакционная способность. Для аминоспиртов и аминифенолов реакция комплексообразования пока мало изучена. По литературным данным, для этаноламинов известны соли с сильными минеральными кислотами, пикраты, хлороплатинаты, хлораураты. Во всех этих соединениях аминоспирты, очевидно, проявляют электронодонорный характер.

П. К. Мигалем и его сотрудниками [1, 2], изучавшими физико-химические свойства систем моноэтаноламинов с пиридином и с метиловым спиртом, показано, что моноэтаноламин дает соединение со спиртом молекулярного состава 1 : 2. Изучению реакций комплексообразования этаноламинов посвящена работа Б. В. Тронова и Г. Л. Рыжовой [3]. Для аминифенолов известны комплексы как с некоторыми аминами, так и с фенолами [4], а также с *p*-нитрофенолом [5, 6].

В настоящей работе рассмотрено комплексообразование моноэтаноламина, триэтанолamina и трех изомерных аминифенолов (*o*-, *m*-, *p*-) с мононитрофенолами (*o*-, *m*-, *p*-), тремя динитрофенолами (2,4-; 2,6-; 2,5-), 2,6-дибром-4-нитрофенолом, 2,6-дихлор-4-нитрофенолом. Было изучено также взаимодействие этаноламинов с *p*-бензохиноном, тетрахлорхиноном и тетрабромхиноном.

Ко всем взятым системам был применен колориметрический анализ по большей части в двух его видоизменениях: метод изомерных серий и метод с переменной концентрацией одного из компонентов.

Измерительным прибором служил фотоэлектроколориметр ФЭК-М. В случае образования достаточно устойчивых комплексов последние выделялись и анализировались.

В качестве растворителей применялись этиловый спирт, диоксан, диэтиловый эфир. Концентрация растворов была 0,15 моль/л, 0,1 моль/л, 0,01 моль/л, температура опытов 18° С. В табл. 1 приведены результаты изучения взаимодействия этаноламинов с нитрофенолами, галогенонитрофенолами и хинонами, в табл. 2 дается сравнение колориметрического и препаративного методов исследования моноэтаноламина с динитрофенолами, галогенонитрофенолами и хинонами, в табл. 3 — аминифенолов с динитрофенолами в табл. 4 — аминифенолов с мононитрофенолами. Результаты некоторых измерений показаны также на рис. 1—4.

Таблица 1

Колориметрическое исследование комплексообразования этилолазинов с нитрофенолами и хинонами

Нитрофенол или хинон	Метод изомольных серий		Метод определенной концентрации одного из компонентов	
	состав комплекса	окраска раствора	состав комплекса	окраска раствора

Моноэтанолами

О-нитрофенол	1:1	оранжевая	1:1	оранжевая
М-нитрофенол	1:1	желтая	1:1	желтая
П-нитрофенол	1:1	>	1:1	-
2,4-динитрофенол	1:1	оранжевая	1:1	-
2,6-динитрофенол	1:1	>	1:1	-
2,5-динитрофенол	1:1	>	1:1	-
2,6-дихлор-4-нитрофенол	1:1	желтая	1:1	-
2,6-дихлор-4-нитрофенол	1:1	>	1:1	-
Хинон	1:1	вишневая	1:1	-
Тетрабромхинон	2:1	>	1:1	-
Тетрабромхинон	2:1	>	1:1	-

Триэтанолами

О-нитрофенол	1:1	желтая	1:1	желтая
М-нитрофенол	1:1	>	1:1	-
П-нитрофенол	1:1	>	1:1	-
2,4-динитрофенол	1:1	оранжевая	1:1	оранжевая
2,6-динитрофенол	1:1	>	1:1	-
2,5-динитрофенол	1:1	>	1:1	-
2,6-дихлор-4-нитрофенол	1:1	желтая	1:1	желтая
2,6-дихлор-4-нитрофенол	1:1	>	1:1	-
Хинон	1:1	вишневая	1:1	-
Тетрахлорхинон	2:1	темно-зеленая	1:1	-
Тетрахлорхинон	2:1	>	1:1	-

Таблица 2

Сравнение колориметрического и препаративного методов исследования моноэтаноламина с динитрофенолами, галогенонитрофенолами и хинонами

Нитрофенол или хинон	Метод изомольных серий		Препаративный метод	
	состав комплекса	окраска раствора	состав комплекса	цвет комплекса
2,4-динитрофенол	1:1	оранжевая	1:1	желтый
2,6-динитрофенол	1:1	>	1:1	оранжевый
2,5-динитрофенол	1:1	>	1:1	-
2,6-дихлор-4-нитрофенол	1:1	желтая	1:1	желтый
2,6-дихлор-4-нитрофенол	1:1	>	1:1	-
Хинон	1:1	вишневая	1:1	темно-вишневый
Тетрахлорхинон	2:1	>	1:1	серый
Тетрабромхинон	2:1	>	1:1	коричневый

Таблица 3

Сравнение колориметрического и препаративного методов исследования аминифенолов с динитрофенолами

Динитрофенолы	Колориметрический метод		Препаративный метод	
	о-раска раствора	состав комплекса	состав комплекса	цвет комплекса

П-аминофенол

2,4-динитрофенол	не обнаружено	1:1	1:1	желто-зеленый
2,6-динитрофенол	"	1:1	1:1	оранжевый
2,5-динитрофенол	"	1:1	1:1	темно-корич.
2,6-дихлор-4-нитрофенол	"	1:1	1:1	желтый
2,6-дихлор-4-нитрофенол	"	1:1	1:1	темно-корич.

О-аминофенол

2,4-динитрофенол	оранжевая	2:1	2:1	темно-желтый
"	не обнаружено	1:1	1:1	желтый
2,6-динитрофенол	"	1:1	1:1	оранжевый
2,5-динитрофенол	"	1:1	1:1	желтый
2,6-дихлор-4-нитрофенол	"	1:1	1:1	"
2,6-дихлор-4-нитрофенол	"	1:1	1:1	светло-серый

М-аминофенол

2,4-динитрофенол	не обнаружено	1:1	1:1	желто-зеленый
2,6-динитрофенол	"	1:1	1:1	оранжевый
2,5-динитрофенол	"	1:1	1:1	светло-серый
2,6-дихлор-4-нитрофенол	"	1:1	1:1	желтый
2,6-дихлор-4-нитрофенол	"	1:1	1:1	"

Таблица 4

Колориметрическое исследование комплексообразования аминифенолов с мононитрофенолами

Мононитрофенолы	Состав комплекса	Окраска раствора	Оптическая плотность
-----------------	------------------	------------------	----------------------

П-аминофенол

О-нитрофенол	2:1	желтая	1,29
П-нитрофенол	2:1	"	1,60
М-нитрофенол	2:1	"	0,95

О-нитрофенол

О-нитрофенол	2:1	желтая	1,39
М-нитрофенол	2:1	"	1,40
П-нитрофенол	2:1	"	1,30

М-нитрофенол

О-нитрофенол	2:1	желтая	0,53
М-нитрофенол	2:1	"	0,52
П-нитрофенол	2:1	"	0,63

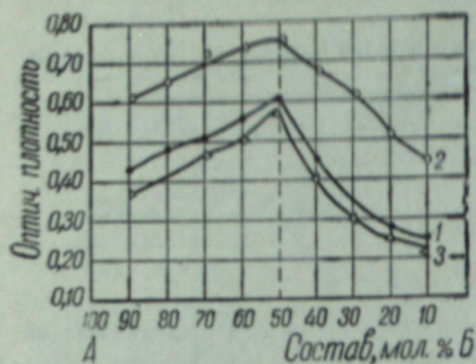


Рис. 1. Кривые комплексообразования моноэтаноламина.

1 — с 2,6-динитрофенолом, 2 — с 2,4-динитрофенолом, 3 — с 2,6-дибром-4-нитрофенолом.
А — моноэтаноламин, Б — динитрофенол (2,4-, 2,6-), 2,6-дибром-4-нитрофенол.

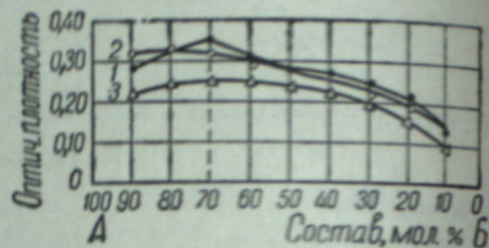


Рис. 2. Кривые комплексообразования о-аминофенола.

1 — с 2,4-динитрофенолом, 2 — с 2,6-динитрофенолом, 3 — с 2,6-дибром-4-нитрофенолом.
А — аминофенол, Б — динитрофенол (2,4-, 2,6-), 2,6-дибром-4-нитрофенол.

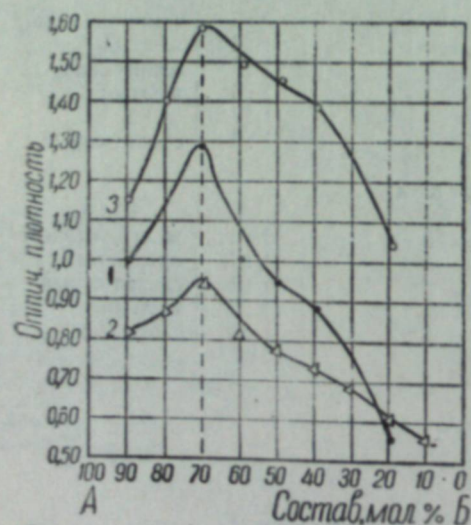


Рис. 3. Кривые комплексообразования п-аминофенола.

1 — с о-нитрофенолом, 2 — с м-нитрофенолом, 3 — с п-нитрофенолом.
А — п-аминофенол, Б — нитрофенолы (о-, п-, м-).

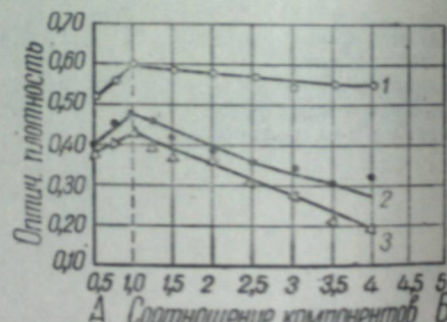


Рис. 4. Кривые комплексообразования триэтаноламина.

1 — с 2,4-динитрофенолом, 2 — с 2,6-динитрофенолом, 3 — с 2,6-дибром-4-нитрофенолом.
А — динитрофенолы (2,4-, 2,6-), 2,6-дибром-4-нитрофенол, Б — триэтаноламин.

Обсуждение результатов

Во всех взятых системах обнаружено химическое взаимодействие, при котором, очевидно, этаноламины и аминофенолы должны функционировать как электронодоноры, а нитрофенолы являются акцепторами. О реакционной способности компонентов реакции по отношению друг к другу можно судить, с одной стороны, по образованию выделяемых, т. е. достаточно стойких комплексов, с другой — по степени углубления окраски; при этом второй метод теоретически должен быть признан более точным.

Углубление окраски непосредственно связано с энергией образования комплексной связи, в то время как возможность выделения комплексов зависит еще и от соотношения энергий кристаллических решеток комплекса и отдельных компонентов. Из двух исследованных

аминоспиртов только моноэтаноламин дал с нитрофенолами и хинонами легко выделяемые кристаллические соединения. Это указывает на большую активность моноэтаноламина по сравнению с триэтаноламином.

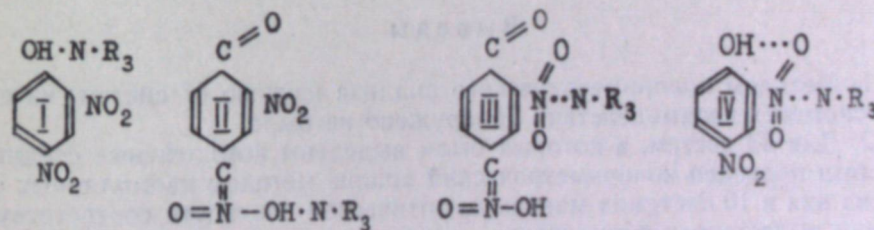
Сравнение растворов по окраске не позволяет сделать определенного вывода. Интересно, что состав выделенных комплексов для моноэтаноламина во всех случаях соответствовал точкам максимумов на кривых оптической плотности.

С триэтаноламином выделить комплексов не удалось. Это можно объяснить более слабыми основными свойствами триэтаноламина по сравнению с моноэтаноламином. Однако оптическая плотность растворов в некоторых случаях была больше. Возможно, это противоречие объясняется различием в механизме комплексообразования.

Во всех системах аминофенолов с динитрофенолами и галогенонитрофенолами, исследованных колориметрическим методом, кроме системы о-аминофенол + 2,4-динитрофенол, взаимодействия обнаружено не было, в то время как эти комплексные соединения нами были выделены и определен их состав [7]. Для системы о-аминофенол + 2,4-динитрофенол на кривой зависимости оптической плотности от состава обнаружен максимум, приходящийся на состав 2 : 1; состав всех выделенных комплексов 1 : 1 (табл. 3), а для системы о-аминофенол + 2,4-динитрофенол выделено два комплекса состава 1 : 1 и 2 : 1.

Тот факт, что при колориметрическом исследовании не было обнаружено взаимодействия для аминофенолов, а с аминоспиртами и для системы с о-аминофенолом было обнаружено взаимодействие, нам кажется, может быть объяснен строением полученных органических комплексных соединений.

Динитрофенолы и галогенонитрофенолы могут реагировать водородом фенольного гидроксила с образованием соли аммониевого типа (формула I). Может получаться также солеобразный комплекс, но с хиноидной ациформой (II). Наконец, может возникать комплексная связь между атомами азота (III, IV). Так, для динитрофенолов возможно комплексообразование по следующим схемам:



Комплексообразование по первому типу не вызовет заметного изменения окраски. Во втором случае окраска углубится (благодаря переходу в хиноидную форму), но не так сильно, как при образовании комплекса с азотно-азотной связью. В III и IV случаях для динитрофенолов более вероятно участие в реакции нитрогруппы в положении 2, так как электроноакцепторные свойства азота этой группы должны быть усилены орто-эффектом.

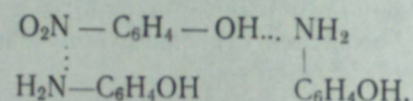
Динитрофенолы и галогенонитрофенолы взаимодействуют в своей ациформе водородом гидроксила с аминогруппой аминофенолов, на что указывает также изучение динитрофенолов и галогенонитрофенолов в спиртовых и эфирных растворах (эфирные растворы очень слабо окрашены, в то время как спиртовые растворы поглощают свет в несколько

раз сильнее; очевидно, более полярный растворитель способствует сдвигу таутомерного равновесия в сторону хиноидной ациформы). Это взаимодействие не скажется на спектрах поглощения.

Для системы *o*-аминофенол + 2,4-динитрофенол обнаружен колориметрическим методом только один максимум, приходящийся на состав 2 : 1, что тоже может быть объяснено строением полученного комплекса. В данном случае у 2,4-динитрофенола захвачена взаимодействием свободная нитрогруппа, что, безусловно, приводит к углублению окраски.

Что касается взаимодействия аминспиртов, то нам кажется вероятным комплексобразование по формуле IV, т. е. за счет азота нитрогруппы нитрофенола и азота нитрогруппы аминофенола, так как во всех случаях для выделенных комплексов было обнаружено взаимодействие и колориметрическим методом, а выделенные комплексы моноэтаноламина были окрашены в гораздо более яркие цвета, чем подобные комплексы для аминофенолов.

Для *o*-, *m*- и *p*-аминофенолов с тремя изомерами мононитрофенолов обнаружено колориметрически образование комплексов состава 2 : 1 при концентрации 0,15 моль/л; в концентрации 0,1 моль/л получались комплексы неопределенного состава. Это говорит о том, что при разбавлении происходит диссоциация обнаруженных комплексов. Надо считать, что в комплексах состава 2 : 1 одна молекула аминофенола присоединяется к гидроксильному водороду нитрофенола, другая — к азоту нитрогруппы:



Таким образом, в применении к данным системам колориметрический анализ в совокупности с препаративным методом вполне позволяет определить состав возникающих комплексов и говорить о механизме комплексобразования.

Выводы

1. Методом колориметрического анализа изучено 47 систем, из них в 13 системах взаимодействия обнаружено не было.

2. Для 23 систем, в которых были выделены комплексные соединения, был проведен колориметрический анализ методом изолярических серий, из них в 10 системах максимум оптической плотности соответствует составу выделенных комплексов.

В 13 системах колориметрическим методом взаимодействия не было обнаружено; это, надо полагать, связано с различием в механизме реакций комплексобразования: возникновение водородной связи или связи между атомами азота.

3. Высказаны соображения о строении найденных комплексов и о применимости колориметрического метода при определении состава и строения органических комплексных соединений этого типа.

4. Этианоламины и аминофенолы функционируют как электронодоноры своим азотом аминогруппы во всех полученных и обнаруженных комплексах.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. К. Мигаль, В. С. Старчевский. Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 27, 135 (1957).
2. П. К. Мигаль, М. А. Кердиваренко, Л. И. Светкина, Н. Х. Френклах. Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-та, 27, 101 (1957).
3. Б. В. Тронов, Г. Л. Рыжова, Изв. МВО СССР «Химия и химическая технология», II, вып. 6, 886 (1959).
4. P. Pfeiffer, Organischen Molekül-Verbindung, Stuttgart, 1927, II Aufl., S. 324.
5. R. Kremann, H. Hohe. Monatshefte für Chemie, 41, 613 (1920).
6. R. Kremann, E. Lupfer, O. Lawodsky. Monatshefte für Chemie, 41, 499 (1920).
7. Г. Л. Рыжова. Докл. первой Всес. межвуз. конф. по химии органич. компл. соединений. Томск, 1959, стр. 57.

И. П. ГЕРАСИМОВ, Л. П. ИЛЬНИН
СОВРЕМЕННЫЙ ВУЛКАНИЗМ
И ПОЧВООБРАЗОВАНИЕ НА КАМЧАТКЕ

В 1957 г. нами было изучено шесть почвенных профилей в разных районах Камчатки*. Три из них (№ 4, 4а и 4б) были заложены на территории опытной сельскохозяйственной станции, расположенной в окрестностях Петропавловска; один (№ 5) — в долине р. Авачи между пос. Елизово и Петропавловском и два последних (№ 6а и 6б) — на площади вулканологической станции и вблизи пос. Ключи. Все почвенные профили находились в районах, непосредственно прилегающих к современным действующим вулканам: в районе Петропавловска, как известно, расположена вулканическая группа Авача — Коряка, в районе пос. Ключи — вулканы Шивелуч, Харчинский, Ключевская и Безымянная сопки, Камень и др.

Основной разрез (№ 4) на территории Петропавловской опытной сельскохозяйственной станции был выкопан на пологом участке склона сопки, на абсолютной высоте в 150—180 м, под пологом травянистого каменоберезового (*Betula Ermani*) леса.

Ниже приводится морфологическое описание горизонтов почвы:

- 1) 0—10 см — дернина, плотно связанная, черно-бурая;
- 2) 10—30 см — гумусовый, коричневый, среднесуглинистый, рыхлый, бесструктурный; на 20—27 см — прослой хрящеватого вулканического песка охристой окраски;
- 3) 30—68 см — иллювиально-гумусово-железистый, темно-бурый, пестро окрашенный, с темными и ржавыми пятнами, хрящеватый суглинок, слабо уплотненный;
- 4) 68—90 см — переходный, глееватый, сизо-бурый, с ржавыми пятнами, хрящеватый суглинок, слабо уплотненный;
- 5) 90—110 см — глеевый, буровато-сизая глина с сочащейся грунтовой водой;
- 6) 110—150 см — почвообразующая порода, буровато-сизый хрящевато-песчаный делювиальный щебнистый тяжелый суглинок.

Как видно из приведенного описания, почва имеет своеобразный профиль. В нем под дерниной ясно выражен довольно мощный гумусовый слой, отсутствуют внешние признаки элювиально-подзолистого горизонта, но имеется иллювиально-гумусово-железистый горизонт, расположенный выше глеевого. Развитие последнего связано, вероятно, со стоком по каменистому склону сопки неглубоких и обильных почвенно-грунтовых вод.

Совсем недалеко от описанного выше профиля, у подножья сопки, в окраинной части древней речной террасы, под пашней (овес), был заложен разрез № 4а, в котором можно было различить:

* Образцы обработаны Л. П. Ильниной в биогеохимической лаборатории Института географии АН СССР.

- 1) 0—15 см — пахотный слой, темно-серый (буроватый); хрящевато-суглинистый, рыхлый, бесструктурный;
- 2) 15—20 см — гумусовый горизонт, коричневый, суглинистый, бесструктурный;
- 3) 20—32 см — прослой вулканического песка, охристый, с темными гумусовыми пятнами, рыхлый;
- 4) 32—53 см — иллювиально-гумусово-железистый горизонт, темно-бурая неоднородно окрашенная хрящеватая глина, слабо уплотненная;
- 5) 53—90 см — иллювиально-гумусово-железистый горизонт, бурый, с охристыми и темными пятнами, глинистый;
- 6) 90—150 см — переходный глееватый горизонт, сизо-охристый, слоисто окрашенный, глинистый.

Как видно из этого описания, почва имела то же в принципе морфологическое строение, что и основной профиль. Отличие имелось в характере материнской породы и в расщепке верхнего слоя. Интересно, что в слое 20—32 см также был фиксирован прослой вулканического песка.

Разрез № 4б был заложен в 300 м от пашни, на поверхности древней речной террасы, под разреженным травянистым березовым лесом из *Betula japonica* и *B. Ermani*. По морфологическим признакам этот профиль также оказался сходным с предыдущим. В нем были развиты дернина (0—10 см), гумусовый горизонт (10—32 см) с прослоем вулканического песка, иллювиально-гумусово-железистый горизонт (32—70 см) и глееватый горизонт, переходный к почвообразующей породе. Таким образом, можно считать, что тремя разрезами, описанными выше, вскрыты однотипные почвы, очевидно, наиболее характерные для этой части Камчатки.

Данные механического анализа описанных почв приведены в табл. 1. Анализ сделан по методу Робинсона.

Таблица 1

№ разреза	Глубина взятия образца, см	Содержание фракций, % от сухой почвы									
		> 1 мм	1—0,5 мм	0,5—0,25 мм	0,25—0,10 мм	0,10—0,05 мм	0,05—0,01 мм	0,01—0,005 мм	0,005—0,001 мм	< 0,001 мм	< 0,01 мм
4	0—10	—	1,8	18,4	28,4	10,0	14,0	11,3	7,2	8,9	27,4
	10—15	—	1,0	3,0	18,2	17,2	24,0	24,6	6,9	5,1	36,6
	20—27	17,4	18,0	34,0	4,0	1,8	4,6	12,4	5,4	2,4	20,2
	40—50	—	2,4	5,2	10,0	14,4	18,0	25,0	15,1	9,9	50,0
	90—100	—	4,0	2,4	6,0	6,4	21,6	17,3	19,1	23,2	59,6
	140—150	14,0	2,4	6,0	8,0	7,6	17,0	18,8	9,6	16,6	40,0
4а	0—10	—	3,0	10,0	19,6	14,2	17,9	16,1	9,7	9,5	35,3
	30—40	—	0,8	1,2	6,4	7,4	24,0	29,6	18,0	12,6	57,0
	70—80	—	1,8	2,8	3,6	8,0	15,8	36,5	23,5	8,0	67,9
	140—150	—	1,6	1,4	7,0	13,0	17,0	38,8	15,3	5,9	60,0
4б	0—10	—	2,2	2,2	17,2	18,0	22,4	16,5	9,2	6,3	32,0
	10—20	—	3,0	7,2	19,2	14,4	19,8	18,4	11,5	6,5	36,4
	40—50	—	2,4	3,4	13,6	7,8	15,8	39,6	11,2	6,2	57,0
	80—90	—	2,6	19,6	30,0	9,4	14,0	13,8	6,2	4,4	24,4
	120—130	—	11,2	2,2	3,6	9,4	17,8	32,8	13,4	9,6	55,8

Табл. 1 свидетельствует о большей неоднородности механического состава трех почв. Эта неоднородность проявляется в том, что абсолютное преобладание в разных образцах имеют различные гранулометрические фракции; при этом анализ третьего образца из разреза № 4

(20—27 см) показывает, что подобные изменения, вероятно, связаны с присутствием прослоев вулканического песка. Вместе с тем все же замечается некоторое (особенно в разр. № 4) общее увеличение в почвенной толще тонких фракций ($<0,001$ и $<0,01$ мм) книзу; оно особенно характерно для образцов из иллювиально-гумусово-железистых горизонтов. Как известно, подобный признак в механическом составе почв обычно связывается с проявлением подзолистого процесса.

