

П-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

3

НОВОСИБИРСК

1959

п-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Тростник
Ленина 31
И.О.У. 110 д

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

3

Академия наук СССР

ИЗДАТЕЛЬСТВО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1959

54 | п 23482
43 | Изв. Сибирского
отд. | АН СССР.

7р.

п 23482

А. Я. ВЛАСОВ, И. Л. ГУСЬКОВА

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОСТРИКЦИИ ЖЕЛЕЗА

Введение

Явление магнитострикции имеет весьма существенное значение для изучения всей совокупности процессов технического намагничивания. Особенно важно знать температурную зависимость магнитострикции, так как это дает возможность проверить теоретические положения в широкой области температур. Теория температурной зависимости магнитострикции разработана Н. С. Акуловым [1]. Им получено известное соотношение:

$$\lambda_{sT} = \lambda_{s_0} \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right), \quad (1)$$

где λ_{sT} — магнитострикция насыщения при температуре T ,
 λ_{s_0} — магнитострикция насыщения при абсолютном нуле,
 Θ — температура Кюри.

Из этого соотношения следует, что магнитострикция насыщения линейно зависит от температуры.

Квантово-механический расчет температурной зависимости магнитострикции был дан С. В. Вонсовским [2]. Однако полученные им формулы содержат значительное количество констант, и сравнение их с экспериментом затруднительно.

Экспериментально достаточно хорошо изучена температурная зависимость магнитострикции никеля [3, 4]. Исследования этой зависимости для железа проведены главным образом на монокристаллах [5, 6].

Температурной зависимости магнитострикции поликристаллического железа посвящена лишь одна работа К. Хонда и С. Шимицу [7]. Анализ ее показывает, что исследуемый образец не был достаточно чистым, температура по его объему не была однородной, а употребляемые поля достаточно сильными. Ясно, что результаты этих опытов носят лишь качественный характер и не могут служить достаточной основой для теоретических построений.

Поэтому чрезвычайно важно провести более тщательное экспериментальное исследование температурной зависимости магнитострикции железа в возможно более широком интервале температур с соблюдением всех условий, определяющих достоверность получаемых данных.

Нами проведено исследование температурной зависимости магнитострикции насыщения железа в интервале температур от -183° до точки Кюри.

п 23482
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. КОЗЛОВСКИЙ СОФ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Д-р хим. наук В. Т. Быков, член-корр. Т. Ф. Горбачев (зам. главного редактора), член-корр. Н. П. Дубинин, д-р физ.-мат. наук Л. В. Киренский, д-р техн. наук К. Н. Коржавин, проф. В. А. Кротов, 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.

Экспериментальная установка и исследуемый образец

При исследовании температурной зависимости магнитострикции железа были использованы проволочные датчики [8] в соединении с цилиндрической фотокамерой. Наличие фотокамеры позволяло проводить исследования путем автоматической фотозаписи магнитострикционных кривых.

Измерение магнитострикции с помощью проволочных датчиков, приклеиваемых непосредственно к образцу, вызывает ряд трудностей и неудобств. Чтобы деформация образца правильно передавалась датчику, толщина клеевого слоя должна быть достаточно малой. Приклейка

требует значительного времени, исчисляемого в некоторых случаях сутками. Работа с наклеенным датчиком, подвергающимся многократному воздействию высоких температур, нарушает стабильность его показаний, и он часто приходит в негодность. Для устранения этих недостатков был использован выносной датчик [9].

Изготовленный прибор позволяет производить фотозапись магнитострикции железа в функции поля при различных температурах. Схематическое изображение этого прибора представлено на рис. 1.

Основанием прибора является кварцевая трубка 1 диаметром 3 см и длиной 60 см, на которую бифилярно намотана трубчатая электропечь 2 длиной 40 см. Витки электропечи теплоизолированы слоем асбеста 3. Питание печи осуществляется переменным током через стабилизирующее устройство, что надежно обеспечивает постоянство температуры внутри канала трубки на длине 30 см.

Измерение температуры производится при помощи термпары 4 (нихром — константан), один из спаев которой находится в непосредственном контакте с серединой исследуемого образца, а второй помещается в тающий лед.

Через верхнее отверстие кварцевой трубки внутрь ее вставляется в собранном виде система, состоящая из направляющей втулки 5 с наглухо прикрепленным

к ней кварцевым стержнем 6, на конце которого приварена опорная планка 7 с двумя кернами.

Нижние концы исследуемого образца 8 и компенсационного стержня 9 покоятся в кернах опорной плиты, а верхние скрепляются с кварцевыми стержнями 10 и 11. Таким образом, образец и компенсационный стержень располагаются в канале трубки в вертикальном положении, причем образец располагается вдоль оси намагничивающего соленоида.

Компенсационный стержень 9 изготавливается из неферромагнитного нихрома с целью компенсации теплового удлинения образца. Длина компенсатора подбирается таким образом, что при нагревании она изменяется так же, как и длина образца. Вследствие этого перемещение стержней 10 и 11 при изменении температуры образца и компенсатора происходит одинаково и натяжение проволочного датчика 12 практически остается неизменным.

Концы датчика жестко прикреплены к кварцевому стержню 10 и микрометрическому винту 13, с помощью которого регулируется натяжение датчика.

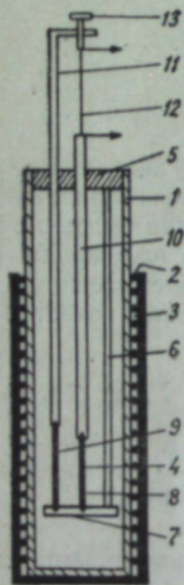


Рис. 1. Схема прибора для измерения магнитострикции.

Датчиком является константановая проволока диаметром 25 мк с общим сопротивлением 75 ом.

Датчик включается в обычную мостовую схему, остальные три плеча которой намотаны также из константановой проволоки с сопротивлением, близким сопротивлению датчика.

Тонкая компенсация мостовой схемы осуществляется с помощью реохорда.

Мост питается аккумуляторной батареей 2,6 в. Нулевым прибором служит зеркальный гальванометр чувствительностью $10^{-9}a$ на 1 мм/м.

Мостовая схема тщательно теплоизолируется, а сам датчик с верхней частью прибора с этой целью помещается в сосуд Дьюара.

Кварцевая трубка схватывается зажимным устройством, зацементированным в капитальную стену, и помещается внутрь намагничивающего соленоида таким образом, чтобы верхняя часть с датчиком находилась вне соленоида.

Намагничивающий соленоид длиной 70 см и внешним диаметром 23 см дает возможность создавать в пределах 30 см однородное поле напряженностью до 2100 эрстед. Соленоид имеет рубашку, через которую во время измерений пропускается вода. Это обеспечивает охлаждение соленоида и постоянство температуры в его канале. Для устранения конвекционных потоков воздуха отверстия соленоида во время измерений закрываются.

Стабилизация температуры и работы мостовой схемы осуществляется включением электрической печи и схемы за час до начала измерений.

При исследованиях в области низких температур прибор помещается в латунный цилиндрический чехол, который вставляется в другой такой же чехол, но несколько большего диаметра. Между стенками чехлов наливается жидкость с известной температурой замерзания и плавления. Собранная таким образом система вставляется в сосуд Дьюара с жидким кислородом.

Снятие магнитострикционных кривых производится в момент замерзания или плавления жидкости, когда температура сохраняется строго постоянной. Плавное изменение напряженности поля в соленоиде достигается изменением тока при помощи жидкостного реостата, включенного в цепь соленоида. Магнитострикционная кривая и величина поля фиксируются на фотопленке.

Принципиальная схема установки для автоматической фотозаписи магнитострикции приведена на рис. 2.

Весь комплекс экспериментальных наблюдений был проделан на образце цилиндрической формы, изготовленном из железа «Армко» и подвергнутом отжигу при температуре 1000° в течение 2 часов. Длина образца 17,8 см, диаметр 2 мм.

Градуировка измерительного прибора осуществлялась по известной формуле.

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = \frac{r_0}{C \cdot R} \cdot z, \quad (2)$$

где r_0 — изменения сопротивления плеча датчика, способные вызвать отклонения по шкале гальванометра (фотокамеры) на одно деление. Такой расчет возможен, так как угол поворота рамки гальванометра в функции от сопротивления носит линейный характер.

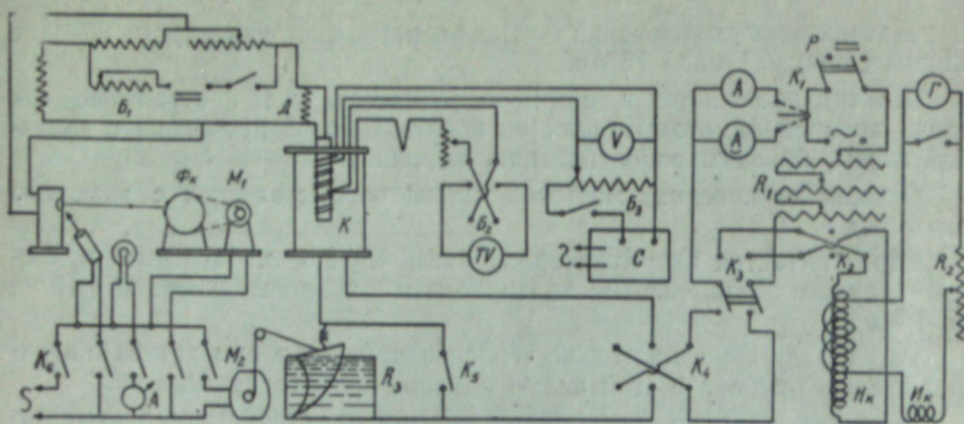


Рис. 2. Схема самозаписывающей установки для измерения магнитострикции. B_1 — мостовой блок датчика, D — датчик, K — намагничивающий соленоид, B_2 — блок терморезистора, B_3 — блок электрорезистора, C — стабилизатор, Φ_k — фотокамера, M_1 — мотор фотокамеры; K_1 — включение генератора, K_2 и K_3 — ключи баллистической установки, H_c — искательная катушка, H_k — нормальная катушка, K_4 — ключ перемены направления тока, K_5 — ключ отключения жидкостного реостата R_3 , M_2 — мотор жидкостного реостата, A — автомат фиксации напряженности поля, K_6 — включение пульта управления.

Постоянная C в соотношении (2) для проволочного датчика из константановой проволоки равна 2 [10].

Дублирующая градуировка прибора производилась по фиксации магнитострикции никелевого образца, значение которой хорошо известно.

В результате многократных измерений получено значение магнитострикции насыщения железа при температуре 20° , равное $-(7,59 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$.

Описанный метод измерения магнитострикции железа позволяет производить исследования при различных температурах с помощью одного и того же датчика.

Размагничивание образца производилось путем нагревания его до температуры выше точки Кюри с последующим охлаждением в магнитной защите.

Результаты наблюдений и их обсуждение

На рис. 3 представлена зависимость магнитострикции железа от напряженности магнитного поля при различных температурах.

Приведенные кривые показывают, что в слабых полях магнитострикция железа всегда имеет положительное значение и достигает максимальных значений в полях 50—70 эрстед. С дальнейшим ростом поля наблюдается уменьшение абсолютной величины магнитострикции вплоть до температуры 690° . В интервале температур от -183° до 250° с ростом поля магнитострикция приобретает отрицательные значения, достигая насыщения в полях около 2000 эрстед. При температурах от 250° и выше магнитострикция при всех значениях поля имеет только положительные значения, уменьшаясь по абсолютной величине до нуля при температуре Кюри.

Такая довольно сложная зависимость магнитострикции железа от напряженности поля вызвана высокой анизотропией магнитострикции монокристаллов этого материала. Как известно, константы магнитострикции вдоль главных направлений кристалла различаются не только по величине, но и по знаку. Вдоль направления легкого намагничивания константа магнитострикции λ_{100} положительна, а вдоль направления трудного намагничивания λ_{111} отрицательна.

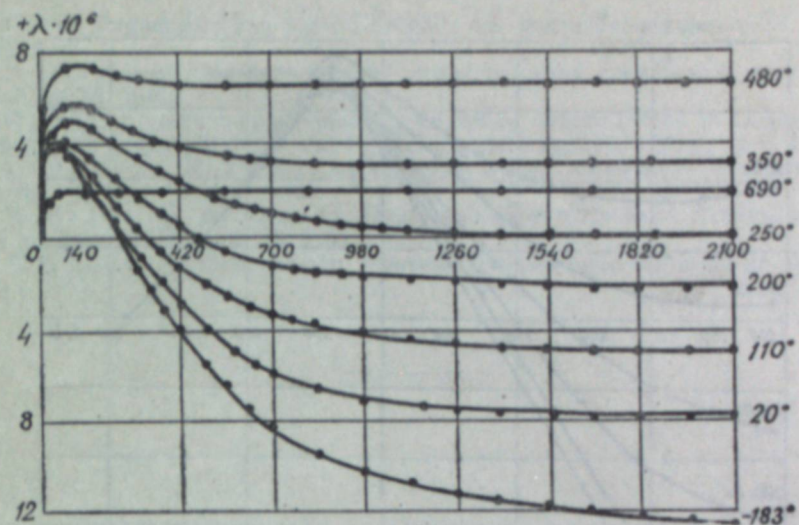


Рис. 3. Зависимость магнитострикции железа от напряженности магнитного поля при различных температурах.

В области процесса смещения границ векторы намагничивания доменов ориентированы вдоль направлений легкого намагничивания и процесс намагничивания идет благодаря росту фаз, намагниченность которых выгодно ориентирована к направлению поля. Поэтому магнитострикция в слабых полях будет определяться величиной и знаком магнитострикции вдоль направления легкого намагничивания, т. е. для железа она будет положительной.

В области вращения векторы спонтанного намагничивания испытывают поворот от направления легкого намагничивания. Вследствие этого в области вращения магнитострикция большей частью обязана λ_{111} , т. е. она становится отрицательной, что и подтверждается проведенными исследованиями.

Положительные значения магнитострикции железа при температурах выше 250° можно объяснить тем, что константа магнитострикции вдоль направления легкого намагничивания растет с увеличением температуры примерно до 500° , а затем убывает. Константа магнитострикции вдоль направления трудного намагничивания, наоборот, с ростом температуры постепенно убывает до нуля.

При 250° , по-видимому, обе константы таковы, что результаты их действия взаимно компенсируются, и поэтому магнитострикция насыщения поликристаллического железа оказывается равной нулю.

При температурах, близких к точке Кюри, магнитострикция положительна, но по абсолютной величине незначительна.

На рис. 4 показана температурная зависимость магнитострикции железа при полях различной напряженности. Прежде всего следует отметить, что температурная зависимость магнитострикции существенно зависит от величины поля. Особенно это проявляется в области низких температур: при -183° даже поле в 2100 эрстед не является полем насыщения. Следовательно, для получения детальной картины указанной зависимости необходимо исследование производить с использованием довольно значительных полей, на что было указано одним из авторов этой статьи [4].

Значения магнитострикции насыщения получены путем экстраполяции участка насыщения кривых зависимости магнитострикции от поля.

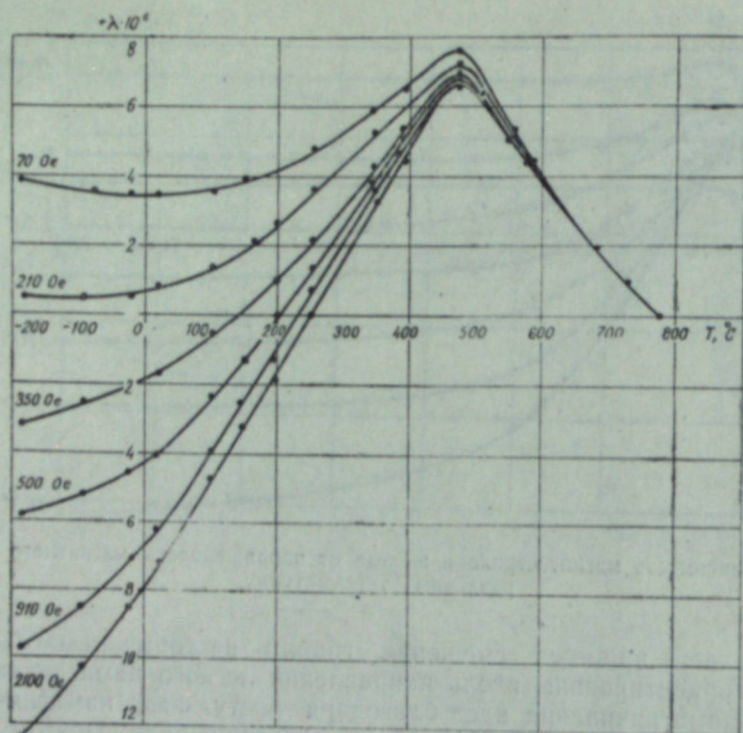


Рис. 4. Температурная зависимость магнитострикции насыщения железа при различных полях.

Это производилось с целью отделения магнитострикции, возникающей за счет парапроцесса. Как видно на рис. 4, магнитострикция насыщения железа в интервале температур от -183° до $+480^\circ$ линейно возрастает, а затем линейно убывает до точки Кюри.

Таким образом, кривая температурной зависимости магнитострикции железа имеет излом в области температуры 480° , чего не наблюдается при аналогичных исследованиях на никелевых образцах [4].

Соотношение (1) не дает перемены знака магнитострикции с ростом температуры. Перемена знака магнитострикции качественно учитывается в квантово-механической теории, но ее формулы далеки еще от того, чтобы отобразить количественный ход температурной зависимости магнитострикции, и поэтому не представляется возможным произвести количественное сравнение полученных в этой работе результатов с теоретическими расчетами.

Институт физики
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Акулов, Ферромагнетизм. ОНТИ, М.—Л., 1939.
2. С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, Ферромагнетизм. ОГИЗ, М.—Л., 1948.
3. Г. П. Дьяков, Температурная зависимость магнитострикции никеля. Изв. АН СССР, сер. физич., т. 11, № 6, 1947.
4. А. Я. Власов, Исследование температурной зависимости магнитострикции никеля методом автоматической фотозаписи. Изв. АН СССР, сер. физич., т. 16, № 6, 1952.

5. Takaki, Magnetostraktion von Fe-Kristalle bei hohen Temperaturen, Zs. f. Phys., № 105, 1937.
6. Д. А. Штуркин, Магнитострикция монокристаллов кремнистого железа. ДАН СССР, № 58, 1947.
7. K. Honda, S. Shimizu, Linear expansion of ferromagnetics in magnetic fields by high and low temperatures and by the magnetisation. Phil. Mag., № 6, 1903.
8. Н. С. Акулов, Д. И. Волков, Новый метод измерения магнитострикции. Вестник МГУ, т. 10, № 7, 1949.
9. К. П. Белов, В. В. Шмидт, Измерение магнитострикции с помощью выносных датчиков, ЖЭТФ, № 23, 1953.
10. А. М. Туричин, Электрические измерения неэлектрических величин. Госэнергоиздат, 1951.

Н. Г. АЛФЕРЬЕВА, К. Б. КАРАНДЕЕВ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОЧЕЧНЫХ ГЕРМАНИЕВЫХ ВЫПРЯМИТЕЛЕЙ ТИПА ДГ-Ц

Основными источниками дополнительных погрешностей выпрямительных (детекторных) приборов на меднозакисных выпрямителях являются емкость выпрямительных элементов и значительная температурная зависимость их характеристик.

Выпускаемые в настоящее время отечественной промышленностью и рядом зарубежных фирм высоковольтные точечные германиевые выпрямители, обладая весьма малой емкостью (до 1 пкф), дают возможность расширить частотный диапазон выпрямительного прибора, обеспечивая при этом незначительную частотную погрешность. С этой точки зрения целесообразность замены меднозакисных выпрямителей точечными германиевыми очевидна. Но так как германиевые выпрямители в значительной степени подвержены влиянию окружающей температуры, подобная рекомендация окончательно возможна только после тщательного исследования температурной зависимости их характеристик и сравнения с аналогичной зависимостью для меднозакисных выпрямителей.

В настоящей работе, посвященной результатам такого исследования, сделана попытка установить характер зависимости условий температурной самокомпенсации выпрямительных приборов на точечных высоковольтных германиевых выпрямителях от рабочего напряжения и заданного интервала температур и рекомендовать способ вычисления с наименьшей погрешностью приращений напряжения и тока, характеризующих влияние окружающей температуры на указанные приборы.

Хотя для меднозакисных выпрямителей зависимость температурных коэффициентов прямого и обратного статических сопротивлений от нагрузки, интервала рабочих температур и режима работы в некоторой степени уже изучена [1], все же при исследовании аналогичной зависимости для точечных высоковольтных германиевых выпрямителей типа ДГ-Ц для получения сравнительных данных имело смысл параллельно провести испытания меднозакисных выпрямителей измерительного типа. Поэтому в качестве объекта исследования были взяты германиевые выпрямители типа ДГ-Ц1, 4 и 6 и меднозакисные типа МЗВ-3 и 5. Так как в работе сравниваются только точечные высоковольтные германиевые выпрямители типа ДГ-Ц и меднозакисные выпрямители типа МЗВ, условимся для краткости именовать первые просто германиевыми выпрямителями, а вторые сокращенно — МЗВ.

Метод оценки температурной зависимости характеристик полупроводниковых выпрямителей

Влияние окружающей температуры на выпрямители весьма наглядно выражается в изменениях вольтамперных характеристик их. Вместе

с тем для определения приращений токов (напряжений) в ветвях выпрямительных схем, возникающих из-за изменений окружающей температуры, необходимо и достаточно знать величины эквивалентных источников ЭДС или тока [2]. Поэтому в качестве критерия температурной зависимости приняты не температурные коэффициенты прямого и обратного статического сопротивления, как обычно, а относительное изменение тока в режиме заданного напряжения и относительное изменение напряжения в режиме заданного тока при изменении температуры на 1° [3].