Приведем аналитические данные (табл. 2).

Таблица 2

№ разреза	Глубина взятия образца, см	Гигроск. влага, % на сухую почву	pH сол.	Гумус, % на сухую почву по методу Тюрина	Азот общ., % на сухую почву по методу Тюрина	Поглощение оснований, мг-экв на 100 г почвы				Емкость обмена (сумма поглос. оснований)
						по методу Гедройна		по методу Соколова		
						Ca	Mg	Al	H	
4	0—10	2,87	4,9	7,47	0,33	7,6	5,2	0,4	0,2	13,4
	10—15	4,56	4,9	6,29	0,24	6,9	4,9	0,4	0,1	12,3
	20—27	3,00	5,0	2,50	0,10	3,1	2,6	0,3	0,1	6,1
	40—50	9,86	4,8	9,97	0,32	8,7	5,4	0,3	0,1	14,5
	90—100	4,17	4,6	0,56	0,03	12,1	6,8	0,2	0,1	19,2
140—150	2,95	4,9	0,51	0,05	14,5	7,0	0,1	0,1	21,7	
4a	0—10	3,70	4,4	9,36	0,55	7,7	2,0	0,4	0,1	10,2
	30—40	7,07	4,6	11,81	0,73	7,4	3,4	0,2	0,2	11,2
	70—80	9,91	4,6	8,60	0,46	5,8	2,1	0,3	0,1	8,3
	140—150	5,26	4,6	2,15	0,01	4,8	3,9	0,2	0,1	9,0
4б	0—10	2,66	4,9	8,19	0,33	10,8	4,8	0,6	0,2	16,4
	10—20	3,33	4,7	5,27	0,24	5,8	1,8	0,3	0,1	8,0
	40—50	7,54	5,0	5,60	0,22	6,6	2,1	0,3	0,2	9,2
	80—90	8,75	5,0	4,45	0,27	5,2	2,5	0,5	0,2	8,4
	120—130	5,71	4,9	—	0,17	5,7	2,7	0,1	0,1	8,6

Данные табл. 2 показывают, что описанные выше почвы довольно своеобразны по своим свойствам. Они обладают слабокислой реакцией и характеризуются очень сильным накоплением гумусовых веществ; содержание гумуса здесь достигает 8—9% (т. е. соответствует содержанию гумуса в черноземах), причем на глубине 40—50 и даже 80—90 см количество гумусовых веществ достигает 5—8%. Таким образом, на первый взгляд кажется, что, несмотря на свое лесное происхождение, описываемые почвы представляют собой развитые дерновые почвы, в которых ведущее генетическое значение имеет мощная и глубокая аккумуляция гумусовых веществ. Однако лесные почвы Камчатки довольно сильно отличаются от таких типичных дерновых почв, как черноземы или горнолуговые почвы. Их гумусовый горизонт значительно меньше по мощности и имеет другой внешний облик (цвет, структуру и т. д.); глубокое же проникновение гумуса в толщу камчатских почв, очевидно, связано с инфильтрацией гумуса и некоторыми другими явлениями, о которых будет сказано ниже.

Действительно, данные табл. 2 показывают весьма своеобразный характер гумусового профиля рассматриваемых почв. Эти почвы обладают низкой емкостью обмена, не соответствующей содержанию гумуса. Это говорит о том, что гумусовые вещества в профиле камчатских почв имеют специфические свойства и их накопление лишь частично стиму-

лирует биологическую аккумуляцию оснований. Иначе говоря, дерновый процесс в образовании рассматриваемых почв проявляется в особой, нетипичной форме.

В табл. 3 приводятся данные валового химического анализа основного почвенного профиля (разр. № 4), которые уточняют изложенные выше соображения.

Таблица 3

Глубина взятия образца, см	Потери при прокалке	Валовое содержание, % на прокал. почву								Солянокислая вытяжка, % на сухую почву					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
0—10	11,70	62,2	20,7	6,5	1,0	6,4	2,4	0,3	0,6	0,18	3,40	1,75	0,27	1,51	0,65
10—15	11,39	57,4	25,9	4,9	0,9	6,5	2,6	0,4	0,5	0,40	7,82	2,56	0,22	1,31	0,48
20—27	5,27	65,3	21,3	5,1	0,9	3,9	1,7	0,3	0,6	0,84	3,46	2,31	0,28	0,50	0,62
40—50	18,66	51,3	23,4	15,3	1,0	4,8	2,8	0,4	0,8	1,16	11,43	6,67	0,41	1,20	0,54
90—100	5,72	56,0	27,3	9,3	0,9	4,3	2,4	0,2	0,5	0,68	13,00	6,85	0,57	1,12	0,87
100—110	3,51	62,2	22,4	5,9	0,6	4,8	2,1	0,4	0,5	0,26	7,65	4,69	0,42	1,79	1,31

Данные табл. 3, показывают некоторые признаки развития подзолистого процесса, выраженные (в валовом анализе) в относительном увеличении содержания SiO₂ в верхней части почвы и R₂O₃ — в средней и нижней. Данные солянокислой вытяжки также обнаруживают разное увеличение подвижных форм R₂O₃ в средней и нижней частях почвы, т. е. в иллювиально-гумусово-железистом горизонте.

В табл. 4 приведены дополнительные данные по групповому составу гумусовых веществ (разр. № 4).

Таблица 4

Глубина взятия образца, см	С органич.	Гумус, % на сухую почву по методу Тюрина	C/N	Групповой состав гумуса, % от веса воад.-сух. почв				
				вещества спирто-биз.-смеси	вещества, извлеч. при декальци-нации	гуминовые к-ты	фульво-кислоты	остаток
0—10	4,31	7,47	13,06	9,88	5,34	26,68	20,65	31,31
10—15	3,69	6,29	15,38	5,69	20,32	21,17	35,77	14,63
20—27	1,44	2,50	14,4	11,11	22,91	15,28	36,10	14,58
40—50	5,76	9,97	18,0	5,73	18,06	18,40	40,27	20,31

В табл. 4 видно закономерное изменение группового состава гумуса в профиле почвы. В ее верхней части (дернине) в составе гумуса преобладают гуминовые кислоты и остаточные вещества при значительном содержании фульвокислот; в средней и нижней частях почвы, т. е. в иллювиально-гумусово-железистом горизонте, преобладают фульво-кислоты, т. е. наиболее подвижные гумусовые вещества, связанные с Al и Fe.

Таким образом, полевое морфологическое описание типичных почв Камчатки, развитых под травянистыми березовыми лесами, сделанное на территории опытной станции вблизи Петропавловска, а также данные химических анализов дают основание констатировать в изученных почвах следующие характерные признаки:

1. Присутствие в почвенной толще значительного количества свежих минеральных материалов вулканического происхождения, обуславливающих большую неоднородность механического состава почв.

2. Накопление в верхней части почв (0—30 см) значительного количества гумусовых веществ смешанного, гуминово-фульвокислотного состава, а также относительно слабо выраженную аккумуляцию (биологическим путем) обменных щелочноземельных оснований.

3. Некоторое уменьшение минеральной части почвы путем относительного накопления SiO_2 в верхней части почвы и перемещения P_2O_5 в среднюю и нижнюю.

4. Ясно выраженную миграцию комплексных органико-минеральных веществ, гумусово-железистых в пределах почвенного профиля, с аккумуляцией их в средней и нижней частях почвы.

Если принять во внимание, что все эти явления в описываемых почвах органически сочетаются друг с другом и формируют поэтому довольно своеобразное направление почвообразовательного процесса, то наиболее точно генетическое определение изученных камчатских почв как дерново-лесных оподзоленных иллювиально-гумусово-железистых вулканических. Как мы увидим ниже, другие наблюдения, приведенные нами на Камчатке, подтверждают такой диагноз.

В самом деле, вот какую своеобразную торфяно-болотную железистую вулканическую почву мы встретили в долине р. Авачи, между территорией опытной сельскохозяйственной станции и Петропавловском (вблизи пос. Елизово).

Разрез № 5. Осушенный (дренированный) торфяник. Грунтовая вода на глубине 0,9 м.

1) 0—30 см — пахотный слой, буро-черный, сухоторфянистый, с большим количеством древесных и кустарниковых растительных остатков, рыхлый;

2) 30—80 см — торфяной горизонт, буро-черный, грубо разложивший низинный торф, плотный;

3) 80—90 см — слой вулканического песка, сизый, с рисовыми пятнами, мокрый.

Как видно из табл. 5, торфяник имеет кислую реакцию, которая только в слое вулканического песка становится слабокислой. В табл. 6 приводятся результаты зольного анализа торфяника (разр. № 5) и опазы из разреза № 4.

Таблица 5

Глубина зонты образца, см	Гигроск. влага	pH сол.	Гумус, % на сырую почву по методу Тюрина	Зольный остаток, % на сырую почву по методу Тюрина
0—10	14,05	4,1	40,96	1,61
30—40	12,00	4,8	62,36	1,66
80—90	0,76	4,9	2,83	не опр.

Таблица 6

Глубина зонты образца, см	Потеря при прокал.	Состав зольн. в % на чист. зольн.							
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	SO_2
Разр. № 5									
0—30	44,44	17,88	6,28	63,63	2,44	5,66	1,78	1,78	1,78
30—40	59,41	30,59	10,75	31,46	1,43	7,34	1,78	1,78	1,78
Разр. № 4 (опаз)	90,60	16,11	16,47	68,61	2,43	19,25	1,78	1,78	1,78

Наблюдается исключительно высокое накопление Fe_2O_3 (и Al_2O_3) в зольном составе низинного торфяника, что свидетельствует о высокой подвижности этих соединений (вероятно, в форме комплексных, органико-минеральных) в условиях Камчатки. В расположенном на склоне сопки опазе разреза № 4 наиболее значительно накапливается Ca и Mg Fe аккумулируется слабо, Al — более значительно. Таким образом, в целом для железа здесь устанавливается вполне закономерная геохимическая схема: вынос с возвышенных элементов рельефа и накопление в низинах.

В районе пос. Ключи, на территории вулканологической станции АН СССР, был описан разрез № 6а с весьма своеобразным морфологическим строением. Этот разрез был заложен на поверхности пологого холма под молодым березовым травянистым лесом. Профиль почвы мощностью до 150 см имел вид «слоеного пирога»: вся толща почвы была перерезана целой системой светлых прослоев вулканического песка и пепла. До глубины 150 см было отмечено шесть таких прослоев, считая самый верхний, напочвенный, мощностью в 3—4 см, из серого пепла, выпавшего в ноябре 1956 и марте 1957 г. Наиболее развитый почвенный горизонт был отмечен на глубине от 3—4 до 15—19 см. Он был представлен дерново-гумусовым бесструктурным слоем темно-бурого цвета. В промежутке между вторым (15—19 см) и третьим (30—40 см) прослоями пепла почвенный горизонт имел гумусовую окраску, так же как и глубже, до самого нижнего пеплового слоя, расположенного на глубине 87—90 см. Здесь, т. е. глубже 90 см, почва имела более яркую охристую окраску.

Таким образом, описанный разрез представляет особенно типичную вулканическую почву. Ее развитие происходило под непосредственным воздействием выпадающих из воздуха вулканических продуктов, которые периодически погребали верхние почвенные горизонты и тем самым непрерывно осложняли (омолаживали) почвообразование подобно тому, как это наблюдается в поймах рек при накоплении речных наилок в слонстых иллювиально-луговых почвах. Таким образом, почва в разрезе № 6а имеет вид молодой дерново-лесной почвы с неустановившимися еще свойствами и чертами. В частности, в ней, особенно в верхнем слое (3,4 см — 15—19 см), более или менее выражен современный дерново-гумусовый горизонт; ниже имеются следы древнего дерново-гумусово-железистого новообразования. Именно такое общее заключение можно сделать из морфологического описания профиля рассматриваемой почвы, а также из некоторых аналитических данных, приведенных в табл. 7.

Таблица 7

Глубина зонты образца, см	Гигроск. влага	pH сол.	Гумус, % на сухую почву по методу Тюрина	Азот, % на сухую почву по методу Тюрина	Поглощенные основания мг-экв на 100 г почвы		Солянокислая вытяжка, % на сухую почву					
					Ca ⁺⁺ по методу Гедройца	Mg ⁺⁺ по методу Гедройца	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO
4—14	3,07	5,3	11,1	0,39	23,3	6,9	0,18	3,44	2,22	0,27	1,93	0,55
40—50	2,12	4,8	4,2	0,16	5,8	3,1	0,22	4,57	2,80	0,22	1,66	0,40
60—70	2,34	4,9	3,1	0,12	5,2	3,6	0,20	5,50	3,20	0,32	1,79	0,62
100—110	3,55	5,2	2,5	—	6,9	4,3	0,26	6,95	4,10	0,31	1,85	0,88
140—150	2,00	5,3	1,7	0,04	4,9	3,7	0,19	4,50	3,35	0,15	1,53	0,64

Табл. 7 показывает, что почва в разрезе № 6а слабокислая в средней части, близка к нейтральной, вверху и внизу, глубоко гумусированная (с повышенным содержанием гумуса в слое 4—14 см), с ясным биологическим накоплением обменных Са и Mg в современном гумусовом горизонте и вместе с тем с очень слабо выраженным перемещением соединений Fe и Al (см. солянокислую вытяжку).

Интересно привести также краткие сведения о последнем почвенном разрезе, описанном нами на Камчатке и заложеном вблизи пос. Ключи, недалеко от профиля № 6а. Этот разрез был выкопан на равнине, сложенной осадками так называемой «сухой речки» (грязепеплового потока), которые часто формируются в вулканических районах Камчатки в зимнее время, в фазы усиления эруптивной деятельности и местного стаивания снегов. Почва развита под разреженным лесом из березы-преснеца (*Betula japonica*) и с поверхности покрыта слоем вулканического пепла (3—4 см). Ниже пеплового слоя развита темно-серая пылеватая гумусированная почва с неясно слоистым сложением.

Как видно из табл. 8, описываемая почва имеет слабокислую реакцию и относительно слабо развитый (молодой) гумусовый горизонт, отмеченный, однако, биологическим накоплением обменного Са и Mg.

Таблица 8

Глубина взятия образ- ца, см	Гигроск. влаги	pH сол.	Гумус, % на сухую почву по ме- тоду Тюринна	Азот, % на сухую почву по ме- тоду Тюринна	Поглощенные основания, мг-экв. на 100 г почвы	
					Са ⁺⁺ по мето- ду Гедройца	Mg ⁺⁺ по мето- ду Гедройца
3—10	2,22	5,1	8,1	0,27	16,6	4,1
30—40	0,83	4,8	1,1	0,04	2,4	2,0
60—70	0,17	5,4	0,4	0,02	1,8	1,6

Сопоставление изложенных выше фактических материалов и высказанных соображений с литературными данными о почвах Камчатки ввиду крайней ограниченности последних позволяет, к сожалению, скорее поставить некоторые интересные научные вопросы, чем их разрешить.

Как известно, наиболее полная работа по почвам Камчатки принадлежит Ю. А. Ливеровскому [1]. Кроме краткой сводки предшествующих материалов, в этом очерке были использованы результаты специального изучения почвенного покрова западного побережья Камчатки, области Центрально-Камчатской депрессии и Петропавловского района, произведенного в тридцатых годах. Надо отметить, что из всех перечисленных районов только последний совпадает с нашими, два же других района Камчатки, упомянутые в работе Ю. А. Ливеровского, нами не посещались. Эти районы не имеют современных вулканов и характеризуются несколько особыми условиями климата. Тем не менее сопоставление почвенных материалов, излагаемых Ю. А. Ливеровским, с нашими представляет большой интерес.

Ю. А. Ливеровский пишет: «Климатические условия Камчатки и, в частности, громадное количество атмосферных осадков, выпадающих в прибрежных частях полуострова, должны были бы приводить к развитию (здесь) очень сильно оподзоленных почв. В действительности же нигде на Камчатке не встречаем сильно оподзоленных почв и подзолов. Почвы Камчатки под травянистыми, березовыми и лесными лугами оподзолены весьма слабо...». Очевидно, поэтому Ю. А. Ливеровский

в качестве основного направления почвообразования на Камчатке называет развитие дерново-луговых почв, которые образуются под «естественными лесными лугами и березовым редколесьем с богатым травянистым покровом». Основным фактором местного почвообразования на Камчатке Ю. А. Ливеровский считает травяно-лесной тип растительности.

Это видно хотя бы из того, что появление «промежуточного звена» между дерново-луговыми и подзолистыми почвами, представленного слабоподзолистыми, часто охристыми и охристо-подзолистыми (по А. А. Красюку) почвами, Ю. А. Ливеровский связывает с изменением растительности, развитием более сомкнутых лесных насаждений с участием хвойных пород (ель, лиственница) и меньшим развитием травянистого покрова. Настоящие подзолистые почвы на Камчатке Ю. А. Ливеровским указываются только для хвойных лесов Центрально-Камчатской депрессии.

Выдвигая на первый план дерновый процесс почвообразования, связывая его с наиболее типичной для Камчатки растительностью (травянистыми березняками) и считая поэтому именно такой процесс основным направлением в образовании камчатских почв, Ю. А. Ливеровский отмечает одновременно глубокую местную специфичность дернового почвообразования. Он пишет: «Изучение процессов почвообразования при дерновом процессе на девственных почвах естественных лугов Камчатки не подтверждает полностью выводы, сделанные И. В. Тюриным для дерново-луговой почвы Ленинградской области. На девственных почвах Камчатки, несмотря на богатство щелочноземельными основаниями почвообразующих пород, аккумулируемых травянистой растительностью, все же не всегда достаточно оснований даже для полного насыщения поглощающего комплекса. При этом даже в дерново-луговых почвах с поглощающим комплексом, насыщенным основаниями, анализы силикатной части показывают ясно ищущий подзолистый процесс. Таким образом, биологическое накопление (в почвах Камчатки) не компенсирует потерю веществ, идущую в результате распада силикатов и процесса почвообразования».

Как известно, разнообразные природные процессы и явления всюду находятся в тесной и сложной связи и взаимной зависимости. Нет сомнения в том, что и климатические условия и биологические факторы почвообразования на Камчатке очень своеобразны и придают местным почвам специфический характер. Однако вряд ли было бы правильно, почвам специфический характер. Однако вряд ли было бы правильно, обобщая современные условия почвообразования на Камчатке, исключать из круга ведущих факторов явления современного вулканизма и его роль в качестве постоянного источника особого минерального материала для построения местных почв. Выше было отмечено, что во всех почвенных профилях, описанных нами на Камчатке, констатировались признаки новейшего (современного) поступления вулканогенного материала в почвенную толщу. Принципиально такую же картину показывают и данные Ю. А. Ливеровского даже для тех районов Камчатки, которые расположены вдали от действующих вулканов. Достаточно взглянуть на таблицу минералогического состава различных почв Камчатки, приводимую Ю. А. Ливеровским (табл. 5), чтобы везде в составе легкой фракции пыли найти очень большое (от 30 до 80%) количество вулканического стекла. Таким образом, есть все основания считать, что непрерывное, хотя и в различных видах, поступление вулканогенного материала (пепла, песка и т. д.) на поверхность современных почв Камчатки является одним из очень важных факторов местного почвообразования.

Как уже давно установлено специальными петрографическими исследованиями (В. П. Владелец, Б. И. Пийп и др. [3, 4]), продукты современного вулканизма на Камчатке имеют многие характерные особенности. Важное значение имеет их химический состав и, в частности, основной характер и высокое содержание щелочноземельных оснований. Наши данные по химическому составу вулканических пеплов и песка, встреченных в осмотренных почвенных разрезах, вполне соответствуют этим общим представлениям (табл. 9).

Таблица 9

Образцы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃
Вулканический песок (разр. 4)	65,4	21,3	5,1	0,9	3,9	1,7	0,3	0,6
Вулканический пепел (разр. 6)								
0—4	60,4	22,6	3,6	—	7,5	3,2	0,2	1,2
30—40	60,5	17,9	6,0	—	7,2	4,0	0,1	0,9
72—80	66,4	18,2	5,0	—	5,3	2,4	0,1	1,0

Совершенно ясно, что продукты вулканогенного происхождения, имеющие указанный выше химический состав и непрерывно, но в различных количествах поступающие в почвы, не могут не оказать глубокого влияния на ход местного почвообразования. Благодаря сравнительно малой устойчивости ряда своих минералогических компонентов (стекла и др.) эти продукты способны непрерывно снабжать почвенную массу значительным количеством щелочноземельных оснований, а также окислами железа, кремнеземом, вторичными силикатами и алюмосиликатами. Освобождение щелочноземельных оснований при почвообразовании на Камчатке стимулирует дерновый процесс и усиливает биологический кругооборот зольных элементов; появление свободных окислов железа и кремнезема, наряду с образованием малоустойчивых вторичных силикатов, облегчает проявление подзолообразовательного процесса и особенно формирование подвижных органо-минеральных соединений (ферро- и алюмогуматов), мигрирующих в почвенно-грунтовой толще.

Таким образом, современный вулканизм на Камчатке, видимо, должен оказать противоречивое влияние на развитие основных почвообразовательных процессов. При очень интенсивном поступлении вулканогенного материала и сравнительно слабой степени его разложения здесь должны стимулироваться преимущественно явления дернового почвообразования. При более слабом поступлении вулканического материала и сравнительно сильной степени его распада должны развиваться особые формы подзолистого процесса, более всего процессы миграции органо-минеральных веществ и формирование иллювиально-гумусово-железистых горизонтов.

Именно такую общую картину мы находим при сопоставлении материалов по разрезам № 6б (дерново-лесная почва), 6а (дерново-лесная, слабо подзоленная почва) и 4, 4а и 4б (дерново-лесные оподзоленные иллювиально-гумусово-железистые почвы). Таким образом, изложенная выше теоретическая схема получает в наших конкретных материалах известное практическое подтверждение.

Следует отметить, что эта схема не противоречит, а лишь дополняет и развивает наблюдения Ю. А. Ливеровского. Его утверждение о важ-

ном значении дернового процесса в образовании камчатских почв нашими материалами не оспаривается, однако подучает специальное объяснение факт органического сочетания дернового процесса с подзолистыми явлениями, а также и более общее явление слабой кислотности лесных почв Камчатки, развившихся в условиях очень влажного климата.

Институт географии АН СССР

Поступила в редакцию
23/VIII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Ливеровский, Почвы Камчатки. Камчатский сб., вып. 1, М.—Л., 1940.
2. С. Ю. Лилшиц, Ю. А. Ливеровский, Почвенно-ботанические исследования и проблема сельского хозяйства в центральной части долины р. Камчатки, М.—Л., 1937.
3. В. И. Владелец, О химическом составе Камчатской магматической провинции. Тр. Камчатск. вулканологич. станции АН СССР, вып. 1.
4. Б. И. Пийп, Новое эруптивное состояние вулкана Шивелуч с конца 1944 г. по май 1945 г. и некоторые замечания о геологической структуре этого вулкана и его прошлых извержениях. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1946.

Б. Ф. БЕЛЫШЕВ

ОСНОВНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ ПАЛЕАРКТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ НА ОСНОВАНИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СТРЕКОЗ (*Odonata, Insecta*)

Данная работа преследует цель дать только общую схему зоогеографического районирования Палеарктической области и только на основании распространения стрекоз, поэтому границы фаунистических комплексов и тем более зоогеографических подобластей даются линейно-схематически.

Очень затрудняет зоогеографический анализ слабое наше познание родственных отношений между отдельными видами, а часто даже таксономического положения существующих видов. Вероятно, ряд видов, которые существуют сейчас и имеют локальные ареалы, следует рассматривать как подвиды вида, дающего ряд викарирующих географических форм. В результате специальных работ [1—3] мы приходим к выводу, что даже в северной части Палеарктики многие виды оказались подвидами. Вероятно, многочисленные на юге виды родов *Gomphus*, *Orthetum* и других, имеющие очень узкие и викарирующие ареалы, могут быть объединены. Но поскольку южная фауна очень древняя, то там наличие локальных видов может и действительно иметь место, а поэтому к такому объединению надо подходить очень осторожно и только после специальных тщательных работ.

**

Существующее общее зоогеографическое деление Палеарктической области в той или другой степени повторяет геоботаническое деление этой площади, особенно когда мы касаемся деления на подобласти. Это создает впечатление, что существуют единые зоогеографические границы для всех животных, что, конечно, не так. В этом нас убеждает изучение распространения таких, например, насекомых, как стрекозы, которые мало зависят от биотических факторов, и прежде всего потому, что у них отсутствует узкая пищевая специализация. Эти насекомые не повторяют распространения ни растений, ни животных, мало зависят от зональных условий, часто встречаясь во многих зонах.

Автор глубоко убежден в том, что зоогеография должна строиться на суммировании данных, полученных при изучении распространения самых разнообразных групп животных, а не отдельных площадей.

В иных случаях и у весьма отдаленных в родственном отношении животных будут общие схемы распространения, а в иных случаях и близкие группы дадут резко отличные построения. Нет сомнения, что звери, птицы, бабочки и жуки дадут близкие схемы, но в них нельзя уложить стрекоз, ручейников, рыб и т. д.

В основу зоогеографических подразделений следует положить, как нам кажется, моменты исторические и прежде всего фаунистические комплексы, создающие коренное фаунистическое ядро, характерное для дан-

ной площади. В противном случае, т. е. если имеем в основе современные экологические условия, то неминуемо на первое место выдвигаем всего навсего стенотопные виды, которые приурочиваются к определенным узким жизненным условиям, например виды леса, виды степи, виды тундры и т. д.

Но ведь в одной и той же степи или в одном и том же лесу могут смешаться две совершенно различные по своему происхождению фауны, и смешаться только потому, что возникшие экологические условия оказались в равной мере пригодными для тех и других комплексов, а экологические барьеры отсутствовали. Вот и произошло смешение двух фаун с полной нивелировкой фаунистической специфичности, объединенных в настоящее время общностью условий жизни, но генетически чуждых друг другу.

В основу зоогеографического анализа может быть положен только фаунистический комплекс, который действительно типичен для данной территории, возник на ней и отсюда начал расселяться, т. е. в одних случаях вид или род будет автохтоном, а в других иммигрантом. Ясно, что положение фауны первых должно рассматриваться как основное, а вторых как дополняющее. В этом смысле наиболее приемлемым следует считать метод, который предложил Штегман [4], изучая распространение птиц. К сожалению, автор не закончил эту работу и не перешел к построению зоогеографических подразделений Палеарктики, фаунистические комплексы которой он изучал.

Изучение фауны стрекоз Палеарктической области в границах, установленных нами [4a], показало, что тут имеется целый ряд территорий, обладающих коренным фаунистическим ядром, возникшим именно здесь, по крайней мере в доледниковое время; с другой стороны, выделены площади, лишенные всяких специфических черт, возникшие на пути движения фауны из мест ее развития, главным образом уже в послеледниковое время. Так, нам представилась возможность выделить следующие территории, обладающие коренными фаунистическими комплексами: 1) Восточную Сибирь, 2) Приамурье, 3) Западную Европу, 4) Средиземноморье. Последняя площадь не совсем четкая, так как ее восточная часть могла бы быть выделена в особую подобласть, ибо имеет ряд специфических черт, т. е. обладает группой видов, центром развития которой ее следует считать. Однако большая древность фауны и потому обилие в ней локальных видов, как показали наши исследования [5], могут считаться нормальным положением для этой южной территории, фауна которой является западным структурным аналогом китайской фауны.

Перейдем к знакомству с отдельными фаунистическими комплексами.

1. Восточно-Сибирский фаунистический комплекс

Это, конечно, численно небольшой комплекс, так как относится к северной части Палеарктики, к тому же сильно пострадавшей во время оледенения, и не только в результате погребения под лед поверхности земли, но и в результате снижения температуры на площади, свободной ото льда.

Часть видов: *Somatochlora graeseri* Selys, *Agrion hylas* Trybom,* *A. lanceolatum* Selys, *A. glaciale* Selys и некоторые другие — в своем рас-

* Во внимание не принимается нахождение в Баварии, где недавно вид был обнаружен Bilek [6].

пространении ограничивается Восточной Сибирью или заходят лишь на территорию соседнего амурского комплекса. Другая часть видов расширяет свои ареалы значительно сильнее, уходя на запад, примерно до Прибалтики, следуя, как правило, вдоль лесной зоны. К таким видам можно отнести *Somatochlora arctica* Zett.,* *Aeschna clepsydra* Say.,** *Agrion soncinnum* Ioh. и некоторые другие. Наконец, значительная часть сибирских видов расселилась почти до Атлантического океана на запад и несколько расширила свой ареал на юг. К таким видам можно отнести *Leucorrhinia dubia* Lind., *Sympetrum scoticum* Don., *Epitheca bimaculata* Charp., *Somatochlora metallica* Lind., *Cordulia aenea* L., *Aeschna squamata* Müll., *Ae. juncea* L., *Lestes dryas* Kirby., *Agrion vernale* Hag., *Ag. armatum* Charp. и некоторые другие.

В некоторых случаях могут возникнуть сомнения в восточном происхождении, поскольку вид занял почти всю площадь от океана до океана. Тогда приходится обращать внимание уже на дополнительные моменты: наличие вида на берегах океанов, присутствие или отсутствие его на островах, обычность, наличие подвидов и т. д.

Действительно, вид *Aeschna juncea* L. встречается во всей Евразии, но нигде он не является столь обильным, как на востоке, где он к тому же дает целый ряд подвидов. Вид *Sympetrum scoticum* Don. на востоке заселил все острова и полуострова, а на западе еще отсутствует в половине Франции и в Испании. Вид *Agrion vernale* Hag. является обычнейшим на востоке и редким, спорадическим в Западной Европе.***

Очевидно, основной территорией рассматриваемого фаунистического комплекса следует считать Сибирь на восток от Енисея.

2. Приамурский (маньчжурский) фаунистический комплекс

Территория бассейна среднего, а частично и нижнего Приамурья отличается большим фаунистическим разнообразием, так как на ней сталкиваются две фауны: палеарктическая и китайская. Подобное смешение обусловлено южным положением местности, которая почти не испытала влияния ледникового периода, а также наличием горных хребтов, вытянутых в меридиональных направлениях, благодаря чему в долинах южные фауны могли далеко проникать на север, а по хребтам, наоборот, северные уходить на юг. Это так очевидно, что не требует объяснения.

В настоящее время основное ядро фауны завуалировано иммигрантами и с севера, и с юга, и, конечно, с запада.

Пока мы можем, с той или другой долей вероятности, отнести к этому фаунистическому комплексу около 20 видов.****

Часть этих видов эндемична для Приамурья, захватывая здесь то более, то менее крупную территорию. К таким видам мы относим сле-

* Нахождение этого вида в Альпах и на Карпатах следует рассматривать как реликтовое, связанное с оледенениями Европы в прошлом.

** Возможно, что этот вид американского происхождения, но проник он к нам еще в доледниковое время и сейчас расселяется на запад. Он представлен у нас хорошим подвидом, который обычно считают самостоятельным видом, хотя еще Calvert [7] объединял сибирских и американских стрекоз в один вид. Резко проявленная темнокрылость указывает на возможность развития вида в Старом Свете, это признак архаический.

*** О том, что это не вторичные центры развития, говорит уже тот факт, что именно тут мы встречаемся с наиболее архаическими формами, например формами, проявляющими склонность к темнокрылости.

**** Северная Япония не включена в анализ, так как является переходной окраиной и еще более завуалировала бы общий облик фауны.

дующие: *Gomphus nigripes* Selys, *Trigomphus anormolobatus* Bart., *Temnogomphus amurensis* Bart., *Davidius annulatus* Djak., *D. lunatus* Bart., *Platycnemis phillopoda* Djak., и некоторые другие.

Следующая группа видов, являясь, безусловно, приамурской по своему происхождению, распространилась вдоль южной Сибири далеко на запад, но не дальше Алтая. Сюда относятся *Macromia sibirica* Djak., *Gomphus epophthalmus* Selys, *Nihonogomphus heterostylus* Bart., *Onychogomphus ruptus* Selys, *Agrion ecornutum* Selys и некоторые другие. Очевидно, и *Anisogomphus maaki* Selys, известный пока из окрестностей Иркутска, войдет в эту группу.

Узкие эндемики Сибири, как это показали наши исследования, например, *Nihonogomphus heterostylus* Bart. [8] и *Macromia sibirica* Djak., существовали только из-за слабой изученности этой громадной территории.

Наконец, некоторые виды, которые следует считать восточными, ушли далеко на запад, проникнув в Западную Европу, но или не дошли до Атлантического океана, или встречаются там спорадически, тогда как на востоке они заселили даже острова. Эти виды имеют тенденцию к расширению ареала и на юг, а также к образованию подвидов. Наиболее характерные и не вызывающие сомнения виды этой группы: *Ophiogomphus cecilia* Four. и *Sympycna braueri* Bianchi.

3. Европейский фаунистический комплекс

Этот комплекс обладает довольно богатой местной фауной, но принадлежит исключительно к палеарктическим родам, что его отличает от амурского, где, как мы видели, в основном ядре имеется ряд эндемичных видов, принадлежащих к непалеарктическим родам. Часть видов ограничивается в своем распространении Западной Европой, но с тенденцией захвата ее южной части, и даже переходит через Пиренейский полуостров в Африку. К ним принадлежат, например, следующие виды (первая группа): *Libellula fulva* Müll., *Aeschna cyanea* Müll., *Brachitron pratense* Müll., *Gomphus vulgatissimus* L., *Onychogomphus forcipatus* L. (выходит в Восточную Европу), *Cordulegaster annulatus* Latr., *Pyrrhosoma nymphula* Sulz. и некоторые другие.

Столь же явно европейского происхождения и виды, которые расселились значительно дальше на восток, доходя до Алтая. Часть видов этой группы европейского комплекса расширила свои ареалы и к югу, т. е. в область Средиземноморья, но часть, в противоположность предыдущей группе, не идет на полуострова Средиземного моря. Это виды североевропейские, проявляющие стремление к расселению на восток. Ко второй группе, не подразделяя ее на подгруппы северную и южную, мы можем отнести, например, такие виды: *Zibellula depressa* L., *Leucorrhinia pectoralis* Charp., *L. albifrons* Burm., *L. caudalis* Charp., *Sympetrum sanguineum* Müll., *Orthetrum cancellatum* L., *Somatochlora flavomaculata* Lind. (?), *Aeschna affinis* Lind., *Ae. isosceles* Müll., *Ae. grandis* L., *Calopteryx splendens* Hag. (идет почти до Байкала), *Lestes virens* Charp., *Agrion puella* L., *Ag. pulchellum* Lind., *Platycnemis pennipes* Pall. и некоторые другие.

Наконец, к последней группе европейского комплекса следует отнести те виды, которые распространились на восток до Тихого океана и по существу являются транспалеарктиками, но в Европе распространены более широко. Сюда относятся *Gomphus flavipes* Charp. (отсутствующий, правда, на крайнем западе), *Lestes sponsa* Hans., *Ischnura elegans* Lind.

4. Средиземноморский фаунистический комплекс

Анализ этого комплекса особенно труден, так как мы сталкиваемся с обилием узколокальных, но принадлежащих к одним и тем же родам видов, т. е. обращает внимание видовое викаривание, что делает виды более похожими на подвиды. Во всяком случае, слишком часто имеются локально-западные или локально-восточные виды. Нет сомнения, что выделение туранского комплекса стрекоз, как это делает Н. Н. Акрамовский [9], не лишено основания*. Однако нам кажется, что пока все же удобнее объединять и средиземноморский и туранский комплексы в один, обладающий характерными чертами юга и древностью фауны.

Средиземноморская область, несмотря на свое пограничное положение, включает мало внепалеарктических родов. Это объясняется только тем, что громадная безводная пустыня Сахара является мощным экологическим барьером для африканской фауны. Только прекрасные летуны и с большим стремлением к перелетам, например *Anax imperator* Leach., оказались способными преодолеть Сахару. Во всяком случае, этот вид в равной мере встречается в южной Африке, в северной Африке, в Европе и Азии. Южноафриканская фауна стрекоз, согласно сводке Pinhey [10], имеет всего шесть общих с северной Африкой видов.

К типично западносредиземноморским видам принадлежат следующие: *Macromia splendens* Pict., *Orthetrum sarboum* Ramb., *Boyeria irene* Fonsc., *Onychogomphus uncatatus* Charp., *On. costai* Selys, *On. genei* Selys, *On. cognatus* Ramb., *Gomphus simillimus* Selys, *G. lucasi* Selys, *G. pulchellus* Selys, *Calopteryx haemorrhoidalalis* Lind., *Lestes viridis* Lind., *Ischnura genei* Ramb., *I. graellsii* Ramb., *Agrion scitulum* Ramb., *Ag. mercuriale* Charp., *Ag. lindeni* Selys, *Ag. caerulescens* Fonsc., *Platycnemis subdilata* Selys, *Pl. acutipennis* Selys и некоторые другие.

Распространение этих видов в западном Средиземноморье очень неоднородно: часть их узколокальна, встречаясь, например, только на островах или населяя только северо-западную Африку, только один Пиренейский полуостров и острова. Некоторая часть занимает и северо-западную Африку и Пиренейский полуостров. Группа видов, охватывая собой предыдущий ареал, встречается еще на Аппенинском полуострове. Наконец, небольшое количество видов наблюдается одновременно в значительной части южной Европы, северной Африке и в Малой Азии.

Большое количество видов локализовано и в восточном Средиземноморье. Тут также имеются очень узколокальные виды, известные, например, только из Египта, Малой Азии, Месопотамии, советской Средней Азии, Ирана и т. д. Часть видов занимает относительно широкие ареалы, охватывающие значительную часть передней Азии, Ирана, Аравию и т. д. Во всяком случае типичными для восточной части Средиземноморья будут, например, такие виды: *Sympetrum decoloratum* Selys, *S. tibiale* Ris, *Orthetrum gracile* Selys, *Or. ransonneti* Brauer, *Or. anseps* Schn., *Brachythemis fuscopalliata* Selys, *Calaeschna microstigma* Schn., *Onychogomphus lefebvieri* Ramb., *On. assimilis* Schn., *On. flexuosus* Schn., *On. macrodon* Selys, *Gomphus davidi* Selys, *Anormogomphus kiritschenkoi* Bart., *Cordulegaster insignis* Selys, *C. coronatus* Mort., *Epallagma alma* Selys, *E. fatime* Charp., *Calopteryx marocandica* Bart., *Lestes sellata* Selys, *Platycnemis oedipus* Eichenwald, *Pl. insularis* Selys и некоторые другие.

Перечисленные выше виды (41) являются или эндемиками, или почти эндемиками Средиземноморья в широком смысле этого слова, т. е. так,

* Что совпадает с мнением и ряда зоологов-позвоночников, например орнитолога И. А. Долгушина [11], маммалога В. Г. Гептнера [12], но отрицается орнитологом Б. К. Штегманом [13].

как понимают его зоогеографы. Затем некоторые виды, будучи безусловно средиземноморскими по своему происхождению, расселились довольно широко, уйдя несколько на север, но главным образом на восток до широты Алтая и Балхаша, а то и несколько дальше. Все эти широко распространенные виды обычно заселяют в равной мере и западное, и восточное Средиземноморье. В качестве примера приведем *Orthetrum brunneum* Fonsc., *Lindenia tetraphylla* Lind., *Lestes barbata* Fabr., *L. macrostigma* Ever., *Sympetrum fusca* Lind., *Pyrrhosoma tenellum* Vill., *Erythromma viridulum* Charp., *Ischnura fontainei* Mort., *I. pumilio* Lind., *Platycnemis latipes* Ramb. и некоторые другие.

Наконец, имеется еще группа средиземноморских видов, которые распространились почти или вполне от океана до океана и могут быть названы южными транспалеарктиками. Естественно, что эти эврибионтные виды очень расширили свой ареал и на север, в иных случаях заняв почти всю Европу. К этой группе видов можно отнести *Sympetrum meridionale* Selys, *S. striolatum* Charp., *S. fonscolombei* Selys, *Aeschna coluberculus* Hart. и некоторые другие.

Таким образом, у нас выделилось четыре фаунистических комплекса: два на востоке и два на западе. Обращает внимание, что обе пары равноценны: северные с более малочисленной и более молодой фауной, представители которой дают часто ареалы очень обширные, а южные отличаются богатством видового состава, древностью фауны и обилием более или менее локальных видов. Причины этого явления будут разобраны позже, а сейчас посмотрим, как распределяются территориально эти комплексы и какую часть Палеарктической области они занимают.

Указываемые сейчас границы являются грубо схематичными, только принципиальными, не претендующими ни на какую абсолютность. Установление действительных границ и не входит в задачу настоящей работы, так как потребует фаунистического анализа в очень многих местах намеченных границ.

1. Сибирский комплекс занимает площадь всей Сибири на восток от Енисея и восточного Алтая на юге. Южная его граница, очевидно, пройдет по Саянам, по р. Шилке и от самого северного изгиба Амура к нижнему течению этой реки. Отсюда по побережью и в обход острова Сахалин и далее на север, включая полуостров Камчатку*.

2. Амурский комплекс занимает Маньчжурию, Уссурийский край, среднее и частично нижнее Приамурье и, очевидно, остров Хоккайдо**.

3. Европейский комплекс занимает всю Западную Европу, примерно до долготы Ленинграда — устья р. Дуная. На юге вне его находятся только полуострова Средиземного моря. Северная граница, очевидно, пересекает, судя по работам Somme [17] и Tinneland [18], Скандинавский полуостров в его средней части и Финляндию в южной.

4. Средиземноморский комплекс занимает северное побережье Африки, южную Европу, Малую Азию, Кавказ, советскую Среднюю Азию,

* Не исключена возможность включения сюда и Аляски, где из 11 видов стрекоз найденных тут Gurie [14], шесть летают и в Сибири, а остальные пять относятся к вполне палеарктическим родам.

** Включение северной Японии в Палеарктику нам представляется возможным, так как эта территория, судя по фаунистическому списку у Asahina [15], все же ближе к палеарктической, чем к китайской, что согласуется с мнением дипедеролога А. И. Куренцова [16].

Иран, Месопотамию, почти всю Аравию и, естественно, все страны, прилежащие с востока к Средиземному морю.

Следовательно, громадная территория Западной Сибири, Монголии, Казахстана и Восточной Европы остается вне основных комплексов фауны. Действительно, эта территория не представляет собой ничего характерного, не имеет своего фаунистического ядра и почти лишена эндемиков. Фауна этой площади складывается из видов широко распространенных, к которым присоединяются выходцы из того или другого фаунистического комплекса, то более, то менее глубоко внедряясь в нее. Явно, что эта территория занята молодой фауной, возникшей в основном в послеледниковое время и не имеющей еще своих специфических черт.

На прилагаемой карте-схеме видно распределение всех упомянутых в работе областей.

**

Нашей задачей является также выяснение, насколько однородна фаунистически вся средняя часть Евразии, можно ли в одно целое объединить, в фаунистическом смысле, Восточную Европу, Западную Сибирь, Казахстан и Монголию или их фауны существенно отличаются.

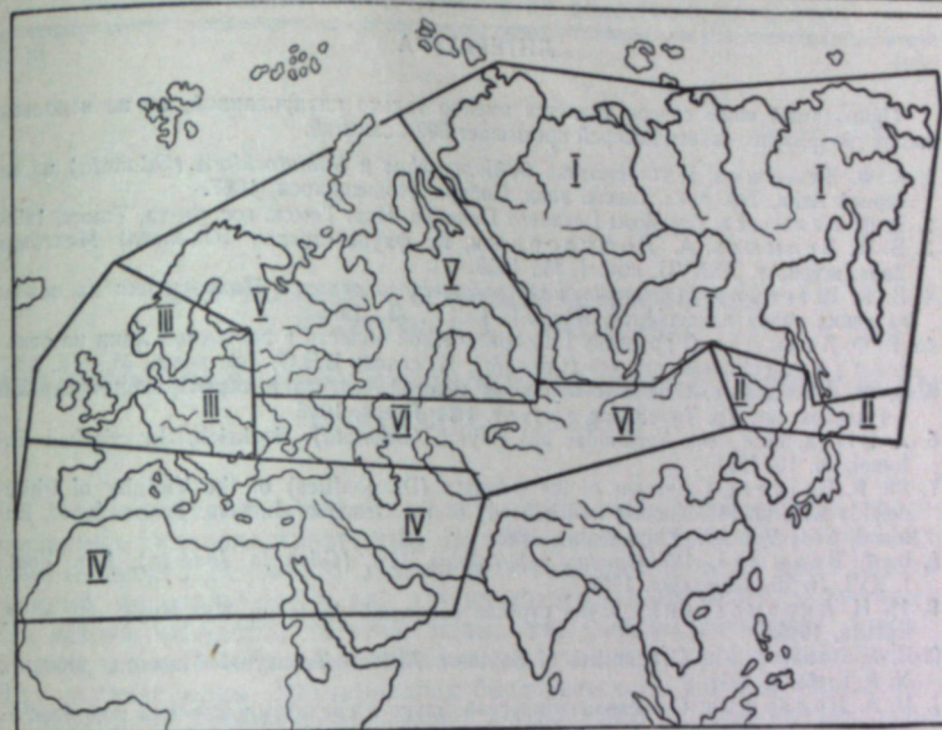
Уже *a priori* можно сказать, что единства тут ожидать трудно. В разных местах мы найдем различные фаунистические комплексы, но не коренные, а образованные за счет выходцев из основных фаунистических комплексов, т. е. смешанную фауну с преобладанием тех или других элементов.

Чтобы лучше уяснить возможность распределения выходцев из коренных комплексов, обратимся к изучению направлений основных миграций, которые до известной степени определили собой и форму ареалов. Нами было показано [5], что миграции в широтном направлении имели очень ограниченное значение. Зато миграции в долготном направлении были крайне сильными, охватив большое количество видов, которые во многих случаях расселились очень широко, вплоть до побережий океанов. Таким образом, ясно, что вся территория, идущая на восток от границы европейского комплекса, обладает одними и теми же фаунистическими особенностями: тут мы найдем смесь европейской и сибирской фаун и почти не обнаружим влияния средиземноморской и амурской. Весь вопрос в том, где проходит южная граница этого европейско-сибирского смешанного комплекса.

Обращаясь к изучению ареалов средиземноморских, а также сибирских и европейских видов, видим, что влияние средиземноморских заканчивается где-то на средней Украине и в среднем Казахстане, до которых еще доходят такие виды, как *Sympetrum meridionale* Selys, *Orthetrum brunneum* Fonsc., *Aeschna isosceles* Müll., *Lestes macrostigma* Ever. (идет немного севернее, но там очень редка), *Sympycna fusca* Lind., *Agriion ornatum* Selys (только на Украине) и т. д.

В это же время граница многих видов европейского и сибирского комплексов идет на юг, примерно до тех же пределов, иногда отходя немного севернее, а иногда заходя немного южнее.