Таким образом,
для

$$u = \text{const} \quad \alpha_i = \frac{\Delta i}{i \cdot \Delta \theta},$$

для

$$i = \text{const} \quad \alpha_u = \frac{\Delta u}{u \cdot \Delta \theta}.$$

Заметим, что значения температурных коэффициентов α_i и α_u в области относительно больших нагрузок (напряжений) совпадают со значениями температурных коэффициентов статических сопротивлений в соответственных режимах работы выпрямителя.

Коэффициенты α_i и α_u определялись по данным статических вольтамперных характеристик, снятых при разных температурах по схеме рис. 1. Интервал исследуемых температур 35° ($+5 \div +40^\circ\text{C}$). Температура в термостате поддерживалась с точностью $\pm 0,2^\circ$ при помощи газотермического реле. Исследовано 50 выпрямителей.

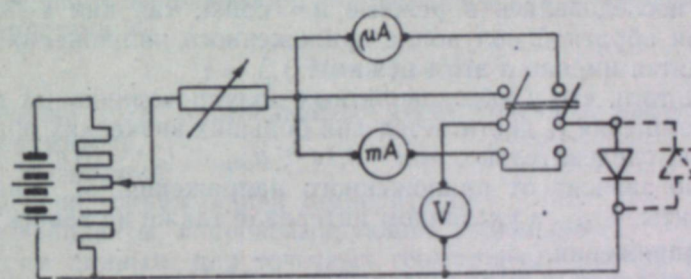


Рис. 1.

Анализ температурной зависимости вольтамперных характеристик германиевых выпрямителей типа ДГ-Ц

Для выпрямителей типа ДГ-Ц1, 4, 6 степень различия температурных коэффициентов α_u и α_i не превышает степени разброса их значений для выпрямителей одной марки. Поэтому, чтобы охарактеризовать температурную зависимость параметров выпрямителей данного типа, достаточно привести значения коэффициентов α_u и α_i для любой из указанных марок.

В табл. 1 приведены средние значения α_u и α_i для прямой ветви вольтамперной характеристики выпрямителей типа ДГ-Ц1 и МЗВ-3, соотношения этих коэффициентов типичны для данного вида выпрямителей.

Уже на основании данных таблицы можно заключить следующее:
1. В области значительных нагрузок (напряжений) температурные коэффициенты α_u и α_i у выпрямителей типа ДГ-Ц и МЗВ неодинаковы,

Таблица 1

Выпрямитель	Режим работы $u = \text{const}$					Режим работы $i = \text{const}$				
	нагрузка, ма	α_u в %/1°		β_u в мВ/1°		нагрузка, в	α_i в %/1°		β_i в мВ/1°	
		$\Delta\theta = +20^\circ\text{C}$	$\Delta\theta = -15^\circ\text{C}$	$\Delta\theta = +20^\circ\text{C}$	$\Delta\theta = -15^\circ\text{C}$		$\Delta\theta = +20^\circ\text{C}$	$\Delta\theta = -15^\circ\text{C}$	$\Delta\theta = +20^\circ\text{C}$	$\Delta\theta = -15^\circ\text{C}$
ДГ-Ц1	0,5-1 5 10	-0,7 -0,3 -0,2	-1,0 -0,4 -0,3	-1,9 -1,9 -1,9	-2,1 -2,1 -2,2	0,2 0,5 1	4,5 0,9 0,3	2,5 0,8 0,3	0,01 0,03 0,03	0,005 0,03 0,03
МВЗ-3	0,5-1 5 10	-0,7 -0,7 -0,7	-0,9 -1,1 -1,3	-2,0 -3,7 -5,7	-2,0 -5,5 -10,5	0,2 0,5 1	6,0 2,6 1,3	3,0 1,5 1,4	— — —	— — —

причем у германиевых выпрямителей α_u в среднем в 2-3 раза меньше, чем у меднозакисных. Следовательно, в этой области температурная зависимость прямой ветви вольтамперной характеристики германиевых выпрямителей выражена слабее, чем у МЗВ;

2. Температурная зависимость начального участка прямой ветви вольтамперных характеристик выпрямителей типа ДГ-Ц и МЗВ почти одинакова для обоих режимов работы.

Температурная зависимость обратной ветви вольтамперной характеристики исследовалась в режиме $u = \text{const}$, так как в большинстве случаев при обратной полуволне приложенного напряжения выпрямителе находятся именно в этом режиме.

В силу того, что у высоковольтных полупроводниковых выпрямителей ток насыщения I_0 достигается при больших значениях обратного напряжения и, следовательно, при $0,18 < u_{\text{обр.}} < (3-5) \text{ в} i_{\text{обр.}} \approx \text{const}$, а $\Delta i_{\text{обр.}}$ слабо зависит от приложенного напряжения [5], температурные коэффициенты $\alpha_{i_{\text{обр.}}}$ в указанном интервале также не зависят от приложенного напряжения.

Для германиевых выпрямителей типа ДГ-Ц1 $\alpha_{i_{\text{обр.}}}$ в среднем имели следующие значения: в интервале температур $+5 \div +20^\circ\text{C}$ $\alpha_{i_1} = (4 \div 5) \% / 1^\circ\text{C}$, в интервале температур $+20 \div +40^\circ\text{C}$ $\alpha_{i_2} = (10 \div 20) \% / 1^\circ\text{C}$.

Приведенные числа говорят не только о значительной величине и резком различии значений $\alpha_{i_{\text{обр.}}}$ в разных интервалах температур, но и о большом разбросе значений α_{i_2} по сравнению с α_{i_1} .

Говоря о температурной зависимости вольтамперных характеристик точечных германиевых выпрямителей типа ДГ-Ц, следует подчеркнуть одну ее особенность, присущую точечным высоковольтным полупроводниковым выпрямителям. Эта особенность заключается в постоянстве величины абсолютного изменения прямого напряжения $\frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta}$ в режиме

$i = \text{const}$ для $u > (0,2 \div 0,3) \text{ в}$ [4] и в постоянстве величины абсолютного изменения обратного тока $\frac{di_{\text{обр.}}}{d\theta}$ в режиме $u = \text{const}$ для $u > 0,1 \text{ в}$

[5] при изменении окружающей температуры на 1°C .

Если более слабая температурная зависимость параметров точечных германиевых выпрямителей в области значительных нагрузок

($i > 2-3 \text{ ма}$, $u > 0,5 \text{ в}$) дает им несомненное преимущество перед МЗВ только в этой области, то указанная особенность, обеспечивая эффективность температурной самокомпенсации [5], определяет преимущество точечных германиевых выпрямителей перед МЗВ в более широком интервале напряжений — уже начиная со значений $u > (0,2 \div 0,3) \text{ в}$.

Чтобы иметь возможность окончательно рекомендовать замену МЗВ точечными германиевыми выпрямителями типа ДГ-Ц, остается выяснить зависимость условий температурной самокомпенсации выпрямительных приборов на германиевых выпрямителях, работающих на начальном участке характеристики ($u < 0,3 \text{ в}$).

Так как условия температурной самокомпенсации схем на полупроводниковых выпрямителях, определенные по методу эквивалентных ЭДС

и источников тока [2, 5], выражаются функцией $R_g = f\left(\frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta} : \frac{di_{\text{обр.}}}{d\theta}\right)$, следует определить, от каких параметров зависят величины $\frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta}$ и $\frac{di_{\text{обр.}}}{d\theta}$

при $u < 0,3 \text{ в}$.

Аналитическое выражение зависимости $\frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta}$ и $\frac{di_{\text{обр.}}}{d\theta}$

от напряжения и интервала рабочих температур

Определим зависимость $\frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta} = f(u, \Delta\theta)$, используя выражение

для тока точечного выпрямителя, справедливое для начального участка его характеристики [4]

$$i = I_0 (e^{ku} - 1) \cdot e^{a\Delta\theta}, \quad (1)$$

где i — значение тока, протекающего через точечный высоковольтный выпрямитель,

I_0 — ток насыщения,

$\Delta\theta$ — изменение окружающей температуры,

a, k — коэффициенты, аппроксимирующие уравнение (1).

По нашим данным, для точечных германиевых диодов типа ДГ-Ц величина $a \approx 0,07 \text{ } 1/1^\circ\text{C}$, $k \approx 25 \div 30 \text{ } 1/\text{в}$. По данным [4], величина $a = 0,08 \text{ } 1/1^\circ\text{C}$, $k = 39 \text{ } 1/\text{в}$.

Записав выражение (1) следующим образом:

$$\frac{i}{I_0} = (e^{ku} - 1) \cdot e^{a\Delta\theta},$$

продифференцируем его по θ для режима заданного тока, т. е. для

$$\frac{i}{I_0} = \text{const}$$

$$e^{a\Delta\theta} \cdot e^{ku} \cdot k \frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta} + e^{a\Delta\theta} (e^{ku} - 1) \cdot a = 0.$$

Преобразовав последнее выражение и сократив на $e^{a\Delta\theta}$, получим

$$e^{ku} \left(\frac{k}{a} \cdot \frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta} + 1 \right) = 1,$$

откуда

$$\frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta} = -\frac{a}{k} \left(1 - \frac{1}{e^{ku}} \right). \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что в начальном участке характеристики величина $\frac{du_{np.}}{d\theta}$ зависит от напряжения, но с его увеличением (когда $\frac{1}{e^{ku}} \ll 1$) стремится к постоянному значению $\frac{a}{k} \approx -2$ мв.

Практически зависимость $\frac{du_{np.}}{d\theta}$ от приложенного напряжения скажется в пределах значений $u < (0,1 \div 0,2)$ в.

От температуры $\frac{du_{np.}}{d\theta}$ зависит лишь в той степени, в какой от нее зависят величины a и k , т. е. весьма слабо [4].

Для определения зависимости $\frac{di_{обр.}}{d\theta} = f(\Delta\theta, u)$ продифференцируем выражение (1) по θ для $u = \text{const}$:

$$\frac{di_{обр.}}{d\theta} = a I_0 (e^{ku} - 1) \cdot e^{a\Delta\theta}. \quad (3)$$

Как видим, величина $\frac{di_{обр.}}{d\theta}$, в отличие от $\frac{du_{обр.}}{d\theta}$, зависит не только от приложенного напряжения, но и от интервала рабочих температур.

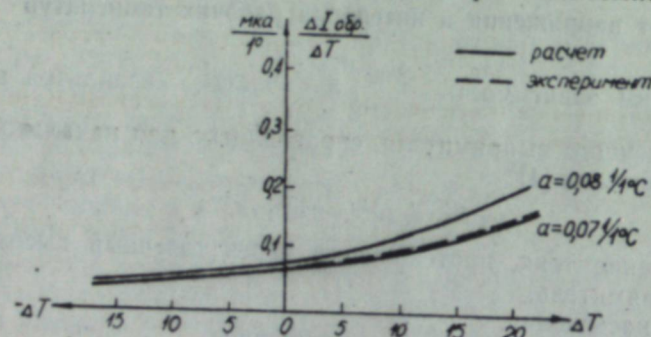


Рис. 2.