Во всяком случае, мы можем привести в качестве примера такие виды, как *Leucorrhinia albifrons* Burm., *L. caudalis* Charp., *Somatochlora flavomaculata* Lind., *Aeschna grandis* L. и некоторые другие европейские и *Leucorrhinia dubia* Lind., *Sympetrum scoticum* Don., *Epietheca bimaculata* Charp., *Somatochlora metallica* Lind., *Cordulia aenea* L., *Aeschna juncea* L. (не учитывая изолированные ареалы на Кавказе и в других южных горах), *Agriion armatum* Charp., *Ag. vernale* Hag. и некоторые



Карта-схема деления Палеарктической области на подобласти.

I — Сибирская, II — Амурская, III — Европейская, IV — Средиземноморская, V — Европейско-Сибирская, VI — Монголо-Казахская.

другие (сибирские), которые не идут южнее, чем северный предел предыдущей группы.

Следовательно, грубо схематически и линейно мы проведем границу, отделяющую европейско-сибирский комплекс от южного, через среднюю Украину, города Оренбург и Кокчетав и оз. Зайсан.

Выделяющаяся нами, таким образом, полоса, идущая от устья Дуная до Маньчжурии, обладает переходной фауной, в которой очень сильно влияние средиземноморской и, пожалуй, европейской фаун. Со стороны Сибири влияние незначительно, как слабо влияние и амурской фауны. Мы не будем давать видовой характеристику этой фауны, она и так ясна. Западный зоогеографический облик монгольской фауны мы уже показали ранее [2, 3, 19], и это полностью характеризует всю фауну.

Таким образом, мы подошли к зоогеографическому районированию Палеарктической области, которая делится на шесть подобластей. Четыре подобласти — Сибирская, Амурская, Европейская и Средиземноморская — имеют коренную фауну, а две — Европейско-Сибирскую и Монголо-Казахскую — следует рассматривать как переходные, с фауной, представляющей смешение фаун соседних областей. Территориальное распределение этих подобластей и граница Палеарктической области даны на прилагаемой карте-схеме.

В заключение следует подчеркнуть, что многие места этой работы могут показаться и не совсем ясными, если читатель незнаком с нашими предыдущими работами, которые представляют собой звенья цепи одного исследования, последующим звеном которого будет работа, посвященная зоогеографии северной Азии.

Восточно-Сибирский
филиал Сибирского отделения
АН СССР

Поступила в редакцию
27/XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

Приводимый ниже список является именно только цитированной, но не использованной литературы, список которой превышает 500 названий.

1. Б. Ф. Бельшев, К систематике *Ophiogomphus* и *Somatochlora (Odonata)* из северной Азии. Тез. докл. совещ. зоол. Сибири, Новосибирск, 1957.
2. Б. Ф. Бельшев, Стрекозы Верхнего Приобья. Изд. Томск. гос. ун-та, Томск, 1958.
3. Б. Ф. Бельшев, А. Дошидорджи, К фауне стрекоз (*Odonata*) Монголии. Зоол. журн., т. XXXVII, вып. I, М., 1958.
4. Б. К. Штегман, О принципах географического деления Палеарктики на основе изучения типов ландшафтов. Изв. АН СССР, Л., 1936.
- 4а. Б. Ф. Бельшев, О пределах Палеарктической области в восточной Азии на основании распространения стрекоз (*Odonata*). III совещ. В.Э.О. Тез. докл., М.—Л., 1957.
5. Б. Ф. Бельшев, Основные принципы географического распространения стрекоз в Палеарктике. Тр. Томск. гос. ун-та, т. 142, Томск, 1956.
6. A. Bilek, Eine neue Agrionidae aus Bayern (*Odonata*). Nachricht. Bayerischen Entomol., N. 10, 1954.
7. Ph. P. Calvert, Catalogue of the Odonata (Dragonflies) of the Vicinity of Philadelphia with an Introduction to the Study of the Group of Insects. Trans. Amer. Entomol. Soc., Vol. XX, Philadelphia, 1893.
8. Б. Ф. Бельшев, *Altaigomphus heterostylus* Bart. (*Odonata, Insecta*). Ann. Zool., t. XVI, № 25, Warszawa, 1957.
9. Н. Н. Акрамовский, Фауна стрекоз советской Армении. Зоологич. сб., т. V, Ереван, 1948.
10. E. S. Pinhey, The Dragonflies of Southern Africa. Transvaal Museum memoir, N. 5, Pretoria, 1951.
11. И. А. Долгушин, О средиземноморской фауне и средиземноморской подобласти. Мат. совещ. зоогеограф. 1957 г. Изд. Львовск. ун-та, Львов, 1958.
12. В. Г. Гептнер, Пустынно-степная фауна Палеарктики и очаги ее развития. Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. биол., нов. сер., т. 50, вып. 1—2, М., 1945.
13. Б. К. Штегман, О некоторых чертах сходства в закономерностях распространения у птиц и млекопитающих. Мат. совещ. зоогеограф. 1957 г. Изд. Львовск. ун-та, Львов, 1958.
14. R. P. Gurie, Pares from the Harriman Alaska Expedition. Proc. Washington Acad. Sci., Vol. III, Washington, 1901.
15. S. Asahina, Odonata of Hokkaido. Tenthredo Acta Entomol., Vol. V, N. 2, Tokyo, 1938.
16. А. И. Куренцов, К зоогеографическому районированию Приамурья. Мат. совещ. зоогеограф. 1957 г. Изд. Львовск. ун-та, Львов, 1958.
17. S. Somme, Contributions to the Biology of Norwegian Fishfood animals. III. Zoogeographische studien über Norvegische Odonaten. Norske Vid.-Akad., Oslo, Mat. Natur. Klasse, N. 12, Oslo, 1936.
18. A. Tjonneland, A Contribution to the Zoogeography of Norwegian Dragonflies. Univ. i Bergen, Naturvitens-kapelig rekke, № 15, Bergen, 1952.
19. Б. Ф. Бельшев, Одонатологическая фауна Монголии в связи с фауной южного Алтая. Докл. научн. конф. «Природа и природные богатства Алтайского края», Бийск, 1959.

Г. Л. ВАСИЛЬЕВА, О. М. КОЖОВА, Н. А. ГОСМЕР,
Т. Н. ПУТЯТИНА, Э. Н. МИШАРИНА

ПЛАНКТОН ИРКУТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В ПЕРВЫЕ ГОДЫ
ЕГО СУЩЕСТВОВАНИЯ

В нашей стране в последние годы происходит строительство многочисленных гидроэлектростанций. Водохранилища, создаваемые при них, помимо своего основного назначения — накопления воды для работы станций, используются и для других хозяйственных целей, в частности как источники чистой питьевой воды, как рыбохозяйственные угодья. В связи с этим необходимо изучение развития жизни в водохранилищах. Для исследования формирования биологического режима Иркутского водохранилища, первого на Ангаре, в 1957—1958 гг. была организована комплексная экспедиция Биолого-географического научно-исследовательского института Иркутского университета под руководством М. М. Кожова. Планктонная группа экспедиции (руководитель Г. Л. Васильева) изучала сезонную динамику и горизонтальное распределение планктона. Зоопланктон обработан Г. Л. Васильевой и студенткой университета Э. Н. Мишариной, бактерио- и фитопланктон — О. М. Кожовой (Байкальская лимнологическая станция АН СССР) и студентами университета Т. Н. Путятиной и Н. А. Госмер.

Материал и методика

Сбор материала производился в следующие сроки: 25—28 июля, 28—31 августа 1957 г.; 1 марта, 7 апреля, 20—23 июня, 20—26 июля, 20—24 августа, 1—3 октября 1958 г. В 1957 г. были сделаны поперечные разрезы через русловую часть водохранилища на 37 и 50 км от Байкала (средний и предплотинный участок). В 1958 г. разрезы производились через каждые 10 км. Кроме того, в среднем и нижнем участках по медали водохранилища брались дополнительные станции. Из заливов наиболее полно были обследованы Курминский, Ершовский, Топка, Еловый. В первом производились разрезы через 3 км.

Для определения общего количества бактериопланктона пробы брались батометром в склянки и отфильтровывались сразу же после их взятия через мембранный ультрафильтр № 2. Бактерии подсчитывались при увеличении микроскопа $\times 1000$. Фитопланктон собирался батометром и обрабатывался обычным счетным методом. Биомасса бактерий и водорослей вычислялась путем определения объема отдельных клеток. Сбор зоопланктона производился сетью Джеди (средняя модель, газ № 67) по фракциям 0—5, 5—10, 10—20 и 20—30 м, а на мелководьях — сетью Цепелин (площадь входного отверстия 15 см², газ № 67). Обрабатывался зоопланктон обычными методами. Веса планктонов, полученные нами, приведены в таблице в приложении, остальные веса взяты из работ [1—3].

Краткая характеристика водохранилища

Иркутское водохранилище (рис. 1) создано подпором вод ГЭС на участке Ангары от Байкала до г. Иркутска. Протяженность его — 55 км, ширина у плотины — 2,5 км [4]. Наполнение водохранилища началось в конце 1956 г., а в 1958 г. подпор от плотины подошел к оз. Байкал. При таком наполнении (первая очередь) полезная емкость водохранилища составляет 1200 млн. м³ [13]; в дальнейшем, при поднятии уровня, она увеличится. При таком объеме воды и среднемноголетнем стоке в 60 730 млн. м³ в год вода в водохранилище будет обмениваться примерно 4 раза в месяц. Перед заполнением водохранилища ложе его было очищено от построек и леса. Берега водоема резко отличаются друг от друга. Левый берег, каменистый и обрывистый, покрыт лесом; правый, более пологий, сейчас значительно размыт. Вдоль него на местах бывших огородов и пашен иногда отмечается полоса мутной воды. Береговая линия, длина которой 250 км, сильно изрезана и образует около 40 заливов и бухт. Из них 12 заливов (Уладова, Еловый, Топка, Ершовский и др.) более 2—3 км, а Курминский — около 10 км в длину. Русловая часть водохранилища (бывшее русло и пойма реки) может быть разделена из 3 участка, отличающиеся друг от друга по глубине, скорости течения, прозрачности, температуре воды и развитию планктона. Границы участков меняются в зависимости от наполнения водохранилища. Первый участок, верхний, от Байкала до реки Тальцинки (примерно 19 км) в 1957 г. или до Большой Речки (примерно 10 км) в 1958 г. представляет собой почти не изменившуюся Ангару, с максимальными глубинами до 5—7 м, высокой прозрачностью вод (до дна) и скоростью течения до 0,8 м/сек. Температура на поверхности воды здесь была в конце июня 1958 г. 4—4,5°, в конце июля — 8—12°, а в августе — до 14°C. Второй участок, средний, расположен между Большой Речкой и Курминским заливом (19—37 км от Байкала). Он также находится под заметным влиянием Байкала. Глубина участка — до 15 м. В июне 1958 г. температура воды была 4—4,5°, в июле — 8—9°, в августе — 14°, прозрачность воды летом была довольно высокая — 7—8 м. Скорость течения уменьшалась от 0,8 м/сек у Б. Речки до 0,22 м/сек на 37-м км. Третий участок, нижний, предплотинный, тянется от Курминского залива (37-й км) до плотины, где отмечается максимальная для водохранилища глубина — 33 м. Течение здесь не превышает 0,1 м/сек



Рис. 1. Схема Иркутского водохранилища.

Участки: 1 — верхний, 2 — средний, 3 — нижний, — — — границы участков, ... взятия проб.

Речкой и Курминским заливом (19—37 км от Байкала). Он также находится под заметным влиянием Байкала. Глубина участка — до 15 м. В июне 1958 г. температура воды была 4—4,5°, в июле — 8—9°, в августе — 14°, прозрачность воды летом была довольно высокая — 7—8 м. Скорость течения уменьшалась от 0,8 м/сек у Б. Речки до 0,22 м/сек на 37-м км. Третий участок, нижний, предплотинный, тянется от Курминского залива (37-й км) до плотины, где отмечается максимальная для водохранилища глубина — 33 м. Течение здесь не превышает 0,1 м/сек

Прозрачность ниже, чем на верхних участках (3—6 м), температура воды, наоборот, значительно выше. В июне 1958 г. на поверхности она была 10—13°, а к августу повысилась до 16°. На глубине 10 м температура в августе была 13°, а на 25 м — 9,8°.

В заливах водохранилища, узких и длинных, значительные площади имеют глубины более 2—3 м, течение почти отсутствует. Дно заливов покрыто отмирающей луговой растительностью, кустарниками и пнями. Цвет воды во всех заливах бурый. Вода летом прогревается сильнее, чем в русловой части. В слое 0—2 м температура в июне 12—17°, в июле — августе — 19—21°. Глубже 2 м она на 2—5° ниже. Особенно это заметно в Курминском заливе.

Бактериопланктон

Наблюдения, проведенные нами, показали, что в годичном цикле развития бактерий можно наметить два максимума. Первый, весенний, отмечен в апреле и составляет не выше 400 тыс. клеток на мл в поверхностном слое воды. К июню количество их уменьшается до 200 тыс. клеток на мл, а биомасса составляет 0,25 мг/л. Второй, летний, более высокий максимум отмечается в августе, когда концентрация бактерий достигает 1 млн. клеток на мл, при биомассе до 0,7 мг/л. В октябре количество бактерий не превышает 150 тыс. клеток на мл. В различных частях водохранилища концентрация бактерий неодинакова, но различия в их содержании в отдельных частях не велики. Так, в русловой части водохранилища в июне 1958 г. наиболее богатым участком был предплотинный, в июле — предплотинный и верхний (у Б. Речки), а в августе — верхний (Б. Речка — 29-й км). На поперечных разрезах обычно более богатыми оказывались точки вдоль правого берега. В заливах концентрация бактерий иногда превышала таковую в русловой части, но не более, чем в 1,5—2 раза. В вертикальном распределении бактерий определенной закономерности установить не удалось: изменения численности бактерий в отдельных точках были незначительны.

Сравнение бактериопланктона Иркутского водохранилища с другими (Клязьминским и Рыбинским [5, 6]) показывает, что для всех них характерно наличие 2 максимумов численности в течение года: весеннего и летнего. Концентрация бактерий в Иркутском водохранилище, как правило, ниже, чем в двух выше названных, но исчисляется одинаковым порядком цифр. Так, в Рыбинском водохранилище количество бактерий в период максимума составляет 6 млн. клеток на мл, в Клязьминском — до 2,5 млн. клеток на мл, в Иркутском — 80 тыс. — 1 млн. клеток на мл.

Фитопланктон

Фитопланктон р. Ангары до образования водохранилища был изучен не полно. На основе имеющихся у нас материалов (сборы Г. Л. Васильевой и Л. А. Караваевой) и опубликованных данных [7, 8] можно сказать, что фитопланктон Ангары на участке нынешнего водохранилища был крайне беден и состоял из водорослей, вынесенных из Байкала, с примесью донных видов, особенно диатомей. Значительно обильнее он был в заливах, где в массе развивались *Asterionella formosa*, *Dinobryon* sp., *Volvox aureus*.

В водохранилище в первые годы его существования нами было зарегистрировано 27 видов планктонных водорослей, из них диатомовых —

Bacillariophyta — 12, зеленых — *Chlorophyta* — 9, сине-зеленых — *Cyanophyta* — 4, золотистых — *Chrysophyta* — 2. Наиболее интенсивно развивались сине-зеленые — *Anabaena affinis*, *A. aequalis*, *A. spiroides*, *Oscillatoria* sp., диатомовые — *Stephanodiscus binderanus*, *S. hantzschii*, *S. dubius*, *Synedra acus*, *S. ulna* var. *danica*, *Asterionella formosa*, *Melosira islandica* subsp. *helvetica*, *M. baicalensis*, *Cyclotella minuta*, золотистые — *Dinobryon cylindricum*, *D. cylindricum* var. *palustrae*, зеленые — *Ankistrodesmus* sp., *Pediastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Pandorina morum*, *Eudorina elegans*. Кроме них, в большом количестве были представлены бентосные диатомеи из родов *Fragilaria*, *Diatoma*, *Cocconeis*, *Navicula*, *Cymbella*, *Gomphonema*.

Летом 1957 г. в водохранилище из планктонных водорослей интенсивно развивалась *Oscillatoria* sp., количество которой доходило до 0,5 млн. клеток на л. В большем количестве, чем осциллятория, в толще вод присутствовали донные диатомеи — фрагилярии (в основном *Fragilaria virescens*, до 1 млн. клеток на л, а также улотрикс и спирогира. Наибольшее количество донных водорослей было обнаружено по медиали водохранилища, а осциллятории — в заливах и вдоль берегов. В заливах, кроме них, обильно вегетировали *Dinobryon cylindricum* (до 1 млн. клеток на л) и *Anabaena* sp. Последней в Курминском заливе было 0,5 млн. клеток на л.

В 1958 г. развитие фитопланктона в водохранилище протекало следующим образом. В подледный период основную массу фитопланктона нижнего участка составляли *Ankistrodesmus* sp. и *Synedra acus*. В марте их было до 100 тыс. клеток на л, а в апреле развитие анкistroдесмуса увеличилось, а синедры уменьшилось. В июне как в руслевой части водохранилища, так и в заливах господствующим видом стал *Dinobryon cylindricum*, наибольшее количество которого было в предплотинном участке и в заливах (до 70 тыс. клеток на л). Кроме него, по всему водохранилищу продолжала вегетировать синедра, особенно обильно представленная в верховьях заливов (до 60 тыс. клеток на л). На нижнем участке появились также *Stephanodiscus binderanus* (8—10 тыс. клеток на л), *S. hantzschii*, *S. dubius*. Кроме планктонных водорослей, в это время встречалась *F. virescens*; особенно много ее было в районе Тальцов (200 тыс. клеток на л). По биомассе фитопланктона, также как и по качественному составу, наиболее богатой была предплотинная часть водохранилища и заливы. Биомасса фитопланктона составляла здесь около 0,1 г/м³, а в верхнем и среднем участках — лишь 0,01—0,02 г/м³.

В июле 1958 г. из состава фитопланктона исчез *Stephanodiscus binderanus*; *Dinobryon cylindricum* сохранился только в заливах (20 тыс. клеток на л); *Synedra acus*, распространенная в июне по всему водохранилищу, встречалась лишь в предплотинном участке. Вместо них более обильно стали развиваться *Stephanodiscus hantzschii*, *S. dubius* (до 200 тыс. клеток на л), а также *Ankistrodesmus* sp., появилась *Asterionella formosa*. Биомасса фитопланктона в июле по всему водохранилищу уменьшилась по сравнению с июнем и составляла в наиболее богатой предплотинной части 0,04 г/м³, а на среднем и верхнем участках — 0,002 г/м³.

Годовой максимум развития фитопланктона в нижней части и в заливах был отмечен в августе, когда биомасса водорослей была 0,15—0,34 г/м³, за счет развития главным образом *Asterionella formosa* (1—2 млн. клеток на л), а также присутствия *Synedra acus*, *Ankistrodesmus* sp., *Nitzschia acicularis*, *Cyclotella minuta*. В среднем и верхнем участках биомасса фитопланктона в августе уменьшилась по сравнению с

предыдущими месяцами и составляла около 0,001 г/м³ (рис. 2). В октябре доминирующим видом фитопланктона нижней части водохранилища продолжала оставаться *Asterionella formosa*, хотя количество ее уменьшилось до десятков тыс. клеток на л.

Из приведенного описания видно, что картина развития фитопланктона водохранилища в 1958 г. была совершенно иной, чем в 1957 г., когда биоценозы фитопланктона еще не сформировались, а в толще встречались в основном бентосные водоросли, поднятые со дна во время заполнения водохранилища.

По систематическому составу планктонных водорослей Иркутское водохранилище отличается от других подобных водоемов. Видовой состав водорослей здесь обогащается за счет присутствия эндемичных байкальских диатомей *Melosira baicalensis*, *Cyclotella baicalensis*, *C. minuta*.

Но, с другой стороны, ряд водорослей, особенно зеленых, в массе развивающихся в других водохранилищах, здесь не обнаружен.

Биомасса фитопланктона Иркутского водохранилища значительно меньше, чем в других водохранилищах Европейской части СССР. Как было указано выше, в Иркутском водохранилище она не превышает 0,4 г/м³, тогда как в Учинском водохранилище в период максимума она составляла около 10 г/м³, в Рыбинском — несколько г/м³, а в Симферопольском — даже 100 г/м³, [9—11].

Иначе, чем в других водохранилищах, распределяется фитопланктон по акватории Иркутского водохранилища. А именно, наибольшее развитие планктонных водорослей происходит здесь в нижней предплотинной части. В других водохранилищах водоросли распределяются более или менее равномерно или сосредоточиваются в верхней части, что связано, по мнению ряда авторов, с притоком биогенных элементов из рек.

Зоопланктон

До затопления в пойменных водоемах и в русле верхнего течения Ангары зоопланктон был довольно разнообразным (обнаружено более 100 форм) [7]. Для Тальцинского залива реки указано 20 форм [2]. В Ангаре преобладали коловратки, а в пойменных водоемах клadoцеры.

В водохранилище летом 1957 г. найдено 43 формы, из них *Rotatoria* — 24, *Cladocera* — 8, *Copepoda* — 6, *Protozoa* — 5. В 1958 г. количество форм увеличилось до 56, из них коловраток — 30, клadoцер — 11, во форм увеличилось до 56, из них коловраток — 30, клadoцер — 11, копепод — 7, простейших — 8 форм. После наполнения водохранилища большинство планктонов, живших в Ангаре, исчезли, но обнаружены ви-

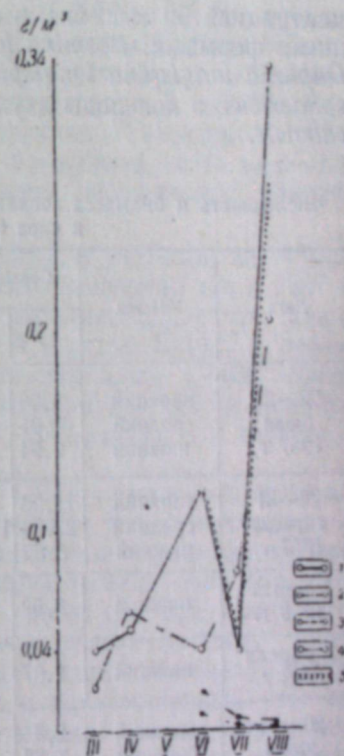


Рис. 2. Сырая биомасса фитопланктона в Иркутском водохранилище в 1958 г.

1 — приплотинный участок, 2 — средний участок, 3 — пристоковый участок, 4 — верховье залива Топка, 5 — верховье залива Ершовского.

ды, не указанные прежде, а именно *Harpacticella inopinata*, *Collotheca* sp., *Synchaeta pachypoda* и *Notholca olchonensis**

В русловой части водохранилища ведущими видами среди коловраток являлись *Synchaeta stilata*, *Keratella quadrata*, *K. cochlearis*, *Filinia terminalis*, *Polyarthra trigla*, *Notholca longispina* (с максимальной концентрацией 90 тыс. экз. в м³). Кладоцеры были представлены следующими формами: *Bosmina longirostris* var. *pellucida*, *B. l.* var. *similis*, *Daphnia longispina longispina* typ., *D. l. hyalina* var. *galeata*, *Chydorus sphaericus*, а копеподы двумя видами — *Cyclops kolensis* и *Epischura baicalensis*.

Таблица 1

Численность и биомасса зоопланктона русловой части Иркутского водохранилища в слое 0—10 м в среднем для участка

Дата	Участки	Copepoda		Cladocera		Rotatoria		Protozoa	Весь зоопланктон	
		1	2	1	2	1	2		1	2
23—28 июля 1957 г.	верхний	1,23	15,85	0,01	0,14	2,3			3,54	15,99
	средний	1,01	8,42	0,07	1,12	3,14			4,22	9,54
	нижний	0,94	4,15			0,96			1,9	4,15
28—31 августа 1957 г.	верхний	11,96	139	0,01		1,56		единич.	13,53	139
	средний	22,59	112,32	0,43	6,65	3,2		0,41	26,63	118,97
	нижний	5,52	35,19	0,26	0,72	1,39		единич.	7,17	35,91
1 марта 1958 г.	нижний	8,09	29,1	0,27	2,65	0,18	0,06		8,54	31,81
7 апреля 1958 г.	нижний	1,87	8,47			0,25	0,03		2,12	8,5
20—23 июня 1958 г.	верхний	2,3	18,4						2,3	18,4
	средний	1,88	6,64			1,02	2,05	0,01	2,91	8,69
	нижний	5,92	24,36	0,2		2,69	4,56	0,51	9,32	28,92
20—26 июля 1958 г.	средний	20,06	87,57	0,28	2	1,61	3,15		21,95	92,72
	нижний	7,22	53,77	1,37	1,44	22,17	25,32	0,17	30,93	80,53
20—24 августа 1958 г.	верхний	10,66	117,84	0,58	3,8	28,88	11,77		40,12	133,41
	средний	9,04	116,02	0,81	8,34	15,27	9,82		25,12	134,18
	нижний	22,86	230,04	13,48	197,41	66,01	64,9	1,05	103,4	492,35
1 октября 1958 г.	средний	4,19	106,59	1,77	25,68	15,53	5,02		21,49	139,2
	нижний	3,95	58,92	2,27	36,33	25,21	59,2		31,43	154,4

Примечание. 1 — количество в тыс. экз. в м³; 2 — вес в мг/м³.

Развитие зоопланктона наиболее полно было прослежено в 1958 г. (табл. 1). В марте — апреле и июне этого года преобладали личиночные стадии копепод. Средняя биомасса зоопланктона была в это время низкая — 8—32 мг/м³. В июле 1958 г. биомасса зоопланктона в средней и

* Последняя была описана Б. А. Тихомировым [12] по 2 экземплярам из южной части Малого моря на Байкале. В наших материалах она встречалась в 12 пробах из 450 в небольшом количестве. Однако ангарская форма не вполне совпадает с описанием. Так, место прикрепления боковых шипов расположено не на 1/3 от переднего конца тела, а приблизительно на 1/2 от заднего конца, как у *Notholca jasnitskii* Tsch и *N. triarthroides* Scog. Медиальные и субмаргинальные шипы не зазубрены, концевой шип более короткий и толстый, общая длина и другие размеры частей панциря рисуют на нем тоже несколько иные. Но благодаря инкрустации панциря свойственной *N. Olchonensis*, как указывает Тихомиров, найденная нами коловратка ближе всего стоит к указанному виду.

нижней частях водохранилища увеличилась до 80 мг/м³ за счет развития копепод и коловраток. Причем количество копепод особенно возросло в средней, а коловраток — в нижней части водохранилища. Обильнее стал зоопланктон в августе 1958 г., когда отмечался его годовой максимум. В средней и верхней частях средняя биомасса зоопланктона была 133—134 мг/м³, в нижней — 492 мг/м³ с максимумом в 1200 мг/м³. Увеличение биомассы в предплотинной части связано с развитием *Cyclops kolensis* и кладоцер. Последние в предыдущие месяцы встречались в небольшом количестве. Коловратки также развивались интенсивно. В октябре биомасса зоопланктона в средней части водохранилища продолжала оставаться такой же, как в августе (157 мг/м³), а в нижней части уменьшилась до 154 мг/м³ в связи с уменьшением численности ракообразных.

Следует отметить, что в 1957 г. зоопланктон в русловой части был значительно беднее, чем в 1958 г. Наибольшее количество его в 1957 г. отмечалось в верхней и средней частях водохранилища, тогда как в 1958 г. наиболее богатым был предплотинный участок. В 1957 г. значительно слабее развивались коловратки, составляя лишь 1—5% общей биомассы зоопланктона. В 1958 г. в предплотинном участке на долю коловраток приходилось в июле и октябре 30—38%, в июне и августе — 13% биомассы зоопланктона.

Зоопланктон заливов и русловой части в 1957 г. мало чем отличался; это объясняется тем, что водохранилище тогда только начинало наполняться. В 1958 г. различие стало более заметным. Кроме форм, перечисленных для русловой части, в заливах обнаружены *Sida cristallina* (1—3 тыс. экз. в м³; в Курминском заливе — до 30 тыс. экз. в м³), *Eurycercus lamellatus* (1—2 тыс. экз. в м³), *Simocephalus vertulus* (0,5—1,5 тыс. экз. в м³), *Polyphemus pediculus*. Последний наблюдался густыми роями вокруг затопленных кустарников и количественный учет его был затруднен. Из копепод единичными экземплярами встречались *Acanthocyclops viridis*, *A. vernalis*, *Ac. bicuspidatus*, *Eucyclops serrulatus* var. *proximus*, *Cyclops strenuus*, *Neurodiaptomus incongruens*. Среди коловраток наиболее массовой была *Conochilus hippocrepis*. В Курминском заливе, например, численность ее достигала 500 тыс. экз. в м³. В верховьях заливов главенствовали кладоцеры, особенно *Daphnia longispina* и *Bosmina longirostris*, из которых первая составляла 50—90%, а вторая — 35—40% общей биомассы в июле и августе. По биомассе наиболее богатым заливом в летнее время 1958 г. был Курминский, где вес зоопланктона колебался в среднем на мелководных участках от 0,9 до 5,7 г/м³, а на участках с глубинами выше 2—3 м — от 0,1 до 1,9 г/м³ (табл. 2).

В Ершовском заливе и в Топке биомасса достигала 3—5 г/м³. Во всех других заливах биомасса зоопланктона была также, как правило, выше, чем в транзитной части (табл. 3).

Особо следует остановиться на распределении в водохранилище двух типичных обитателей Байкала — *Epischura baicalensis* и *Cyclops kolensis*. *E. baicalensis* в июне 1958 г. распределялась по водохранилищу более или менее равномерно в количестве 3—1 и менее тыс. экз. в м³. Такие же примерно концентрации ее наблюдались в это время в Байкале. Такие же примерно концентрации ее наблюдались в это время в Байкале. Такие же примерно концентрации ее наблюдались в это время в Байкале. Такие же примерно концентрации ее наблюдались в это время в Байкале.

* Материалы Э. Л. Афанасьевой (Байкальская лимнологическая станция).

бывшие пойменные водоемы Ангары, такие, как динобрион, астерионелла, конохилиус, босмина, дафния.

Сравнивая Иркутское водохранилище с другими, нужно отметить, что биомасса его планктона, водорослей и животных намного меньше, чем в водохранилищах Европейской части СССР. Отрицательное влияние на состав и количество планктона нашего водохранилища, вероятно, оказывает его значительная проточность, что особенно заметно в сезоны слабого развития планктона в Байкале.

Планктон водохранилища еще окончательно не сформировался. В дальнейшем, видимо, качественный состав его обогатится, увеличится численность ныне развивающихся астерионеллы, стефанодискусов, синедры, динобрионов, сине-зеленых водорослей, а из животных — циклопов (*Cyclops kolensis*, *C. strenuus*, *C. vicinus*, *Mesocyclops leuckarti*), каланид (*Neutrodiaptomus incongruens*, *Eudiaptomus graciloides*) и клadoцер из групп *Daphnidae* и *Chydoridae*.

Приложение

Веса планктонов Иркутского водохранилища в 1958 г.

Организмы	Размер, мм	Количество взвешенных или измеренных	Вес 1000 экз., мг
<i>Asplanchna herriki</i>	0,39	50	18
<i>Notholca graudis</i>	0,25	15	3,6
<i>N. longispina</i>	0,13	15	0,91
<i>N. acuminata limnetice</i>	0,15	15	0,96
<i>Sinchaeta stilata</i>	0,19	50	2
<i>Daphnia longispina</i>	0,5—1	60	15
»	1,01—1,4	450	27
»	1,41—1,7	200	50
» (с яйцами)	1,71—2	250	100
<i>Polyphemus pediculus</i> juv.	0,65—0,9	1005	33
» q (с яйцами)	0,95—1,25	850	73
» q (без яиц)		700	53
<i>Simocephalus vetulus</i> juv.	0,65—1	1400	43
»	1,4—1,7	300	220
» (с яйцами)	2—2,5	600	1100
<i>Asterionella formosa</i>		100	0,0005—0,0008
<i>Dinobryon cylindricum</i>		100	0,0008
<i>Melosira haicalensis</i>		100	0,01
<i>M. islandica</i> subsp. <i>helvetica</i>		100	0,005
<i>Cyclotella minuta</i>		100	0,002
<i>Nitzschia acicularis</i>		100	0,0002
<i>Ankistrodesmus</i> sp.		100	0,0001

Иркутский государственный университет

Поступила в редакцию 6/III 1960

ЛИТЕРАТУРА

- И. К. Вилсова, Сравнительный обзор зоопланктона Посольского сора и прибрежных районов открытого Байкала. Тр. Байкальск. лимнологич. станции, т. XIV. Иркутск, 1953.
- М. М. Кожов, Животный мир озера Байкал. Иркутск, 1947.
- Ф. Д. Мордухай-Болтовской, Материалы по среднему весу беспозвоночных. Тр. проблемн. и тематич. совещ. ЗИН АН СССР, вып. II. М., 1954.
- Карта Иркутского водохранилища. Иркутск, 1957.
- М. И. Новожилова, Динамика численности и биомассы бактерий в водной толще Рыбинского водохранилища. Микробиол., т. 24, вып. 6, 1955.

- А. С. Разумов, И. Е. Захарова, Бактериальный планктон Клязьминского водохранилища. Сб. Загрязнение и самоочищение водоемов. Тр. экспед. по изучен. водохр., вып. I. М., 1948.
- Г. Л. Васильева, Материалы к изучению зоопланктона р. Ангары. Изв. Биолого-географ. ин-та при Иркутск. ун-те, т. XVI, вып. 1—4, 1956.
- В. Н. Яснитский, Материалы к познанию планктона рек Иркутской губернии. Иркутск, 1927.
- К. А. Гусева, «Цветение» воды, его прогноз и меры борьбы с ним. Тр. Всесоюз. гидробиологич. об-ва, т. 4. М., 1952.
- К. А. Гусева, Фитопланктон Рыбинского водохранилища. Тр. биологич. станции «Борок», вып. 2. Изд. АН СССР, М., 1955.
- И. В. Потоцкая, Фитопланктон Симферопольского водохранилища в первый год его существования. Тр. Карадагской биостанции, АН УССР, вып. 14, 1957.
- Б. А. Тихомиров, Два новых вида *Rotatoria* из озера Байкала. Гидробиология, т. 6, № 6—7, 1927.
- И. М. Лившиц, Планктон Цимлянского водохранилища по летним сборам 1952 г. Изв. Всесоюз. научно-иссл. ин-та, озери. и речн. рыбн. хоз-ва, т. 34, М., 1954.
- Г. Б. Мельников, Зоопланктон озера Ленина (Днепровского водохранилища) после его восстановления. Вестн. научн.-иссл. ин-та гидробиологии, т. XI. М., 1955.
- Е. И. Киселева, Планктон Рыбинского водохранилища. Тр. проблемн. и тематич. совещ. ЗИН АН СССР, вып. 2. М., 1954.
- Э. Д. Мордухай-Болтовская, Материалы по распределению и сезонной динамике зоопланктона Рыбинского водохранилища. Тр. биол. станции «Борок», вып. 2. Изд. АН СССР, М., 1955.
- Г. Б. Мельников, И. А. Лубянов, Формирование зоопланктона и донной фауны Симферопольского водохранилища в Крыму. Зоологич. журн., т. 37, вып. 6, 1959.
- С. Н. Уломский, О формировании планктона Камского (Пермского) водохранилища, Зоологич. журн., т. 38, вып. 1, 1959.

А. И. САКС

ВЛИЯНИЕ ГИББЕРЕЛЛИНА НА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ КУЛЬТУРЫ

Гиббереллины* являются новыми растительными гормонами [1—3]. Эти фитогормоны обладают исключительно высокой физиологической активностью. Они впервые обнаружены в грибке *Gibberella fujikuroi* около 30 лет назад японскими исследователями. Позднее установлено, что они являются продуктами нормального обмена и у высших растений [1, 2, 4]. Подробное изучение гиббереллинов с целью применения их в сельскохозяйственном производстве начато лишь в последние 3—4 года [1—15].

Опытами установлено, что гиббереллины (особенно гиббереллин A_3) в очень слабых концентрациях — от 0,0001 до 0,02% — оказывают очень сильное влияние на рост, формообразовательные процессы и развитие растений [1, 4—6, 11—13]. Испытание на разных растениях показало, что под действием гиббереллина усиливается рост стеблей, ветвление побегов, вызывается образование стеблей в год посева у розеточных двухлетних и многолетних растений, происходит стеблевание озимых в год посева, ускоряется цветение длиннодневных растений на коротком дне, подавляется рост корней, снимается органический покой у клубней, луковиц и почек древесных растений и т. п. В отдельных опытах наблюдалось увеличение сухой массы растений, повышение их продуктивности [1, 6, 7, 9]. Анатомические и цитологические исследования показали, что гиббереллин стимулирует деление клеток в образовательных тканях, активизирует полежащие участки меристем, способствует сильному растяжению клеток, образованию двухядерных клеток [3, 14].

Из указанных результатов исследований гиббереллинов вытекает, что их значение в обмене веществ и их влияние на растения очень разностороннее и сильное. Необходимо отметить, что влияние гиббереллина на сельскохозяйственные культуры и их сорта изучено очень мало. Несомненно, что эффективность действия гиббереллинов, а тем более хозяйственный эффект будут зависеть от культуры, сорта, концентрации и количества применяемого раствора, от возраста и фазы растений, уровня питания, а также от почвенно-климатических условий. Все эти вопросы пока не разрешены и требуют изучения.

В 1959 г. Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева АН СССР (зав. лабораторией роста и развития растений М. Х. Чайлахян) предоставил нам для проведения опытов с сельскохозяйственными культурами гиббереллин A_3 (гиббереллиновая кислота) и дал некоторые методические указания. Выражаем благодарность за эту помощь проф. М. Х. Чайлахяну.

В данной статье приводятся результаты наших опытов.

* Гиббереллин A_1 — $C_{19}H_{24}O_6$, A_2 — $C_{19}H_{26}O_6$, A_3 — $C_{19}H_{22}O_6$.

Методика опытов

Влияние гиббереллина A_3 изучалось нами на следующих 17 видах и сортах сельскохозяйственных растений: кукурузе Ставропольский гибрид (*Z. M. indentata* Montg.) кукурузе Славгородская 270 (*Z. M. indurata* Montg.), подсолнечнике Мордовский (*Heliant. annuus oleiferus* Platschek), бобах конских (*Vicia Eu-Faba* L.), фасоли обыкновенной выющейся (*Phaseolus vulgaris* var. *oblongus* Comes), картофеле Лорх (*Solanum tuberosum* L.), моркови Нантской (*Daucus Carota* L.), ржи Вятка (*Sec. cereale* L.), яровой пшенице мягкой (*Fr. vulg. milturum* 553), землянике Смена (*Fr. grandiflora* Ehri.), помидорах Пионер (*Sol. Lycopersicum* L.), люцерне синегибридной (*Medic sativa* L.), клевере красном (*Trifolium pratense* L.), еже сборной (*Dactylis glomerata* L.), тимофеевке (*Phleum pratense* L.), дубе черешчатом (*Quercus robur* L.), сосне обыкновенной (*Pinus silvestris* L.).

Опыты были заложены мелкоделяночным парным методом на опытном поле Новосибирского сельхозинститута, на выщелоченном черноземе, по зяби, с соблюдением принятых площадей питания культуры и нормального ухода за посевами.

Для кукурузы и подсолнечника предшественниками были пропашные, в основном картофель, для всех остальных растений — залежь на втором году ее использования. На травах изучалось отрастание отавы на 4-летних посевах после укоса 13/VII. С дубом и сосной опыт был поставлен на пятилетних деревьях в дендропарке Новосибирского сельхозинститута.

По кукурузе и подсолнечнику гиббереллином обрабатывалось по 100 растений, по древесным — по 10, по травам — по 5 линейных метров ($1 м^2$), по всем остальным культурам — по 20 растений; одновременно соответствующее количество контрольных растений обрабатывалось чистой водой.

Гиббереллин применялся во всех случаях в одной и той же концентрации — 0,01%. Предварительно он растворялся в небольшом количестве этилового спирта, а затем разбавлялся в дистиллированной воде. На кукурузу, подсолнечник и сосну раствор гиббереллина наносили капельным методом — по одной капле на верхушку (точку роста) в течение 23 дней (23 капли) и 12 дней (12 капель) подряд; травы опрыскивали из пульверизатора через каждые 4 дня шесть раз (с 14/VII по 7/VIII); все остальные культуры вначале получили 9 обработок капельным методом (с 15/VI по 25/VI), а затем дополнительно еще 9 опрыскиваний с промежутками в 2—3 дня (в целом 18 обработок). Морковь вначале обрабатывалась 9 раз опрыскиванием, а затем 9 раз капельным методом (каплю наносили на головку корнеплода). В варианте «замочка семян» семена находились в растворе гиббереллина 4 часа и влажными высевались.

Растения получали гиббереллин, начиная со следующих фаз: злаки с фазы 3-го листа, подсолнечник и бобовые с фазы появления примордиальных и настоящих листьев, помидоры и двухлетние кусты земляники с фазы начала бутонизации.

Кукуруза Славгородская 270 в одном варианте получала гиббереллин с фазы 9-го листа, а подсолнечник Мордовский — с фазы 15-го листа (по 12 капель). Травы опрыскивались, начиная со дня покоса (14/VII).

В период сильного роста растений 26/VI сделана подкормка посевов гранулированными аммонийной селитрой и суперфосфатом из расчета по 1 ц на га. Заделывались удобрения мотыжением.

Подсолнечник Мордовский ускорил развитие под влиянием гиббереллина (23 капли), цветение наступило на 11 дней раньше контроля, и убранный он был 29/VIII созревшим, а контроль к этому времени лишь начал созревать. 12 капель гиббереллина с фазы 15-го листа не повлияли на темпы развития подсолнечника. Бобы конские ускорили развитие под влиянием 18 обработок гиббереллином: цветение наступило на 4 дня раньше и длилось на 7 дней дольше (на верхушках стеблей).

Под влиянием гиббереллина вьющаяся обыкновенная фасоль (недекоративная) ускорила завивание стебля на 17 дней, но в связи с этим оттянулись бутонизация и цветение на 5 дней. Замочка семян фасоли в гиббереллине, как и у всех других культур, не повлияла на время наступления фенофаз.

У картофеля Лорх под влиянием 18 обработок гиббереллином бутонизация и цветение наступили на 6—7 дней раньше контроля. У моркови Нантской 18 обработок гиббереллином оказали сильное влияние, вызвав 20/VIII стрелкование части растений; к 1/IX образовалось 3 узла стебля, стебель достиг высоты 15 см, но соцветия не успели сформироваться к уборке.

У помидоров Пионер гиббереллин незначительно сказался на времени наступления фаз потому, что обработка гибберелином была начата поздно, т. е. лишь после высадки рассады в грунт в фазе начала бутонизации. Созревание помидоров ускорилось на 3 дня.

У ржи Вятка 18 обработок растений гиббереллином привели к трубкованию всех растений 28/VI, т. е. через 23 дня от всходов; ко времени уборки (26/VIII) образовалось 4-5 узлов на соломинке; верхний узел стебля достиг высоты 25 см над землей. У контроля ржи Вятка в конце августа конус нарастания был еще недифференцированный, у основания имелись 4 слабо выраженных бугорка-валика. Такое состояние конуса нарастания характерно для стадии яровизации. У растений, получивших 18 обработок гиббереллином, конус нарастания в 3,5 раза длиннее контрольного и находится в верхней части в фазе заложения колосковых бугорков, зачаточных колосков, а в нижней части уже имеются зачаточные колоски. В таком состоянии зачаточного колоса растение, очевидно, уже прошло обе стадии онтогенеза, стадию яровизации и световую. Однако для нормального развития и роста колоса ржи все же не хватало каких-то факторов, так как с момента выхода в трубку (28/VI) и до взятия пробы (26/VIII) прошло два месяца, а колос ржи при наличии 4—5 стеблевых узлов был лишь в зачаточном состоянии.

Нами в 1957—1958 гг. высевалась яровизированная рожь Вятка. При посеве 28—30/V в яровизированном виде рожь в оба года выходила в трубку в конце июня, колосилась обычно в середине июля, восковая спелость наступала у нее в середине августа. Межфазный период от трубкования до колошения у яровизированной ржи равнялся 20—25 дням. В нашем опыте с гиббереллином рожь Вятка росла при полном недостатке влаги, минеральной пищи с момента трубкования всех кустов еще 2 месяца, и за это время колос нормально не развился и не вырос до колошения. То же наблюдали и другие исследователи [6, 15]. Из этого следует, что действие гиббереллина несколько иное, чем нормально-го комплекса факторов на I и II стадиях развития.

Яровая пшеница мильтурум 553 под влиянием 18 обработок гиббереллином вышла в трубку на 8 дней раньше, но колошение затянулось на столько же. Гиббереллин оказал значительное влияние на 2-летние кусты земляники Смена; под влиянием гиббереллина усообразование в массе началось на 10 дней раньше, цветение ускорилось на 6 дней и созревание — на 3 дня.

Таким образом, гиббереллин значительно ускоряет развитие, цветение, созревание у подсолнечника Мордовского, бобов конских, картофеля Лорх, земляники Смена и отчасти у помидоров Пионер, что может в ряде районов северной зоны иметь практическое значение. Теоретический интерес представляет то, что озимая рожь Вятка без яровизации под влиянием гиббереллина за 26 дней от посева выходит в трубку, формирует соломинку, а двухлетник — морковь Нантская — стрелкуется в год посева.

Ввиду того, что 4-часовая замочка семян в гиббереллине не оказала влияния, мы этот вариант далее исключаем из рассмотрения.

Динамика роста в высоту и соотношение органов растений при уборке представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что разные культуры реагируют на гиббереллин по росту в высоту по-разному: большинство видов под влиянием гиббереллина становится значительно выше. Сосна обыкновенная в нашем опыте не реагировала на гиббереллин. Возможно, раствор гиббереллина плохо проникает через смолистые покровы сосны. Дуб черешчатый, наоборот, дал исключительно сильную реакцию на гиббереллин; прирост в высоту за 7 декад по гиббереллину у дуба в 4-5 раз больше, чем по контролю. В контроле у дуба на 24 см прироста стебля располагалось в среднем 28 листьев, из них 22 листа нормальных и 6 мелких, недоразвитых; в варианте с гиббереллином на 108 см прироста стебля располагалось такое же число листьев, точнее — 27, из них 9 нормально развитых и 18 мелких, недоразвитых. Таким образом, усиленный рост стебля сопровождается недоразвитием, слабым ростом листьев дуба. Следует отметить, что по гиббереллину рост стеблей дуба усиливается главным образом в длину, а по толщине опытные побеги мало отличаются от контрольных и при большой длине становятся свисающими, плакучими.

Исключительно сильно реагирует на гиббереллин земляника Смена. Черешки ее листьев стали под влиянием гиббереллина в 1,5 раза длиннее, а цветоносы в 2 раза выше контрольных; гиббереллин стимулирует усообразование — оно наступает раньше, и в нашем опыте на каждом кусте образовалось в 1,66 раза больше усов с числом розеток в 2,2 раза больше, чем в контроле. Усы земляники под влиянием последствие гиббереллина были в 2,5 раза длиннее контрольных. Следует отметить, что у земляники усиленный рост усов не сопровождался ослаблением роста листьев. Очевидно, гиббереллин может быть использован в селекции и разведении земляники при необходимости ускорить вегетативное размножение того или иного клона или сорта.