При практических расчетах следует применять не дифференциальное выражение $\frac{di_{обр.}}{d\theta}$, а среднее значение обратного тока в заданном интервале температур, т. е. $\frac{\Delta i_{обр.}}{\Delta\theta}$, которое несколько отличается от дифференциального вследствие экспоненциального характера зависимости $i_{обр.} = f(\theta)$:

$$\frac{\Delta i_{обр.}}{\Delta\theta} = I_0 (e^{ku} - 1) \cdot \frac{(e^{a\Delta\theta} - 1)}{\Delta\theta}.$$

Так как с ростом абсолютных значений $u_{обр.} e^{ku} \ll 1$, то уже для $u_{обр.} > 0,1$ в $\frac{\Delta i_{обр.}}{\Delta\theta} = \text{const}$ [5].

Для построения графика зависимости $\frac{\Delta i_{обр.}}{\Delta\theta} = f(\Delta\theta)$ (рис. 2) условимся за величину I_0 для данного выпрямителя принять значение $i_{обр.}$ при $u_{обр.} = (2 \div 3)$ в, $a = 0,07/1^\circ$, $k = 30/1$ в. На рис. 2 видим, что для температур ниже 20°C ($\Delta\theta < 0$) величина

$\frac{\Delta i_{обр.}}{\Delta\theta}$ почти не зависит от $\Delta\theta$. В области же температур больших 20°C ($\Delta\theta > 0$) между величинами $\frac{\Delta i_{обр.}}{\Delta\theta}$ и $\Delta\theta$ существует почти прямо пропорциональная зависимость. Эксперимент подтвердил правильность приведенных рассуждений.

Разделив выражение (2) на (3), определим зависимость величины компенсирующего добавочного сопротивления от возможных параметров для $u < 0,3$ в.

При этом следует учесть, что в практических схемах выпрямительных приборов обычно имеет место неравенство напряжений на пропускающем и запертом выпрямителе, а именно $u_{обр.} > u_{пр.}$. Поэтому

$$\frac{1}{e^{ku_{обр.}}} \ll 1, \quad a \frac{di_{обр.}}{d\theta} = a I_0 \cdot e^{a\Delta\theta}.$$

Тогда

$$R_{доб.} = f\left(\frac{1 - \frac{1}{e^{ku}}}{i_0 k \cdot e^{a\Delta\theta}}\right). \quad (4)$$

Как видим из (4), при работе в начальном участке характеристик германиевых выпрямителей условия самокомпенсации зависят как от приложенного напряжения, так и от интервала температур.

Использование особенностей точечных высоковольтных германиевых выпрямителей при определении Δu и Δi

Как известно из сказанного ранее, для точечных германиевых диодов типа ДГ-Ц величина $\frac{\Delta u}{\Delta\theta}$ в широких пределах напряжения постоянна и одинакова для выпрямителей данного типа. Вместе с тем крутизна прямой ветви вольтамперной характеристики выпрямителей значительно меняется от выпрямителя к выпрямителю, и, следовательно, использование коэффициента α_u для определения Δu и Δi вносит существенную погрешность, так как в этом случае для двух разных выпрямительных элементов одного типа

$$\frac{\Delta u}{u_1 \cdot \Delta\theta} \neq \frac{\Delta u}{u_2 \cdot \Delta\theta},$$

где u_1 — напряжение на первом выпрямителе, соответствующее току I ,
 u_2 — напряжение на втором выпрямителе, соответствующее тому же значению тока I ,
 Δu и $\Delta\theta$ — изменения напряжения и температуры, одинаковые для обоих выпрямителей.

Поэтому, с нашей точки зрения, для точечных германиевых выпрямителей (и вообще точечных высоковольтных полупроводниковых выпрямителей, обладающих эквидистантным расположением характеристик для разных температур) при определении Δu следует пользоваться абсолютными изменениями напряжения при изменении температуры на 1 градус: $\beta_u = \frac{du}{d\theta}$.

Для определения приращений тока в режиме заданного напряжения могут быть использованы значения $\beta_i = \frac{di}{d\theta}$. Зависимость Δi на участке

$u < (0,4 \div 0,5) \text{ в}$ от напряжения для прямой ветви вольтамперной характеристики не играет существенной роли, так как разделив $\beta_u = \frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta}$ на $\beta_i = \frac{di_{\text{обр.}}}{d\theta}$, мы найдем соотношение, позволяющее легко определить β_i для любого значения напряжения

$$\frac{\beta_u}{\beta_i} = r_g,$$

где r_g — дифференциальное сопротивление выпрямителя.

Для $u > (0,4 \div 0,5) \text{ в}$ $\beta_i = \text{const}$.

Подобная рекомендация особенно целесообразна для определения приращений обратных токов в силу постоянства $\frac{di_{\text{обр.}}}{d\theta}$ в значительном интервале напряжений. Заметим, что при определении Δu можно пользоваться усредненными значениями $\beta_u = \frac{\Delta u}{\Delta \theta}$. При определении же $\Delta i_{\text{обр.}}$ для относительно больших $\Delta \theta$ усредненные значения использовать не рекомендуется из-за их значительной зависимости от интервала рабочих температур.

Средние значения β_u и β_i для прямой ветви характеристики приведены в табл. 1.

В качестве простейшего примера использования коэффициентов β_i определим напряжение на выпрямителе, работающем в режиме $i = \text{const}$ на линейном участке характеристики, при изменении температуры на величину $\Delta \theta$.

Так как для линейного участка аппроксимированной характеристики вида $u = e_0 + ir_g$ в нашем случае $\frac{du_{\text{пр.}}}{d\theta} = \text{const}$, то и $r_g = \text{const}$ при разных температурах, т. е. $\alpha r_g = 0$. Следовательно, изменение напряжения на выпрямителе происходит только за счет изменения начального напряжения Δu , причем $\Delta e_0 = \Delta u$ при любом значении $\Delta \theta$. Но так как $\Delta u = \beta_u \Delta \theta$, то напряжение на выпрямителе

$$u_{\theta} = e_0 + \beta_u \Delta \theta + ir_g = u + \beta_u \cdot \Delta \theta.$$

Заключение

Температурная зависимость параметров германиевых выпрямителей в области относительно больших нагрузок примерно в 2—3 раза меньше, чем у МЗВ, а в области малых нагрузок почти одинакова. Поэтому при значительных колебаниях температуры замена МЗВ германиевыми выпрямителями целесообразна при работе на участке $u > (0,3 \div 0,4) \text{ в}$.

Независимость условий самокомпенсации от напряжения обуславливает преимущества германиевых выпрямителей перед МЗВ при значениях $u > (0,2 \div 0,3) \text{ в}$, так как в этом случае температурная самокомпенсация обеспечивается не в одной точке (МЗВ), а практически вдоль всей шкалы прибора, при заданном $\Delta \theta$. Поэтому в схемах приборов, предназначенных для измерения относительно больших напряжений, также целесообразно рекомендовать замену МЗВ германиевыми выпрямителями.

В области $u < 0,3 \text{ в}$ схемы на германиевых выпрямителях не имеют существенных преимуществ перед схемами на МЗВ с точки зрения

перспектив уменьшения температурной погрешности. В этом случае целесообразно рекомендовать замену МЗВ германиевыми выпрямителями лишь тогда, когда необходимы малая частотная погрешность и высокая стабильность показаний прибора во времени.

Львовский политехнический институт,
Сибирское отделение
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Карандеев, Полупроводниковые выпрямители в измерительной технике. Изд. АН УССР, Киев, 1954.
2. В. Н. Мильштейн, Общий метод оценки малых изменений в электрических цепях с помощью эквивалентных схем. Электричество, № 5, 1950.
3. Ю. М. Элькинд, Частотомеры и установки для их поверки. Госэнергоиздат, М., 1950.
4. J. S. Shaffner, R. F. Shea, The Variation of the Forward Characteristics of Junction Diodes with Temperature. Proceedings of the IRE, № 1, vol. 43, 1955.
5. К. Б. Карандеев, Л. А. Синицкий, О температурной зависимости точечных германиевых выпрямителей. Докл. Львовского политехнич. ин-та, т. II, вып. II, 1958.



Ю. Г. МЕЛИК-СТЕПАНОВ, И. Н. ПЛАКСИН

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА
ОБОГАЩЕНИЯ ТИТАНО-ЦИРКОНИЕВЫХ РОССЫПЕЙ
ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Титано-циркониевые россыпи Западной Сибири представляют собой песчано-глинистые образования мезо-кайнозойского происхождения.

Продуктивные слои, возраст которых определяется как верхнемеловой и палеогеновый, состоят из разнозернистых белых песков и глины. Наибольший промышленный интерес имеют тонкозернистые глинистые пески, преимущественно кварцевого состава. Мощность этих песков колеблется в пределах 1—6 м. Ниже продуктивных слоев залегают светло-серые (до белых) каолинизированные глины.

Химический анализ одной из представительных проб показал наличие в ней следующих элементов: TiO_2 —3,4%, ZrO_2 —1,2%, SiO_2 —84,5%, Al_2O_3 —6,5%, Fe_2O_3 —4,4%.

Из табл. 1 и 2 видно, что титановые минералы сконцентрированы в классе 0,1—0,03 мм, а циркон — в классе 0,074—0,03 мм. Ценные минералы представлены цирконом, ильменитом, лейкоксенном, рутилом. В числе нерудных минералов встречаются кварц, слюда, апатит, эпидот, анатаз и гранат. В небольших количествах имеются лимонит, хромит и ставролит.

Таблица 1
Содержание и распределение TiO_2 и ZrO_2 по классам
ситового анализа пробы

Классы, мм	Выход, %	Содержание, %		Распределение, %	
		TiO_2	ZrO_2	TiO_2	ZrO_2
>2	0,5	0,07	следи	0,01	—
2,0—1,0	7,8	—	"	—	—
1,0—0,6	3,6	—	"	—	—
0,6—0,3	1,2	0,03	"	0,01	—
0,3—0,1	37,4	0,20	"	2,1	—
0,1—0,074	23,2	4,80	"	32,7	—
0,074—0,030	10,1	20,0	11,34	59,88	100,0
0,030—0,020	0,7	2,65	следи	0,5	—
0,020—0,01	1,3	1,2	"	0,4	—
<0,01	14,2	1,08	"	4,4	—
Итого . . .	100,0	3,39	1,15	100,0	100,0

Первичное обогащение исходных песков производилось по двум схемам: гравитационной и флотационной. Подготовка исходного материала была одинаковой в обеих схемах. Исходный материал подвергался

Таблица 2

Результаты минералогического анализа исходной пробы

Классы, мм	Выход, %	Содержание, %						Распределение, %					
		циркон	лейкоксен	ильменит	рутил	турмалин	кварц, полевой шпат и др.	циркон	лейкоксен	ильменит	рутил	турмалин	кварц, полевой шпат и др.
>2,0	0,5	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	0,5
2,0—1,0	7,8	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	8,5
1,0—0,6	3,6	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	3,9
0,6—0,3	1,2	0,03	—	—	—	—	99,97	0,02	—	—	—	—	1,3
0,3—0,1	37,4	0,04	1,07	—	0,06	0,04	98,79	0,8	8,5	—	12,10	1,98	40,1
0,1—0,074	23,2	0,17	5,7	0,28	0,2	1,99	91,66	2,3	28,2	13,3	24,5	60,2	23,0
0,074—0,030	10,1	16,02	28,97	4,06	1,19	2,88	46,88	96,79	62,5	85,3	63,4	37,82	5,15
0,030—0,020	0,7	0,31	0,37	0,62	—	—	98,7	0,1	0,05	0,9	—	—	0,75
0,020—0,01	1,3	—	2,38	0,17	—	—	97,45	—	0,75	0,5	—	—	1,4
<0,01	14,2	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	15,4
Итого . . .	100,0	1,67	4,68	0,48	0,19	0,77	92,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

ся промывке, грохочению по классу 4 мм, с последующим обесшламливанием нижнего класса в гидроциклонах.

Пески гидроциклона по гравитационной схеме подвергались концентрации на столах, а по флотационной — коллективной флотации с применением дешевого коллектора — окисленного петролатума, 1 т которого стоит 600 рублей.

Гравитационное обогащение песков

Рабочая гравитационная схема представлена на рис. 1, а результаты испытаний приведены в табл. 3. Учитывая, что ценные минералы сосредоточены в узких интервалах мелких классов, с целью создания лучших условий при концентрации на столах в схеме была предусмотрена операция грохочения песков гидроциклона на сите с диаметром отверстий 0,6 мм. Как видно из табл. 3, класс <0,6 мм оказался отваль-

Таблица 3
Результаты первичного обогащения по схеме
гравитации с предварительным рассевом песков гидроциклона

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		TiO_2	ZrO_2	TiO_2	ZrO_2
Класс 4 мм	0,2	следи	—	—	—
Слив	18,7	1,06	следи	5,9	—
Класс 0,6 мм	13,8	0,1	"	0,4	—
Хвосты стола	44,2	0,33	"	4,3	—
Пром. продукт стола	7,3	1,11	"	2,4	—
Коллективный концентрат стола	15,8	18,35	7,51	86,9	100
Итого	100	3,34	1,17	100	100



Рис. 1. Схема гравитационного обогащения песков с предварительным грохочением перед концентрацией.

ным и основная часть двуоксида титана и циркония была извлечена в коллективный гравитационный концентрат. При этом выявлено, что предварительное грохочение способствует лучшей концентрации ценных минералов.

Флотационное обогащение песков

В стадии первичного обогащения титано-циркониевых песков флотация ни у нас, ни за границей не применяется. Впервые детальные исследования в этом направлении проведены ЦНИГРИ (Е. А. Савари, А. П. Шапиро, Д. И. Недоговоровым) при изучении условий обогащения песков Самотканского месторождения. Ценные минералы, в особенности циркон, в песках россыпей Западной Сибири находятся в более тонких классах, чем в Самотканской россыпи, что позволяет предполагать, что флотация может быть пригодным процессом первичного обогащения. В связи с этим были поставлены опыты по флотации предварительно обесшламленных песков, просеянных через сито с диаметром отверстий 0,6 мм (рис. 2). В качестве коллектора применялся окисленный петролатум — продукт отхода при производстве высококачественных моторных смазочных масел из парафинистых нефтей методом депарафинизации. По химическому составу петролатум представляет собой сложную смесь различных углеводородов переменного состава. По сравнению с обычно применяемой для флотации окисленных минералов олеиновой кислотой петролатум в 14 раз дешевле, а собирательные свойства его вполне удовлетворительны.

Окисленный петролатум применялся без вспенивателей. Перед

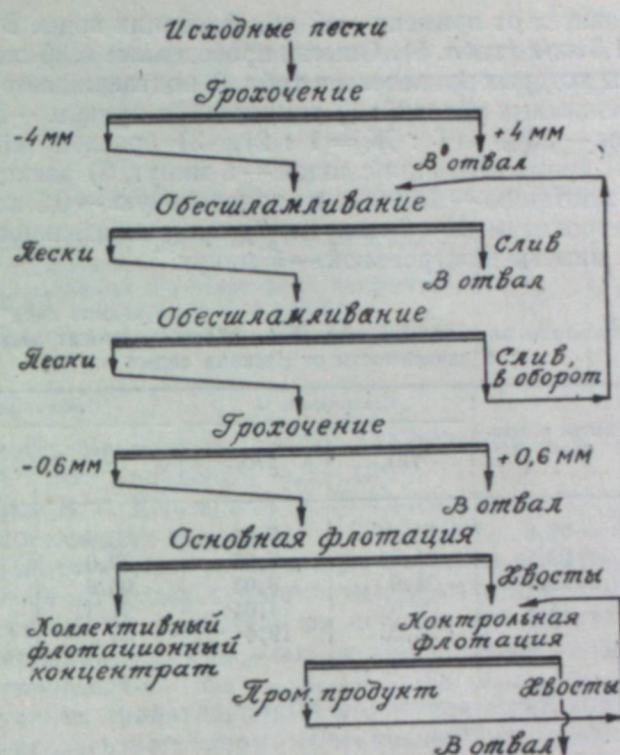


Рис. 2. Схема флотационного обогащения песков.

использованием его омыляли в 10-процентном содовом растворе (Na_2CO_3) в течение 50 минут при 70—80°С. Для успешного омыления на одну часть соды брались три части петролатума. Омыленный петролатум разводился водой до раствора нужной концентрации.

Опыты проводились при отношении в пульпе Т : Ж = 1 : 2 и температуре 18—20°С.

Предварительными опытами было выявлено оптимальное время флотации в 30-литровой машине — 4 минуты для основной флотации и 5 минут для контрольной. Общее время флотации составило 9 минут. Оптимальный расход окисленного петролатума, необходимый для полного извлечения минералов, установлен в 2 кг/т (табл. 4).

Таблица 4

Результаты коллективной флотации обесшламленных песков в зависимости от расхода петролатума*

Расход петролатума, кг/т	Выход концентрата, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		TiO_2	ZrO_2	TiO_2	ZrO_2
0,5	11,3	19,7	15,87	48	100,0
1	14,4	28,0	14,04	91,3	100,0
1,5	13,8	28,47	13,46	92,0	100,0
2	14,9	30,0	13,00	96,1	100,0
2,5	18,1	28,3	12,79	97,3	100,0

* Расход соды был оптимальным — 1,5 кг/т.

Наиболее выгодная концентрация водородных ионов, создаваемая содой, установлена в пределах $\text{pH} = 8,2$. Расход соды в каждом отдель-

ном случае зависел от применяемой для флотации воды. В нашем опыте он составил 1,5 кг/т (табл. 5). Опыты, проведенные в 30-литровой машине, результаты которых приведены в табл. 6, подтверждают правильность следующих режимных условий: 1) температура пульпы — 20°С, 2) плотность пульпы — 33% ($T : Ж = 1 : 2$), 3) расход соды — 1,5 кг/т ($pH = 8,2$), 4) время агитации с содой — 5 минут, 5) расход собирателя: в основную флотацию — 1,5 кг/т, в контрольную — 0,5 кг/т, 6) время агитации с петролатумом — 2 минуты, 7) продолжительность флотации: основной — 4 минуты, контрольной — 5 минут.

Таблица 5
Результаты коллективной флотации обесшламленных песков в зависимости от расхода соды*

Расход соды, кг/т	Выход концентрата, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
0,0	22,8	15,89	7,04	80,6	100
0,5	23,1	26,35	7,95	89,6	100
1,0	20,1	21,0	8,03	90,6	100
1,5	14,4	28,0	14,04	91,3	100
2,0	8,8	28,25	19,4	64,2	100

* Расход петролатума был постоянным — 1 кг/т.

Таблица 6
Результаты укрупненных флотационных опытов

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Коллективный концентрат	13,9	31,0	13,0	92,1	100,0
Пром. продукт	7,2	2,5	—	3,9	—
Хвосты	78,9	0,25	—	4,0	—
Итого	100,0	4,68	1,8	100,0	100,0

Доводка коллективных концентратов

В результате первичного обогащения песков по схеме, изображенной на рис. 1, 2, получены три концентрата, химический состав которых приводится в табл. 7.

Из группы титановых минералов в концентратах находились лейкоксен и ильменит в соотношении 1 : 1. Рутила в концентрате было мало. Нерудные минералы были представлены в основном кварцем и наибольшим количеством полевых шпатов.

Замеры магнитной восприимчивости отдельных минералов определялись на установке в лаборатории Н. Ф. Олофинского (ИГД АН СССР) методом, основанным на сравнении магнитных сил, действующих на исследуемый образец и эталон, магнитная восприимчивость которого заранее известна.

В результате замеров определена следующая удельная магнитная

Таблица 7
Химический состав коллективных концентратов

Продукты	Содержание, %	
	TiO ₂	ZrO ₂
Коллективный гравитационный концентрат (с предварительным рассевом)	18,35	7,51
Коллективный гравитационный концентрат (без предварительного отсева)	13,7	5,5
Коллективный флотационный концентрат	31,0	13,0

восприимчивость минералов ($см^3/г$): для ильменита — $92,5 \cdot 10^{-6}$, лейкоксена — $43 \cdot 10^{-6}$, циркона — $4,3 \cdot 10^{-6}$.

По данным В. Г. Дергач и П. А. Копычева, магнитная проницаемость ильменита составляет $113 \cdot 10^{-6}$ — $270 \cdot 10^{-6}$. Пониженная магнитная проницаемость ильменита и лейкоксена из испытываемых песков подтверждается несколько худшими, чем обычно при обогащении ильменитовых россыпей, показателями разделения при магнитной сепарации. Магнитная проницаемость циркона несколько выше приведенной в литературных источниках.

Коллективные гравитационный и флотационный концентраты после сушки подвергались магнитному обогащению* на однодисковом сепараторе с нижним питанием конструкции ЦНИГРИ по схеме, изображенной на рис. 3.

Режимные условия сепарации были следующие: сила тока в катушках — 18 а, рабочий зазор — 4 мм, напряженность поля — 12000 эрстед.

Результаты сепарации приведены в табл. 8.

Магнитная фракция, несмотря на кондиционное содержание TiO₂, содержала свыше 4% SiO₂. Минералогический состав магнитных фракций следующий: лейкоксен — 52—50%, ильменит — 43—39%, турмалин — 6—3%, кварц — 5—2%.

Относительно пониженное извлечение TiO₂ в магнитной фракции объясняется наличием тонких зерен лейкоксена в немагнитной фракции, остающихся даже при пересчетках.

Магнитные фракции для уменьшения содержания кремнезема были перецищены на магнитном сепараторе при напряженности поля 8000 эрстед и рабочем зазоре 5 мм. При этом содержание кремнезема уменьшилось до 2%, а содержание TiO₂ увеличилось до 53%. Чтобы повысить содержание ценных минералов, немагнитную фракцию, полученную при сепарации коллективного гравитационного концентрата, подвергали концентрации на столах по схеме, показанной на рис. 4. Результаты приведены в табл. 9.

* Флотационный концентрат предварительно был обработан однопроцентным раствором серной кислоты.

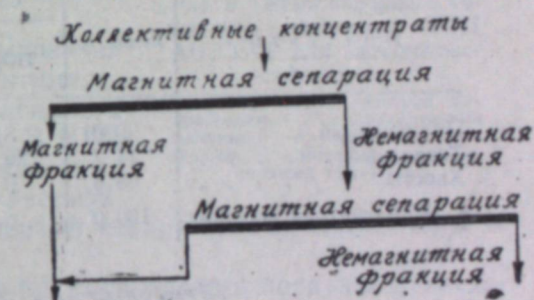


Рис. 3. Схема магнитного обогащения коллективных гравитационного и флотационного концентратов.