Испытанные нами сорта кукурузы позднеспелая зубовидная — Ставропольский гибрид — и раннеспелая низкорослая кремнистая — Славгородская 270 — по росту реагировали на гиббереллин одноступенно: в первые 4 декады рост опытных растений был гораздо больше, чем контрольных; с 5-й декады рост опытных растений замедлялся, а контрольные продолжали значительный рост и на 6-й и 7-й декадах обгоняли по высоте растения, получавшие гиббереллин в количестве 23 капли с фазы трех листьев.

На кукурузе Славгородская 270 нами испытано действие гиббереллина в половинной дозе — в количестве 12 капель, начиная с более поздней фазы — с 9-го листа. Этот вариант дал наиболее высокий рост кукурузы, превысив контроль в 1,3 раза; прирост за 7 декад наибольший у данного сорта по этому варианту. Следует отметить, что гиббереллин, усиливая рост вегетативных органов в длину, снижает у кукурузы кустистость, облиственность (у Славгородской 270) и число початков на одно растение (см. табл. 3).

Таблица 3

Культура, сорт	Вариант	В м с о т а, см							Прирост за 1 декаду	На одно растение				початков, ягод, клуб- ней, колось- ев, бобов		
		см								стеблей	междо- узлий	листьев	э- сов			
		15/VI	25/VI	5/VII	15/VII	25/VII	4/VIII	14/VIII							24/VIII	
Кукуруза Ставро- польский гибрид	Контроль	5	18	32	58	92	125	140	164	159	1	9	12	—	—	2,1
	Гиббереллин 23 капли	5	36	57	85	124	149	149	154	149	1	9	12	—	—	1,2
Кукуруза Славго- родская 270	Контроль	6	12	24	45	75	99	109	117	111	1,7	9	19	—	—	4,6
	Гиббереллин 23 капли	6	26	36	53	85	105	105	105	99	1,1	8	9	—	—	1,8
Подсолнечник Мордовский	Контроль	4	10	20	43	83	136	155	160	156	1	21	24	—	—	1
	Гиббереллин 23 капли	4	18	45	76	113	139	141	141	144	4,2	20	23	—	—	1
Бобы конские	Контроль	2	13	31	40	45	52	52	53	51	1,1	—	21	—	—	6,0
	Гиббереллин 18 обработок	2	19	40	53	68	75	76	78	76	4,8	—	37	—	—	4,5
Фасоль обыкно- венная	Контроль	3	7	20	52	108	125	130	130	127	1	—	38	—	—	19,1
	Гиббереллин 18 обработок	3	41	79	110	150	153	157	157	154	1	—	27	—	—	15,4
Картофель Лорх	Контроль	3	16	39	60	71	88	101	119	116	8	—	—	—	—	16
	Гиббереллин 18 обработок	3	41	61	82	101	102	103	125	122	12	—	—	—	—	15
Морковь Нантская	Контроль	—	—	—	—	—	—	—	—	45	0,0	7	—	—	—	1
	Гиббереллин 18 обработок	—	—	—	—	—	—	—	—	64	0,1	5	—	—	—	1
Помидоры Пионер	Контроль	16	18	23	28	35	41	41	41	26	3,2	23	—	—	—	15
	Гиббереллин 18 обработок	16	19	31	41	56	58	58	58	42	3,8	42	—	—	—	8
Озимая рожь Вятка	Контроль	7	—	17	26	32	56	56	60	53	29	0	—	—	—	0
	Гиббереллин 18 обработок	7	—	33	42	50	75	75	76	69	27	3	—	—	—	0
Яровая пшеница Мильтурум 553	Контроль	7	—	45	64	82	95	100	100	93	5,82	—	—	—	—	3,3
	Гиббереллин 18 обработок	7	—	45	74	93	97	97	97	90	4,50	—	—	—	—	2,6
Земляника Смена	Контроль	9	13	16	18	20	22	22	22	13	7,2	28	—	—	—	3,7
	Гиббереллин 18 обработок	9	16	19	20	21	25	25	25	16	12,0	31	—	—	—	1,5
Сосна обыкновен- ная	Контроль	60	60	61	61	61	61	61	61	1	—	—	—	—	—	—
	Гиббереллин 23 капли	59	60	60	60	60	60	60	60	1	—	—	—	—	—	—
Дуб черешчатый	Контроль	67	71	80	90	91	91	91	91	24	—	—	—	—	—	—
	Гиббереллин 23 обработки.	73	77	87	104	140	163	174	181	108	—	—	—	—	—	—

При раннем применении гиббереллина (с 3-го листа) стебли сильно вытянутые, тонкие, с уродливыми искривлениями в нижних междоузлиях. Узлы с опорными (придаточными) корнями находятся на высоте 10—15 см над землей. Многие растения лежат и легко ломаются в полевых условиях ветром.

Под влиянием гиббереллина листья кукурузы становятся длиннее и уже. У Славгородской 270 в контроле средняя длина листа колебалась от 120 до 572 мм при ширине (в середине листа) от 22 до 57 мм; в варианте «23 капли гиббереллина» длина колебалась от 190 до 614 мм при ширине от 12 до 37 мм. У Ставропольского гибрида в контроле средняя длина листа была от 120 до 741 мм при ширине от 44 до 97 мм, а под гиббереллину — длина от 320 до 797 мм при ширине от 35 до 68 мм. Таким образом, под воздействием гиббереллина листья стали длиннее и гораздо уже.

Подсолнечник Мордовский реагировал на гиббереллин по росту в высоту так же, как кукуруза, а именно: при даче гиббереллина (23 капли) с фазы настоящих листьев в первых 4 декадах опытные растения по высоте резко превышали контрольные; с 5-й декады опытные растения фактически прекратили свой рост, а контрольные продолжали интенсивно расти, с 6-й декады значительно превысив опытные растения. При даче гиббереллина подсолнечнику в половинном количестве (12 капель) и с более поздней фазы — 15-го листа динамика роста подсолнечника была иной: рост резко увеличивался в 4- и 5-й декадах и продолжался интенсивно до 7-й декады, превысив намного рост контрольных растений; самый большой прирост за семь декад отмечен у этого варианта.

Опыт показал, что при ранней даче гиббереллина в значительном количестве (23 капли) подсолнечник сильно ветвится; в нашем опыте в варианте «23 капли гиббереллина» с фазы настоящих листьев у подсолнечника сильно ветвилось (по 4,2 побега на стебле) 65% всех растений, и корзинка их была в 2 раза меньше, чем в контроле. В контроле ветвилось незначительно (по 1—2 побега) 5% растений. У подсолнечника Мордовского под влиянием ранней дачи гиббереллина (23 капли) изменяются размеры и форма листа. Пластинка средних и верхних листьев в контроле нормальной сердцевидной формы при средней (10 растений) длине от 110 до 276 мм и ширине от 115 до 302 мм. У опытных растений пластинка листа везде имеет вытянутую яйцевидную форму с клиновидным основанием при длине от 60 до 167 мм и ширине от 30 до 90 мм. Таким образом, листья стали мельче, и с изменением формы листа соотношение длины к ширине увеличилось почти в 2 раза. Семянки тоже изменила форму, она стала узкой, длинной, игольчатой формы. При даче гиббереллина с фазы 15-го листа (с 13/VII) отрицательных явлений, как ветвление и уменьшение размеров корзинки, мы не наблюдали, а урожай и рост были выше, чем в контроле. Обработка подсолнечника гиббереллином в среднем возрасте, очевидно, будет иметь практическое значение.

Бобы конские и фасоль обыкновенная с вьющейся верхушкой при 18 дачах гиббереллина с фазы примордиальных листьев значительно увеличили свою высоту; фасоль в первой же декаде дала по высоте гораздо большую положительную реакцию, чем бобы. Под влиянием гиббереллина бобы начали сильно ветвиться, а фасоль нет; облиственность куста у бобов сильно увеличилась, а у фасоли число листьев на куст уменьшилось; число бобов на 1 растение у обоих видов под влиянием гиббереллина уменьшилось.

Гиббереллин очень сильно повлиял на картофель Лорх: в каждом

кусте в 1,5 раза больше стеблей и ботва значительно выше, чем в контроле; число клубней на куст одинаково с контролем, но у опытных растений клубни гораздо мельче. У моркови Нантской листья под влиянием гиббереллина стали более мощными, более длинными, число их в розетке уменьшилось; из 20 растений 2 стрелковались, а в контроле этого не наблюдалось. У помидоров Пионер гиббереллин вызвал сильный рост в высоту, сильное ветвление, число листьев на куст удвоилось, но завязавшихся плодов на каждый куст было в 2 раза меньше, чем в контроле. Рожь Вятка под влиянием гиббереллина стала выше, листья ее стали длиннее, все кусты вышли в трубку, стебли имели по 4-5 узлов над землей, в среднем на куст было таких стеблей по 3, 4. Общая кустистость ржи была очень высокой (около 36) и под влиянием гиббереллина не изменилась. Яровая пшеница на гиббереллин по росту в высоту реагировала слабо, ее кустистость и колосоносность снизились. Гиббереллин вызвал у всех растений пшеницы ветвление соломины на первых трех узлах над землей; все растения этого варианта полегли и имели искривленные нижние междоузлия.

Гиббереллин оказывает глубокое влияние на весь обмен веществ организма. У испытанных видов растений опытные варианты все лето имели бледно-зеленую окраску. Впечатление было такое, как будто сильно растущим растениям не хватает азотистого питания, хотя 26/VI мы произвели подкормку посевов аммиачной селитрой и суперфосфатом. Нами определено колориметрически содержание сырого хлорофилла у кукурузы в 8-м ярусе листьев, у подсолнечника в 17-м ярусе. Пробы листьев взяты 7/VIII в 10 часов утра. Средний процент сырого хлорофилла на сырую навеску приводится в табл. 4.

Таблица 4

Сорт	Вариант	% хлорофилла
Кукуруза Ставропольский гибрид	Контроль	0,733
	Гиббереллин (23 капли)	0,808
Подсолнечник Мордовский	Контроль	0,338
	Гиббереллин (23 капли)	0,280

Как видно из табл. 4, содержание хлорофилла действительно меньше в растениях, получивших 23 капли гиббереллина.

В связи с тем, что листья у кукурузы сильно изменились по форме и размерам, мы решили посмотреть, какие различия возникли в анатомии листьев 8-го яруса кукурузы Ставропольский гибрид, взятых 7/VIII. Результаты приводятся в табл. 5 (повторность в определениях 25-кратная).

Данные табл. 5 показывают, что гиббереллин оказал значительное влияние на анатомию листа кукурузы. В среднем у опытных растений приходится на 1 см² обычных эпидермальных клеток листа больше при несколько большей их длине и большем числе рядов клеток, т. е. они несколько уже. У растений, получавших гиббереллин, число устьиц значительно больше на 1 см², а размеры их меньше.

У опытных растений жилкование тоже развито, а слоев клеток мезофилла листа несколько меньше. В основании листа как у контрольных, так и у опытных растений клетки эпидермальные и устьичные мельче, чем в середине листа, и поэтому число их больше на 1 см². Это объясняется тем, что лист нарастает с определенной фазы, главным образом у основания, и клетки еще не доросли до размеров взрослых.

Таблица 5

Сорт	Вариант	Участок листа	Нижний эпидермис					Слоев клеток мезофилла
			число клеток на 1 см ²	длина клеток, μ	число устьиц на 1 см ²	длина устьиц, μ	длина жилок, μ	
Кукуруза Ставропольский гибрид	Контроль	Основание	664	66,9	123	45,9	0,71	4,3
		Средина	435	113,4	73	55,0	0,67	4,5
		Лист в среднем	549	90,2	98	50,5	0,69	4,4
	Гиббереллин 23 капли	Основание	737	81,9	138	38,9	0,78	3,7
		Средина	455	103,6	111	53,9	0,85	4,4
		Лист в среднем	596	92,8	125	46,4	0,82	4,1

Как видим из табл. 3, дуб черешчатый под влиянием 23 обработок гиббереллином дал исключительно большой прирост побегов при одинаковом числе узлов на побеге с контролем, т. е. прирост происходил за счет растяжения междоузлий. Гиббереллиновые побеги, в отличие от контрольных, были в верхней половине очень тонкими и свисали вниз, производя впечатление травянистых побегов. Мы изучили анатомию побегов, взятых 1 сентября. Средние результаты из трех побегов приводятся в табл. 6.

Таблица 6

Вариант	Участок годового прироста	Толщина слоя по радиусу, μ						
		пробка	феллоген	феллодерма	коровая паренхима	камбий	древесина	сердцевина
Контроль	Основание (105 мм от начала годового прироста)	86,5	17,3	64,0	1389,2	19,0	1223,1	420,0
	Верхушка (20 мм от верхушечной почки)	93,4	17,0	69,2	437,7	17,3	593,4	160,9
Гиббереллин 23 капли	Основание (105 мм от начала годового прироста)	72,7	13,8	57,1	368,5	17,1	617,6	437,7
	Верхушка (20 мм от верхушечной почки)	0,0	13,0	0,0	254,3	17,3	202,4	548,4

Из таблицы видно, что гиббереллин, усиливая рост побегов дуба, сильно изменил и анатомию их. У гиббереллиновых побегов феллоген слабее развит, пробка и феллодерма тоньше; на верхушке опытных побегов пробка и феллодерма вообще еще не сформировались, феллоген только заложился к 1/IX. Особенно сильно опытные побеги дуба отличаются от контрольных по толщине древесинного слоя (ксилемы), который в 2-3 раза тоньше, чем у контрольных; сердцевина, наоборот, у опытных более мощно развита, особенно на верхушке, где она в 3-4 раза толще, чем у контрольных. Коровая паренхима у опытных побегов гораздо слабее развита, чем у контрольных, у последних коровая паренхима (с флоэмной зоной пучков) у оснований побегов в 3,76 раза, а у верхушек в 1,72 раза толще, чем у побегов, получавших гиббереллин. У опытных побегов сосудисто-волокнистые пучки еще обособлены, луб и древесина не образовали сплошные кольца, что имеет место на

Таблица 7

Культура сорт	Вариант	Сырой вес, кг			
		початки, корзинки, плоды	листья	стебли	валовой
Кукуруза Ставропольский гибрид	Контроль	29,12	12,12	37,27	78,51
	Гиббереллин 23 капли	14,73	6,58	22,21	43,52
Кукуруза Славгородская 270	Контроль	38,10	9,56	21,18	68,84
	Гиббереллин 23 капли	9,46	2,79	6,66	18,91
	Гиббереллин 12 капель	30,70	6,65	18,88	56,24
Подсолнечник Мордовский	Контроль	37,20	20,24	49,76	107,20
	Гиббереллин 23 капли	6,04	2,16	17,20	25,40
	Гиббереллин 12 капель	44,25	28,91	59,38	132,53
Бобы конские	Контроль	3,64	1,43	1,43	6,50
	Гиббереллин 18 обработок	1,94	2,63	3,19	7,76
Фасоль обыкновенная	Контроль	10,94	9,25	3,63	23,82
	Гиббереллин 18 обработок	9,29	6,00	2,36	17,65
Картофель Лорх	Контроль	68,30	—	88,65	156,95
	Гиббереллин 18 обработок	23,20	—	36,05	59,25
Морковь Нантская	Контроль	4,50	1,76	—	6,26
	Гиббереллин 18 обработок	2,43	3,39	—	5,82
Помидоры Пионер	Контроль	37,89	4,00	5,10	46,99
	Гиббереллин 18 обработок	19,72	11,00	10,50	41,22
Озимая рожь Вятка	Контроль	—	—	—	5,7
	Гиббереллин 18 обработок	—	—	—	6,8
Яровая пшеница Мильтурум 553	Контроль	—	—	—	—
	Гиббереллин 18 обработок	—	—	—	—
Земляника Смена	Контроль	1,354	6,15	3,35	10,85
	Гиббереллин 18 обработок	0,508	9,25	5,50	15,26

* Абсолютно сухие семена.

Абс. сухой вес, кг				% к контролю в сыром весе			
початки, корзинки, плоды	листья	стебли	валовой	плоды	листья	стебли	валовой
3,15	3,47	5,81	12,43	100	100	100	100
2,02	1,55	3,64	7,21	51	54	60	55
4,84	1,55	2,92	9,31	100	100	100	100
1,30	0,69	0,97	2,96	25	29	31	27
4,21	1,64	2,76	8,61	81	70	89	82
1,60*	—	—	—	100	100	100	100
0,08	—	—	—	16	11	35	24
2,78	—	—	—	119	143	119	124
0,55*	—	—	—	100	100	100	100
0,24	—	—	—	53	184	223	119
0,49*	—	—	—	100	100	100	100
0,51	—	—	—	85	65	65	74
—	—	—	—	100	—	100	100
—	—	—	—	34	—	41	38
—	—	—	—	100	100	—	100
—	—	—	—	54	193	—	93
—	—	—	—	100	100	100	100
—	—	—	—	52	275	206	88
—	—	—	—	—	—	—	100
—	—	—	—	—	—	—	119
0,095*	0,299	0,706	1,100	100	100	100	100
0,045	0,125	0,385	0,555	47	42	55	50
—	2,05	0,90	4,30	100	100	100	100
—	3,00	1,30	4,81	38	150	164	141

верхушках и у оснований контрольных, а также у оснований подопытных побегов. Эти побеги зимой 1959—1960 гг. полностью вымерзли, а контрольные не повреждались.

В табл. 7 представлены урожайные данные 100 растений.

Из таблицы видно, что под влиянием гиббереллина валовой урожай и вес отдельных органов снизились у кукурузы Ставропольской и Славгородской, фасоли обыкновенной, картофеля Лорх, яровой пшеницы. У позднеспелой кукурузы Ставропольский гибрид снижение зеленой и сухой массы меньше, чем у скороспелой Славгородской 270.

У опытных и контрольных растений картофеля одинаковое число клубней на куст (15-16 шт.), а снижение урожая клубней от гиббереллина произошло за счет размеров клубней. Иная реакция на гиббереллин у других культур. Подсолнечник Мордовский при ранней даче 23 капель гиббереллина также дал резко отрицательную реакцию, однако, при даче 12 капель гиббереллина с фазы 15-го листа (с 13/VII), наоборот, растения стали более мощными и вес органов увеличился на 19—43%, а вся зеленая масса увеличилась на 24%. При этом урожай абсолютно сухих семян подсолнечника повысился на 73%.

У бобов конских под влиянием 18 обработок гиббереллином вес самих бобов снизился на 47%, а зерна — на 57%, но одновременно резко увеличился вес листьев (184%) и стеблей (223%); общий вес всей зеленой массы прибавился на 19%. Морковь Нантская под действием гиббереллина снизила вес корнеплодов на 46%, но увеличила вес листьев на 93% по сравнению с контролем.

Помидоры Пионер дали под влиянием гиббереллина более ранние плоды и на 12% больше спелых плодов (к 30/VIII), а зеленых плодов на 190% меньше, чем на контрольных растениях; общий урожай плодов спелых и зеленых снизился на 48%. Гиббереллин наносился на помидоры опрыскиванием из пульверизатора, при этом опрыскивались и цветы, и плоды, но плоды не стали крупнее и партенокарпических среди них не обнаружено. Под влиянием гиббереллина на помидорах утроился вес листьев (275%) и удвоился вес стеблей (206%).

Как мы отметили выше, все растения ржи Вятка под влиянием гиббереллина вышли в трубку и вес вегетативной массы увеличился на 19% (на 26/VIII).

Земляника Смена под влиянием гиббереллина резко увеличила вегетативную массу; вес листьев увеличился на 50%, вес усов возрос на 90%, вес корневищ увеличился на 17%, а в среднем вес стеблей, усов, корневищ увеличился на 64%, но в связи с этим урожай ягод снизился на 62%.

Таким образом, гиббереллин в наших опытах у некоторых культур стимулировал пышный рост стеблей и листьев, что вызывало увеличение веса вегетативной массы, но это же одновременно тормозило рост репродуктивных органов, плодов и приводило к убыли их веса.

Такой результат, очевидно, объясняется тем, что гиббереллин вызывает нарушения обычных соотношений органов в организме. Кроме того, усиленный рост отдельных органов (в нашем опыте — стеблей), очевидно, не всегда сопровождается соответствующей интенсификацией процессов синтеза, необходимых для роста энергопластических веществ в организме, и может наблюдаться нехватка пластических веществ для усиленного роста всех органов, поэтому одни органы растут быстрее за счет других.

Мы изучали влияние гиббереллина (0,01% раствор) и на травы. Четырехлетние чистые посевы трав были скошены 13/VII; с 14/VII мы начали опрыскивание пульверизатором жнивья трав (на 5-метровых

рядках 50—60 мл раствора). Всего дано 6 опрыскиваний (с 14/VII по 7/VIII). Отросшая за 50 суток масса учтена 1/IX, результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

Культура	Вариант	Зеленая масса		Абс. сухая масса	
		г	% от контроля	г	% от контроля
Люцерна синегридная	Контроль	3490	100	820	100
	Гиббереллин 6 опрыскиваний	2842	81	634	77
Клевер красный	Контроль	1750	100	336	100
	Гиббереллин 6 опрыскиваний	1445	83	306	91
Ежа сборная	Контроль	1852	100	457	100
	Гиббереллин 6 опрыскиваний	3663	197	817	179
Тимофеевка	Контроль	1700	100	401	100
	Гиббереллин 6 опрыскиваний	1515	89	351	88

Как видно из таблицы, у всех видов трав, кроме ежи сборной, под влиянием гиббереллина урожай снизился, а ежа сборная дала пышное отрастание отавы, удвоила урожай зеленой массы (+ 97%), гиббереллиновый вариант превысил контроль по абсолютно сухой массе на 79%. Действие гиббереллина сказалось на еже сборной уже через 3—4 дня после первого опрыскивания.

Из анализа результатов всех наших опытов следует, что гиббереллины при правильном их применении могут служить новым мощным средством управления ростом и развитием растений, средством подъема продуктивности сельскохозяйственных культур. Однако при неправильном применении этих исключительно активных веществ результаты могут быть крайне отрицательными. Поэтому необходимо разработать точную методику применения гиббереллинов с учетом специфики культуры, сорта, конкретных условий возделывания. Очевидно, каждая культура и сорт будут иметь свою оптимальную концентрацию раствора и количество его, оптимальные сроки применения, наиболее эффективные фазы растения. Только при учете всех этих сторон применения гиббереллина можно рассчитывать на большой положительный результат.

Выводы

1. Гиббереллин значительно ускоряет цветение и созревание у подсолнечника Мордовского, бобов конских, картофеля Лорх, земляники Смена, помидоров Пионер; озимая рожь Вятка и морковь Нантская под действием гиббереллина сформировали к концу августа стебли с 4-5 узлами, но нормальных соцветий не дали. У ржи Вятка колос до осени остался в зачаточном состоянии, колошения не было.

2. Сосна обыкновенная не реагировала на гиббереллин. Дуб черешчатый усилил свой рост в 4,5 раза. У земляники Смена под влиянием гиббереллина на 10 дней раньше началось усообразование, усов образовалось в 1,7 раза больше, розеток — в 2,5 раза больше. Подсолнечник, бобы конские, картофель сильно ветвились под влиянием гиббереллина и были выше контроля; у яровой пшеницы милтурум 553 соломина сильно ветвилась вплоть до 4-го узла над землей. У злаков, земляники, помидоров, моркови, бобов под влиянием гиббереллина наблюдался усиленный рост стеблей и листьев, а у дуба, подсолнечника и фасоли с усилением роста стеблей сильно подавлялся рост листьев.

У подсолнечника листья стали по форме яйцевидными, а семечки — игольчатыми. У всех культур при раннем усилении роста вегетативных органов подавлялся рост органов репродукции — формирование плодов, корзинок, початков и т. п.

3. Гиббереллин влияет не только на развитие, рост и формирование растений, но и на весь обмен веществ организма: у растений снижается содержание сырого хлорофилла в листьях, корнеплоды моркови приобретают бледно-желтую окраску вместо желто-оранжевой.