Таблица 8

Результаты магнитной сепарации

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Сухая сепарация					
1. Магнитная фракция	30,6	48,2	—	80,3	—
Немагнитная фракция	69,4	5,2	10,83	19,7	100,0
Коллективный гравитационный концентрат	100,0	18,35	7,51	100,0	100,0
2. Магнитная фракция	53,2	49,3	следы	84,6	—
Немагнитная фракция	46,8	10,2	27,8	15,4	100,0
Коллективный флотационный концентрат	100,0	31,0	13,0	100,0	100,0
Мокрая сепарация					
3. Магнитная фракция	25,0	42,5	следы	78,0	—
Немагнитная фракция	75,0	4,0	7,34	22,0	100,0
Коллективный гравитационный концентрат	100,0	13,6	5,5	100,0	100,0

Таблица 9

Результаты концентрации немагнитной фракции на столах

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Циркониевый	20,0	8,5	52,7	27,4	92,7
Титановый	14,2	29,4	4,45	67,3	5,6
Хвосты	65,8	0,5	0,3	5,3	1,70
Немагнитная фракция	100,0	6,2	11,37	100,0	100,0

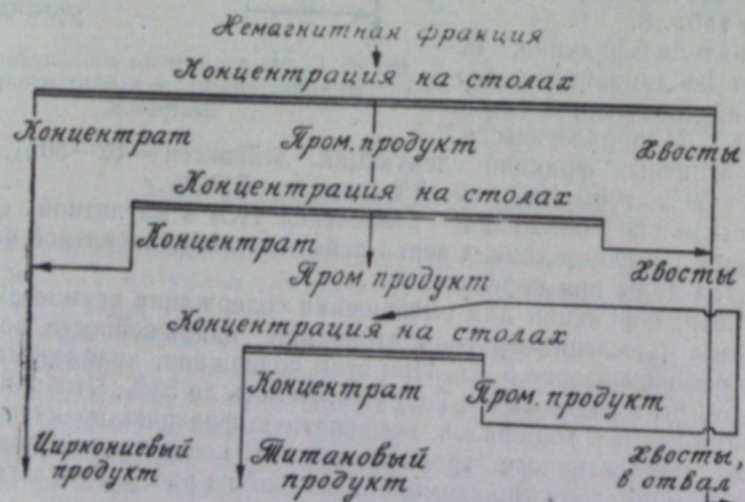


Рис. 4. Схема концентрации немагнитной фракции на столах.

Распределение TiO₂ и ZrO₂ по классам ситового анализа (см. табл. 1, 2) показывает, что классы > 0,1 мм могут считаться отвальными. Уч-

тывая большие трудности практического осуществления рассева на сите с диаметром отверстий 0,1 мм, была применена новая в обогащении руд и песков электрическая классификация с применением коронного камерного сепаратора конструкции ИГД АН СССР (рис. 5). Сепаратор состоит из двух электродов — коронирующего и заземленного, лотка, бункера, приемников для мелкой и крупной фракций и рамы. В сепараторе полностью отсутствуют движущиеся и трущиеся детали. Классификации в нем может подвергаться материал крупностью 8—0 мм при влажности до 5%.

Работа сепаратора основана на применении коронного разряда. При этом используются физические явления, происходящие в газах, находящихся под воздействием сильного электрического поля, которое создается между электродами сепаратора. Таким образом, сепарация осуществляется благодаря взаимодействию электрических и механических сил, действующих на частицы обрабатываемых материалов при их свободном перемещении в межэлектродном пространстве. Эффективность классификации по классам 0,5; 1; 2; 3 мм доходит до 92%; эффективность по обеспыливанию по классу 0,15 мм — до 95%.

Высота электродов при обеспыливании 0,2 м, а при классификации 0,6 м. Оптимальная высота устанавливалась в зависимости от крупности выделяемых фракций. В ИГД АН СССР запроектированы промышленные установки для обеспыливания и классификации, включающие коронный камерный сепаратор размерами 4×2 м производительностью до 30 т/час.

Результаты электроклассификации циркониевого продукта приведены в табл. 10.

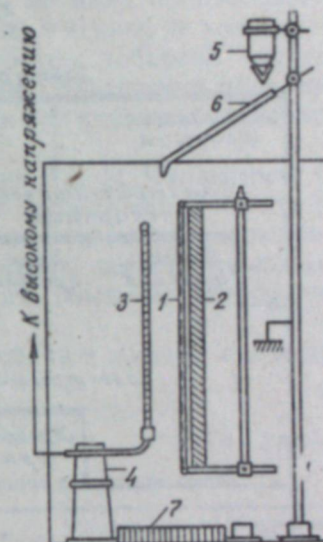


Рис. 5. Схема коронного камерного сепаратора ИГД АН СССР для электроклассификации.

1 — заземленный электрод, 2 — проволока, 3 — коронирующий электрод, 4 — изолятор, 5 — бункер, 6 — лоток, 7 — горизонтальный приемник.

Таблица 10

Результаты электроклассификации циркониевого продукта

Классы, мм	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂
0,6—0,1	5,3	следы	0,3	—	0,2
0,1—0,053	65,9	52,6	11,5	65,8	89,7
0,053—0	28,8	62,5	3,0	34,2	10,1
Итого	100,0	52,7	8,5	100,0	100,0

Как видно из табл. 10, материал класса < 0,053 мм является готовым циркониевым концентратом, а класс 0,1—0,053 мм, содержащий 70% циркона, 10% лейкоксена, 5% рутила и 15% кварца и других нерудных, был направлен на доводку на электростатический барабанный сепаратор типа сепаратора ИГД АН СССР при напряжении 35 квт. Материал предварительно нагревался до 250—300° С.

Рабочая схема электросепарации приводится на рис. 6, а баланс металлов — в табл. 11.

Химический состав конечных продуктов показан в табл. 12.

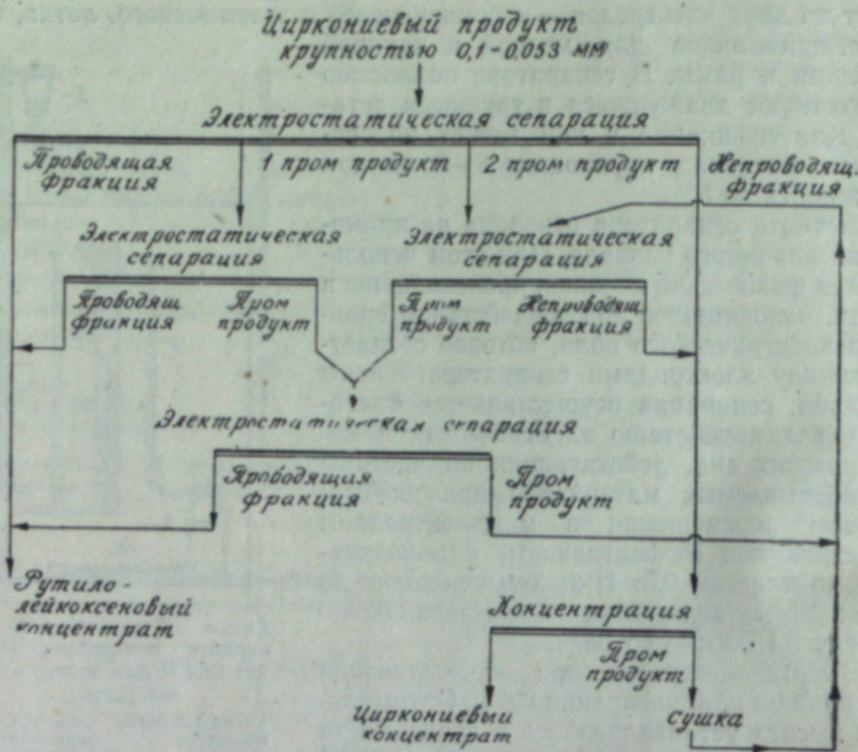


Рис. 6. Схема получения циркониевого и рутило-лейкокиселового концентратов.

Таблица 11. Результаты электростатической сепарации класса 0,1—0,053 мм

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Рутило-лейкокиселовый концентрат	13,8	67,2	—	80,65	—
Циркониевый концентрат	86,2	2,6	61,0	19,35	100,0
Итого	100,0	11,30	52,9	100,0	100,0

Таблица 12. Химический состав конечных продуктов обогащения

Продукты	Содержание, %				
	TiO ₂	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	P
Титановый концентрат	53	0,1	0,35	2,1	не опред.
Рутило-лейкокиселовый концентрат	67,2	—	—	1	—
Циркониевый концентрат	67,0	3,0	не опред.	не опред.	следи

Согласно существующим техническим условиям, полученные концентраты вполне удовлетворяют требованиям металлургической промышленности.

Для доводки циркониевого продукта до металлургических кондиций была применена селективная флотация. Флотация в щелочной среде в обычных условиях с применением мылонафта не дала положительных результатов. Половина циркона осталась неизвлеченной в концентрат. Флотация в обычных условиях в щелочной среде с добавкой жидкого стекла дает несколько улучшенные показатели. Извлечение циркона в кондиционный концентрат повышается до 67% при степени обогащения, равной 5.

По способу ИГД АН СССР (И. Н. Плаксин и Е. И. Чаплыгина) была применена селективная флотация в азотной среде, давшая наилучшие показатели. Этот способ заключается в том, что пульпа предварительно обрабатывается азотом в течение 1,5 часа с целью снизить содержание кислорода в ней до минимума, определяемого обычным титрованием гипосульфитом.

Результаты флотационных опытов по селекции в азотной среде приведены в табл. 13.

Таблица 13. Результаты флотационных опытов по селекции в азотной среде

Условия опыта	Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂
O ₂ пульпы до флотации — 1,13 мг/л Расход реагентов: сода — 1,5 кг/т, рН = —8,34, мылонафт — 2 кг/т. Агитация 1 мин; Время флотации — 7 мин.	Концентрат	44,6	67	1,0	56,7	5,2
	Пром. продукт	9,8	24,5	5,7	4,2	6,6
	Хвосты	45,6	45,0	16,44	39,1	88,2
	Итого	100,0	52,7	8,5	100,0	100,0
O ₂ пульпы после флотации — 2,34 мг/л Расход реагентов: сода — 2 кг/т, рН = —8,5, мылонафт — 2 кг/т. Агитация 1 мин; Время флотации — 7 мин.	Концентрат	48,9	67,0	0,4	62,1	2,3
	Пром. продукт	1,4	40,9	6,8	0,95	1,1
	Хвосты	49,7	39,0	16,6	36,95	96,6
	Итого	100,0	52,72	8,54	100,0	100,0
O ₂ пульпы до флотации — 1,02 мг/л, O ₂ пульпы после флотации — 2,53 мг/л. Расход реагентов: сода — 2,5 кг/т, рН = —8,81, мылонафт — 2 кг/т. Агитация 2 мин; Время флотации — 7 мин.	Концентрат	30,8	67,0	0,42	39,2	1,5
	Пром. продукт	7,7	56,0	5,3	8,1	4,8
	Хвосты	61,5	46,2	13,1	52,7	93,7
	Итого	100,0	52,80	8,6	100,0	100,0
O ₂ пульпы до флотации — 1,01 мг/л, O ₂ пульпы после флотации — 3,5 мг/л. Расход реагентов: сода — 2 кг/т, рН = —8,5, мылонафт — 2,5 кг/т. Агитация 2 мин. Время флотации — 10 мин.	Концентрат	61,2	67,0	1,3	77,8	0,2
	Пром. продукт	13,3	40,2	3,8	10,1	5,8
	Хвосты	25,5	25,0	26,5	12,1	94,0
	Итого	100,0	52,73	8,57	100,0	100,0

Из табл. 13 видно, что в азотной среде при $pH = 8,5$ и расходе мылонафта $2,5 \text{ кг/т}$ получается кондиционный циркониевый концентрат при извлечении $ZrO_2 = 78\%$.