4. Под влиянием дачи гиббереллина в ранних фазах растений общий вес их большей частью снижается. При воздействии гиббереллина на подсолнечник Мордовский с фазы 15-го листа (с 13/VII) вес вегетативной массы увеличился на 24%, а урожай семян повысился на 73% (абс. сухие семена). У бобов конских вес всей зеленой массы с бобами увеличился на 19%, вес листьев — на 84, вес стеблей — на 123, а урожай зерна снизился на 57%. У помидоров под влиянием гиббереллина вес листьев увеличился на 175%, вес стеблей — на 106%, ягоды созрели раньше, и урожай спелых ягод был на 12% больше, чем в контроле, а зеленых ягод — на 190% меньше, чем в контроле. У земляники Смена под действием гиббереллина вес листьев увеличился на 50%, усов — на 90, корневищ — на 17 (вес стеблей в среднем увеличился на 64%), но урожай ягод снизился на 62%. Люцерна синегибридная, клевер красный, тимopheевка снизили урожай зеленой и сухой массы под влиянием гиббереллина, а ежа сборная повысила урожай зеленой массы на 97%, при этом абсолютно сухая растительная масса увеличилась на 79%.

5. Для использования гиббереллина в производстве необходимо экспериментально разработать методику его применения. Каждая сельскохозяйственная культура и сорт реагируют на гиббереллин по-своему, в разных фазах по-разному, и, очевидно, в разных почвенно-климатических условиях результаты также будут разными. В эффективности действия гиббереллина исключительно большое значение будет иметь интенсификация системой удобрений корневого, внекорневого питания и фотосинтеза, т. е. усиление синтеза энергопластических веществ для интенсивного роста всех органов растения.

Новосибирский сельскохозяйственный институт

Поступила в редакцию
25/IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Чайлахян, Гормональные факторы цветения растений. Физиология растений, т. 5, вып. 6, 1958.
2. Р. Бюнзов, Гиббереллины в высших растениях (Bünsow R. Gibberelline in höheren Pflanzen. Naturwiss. Rundschau, II, № 9, 1958). Реферат. журн. Биология, № 11, 1959.

3. М. Мендисабаль, С. Вердехо, Гибберелловая кислота — фитогормон растяжения (Mendizabal M., Verdejo C. El ácido gibberellico Fitohormona de elongación. Jpn., 18, № 208, 1958). Реферат. журн. Биология, № 11, 1959.
4. М. Х. Чайлахян, Гиббереллины — новые стимуляторы роста и цветения растений. Сельскохозяйственная газета, № 190, от 13/VIII 1958.
5. М. Х. Чайлахян, Химические стимуляторы роста и цветения растений. Природа, № 1, 99, 1958.
6. М. Х. Чайлахян, Влияние гиббереллинов на рост и развитие растений. Бот. журн., № 7, 1958.
7. Р. Бюнзов, Применение гиббереллина. (Bünsow R. Anwendungsmöglichkeiten der Gibberelline. Angew. Bot., 32, № 5, 1958). Реферат. журн. Биология, № 11, 1959.
8. Д. П. Гопкинс, Гибберелловая кислота Новое ростовое вещество (Hopkins D. P. Gibberellic acid. The new plant growth regulator. World Crops, 10, № 11, 1958). Реферат. журн. Биология, № 11, 1959.
9. И. Мосолов, Л. Мосолова, Что дали опыты с гиббереллиновой кислотой. Сельскохозяйственная газета от 17/IX 1958.
10. Г. А. Тербер, И. Р. Дуглис, А. В. Галстон, Угнетающее действие гиббереллинов на образование клубеньков у карликовой фасоли (Thurber G. A., Douglas I. R., Galston A. W. Inhibitory effect of gibberellins on nodulization in dwarf beans, Phaseolus vulgaris. Nature, 181, № 615, 1958). Реферат. журн. Биология, № 11, 1959.
11. В. И. Роббинс, Гибберелловая кислота и превращение взрослого плюща в ювенильное состояние (Robbins W. I. Gibberellic acid and the reversal of adult Hedera o to aijuwenill states. Amer. J. Bot., 44, № 9, 1957). Реферат. журн. Биология, № 11, 1959.
12. Е. Ньоку, Влияние гибберелловой кислоты на форму листа (Njoku E. Effect of gibberellic acid on leaf form. Nature, 182, 1958). Реферат. журн. Биология, № 11, 1959.
13. И. Н. М. Гендерсон, Действие гиббереллина на культуру ткани подсолнечника (Henderson I. N. M. Effect of gibberellin on sunflower tissue culture. Nature, 182, 1958). Реферат. журн. Биология, № 11, 1958.
14. Л. А. Лебедеенко, Влияние гиббереллина на деятельность апикальных меристем некоторых растений. Бот. журн., т. XLIV, № 2, 1959.
15. Ян Крекуле, А. Мартиновска, Влияние гибберелловой кислоты на развитие *Fruticum* и *Panicum*. Бот. журн., т. XLIII, № 7, 1958.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. Н. ТУРКО, В. Н. ИЛЬЧЕНКО

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВЕЩЕСТВА ЭЛЕКТРОДОВ НА ВЕЛИЧИНУ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОЛЯ В ДУГЕ

Одной из важных характеристик дугового разряда является распределение электрического поля, устанавливающееся в дуговом канале между электродами. Известно, что межэлектродное падение напряжения зависит как от мощности разряда, так и от материала электродов, т. е. определяется составом плазмы. Например, в одной из работ О. П. Семеновской показано, что для дуги постоянного тока межэлектродное падение напряжения возрастает при повышении величины потенциала ионизации атомов, поступающих в плазму [1]. Падение напряжения на борнах сварочной дуги является линейной функцией эффективного ионизационного потенциала: при увеличении концентрации легкоионизируемой компоненты, испаряющейся из кратера угольного электрода, напряжение на борнах линейно убывает [2]. Аналогичная закономерность известна и для других видов разряда: градиент электрического поля в конденсированном разряде ($C = 500 \text{ мкф}, 500 \text{ в}$) зависит от потенциала ионизации вещества электродов [3]. Чем выше эффективный ионизационный потенциал плазмы, т. е. чем больше энергии требуется для поддержания неизменной величины потока заряженных частиц, тем выше должны быть как температура, так и напряженность поля в положительном столбе. Поэтому наблюдаемые изменения межэлектродного падения напряжения должны обуславливаться в основном изменениями падения потенциала в столбе. Представляет интерес проверка этого положения для случая малоамперной дуги переменного тока.

Существует простой метод определения напряженности поля в положительном столбе. Заключается он в измерении величины межэлектродного падения (V) при различных межэлектродных расстояниях. При этом возможными искривлениями дугового канала пренебрегают и считают, что межэлектродное расстояние равно длине дуги (l). Тогда зависимость $V(l)$ выражается формулой:

$$V = V_k + V_a + V' + E \cdot l, \quad (1)$$

где V_k , V_a — значения катодного и анодного падения, V' — падение потенциала в переходных областях, E — напряженность поля в положительном столбе.

Значение напряженности поля определяется углом наклона прямолинейного участка функции $V(l)$. Этот метод неоднократно применялся при изучении дуги постоянного тока высокого давления в атмосфере ртути или ксенона [4, 5]. Использование его возможно лишь при условии однородности положительного столба, а также если катодное и анодное падения не зависят от длины дуги. Второе условие выполняется не всегда. Так, Финкельбург нашел, что для многоамперной дуги (50 а), горящей в атмосфере аргона, при увеличении длины дуги с 1 до 5 мм анодное падение возрастает на 2 в [6]. По-видимому, для разряда с невысокой силой тока в диапазоне используемых межэлектродных расстояний (до 4 мм) отклонениями от этих условий можно пренебречь.

Объектом исследования служила однополупериодная дуга переменного тока (генератор ГЭУ-1) между электродами стандартной формы, охлаждаемыми проточной водой в кессонированных держателях. Измерялись значения напряженности поля в столбе дуги между различными электродами. Металлические электроды готовились посредством сплавления чистых металлов в дуговой печи, в качестве угольных использовались стержни спектральной электрода выдерживались постоянными длительность 3 а, при этом для различных электродов выдерживались постоянными длительность одной вспышки разряда (7 миллисекунд) и импульсное значение силы тока (6, 7 а). Эти значения, а также величина межэлектродного падения напряжения, которая остается постоянной в течение вспышки, регистрировались по осциллограммам тока и напряжения, получаемым на осциллографе МПО-2.

На рис. 1 показаны некоторые из полученных кривых зависимости $V(l)$. Хорошо выраженная прямолинейная часть кривых указывает на однородность положительного столба дуги. При длине дуги около 1 мм положительный столб исчезает, дальнейшее уменьшение межэлектродного расстояния вызывает сокращение переходных областей и более быстрое убывание общего напряжения. Семейство характеристик $V(l)$ состоит из двух кривых, отличающихся своим расположением. Для группы более легкоплавких металлов (олово, висмут, свинец, цинк) точки пересечения экстраполированной прямолинейной части кривых с осью координат $V_0 = V_k + V_a + V'$ находятся в пределах 21—24 в и лежат значительно ниже значений V_0 (30—31 в), полученных для других электродов (серебро, медь, палладий, платина, углерод). Вероятно, тепловые свойства электродов как-то влияют на величины приэлектродных падений потенциала. Результаты определения напряженности поля приведены в таблице. Погрешность измерений составляет $\pm 2-3 \text{ в/см}$.

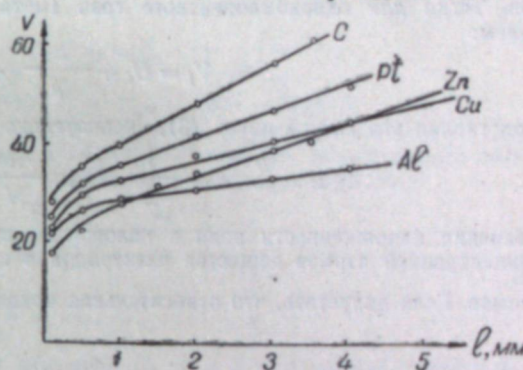


Рис. 1. Кривые зависимости межэлектродного падения напряжения от длины дуги для различных материалов.

Таблица
Напряженность поля в столбе дуги как функция природы вещества электродов

Материал электродов	V_i	$E, \text{ в/см}$	Материал электродов	V_i	$E, \text{ в/см}$
Алюминий	5,98	24	Медь	7,72	38
Висмут	7,20	38	Палладий	8,33	42,5
Олово	7,33	35	Платина	8,96	57
Свинец	7,42	42	Кадмий	8,99	55
Серебро	7,57	37	Цинк	9,39	51
Никель	7,63	38	Углерод	11,26	85

Таким образом, напряженность поля в столбе дуги возрастает при повышении потенциала ионизации вещества электродов (U_i). Полученные значения напряженности для никеля, меди и углерода меньше соответствующих величин, найденных Майером в дуге постоянного тока посредством метода зондовых характеристик [7]. Это расхождение результатов может быть объяснено некоторыми особенностями зондовых измерений, вызывающими искажение наблюдаемого распределения потенциала в столбе разряда [8].

Для ртутной дуги постоянного тока высокого давления известно следующее соотношение между плотностью тока (j) и эффективным ионизационным потенциалом плазмы (V_i):

$$j = \text{const} \cdot D \cdot T^{3/4} \cdot E \cdot \exp \left[-\frac{e V_i}{2kT} \right], \quad (2)$$

где D — диаметр дугового канала, T — температура плазмы в столбе [9].

Это выражение справедливо, если в дуговом канале выполняются условия термодинамического равновесия. Поэтому оно может быть применено и для дуги переменного тока при атмосферном давлении. Допуская, что диаметр дугового канала не зависит от материала электродов, и пренебрегая изменением множителя $T^{3/4}$ по сравнению с изменением экспоненциальной функции, при постоянной силе тока из (2) можно получить:

$$\lg E = \text{const} + M \frac{e}{2kT} \cdot V_i, \quad (3)$$

где M — модуль перевода натуральных логарифмов в десятичные.

Эффективный ионизационный потенциал газа, состоящего из атомов различных элементов, определяется по формуле:

$$V_i = \frac{kT}{e} \ln \sum_m \frac{n_m}{N} \cdot \exp \left[-\frac{e U_{im}}{kT} \right], \quad (4)$$

где n_m — концентрация всех атомов и ионов какого-либо элемента,
 N — общее количество частиц всех элементов в единице объема плазмы [1].

В случае малоамперной дуги можно пренебречь количеством находящихся в плазме ионов азота и кислорода по сравнению с количеством ионов вещества электродов. Тогда для однокомпонентного газа (металлические электроды без примесей) имеем:

$$V_i = U_i - \frac{kT}{e} \cdot \ln \frac{n}{N}. \quad (5)$$

Подставляя это выражение в (3), окончательно получим:

$$\lg E = \text{const} - \frac{1}{2} M \cdot \ln \frac{n}{N} + M \cdot \frac{e}{2kT} \cdot U_i. \quad (6)$$

Величина напряженности поля в положительном столбе определяется относительной концентрацией атомов вещества электродов в плазме и потенциалом ионизации этих атомов. Если допустить, что относительная концентрация (величина $\frac{n}{N}$) не зависит от

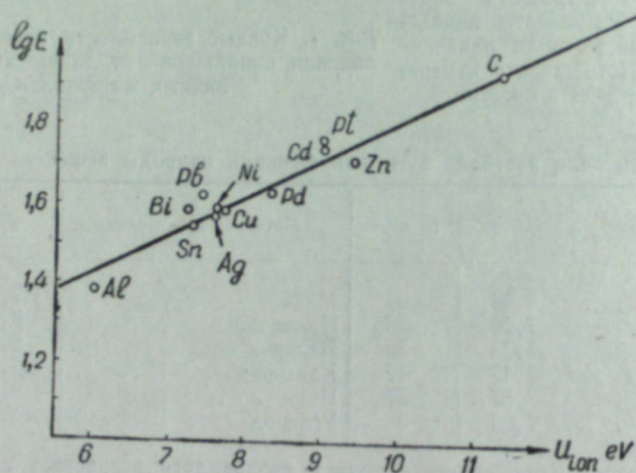


Рис. 2. Логарифм напряженности поля в столбе дуги как функция потенциала ионизации вещества электродов.

материала электродов, то график функции $\lg E = f(U_i)$ должен представлять собой прямую линию. В какой степени эта закономерность выполняется для дуги переменного тока, видно из рис. 2. Отклонения от прямолинейной зависимости могут быть обусловлены изменениями величины $\frac{n}{N}$, т. е. различиями эффективности испарения электродов.

Согласно (6) угол наклона к оси абсцисс прямой на рис. 2 определяется температурой плазмы в столбе. Однако для дуги переменного тока, температура возрастает при повышении потенциала ионизации атомов, испаряющихся из электродов [10]. Поэтому полученное по наклону прямой значение температуры должно значительно превышать истинные температуры для всех используемых электродов. Действительно, при условии постоянства величины $\frac{n}{N}$ из (6) следует:

$$\frac{d \lg E}{d U_i} = M \cdot \frac{e}{2kT} \cdot \left(1 - \frac{U_i}{T} \cdot \frac{dT}{d U_i} \right). \quad (7)$$

Здесь член $\frac{d \lg E}{d U_i} = \alpha_1 \left(T, U_i, \frac{dT}{d U_i} \right)$ дает угол наклона функции (6), полученный из опыта (рис. 2), член $M \cdot \frac{e}{2kT} = \left| \frac{d \lg E}{d U_i} \right|_T = \alpha_2(T)$ — наклон этой же функции, если не учитывать зависимость $T(U_i)$. Значение α_2 определяет истинное значение тем-

пературы в столбе дуги между данными электродами. Так как $\frac{dT}{d U_i} > 0$, то из (7) следует, что $\alpha_1 < \alpha_2$ и, значит, $T_{\text{экс}} > T_{\text{ист}}$. При этом значения $T_{\text{экс}}$ и $T_{\text{ист}}$ определяются из выражений:

$$\alpha_1 = M \cdot \frac{e}{2kT_{\text{экс}}}; \quad \alpha_2 = M \cdot \frac{e}{2kT_{\text{ист}}}.$$

В нашем случае $\alpha_1 = 0,1$ и $T_{\text{экс}} \approx 25000^\circ \text{K}$, а $T_{\text{ист}} = 5000 \div 7000^\circ \text{K}$.

Величины изменений температуры и напряженности поля в столбе (dT , dE) при данном изменении потенциала ионизации атомов (dU_i) связаны между собой соотношением (7). Используя это выражение, а также определение α_2 , получим:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{d U_i} &= \frac{T}{U_i} \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right); \\ \left| \frac{dE}{d U_i} \right|_T &= \alpha_2 \cdot E. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Например, примем в качестве средних значений U_i , T и E для медных электродов: $U_i = 7,72 \text{ э-в}$, $T = 5000^\circ \text{K}$, $E = 38 \text{ в/см}$; α_2 будет равно 0,5. Тогда изменение потенциала ионизации испаряющихся атомов на 1 э-в вызовет определенные изменения температуры и напряженности поля: $dT \approx 520^\circ \text{K}$, $dE \approx 20^\circ \text{ в/см}$. Довольно близкое значение $dT = 450^\circ \text{K/э-в}$ получается по литературным данным для малоамперной дуги переменного тока между железными электродами с присадкой солей различных элементов [10].

Институт физики
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
24/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Семенова, К вопросу о механизме дугового разряда. ДАН СССР, т. 51, № 9, 1946.
2. М. Я. Броун, Г. И. Погодин-Алексеев, Термическая теория электросварочной дуги, 1951.
3. С. Коц, Плазма в конденсированных разрядах. Чехосл. физ. журн., т. 4, № 2, 1954.
4. A. Bauer, P. Schulz, Elektrodenfälle und Bogengradienten in Hochdruckentladungen, insbesondere bei Xenon. Z. f. Physik, 139, 2, 197—211, 1954.
5. P. Gerthsen, P. Schulz, Elektrodenfälle und Bogengradienten in der Quecksilber-Hochdruckentladung. Z. f. Physik, 146, 5, 510—523, 1955.
6. G. Busz-Peuckert, W. Finkelnburg, Die Abhängigkeit des Anodenfalls des Potentials von der Stromstärke und der Bogenlänge im Hochtemperaturbogen. Z. f. Physik, 140, 5, 540—546, 1955.
7. J. L. Myer, Sondenmessungen am Licht-Bogen in Luft bei atmosphärischem Druck. Z. f. Physik, 87, 1—18, 1933.
8. C. Von Fragstein, M. Arndt, Untersuchungen über die Sondenmessmethode in Kohlebogen bei Atmosphärendruck. Annalen der Physik, 33, 6, 532—564, 1938.
9. Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме. ГИТТЛ, 1950.
10. Л. В. Попов, И. С. Поминов, О зависимости температуры дуги переменного тока от ионизационного потенциала вещества электродов. Уч. зап. Казанского ун-та, т. 113, кн. 9, 1953.

В. А. БУРАВИХИН, М. К. САВЧЕНКО

ИЗМЕНЕНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИСТОГО ЖЕЛЕЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛЯ ТОКА

Исследованиям домненной структуры и процессам намагничивания ферромагнетиков посвящено большое число работ, и к настоящему времени процессы намагничивания изучены довольно полно. Тем не менее нужно отметить, что все эти исследования проведены для случая продольных внешних полей под разными углами к направ-

лениям легкого намагничивания. На наш взгляд, определенный интерес представляет также поведение доменной структуры в другом довольно распространенном на практике виде поля — циркулярном. Можно ожидать определенного сходства в поведении доменной структуры для случая обоих полей, но возможны и некоторые особенности. Ввиду отсутствия экспериментальных данных нами и была проделана настоящая работа.

Экспериментальная часть

Методом порошковых фигур* были проведены наблюдения за изменением доменной структуры в кристаллах 3% кремнистого железа в зависимости от поля тока, протекающего через них.

Исследуемые образцы вырезались из листов трансформаторной стали и имели вид полосок длиной 30 мм, шириной 7—8 мм, толщиной 0,35 мм и меньше. Образцы тщательно шлифовались, подвергались электрополировке и отжигались в вакууме. Наблюдения проводились на кристаллах, плоскости (110) которых совпадали с поверхностью. Образцы своей длинной стороной вырезались под разными углами к направлению легкого намагничивания [001].

Через образцы пропускался постоянный ток от нуля до величин, необходимых для полного завершения процесса смещения границ между доменами. Наблюдение и фотографирование порошковых фигур проводилось с помощью металлографического микроскопа МИМ-6. Чтобы получить некоторое представление о характере доменной структуры внутри кристаллов, была собрана специальная установка из двух микроскопов МИМ-6. Микроскопы были укреплены на одной станине и установлены так, что их оптические оси, идущие вертикально, совпадали, а объективы были обращены друг к другу. Образцы помещались между объективами микроскопов. В размагниченном состоянии доменная структура кристаллов кремнистого железа, ограниченных плоскостями (110), является плоскопараллельной. Очевидно, что в случае сквозного прохождения доменов через весь кристалл порошковые фигуры на обеих поверхностях должны быть одинаковы.

Результаты эксперимента

Влияние поля тока на конфигурацию доменов.

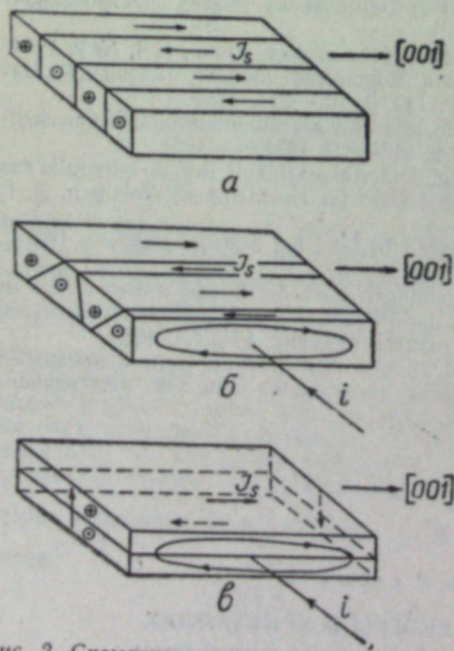


Рис. 2. Схематическое представление изменения доменной структуры, наблюдаемое на рис. 1.

I_s — намагниченность доменов, i — ток.

При протекании тока через образец и рассмотрении порошковых фигур на одной из его поверхностей наблюдается картина, аналогичная той, которая получается при намагничивании кристалла продольными полями, т. е. наблюдается обычное смещение границ между доменами. Но такое сходство в поведении доменов только кажущееся, так как при протекании тока через образец его магнитное поле по отношению к одному и тому же домену, с одной стороны, совпадает с его намагниченностью, а с другой — направлено противоположно ей. Поэтому один и тот же домен в поле тока, с одной стороны, по ширине должен увеличиваться, а с другой — уменьшаться. Одновременные наблюдения с помощью двух микроскопов на противоположных поверхностях кристалла подтверждают это предположение. На рис. 1 показано такое изменение порошковых фигур в поле тока на противоположных сторонах кристалла в одном и том же месте. Видно, что в размагниченном состоянии (а) доменная структура кристалла является сквозной, что подтверждается одинаковым видом порошковых фигур на обеих его сторонах. При пропускании тока через образец изме-

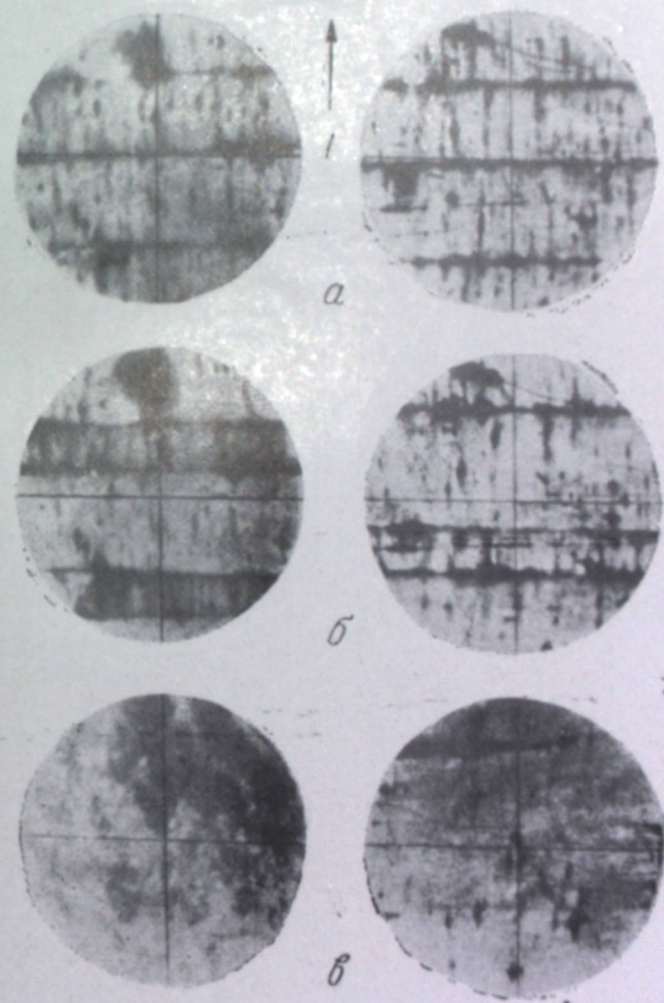


Рис. 1. Смещение границ в полях тока при сквозной структуре доменов. Толщина образца 0,15 мм; плотности тока в ма/мм^2 .