Влияние газов на флотуемость некоторых несulfидных минералов в зависимости от их кристаллической структуры было изучено ранее в ИГД АН СССР (И. Н. Плаксиным) на примере флотации флюорита и барита.

Отмечено, что на барит, подвергавшийся ранее действию кислорода, длительная обработка азотом существенно не влияет — барит устойчиво сохраняет первоначально приобретенную флотуемость. Флотационная активность флюорита после обработки азотом резко понижается.

Установленная зависимость флотационного поведения флюорита и барита может быть объяснена особенностями их кристаллической структуры.

Полученные в результате обогащения песков отвалы продукты были изучены с целью возможного их использования в различных отраслях местной промышленности. Химический анализ продуктов дан в табл. 14.

Таблица 14

Результаты химического анализа отвалных продуктов

Продукты	Содержание кварцевых хвостов, %	Содержание иловой части хвостов, %
Двуокись кремния . . .	97,3	55,72
> титана . . .	0,3	1,06
> циркона . . .	следы	следы
Окись железа . . .	0,27	1,34
> алюминия . . .	0,85	30,16
> магния . . .	0,31	0,7
> кальция . . .	0,25	0,85
> хрома . . .	следы	следы

Для производства растворимого стекла могут быть использованы хвосты, выход которых составляет $73,4\%$. Согласно техническим условиям Главстройстекла НКПСМ СССР (1947 г.), песок, применяемый для этого производства, должен содержать: Fe_2O_3 — не более $0,5\%$, Al_2O_3 — не более $0,1\%$, $CaO - MgO$ — не более $0,8\%$. Предел крупности зерен — не более $0,75 \text{ мм}$.

Кварцевые пески могут быть использованы для строительных целей. По химическому и гранулометрическому составу они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стеклопромышленным пескам IV категории. Допустимое содержание двуокиси железа для песков этой категории не более $0,3\%$. Кроме того, кварцевые пески найдут применение в производстве портланд-цемента, силикатного кирпича и асфальтовых смесей.

Иловый продукт — смесь — может служить сырьем для производства огнеупоров. Огнеупорность илов, по данным НИИСтройкерамика, составляет 1710° , что удовлетворяет требованию стандарта на огнеупорные глины ($1710-1580^\circ \text{C}$). Кроме того, глина может быть использована для изготовления кирпича (строительного, клинкерного) и черепицы.

Выводы

1. Россыпи Западносибирского месторождения содержат лейкоксен, ильменит, рутил и циркон. Общее содержание двуокиси титана в пробе — $3,4\%$, а двуокиси циркония — $1,2\%$. По гранулометрическому составу пески представляют собой исключительно тонкий, слегка каолини-

зированный материал, в котором ценные минералы распределены крайне неравномерно. Почти весь циркон сосредоточен в классе $0,074-0,030 \text{ мм}$, а титановые минералы в интервале классов $0,3-0,030 \text{ мм}$.

2. Первичное обогащение может быть осуществлено как флотационным, так и гравитационным способами.

3. Доводочные операции могут выполняться по схемам гравитации и флотации. Наибольший интерес представляет селективная флотация титано-циркониевого продукта в азотной среде по способу И. Н. Плаксина и Е. М. Чаплыгиной. Однако этот способ требует полупромышленных испытаний. Поэтому доводку рекомендуется осуществлять комбинированным способом, включающим магнитную сепарацию, концентрацию на столах и электростатическую сепарацию с предварительной электрической классификацией. Электроклассификация является новой операцией в схеме доводки концентратов.

4. Ожидаемые результаты обогащения:

а) титановый концентрат, содержащий $53\% \text{ TiO}_2$ при выходе 5% и извлечении $78,5\%$;

б) рутило-лейкоксеновый концентрат, содержащий $67,2\% \text{ TiO}_2$ при выходе $0,2\%$ и извлечении 4% ;

в) циркониевый концентрат, содержащий $62\% \text{ ZrO}_2$ при выходе $1,3\%$ и извлечении 72% .

Все концентраты удовлетворяют требованиям металлургической промышленности.

Кварцевые хвосты, выход которых составляет $73,4\%$, и слив от обесшламливания, выход которого — $20,1\%$, удовлетворяют требованиям стекольной, строительной и керамической промышленности.

Якутский филиал Сибирского отделения
Академии наук СССР,
Институт горного дела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
30/IX 1958

М. П. ЧЕРМЕНСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ АЭРОМЕТОДОВ НА РЕКОГНОСЦИРОВОЧНЫХ ИЗЫСКАНИЯХ ЖЕЛЕЗНЫХ ДОРОГ

1. Постановка вопроса

Рекогносцировочные изыскания как первоначальный этап проектно-изыскательских работ имеют своей целью дать необходимый материал для составления проектных сооружений, обосновывающих целесообразность сооружения железной дороги. В процессе выполнения изысканий ставятся следующие задачи:

1. Изучение рельефа, геологии и гидрологии района в пределах всех возможных вариантов линии.
2. Предварительный выбор руководящего уклона и подбор материалов для обоснования остальных элементов проектирования.
3. Обследование возможных вариантов линии и выбор наиболее конкурентоспособных.
4. Ориентировочное определение строительной стоимости и эксплуатационных расходов линии.

Как известно из практики, рекогносцировочные изыскания являются необходимым элементом проектно-изыскательских работ в случае сложных условий проектирования линии при отсутствии подробного картографического материала. В настоящее время вся территория СССР обеспечена общегосударственной картой масштаба 1 : 100000. В связи с этим ряд изыскателей считает, что рекогносцировочные изыскания вообще можно не проводить, поскольку основные варианты линии могут быть выбраны камерально по картам. Однако практика показывает, что использование для этой цели карты масштаба 1 : 100000 не всегда дает положительные результаты, так как такая карта является достаточно достоверным материалом для трассирования лишь в тех случаях, когда она составлена на основании обобщения крупномасштабных карт. Карты этого же масштаба восточных и северных районов Советского Союза, составленные на разреженной основе, имеют пониженную точность, особенно в своей высотной части. Известно немало случаев, когда перевальные отметки, взятые с карты, расходились с действительными на десятки метров. Такие случаи для проектировщика особенно неприятны, так как высотные ошибки ведут не только к искажению профиля, но и вызывают на напряженных ходах значительные искажения плана линии. Например, при ошибке отметки перевального седла в 40 м, что на карте масштаба 1 : 100000 бывает нередко, и уклоне трассирования — 0,01 длина протрассированного по карте участка линии будет определена с ошибкой в 8 км.

Карта масштаба 1 : 100000 имеет еще один существенный недостаток: на ней из-за мелкого масштаба выпадает целый ряд деталей топографии местности, имеющих существенное значение при трассировании. Так, участки крутых склонов с террасами шириной 10—20 м, которые мо-

гут быть использованы для укладки трассы, изображаются так же, как и крутые склоны, обрывающиеся в русло. А долины рек, имеющие на карте сравнительно прямое начертание, в действительности оказываются весьма извилистыми и имеют большое количество высоких мысов и крутых прижимов. Не представляется возможным в условиях пересеченной местности сколько-нибудь достоверно определить по карте и объем земляных работ.

Все сказанное позволяет сделать вывод, что в результате трассирования по карте масштаба 1 : 100000 не всегда можно обоснованно выбрать основное направление линии. Поэтому возникает необходимость в разработке высокопроизводительных методов натурального обследования района изыскания. С этой точки зрения наибольший интерес представляет использование на изысканиях различных аэрометодов: аэровизуальной разведки, аэрофотосъемки с различными видами промежуточной продукции (контактные отпечатки, фотосхемы, стереофотосхемы) и аэронивелирования.

В настоящей статье рассматривается вопрос об использовании в стадии рекогносцировочных изысканий стереофотосхем*, которые позволяют выполнить трассирование линии без составления планов в горизонталях более крупных масштабов, чем 1 : 100000. Изготовление этих планов значительно увеличивает стоимость и сроки проектно-изыскательских работ и в то же время не дает каких-либо принципиальных изменений, по сравнению с трассированием по стереофотосхемам.

Метод трассирования по стереофотосхемам с использованием стереомодели местности впервые описан Э. А. Норманом [1]. Трассирование по стереофотосхемам применялось проектными организациями и Комплексной транспортной экспедицией АН СССР. Для стадии рекогносцировочных изысканий применение стереофотосхем рекомендуется «Указаниями по методам и технологии производства изысканий», составленными Всесоюзным научно-исследовательским институтом транспортного строительства.

Следует, однако, заметить, что метод трассирования по стереофотосхемам, возникший в процессе практики, не исследован теоретически. Необходимость в проведении подобных исследований вызывается главным образом тем, что часть изыскателей сомневается в возможности применения стереофотосхем для решения задач рекогносцировочных изысканий из-за значительных искажений, присущих аэроснимкам и якобы низкой точности аэронивелирования, используемого для высотного обоснования стереофотосхем.

Чтобы определить сферу применения метода, автором проведено теоретическое исследование точности трассирования по стереофотосхемам, результаты которого изложены ниже.

2. Точность измерения длины трассы

Измерение элементов трассы по нетрансформированным аэроснимкам сопряжено с ошибками, обусловленными искажениями под влиянием рельефа и углов наклона снимка, а также погрешностями самого метода

* Под стереофотосхемой в данном случае подразумевается фотосхема, составленная из двух групп снимков — четной и нечетной. Одна из групп монтируется в фотосхему (через один снимок), а вторая хранится в виде отдельных снимков. При совместном рассмотрении подобной фотосхемы с отдельными снимками под стереоскопом получается стереомодель местности, по которой можно наметить основное направление линии.

измерения. При трассировании по стереофотосхеме длина варианта или отдельного участка трассы S определяется из соотношения

$$S = LM, \quad (1)$$

где L — длина участка трассы на стереофотосхеме,
 M — знаменатель масштаба стереофотосхемы.

Отсюда относительная ошибка измерения длины трассы будет равна

$$\frac{m_S}{S} = \sqrt{\left(\frac{m_L}{L}\right)^2 + \left(\frac{m_M}{M}\right)^2}, \quad (2)$$

где m_S — ошибка измерения длины трассы,

m_L — ошибка измерения длины участка трассы по стереофотосхеме,

m_M — ошибка определения масштаба стереофотосхемы.