а — 0, б — 245, в — 860; направление тока вертикальное; крестик совпадает с оптической осью микроскопов; $\times 90$.

* H. I. Williams, R. M. Bosorth, W. Shockley. Phys. Rev., 75, 155 (1949).

нение доменов такое, что один и тот же домен должен на одной стороне расширяться, а на противоположной сужаться.

Последовательное изменение сквозной доменной структуры при увеличении поля тока можно схематически представить, как показано на рис. 2. После окончания процесса смещения границ намагниченность в образце, по-видимому, должна установиться циркулярно-замкнутой.

Влияние толщины образцов, ширины доменов и направления тока на намагничивание

Как показывают наблюдения, чувствительность доменной структуры к полям тока в сильной мере зависит от толщины образцов. На рис. 3 показана доменная структура в одном и том же месте кристалла при его толщине 0,10 и 0,05 мм. Процесс смещения границ в более толстом образце происходит быстрее и заканчивается при плотности тока 3450 ма/мм^2 ; в тонком же образце процесс смещения еще далеко не завершен при плотности тока 4700 ма/мм^2 . В табл. 1 показана зависимость минимальной (начало смещения границ) и максимальной (окончание смещения границ) плотностей тока для образцов разной толщины. Толщина образца менялась электрополировкой. Угол между направлением тока и осью [001] составлял 67° .

Процесс намагничивания в полях тока зависит от ширины доменов в кристаллах. Наблюдения на образцах одинаковых размеров, но с разной шириной доменов показывают, что процесс смещения начинается и заканчивается не при одинаковых плотностях тока: чем крупнее доменная структура в образце, тем раньше начинается и заканчивается процесс смещения границ.

При пропускании тока по различным направлениям относительно оси легкого намагничивания начало и окончание смещения границ происходят при разных плотностях тока. Для наблюдения этой зависимости были выбраны образцы размером $30 \times 7 \times 0,2 \text{ мм}^3$. Домены в кристаллах этих образцов были примерно одинаковой ширины: 0,18–0,19 мм. Ток пропускался под углами 3, 7, 18, 23 и 80° к оси [001]. По данным этих наблюдений построены графики зависимости минималь-

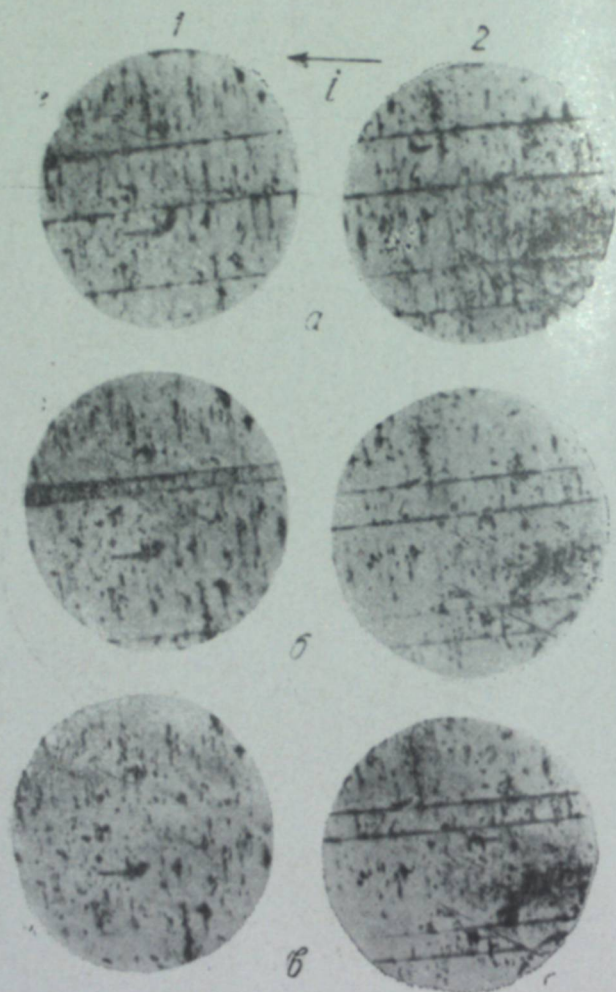


Рис. 3. Изменение доменной структуры в образцах разной толщины: обр. 1—0,10 мм, 2—0,05 мм. Направление тока горизонтальное; плотность тока в ма/мм^2 .

а—0, б—2200, в—3450 (обр. 1); а—0, б—2350, в—4700 (обр. 2); $\times 90$.

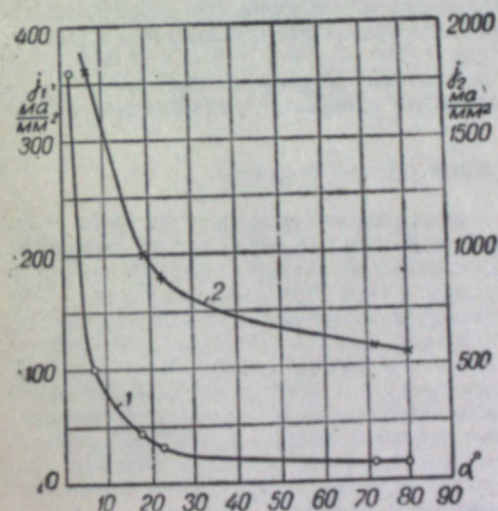


Рис. 4. Зависимость минимальных и максимальных плотностей тока от направлений тока с осью [001].

ных (начало смещения границ, данные I_1 слева по оси y , кривая 1) и максимальных (конец смещения, данные I_2 справа по оси y , кривая 2) плотностей тока от направлений тока с осью [001] (рис. 4). Уменьшение плотности тока, необходимого для начала и завершения процесса смещения границ при увеличении угла между направлением тока и легкой осью, качественно можно объяснить тем, что при этом увеличивается составляющая поля тока вдоль направления легкого намагничивания. Экспериментальные данные показывают, что изменение доменной структуры в полях тока, протекающего через ферромагнетик, во многом сходно с ее изменением в обычных продольных полях. Разница только в том, что в случае циркулярных полей при больших величинах этих полей распределение намагниченности должно иметь замкнутый вид, зависящий от размеров образца и его формы.

Институт физики
Сибирского отделения АН СССР,
Красноярский
педагогический институт

Поступила в редакцию
11/IV 1960

Таблица

Толщина образца, мм	Плотность минимального тока, ма/мм^2	Плотность максимального тока, ма/мм^2
0,33	15	300
0,27	21	425
0,23	26	620
0,18	39	900
0,14	53	1270
0,09	90	3000
0,05	200	6000

Р. А. ВАСИЛЬЕВ

К ПОЗНАНИЮ ЛИЧИНОК ЛИСТОЕДОВ, ПОВРЕЖДАЮЩИХ ОЛЬХУ В ПРИМОРСКОМ КРАЕ

В настоящей статье рассматриваются три вида листоедов, наиболее массовых и часто встречающихся на юге Приморского края. В определительную таблицу (см. ниже) не включены личинки листоедов-полифагов, которые в основном встречаются на иве, осине и тополе и только в редких случаях на ольхе. К ним относятся: *Phytodecta rufipes* F., *Phyllodreta vitellinae* L., *Galerucella lineola* F.

Описываемые личинки принадлежат к трем родам: *Melasoma* St., *Gastrolina* Bal. и *Agelastica* Red. Первый рассматриваемый вид — *Melasoma aenea* L. — распространен по всей Палеарктике, второй и третий виды — представители Восточной зоны [1], из которых *Gastrolina peltoidea* Gebl. относится к эндемичному роду, а *Agelastica coerulea* Bal. замещает после сибирского разрыва *A. alni* L., свойственного западу Палеарктики [1, стр. 480].

Эти листоеды — типичные обитатели пойменных широколиственных долинных лесов — повреждают в основном *Alnus hirsuta* Turcz. На *A. japonica* Sieb. из трех видов чаще встречается *M. aenea*, реже *A. coerulea* и только в нескольких случаях нами отмечена *G. peltoidea*.

Все указанные листоеды в период массового размножения приносят ощутимый вред особенно там, где идет интенсивное возобновление на обгаженных после наводнения участках и на косах.

Для сельского хозяйства наиболее опасен *A. coerulea*, известный [2] как вредитель яблони в Японии. По устному сообщению А. И. Мищенко, этот листоед был зарегистрирован несколько раз как массовый вредитель этой культуры и в Хабаровске.

Описание личинок листоедов и определительная таблица помогут работникам лесного хозяйства ориентироваться в большом разнообразии насекомых, повреждающих ольху, выявлять наиболее опасных вредителей.

О личинке *M. aenea* в отечественной литературе имеются данные, поэтому в статье приводится ее краткое описание; описание же личинок *G. peltoidea* и *A. coerulea* нами дается впервые.

Melasoma aenea L.

Личинка светло-серая, с двумя рядами темных железистых склеритов вдоль тела.

Голова черная, блестящая, гипогнатная. На боках головы 6 глазков; 4 из них находятся сзади от усиковой впадины и расположены в виде трапеции, 2 — ниже усиков. Усики трехчлениковые, четко делятся на поверхности головной коробки. Верхняя губа поперечная, на переднем крае с глубокой выемкой в середине. Мандибулы (верхние челюсти) сильные, с пятью зубчиками (рис. 1, а). Нижний зубчик тонкий, острый, второй резко выдается вперед, заостренный. Остальные — каждый последующий несколько меньше предыдущего. Нижнечелюстные щупики четырехчлениковые. Переднеспинка серо-желтая, с двумя большими темными боковыми пятнами. Остальные сегменты беловатые с темными склеритами и бугорками. Средние склериты на тергальной части брюшка, начиная с 7-го сегмента, сливаются. Анальное отверстие обращено на брюшную сторону присасывательного диска. На 8-м тергите брюшка с каждой стороны по 10 щетинок, из них 4 длинных и 6 коротких. Эпиплевральный склерит с 5 щетинками, при этом длинная щетинка расположена в центре склерита. Длина личинки последнего возраста 9 мм.

Gastrolina peltoidea Gebl.

Тело личинки покрыто редкими волосками, удлиненное, темно-бурого, часто почти черного цвета. Голова сильно хитинизированная, гипогнатная, черная блестящая, лоб с небольшим углублением, лобные швы хорошо заметны. С каждой стороны головы по 4 глаза, расположенных вдали от усиковой впадины в виде ромба или трапеции. Усики трехчлениковые, хорошо выдаются над уровнем головной коробки, третий членик уже второго в два раза. Ротовые органы темно-коричневые. Верхняя губа поперечная, с небольшой выемкой в середине передней части, с 4 дискальными щетинками. Верхние челюсти хорошо развиты, с 5 пальцеобразно расположенными зубчиками, из которых удлиненный и заостренный 2-й, считая от внутренней стороны (рис. 1, б). У основания челюстей находится

Рис. 1. Мандибулы личинок.
а — *Melasoma aenea*, б — *Gastrolina peltoidea*, в — *Agelastica coerulea*.

1 щетинка. Максиллы развиты, щупики четырехчлениковые, последний членик конусовидный, с пучком очень коротких щетинок на конце. В верхней части 3-го членика 7—8 щетинок, которые не длиннее самого членика. Нижняя губа хитинизированная, с двухчлениковыми щупиками.

Щиток переднеспинки почти в два раза шире своей длины. Склериты средне- и заднеспинки расположены в два ряда, на брюшных сегментах тергальные склериты расположены в один ряд, по 2 на каждом сегменте; при этом они сливаются, начиная с 7-го тергита. Третий тергит брюшка на каждом склерите имеет 1 длинную и 4 коротких щетинки, вокруг дорзальной железы по 3 щетинки (1 длинная и 2 коротких), расположенных по внешнему краю (рис. 2). Эпиплевральный склерит с 1 длинной и 4 короткими щетинками, причем 3-я короткая расположена в дорзальной его части. Склериты 4-го и 5-го тергитов одинаковы. Количество щетинок вокруг 3—7-го склеритов желез одинаково и равно 3. На 5-м тергите эпиплевральный склерит с 1 длинной и 3 короткими щетинками. Шестой тергальный склерит с 2 длинными щетинками, расположенными в базальной части, и 5 короткими — в передней части склерита. На 7-м тергите склериты сливаются, образуя один склерит с 6 щетинками с каждой стороны, из них 3 коротких щетинки расположены в дискальной части склерита. Восьмой тергит с 4 длинными и 5—6 короткими щетинками с каждой стороны. Короткие щетинки расположены в дискальной части склерита, 2 длинных — в базальной и 2 — в боковой части. Тергит 9-го сегмента брюшка имеет 8 маргинальных и 6 дискальных щетинок личинок последнего возраста около 9 мм.

Agelastica coerulea Bal.

Взрослая личинка ольхового фиолетового листоеда темно-бурого цвета, лобные швы желтые, диск переднеспинки около боков и продолжающаяся кзади до 1—2-го тергитов брюшка средняя полоса — светлые. Тело удлиненное, веретенообразной формы. Голова средних размеров, несколько суженная, сильно хитинизированная, гипогнатная, черная блестящая; глазки, по одному с каждой стороны, с выпуклой роговицей, расположены кзади от усиковой впадины. Усики одночлениковые, глубоко сидящие, почти не выступают над поверхностью головной коробки. Ротовые органы темно-коричневые, почти черные. Верхняя губа поперечная с небольшой выемкой в передней части, с 4 длинными дискальными щетинками. На переднем крае с каждой стороны по 4—5 коротких щетинок. Мандибулы с 4 пальцеобразно расположенными зубчиками, из которых наиболее длинный 2-й, считая от внутреннего края (рис. 1, в). Нижнечелюстные щупальца короткие трехчлениковые. Нижняя губа слабо хитинизированная; губные щупальца двухчлениковые. Переднеспинка (рис. 3) несколько короче средне- и заднеспинки с очень широким склеритом. Вдоль переднего края с каждой стороны неправильный ряд из 9—10 щетинок (5 длинных и 4—5 коротких) и вдоль базального края с каждой стороны по 3 длинных и 5—6 коротких щетинок. Боковые края с 3 щетинками. Стигмальный склерит переднегруди с 1 длинной и 8—9 короткими щетинками. Внутренний претергальный склерит с 2 длинными и 5 короткими щетинками, наружные претергальные склериты с 4—5 короткими щетинками, внутренние посттергальные склериты с 2 длинными, наружные — с 2 короткими щетинками. Крыловые склериты с 4 длинными, с 8—9 короткими щетинками. Тергаль-



Рис. 2. Распределение склеритов на тергальной части брюшка личинки *Gastrolina peltoidea*.

1 — 3-й тергит брюшка, 2 — 6-й тергит брюшка, 3 — 7-й тергит брюшка, 4 — 8-й тергит брюшка, 5 — 9-й тергит брюшка.

с каждой стороны. Длина

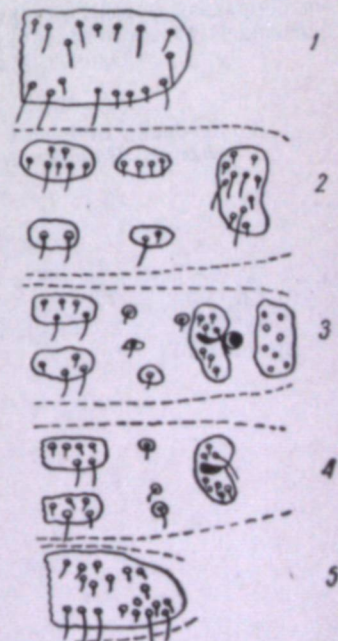


Рис. 3. Распределение склеритов на тергальной части брюшка личинки *Agelastica coerulea*.

1 — переднеспинка, 2 — среднеспинка, 3 — 2-й тергит брюшка, 4 — 6-й тергит брюшка, 5 — 9-й тергит брюшка.

ные склериты брюшка расположены в два ряда. Второй сегмент брюшка на внутреннем тергальном склерите с каждой стороны имеет по 2 длинных и 3 коротких щетинки. Последние расположены ближе к переднему краю, наружные претергальные склериты сильно редуцированы и имеют одну очень короткую щетинку. Посттергальный склерит с 2 длинными и 2 короткими щетинками. Наружный посттергальный склерит вдвое крупнее промежуточного, и оба имеют по одной щетинке. Передний и задний стигмальные склериты слиты вокруг дорзальных желез, с 2 длинными и 5—6 короткими щетинками. Эпиплевральный склерит с 2 длинными и 6 короткими щетинками. Тергит 6-го сегмента имеет слившийся претергальный склерит с 2 длинными и 4 короткими щетинками с каждой стороны, причем последние расположены вдоль переднего края склерита. Промежуточный склерит в два раза крупнее наружного претергального склерита. Девятый тергит сильно поперечный, с каждой стороны с 1—2 краевыми и 6—7 дискальными щетинками.

Приложение

Определительная таблица личинок листоедов

1 (4). Склериты на брюшных тергитах расположены в один ряд. Средние тергальные склериты сливаются, начиная с 7-го сегмента брюшка. Усики трехчлениковые. С каждой стороны головной коробки более чем один глазок. Мандибулы с 5 зубчиками.

2 (3). Личинка серо-желтая с рядом темных бугорков на тергальной части тела. Переднеспинка с 2 большими боковыми темными пятнами. На боках головы 6 глазков, 4 верхних глаза расположены за усиковой впадиной в виде трапеции.

Ольховый листоед — *Melasoma aenea* L.

3 (2). Личинка темно-бурого цвета, иногда черного, лобные швы хорошо выражены; 4 глазка с каждой стороны головы расположены в виде ромба или трапеции. Девятый тергит брюшка с каждой стороны с 8 краевыми и 6—7 дискальными щетинками.

Ольховый плоский листоед — *Gastrolina peltoidea* Gebl.

4 (1). Тергальные склериты расположены в два ряда, 1 глазок с каждой стороны головы. Мандибулы с 4 зубцами, усики одночлениковые. Личинка темно-бурая, веретенообразной формы, удлинённая. Глазок расположен за усиковой впадиной с выпуклой роговицей. Усики почти на уровне с головной капсулой.

Ольховый фиолетовый листоед — *Agelastica coerulea* Bal.

Заповедник «Кедровая падь» Дальневосточного филиала Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
5/1 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Арнольди, Жесткокрылые, или жуки. Животный мир СССР, т. 4. Изд. АН СССР, 1953.
2. С. Р. Clausen, Insects injurious to Agriculture in Japan. Circ № 168. U. S. Dep. of Agric., 1931.

ОПЕЧАТКИ

Стр.- шпа	Строка	Напечатано	Следует читать
11	табл. 2, графа 2	304	3040
54	табл. 5, в головке	HF + MoF	HF + MoF ₆
62	8 снизу	5SiF ₄ + 2H ₂ O ⇌ 4HSiF ₃ +	5SiF ₄ + 2H ₂ O ⇌ 4HSiF ₃ +
63	4 сверху	5Si ₄ + 2H ₂ O → 4HSiF ₅ + SiO ₂ .	5SiF ₄ + 2H ₂ O → 4HSiF ₅ + SiO ₂ .
65	1 сверху	где x ₁ , x ₁	где x ₁ , x ₁
97	12 снизу	Zibellula	Libellula
98	24 сверху	tus	lus
98	12 снизу	ansepс	anceps
104	26 снизу	из	на

В № 6 журнала за 1960 г. были обнаружены следующие опечатки:

65	9 снизу	в фильтре	в фильтрате
65	7 снизу	соляной и серной кислотой	соляной или серной кислотой
67	8 снизу	5—10 г на 10 мл растворителя	5—10 г на 100 мл растворителя

„Известия СО АН СССР“ № 10

Художественный редактор А. А. Федихин.

Технический редактор О. А. Локшина. Корректоры: Л. В. Сазонова, Э. А. Романова.

Подписано к печати 16 ноября 1960 г. МН 01788. Бумага 70×108₁₆—8,75 печ. л., + 2 вкл., 11,98 усл. печ. л., 11,16 уч.-изд. л. Тираж 1700.

Издательство Сибирского отделения Академии наук СССР. Новосибирск, Советская, 20.
Заказ № 1004. Типография № 1 Полиграфиздата. Новосибирск, Красный проспект, 20.
Цена 7 руб. С 1/1—61 г. 70 коп.

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

Отделение технических наук

Отделение технических наук Академии наук СССР сообщает, что в 1961 году будет проведен

КОНКУРС

на соискание премии имени С. А. Чаплыгина

в размере 10 000 рублей за лучшие оригинальные работы по теоретическим исследованиям в области механики.

Работы на конкурс могут выдвигаться научными обществами, научно-исследовательскими институтами, высшими учебными заведениями, ведомствами, действительными членами и членами-корреспондентами АН СССР.

На соискание именных премий представляются опубликованные научные работы, материалы научного открытия или изобретения в 3 экземплярах.

Материалы с надписью «На соискание премии им. С. А. Чаплыгина» направлять в Отделение технических наук АН СССР по адресу: Москва, В-71, Ленинский пр., 14. При этом обязательно представление автореферата на работу в объеме 0,25 авт. листа и кратких биографических сведений о кандидате на премию с перечнем его основных научных работ и изобретений.

Срок представления материалов — до 15 января 1961 года.

Цена 7 руб.
(с 1/1—1961 г. 70 коп.)

ПРОВОДИТСЯ ПОДПИСКА
на ежемесячный научный журнал

ИЗВЕСТИЯ

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

В журнале освещаются результаты теоретических работ и экспериментальных исследований по экономическим, техническим, химическим и биологическим наукам, проведенных в научных учреждениях, исследовательских институтах, высших учебных заведениях Сибири. В журнале печатаются также статьи методического характера, работы, посвященные важнейшим проблемам развития производительных сил восточных районов СССР.

В журнале регулярно дается разносторонняя информация о научной жизни и развитии науки в Сибири и на Дальнем Востоке, печатаются материалы по обмену опытом и координации научной работы, библиография и рецензии на книги, в которых рассматриваются вопросы, связанные с изучением Сибири.

Журнал рассчитан на научных работников, преподавателей вузов, инженеров и руководителей предприятий.

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА ЖУРНАЛА

на 12 месяцев — 84 руб.

на 6 месяцев — 42 руб.

на 3 месяца — 21 руб.

Цена отдельного номера 7 руб.

Подписка принимается всеми отделениями Союзпечати и агентствами связи, а также магазинами «Академкнига», с любого очередного номера. Отдельные номера журнала могут быть высланы наложенным платежом. Заказы направлять в редакцию журнала (Новосибирск, Советская, 20, комната 225).