Определим порядок величин m_L и m_M , входящих в формулу (2).

Ошибка измерения длины трассы по стереофотосхеме определяется тремя величинами: 1) ошибкой метода измерения, 2) ошибками монтажа фотосхемы, 3) фотограмметрическими искажениями трассы на снимках.

Рассмотрим влияние указанных ошибок подробнее.

1. При работе по стереофотосхемам разбивка километража и измерение длины трассы производятся обычно измерителем. В этом случае накопление ошибок измерений будет иметь систематический характер, т. е.

$$\Delta L = n\Delta d, \quad (3)$$

где ΔL — ошибка измерения длины участка трассы на стереофотосхеме,
 n — число измерений,

Δd — ошибка одного измерения.

При данном значении Δd повышение точности измерения длины трассы можно было бы получить уменьшением числа измерений n , т. е. путем увеличения раствора измерителя, однако величина последнего ограничивается точностью разбивки пикетажа в кривых. Допустимую величину циркульного хода можно найти из условия равнозначности измерения прямолинейных и криволинейных участков трассы

$$k - d = \Delta d, \quad (4)$$

где k — длина участка кривой радиуса r ,

d — величина циркульного хода,

Δd — ошибка измерения за один ход.

Отсюда

$$d \approx 2r \sqrt[3]{\frac{6\Delta d}{r}}. \quad (5)$$

Таким образом, при минимальном радиусе 250 м, $\Delta d = 0,05$ мм и масштабе стереофотосхемы 1 : 17000 раствор измерителя не должен превышать 100 м (в масштабе стереофотосхемы). В этом случае точность измерения длины трассы составит около 1 : 100.

2. Монтаж стереофотосхемы, предназначенной для трассирования, должен выполняться с тщательным совмещением контуров, расположенных вблизи трассы. Это исключает возможность появления значительных ошибок, вызванных рельефом местности. При соблюдении указанного условия смещение идентичных точек на стыках соседних снимков не будет превышать 0,5 мм, что соответствует ошибке 0,3%.

3. Искажения участков трассы на снимках вызываются наклоном камеры и рельефом местности. Искажение отрезков на аэроснимках под влиянием продольного угла наклона камеры определяется формулами

$$\Delta x = \frac{x^2}{f_k} \alpha, \quad \Delta y = \frac{xy}{f_k} \alpha, \quad (6)$$

где Δx , Δy — искажение отрезков в направлении осей x и y ,

x , y — координаты данных точек,

f_k — фокусное расстояние камеры,

α — продольный угол наклона снимка.

Анализируя приведенные формулы, легко установить, что под влиянием продольного угла наклона длина трассы практически не искажается, поскольку она обычно совпадает с направлением маршрута аэрофотосъемки.

Искажение отрезков на аэроснимках под влиянием поперечного угла наклона определяется формулами

$$\Delta x = \frac{xy}{f_k} \omega, \quad \Delta y = \frac{y^2}{f_k} \omega, \quad (7)$$

где ω — поперечный угол наклона снимка.

Принимая $y_{cp} = 25$ мм, $\omega_{cp} = 1^\circ$, $f_k = 100$ мм, получим значение относительной ошибки длины трассы под влиянием поперечного угла наклона камеры

$$\frac{25 \cdot 100}{100 \cdot 57,3} = 0,4\%. \quad (8)$$

Искажение величин отрезков на снимках под влиянием рельефа определяется формулой

$$\Delta r_h = \frac{rh}{H}, \quad (9)$$

где r — расстояние от точки надира до данной точки,

h — превышение данной точки над начальной плоскостью фотографирования,

H — высота фотографирования.

Следует заметить, что в силу специфики проектирования профиля железнодорожной линии в пределах одного снимка мы имеем дело со сравнительно небольшим диапазоном высот. Наибольшая разница отметок по оси трассы для снимка составит

$$h = iM + h_n + h_v, \quad (10)$$

где i — уклон трассирования,

h_n, h_v — высота насыпи и глубина выемки в крайних точках трассы,

l — длина участка трассы на снимке,

M — знаменатель масштаба съемки.

Определим наибольшую разницу отметок по направлению трассы в пределах одного снимка при различных масштабах съемки. Примем

$$i = 0,012, \quad h_n = 10 \text{ м}, \quad h_v = 10 \text{ м}, \quad l = 150 \text{ мм}.$$

Тогда максимальная разность отметок составит для 1 : 10000 — 38 м, для 1 : 17000 — 50 м, для 1 : 25000 — 65 м.

Принимая среднее значение разности отметок по трассе, равное половине предельной, получим следующие значения ошибок измерения длины трассы, вызванных рельефом местности: для 1 : 10000 — 1%, для 1 : 17000 — 0,75%, для 1 : 25000 — 0,65%.

Рассмотрим вопрос о влиянии ошибок измерений по одному снимку на точность измерения трассы в пределах всей стереофотосхемы. Пусть по снимкам измерены участки трассы

$$l_1, l_2, l_3 \dots l_n.$$

Тогда общая протяженность трассы на стереофотоосхеме составит

$$L = \sum_{i=1}^n l_i \quad (11)$$

и ошибка в измерении длины трассы будет равна

$$m_L^2 = n m_1^2, \quad (12)$$

где m_1 — средняя квадратическая ошибка измерения участка трассы в пределах одного снимка,

n — число снимков в стереофотоосхеме.

Как видно из полученной формулы, в данном случае мы имеем дело со случайными ошибками. По этому закону происходит накопление ошибок, обусловленных влиянием рельефа, углов наклона и неточностью монтажа стереофотоосхемы.

Рассмотрим далее влияние на точность трассирования ошибки определения масштаба стереофотоосхемы. Масштаб стереофотоосхемы вычисляется как среднее арифметическое масштабов отдельных снимков, которые определяются по данным аэронивелирования. Таким образом, ошибка масштаба стереофотоосхемы как ошибка среднего арифметического будет равна

$$m_M = \frac{m_{M_1}}{\sqrt{n}}, \quad (13)$$

где m_{M_1} — средняя квадратическая ошибка определения масштаба одного снимка,

n — число снимков в стереофотоосхеме.

Как показали многочисленные опыты, средняя квадратическая ошибка высоты фотографирования при определении по радиовысотометру составляет $\pm 1,5 \pm 1,7$ м [2].

Таким образом, определение масштабов отдельных снимков в этом случае производится с ошибкой порядка 1 : 1000, т. е. во много раз точнее, чем определение всех остальных величин, в результате чего величиной $\frac{m_M}{M}$ в формуле (2) можно пренебречь.

Принимая далее, что общая ошибка измерения длины трассы есть функция независимых переменных: ошибок метода, неточности монтажа и фотограмметрических искажений на снимках, будем иметь

$$m_L^2 = m_1^2 n^2 + (m_c^2 + m_w^2 + m_h^2) n. \quad (14)$$

Подставляя последнее выражение в формулу (2), получим

$$\frac{m_S}{S} = \frac{1}{l} \sqrt{m_1^2 + \frac{1}{n} (m_h^2 + m_w^2 + m_c^2)}, \quad (15)$$

где m_1 — ошибка метода измерения,

m_h — ошибка, вызванная влиянием рельефа,

m_w — ошибка, вызванная влиянием поперечного угла наклона,

m_c — ошибка монтажа стереофотоосхемы.

На основании формулы (15) составлен график ошибок измерения длины трассы по стереофотоосхемам (рис. 1).

Анализируя формулу (15) и график, можно установить, что точность измерения длины трассы по стереофотоосхемам определяется глав-

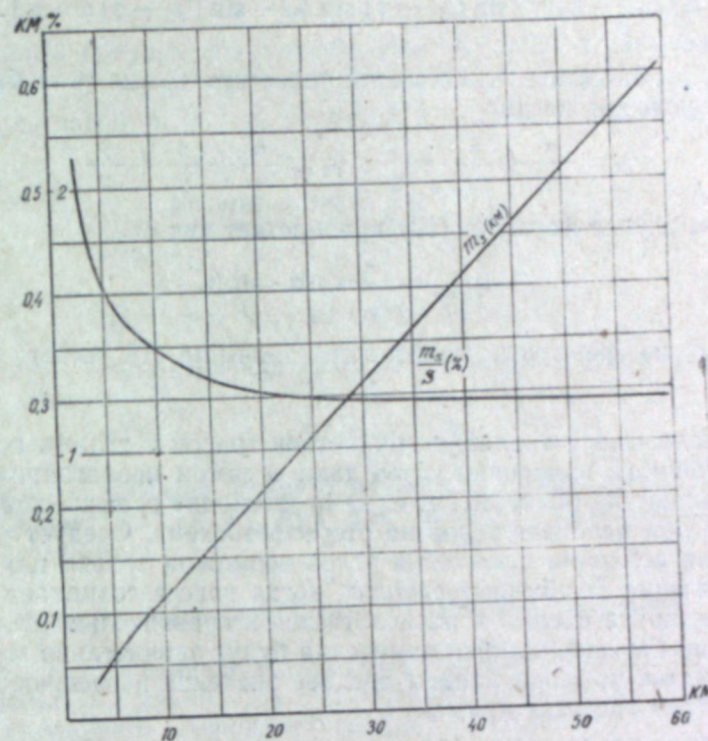


Рис. 1. Ошибки измерения длины трассы по стереофотоосхемам масштаба 1 : 17000 — в зависимости от протяженности варианта.

ным образом ошибкой метода измерения длины линии и при достаточной протяженности трассы составляет около 1%.

3. Точность измерения углов

Измерение углов поворота трассы по аэроснимкам сопряжено с ошибками, обусловленными наклоном снимков и рельефом местности. Найдем сначала искажение углов под влиянием наклона снимков. Каждый угол на аэрофотооснимке можно представить как разность соответствующих направлений ψ , отсчитываемых от горизонтали

$$\beta = \psi_2 - \psi_1. \quad (16)$$

Как известно из фотограмметрии, искажение направлений на снимке, вызванное наклоном оптической оси камеры, определяется формулой:

$$\Delta\psi = \frac{r}{f_k} \sin(\psi - \varphi) \sin\psi [3], \quad (17)$$

где ψ — угол, составленный данным направлением с горизонталью вершины направления,

r — радиус-вектор вершины направления, проведенный из точки нулевых искажений,

φ — угол, составленный радиусом-вектором с горизонталью,

f_k — фокусное расстояние камеры,

α — угол наклона оптической оси камеры.

Так как

$$\Delta\beta = \Delta\psi_2 - \Delta\psi_1, \quad (18)$$

искажение угла $\Delta\beta$ будет равно

$$\Delta\beta = \frac{r}{f_k} \sin \alpha [\sin(\psi_2 - \varphi) \sin \psi_2 - \sin(\psi_1 - \varphi) \sin \psi_1]. \quad (19)$$

Нетрудно показать, что максимальное искажение угла будет иметь место при условии, когда

$$\psi_1 = \frac{\pi}{4} + \frac{\varphi}{2} - \frac{\beta}{2}; \quad \psi_2 = \frac{\pi}{4} + \frac{\varphi}{2} + \frac{\beta}{2}.$$

В этом случае формула (19) приобретает вид

$$\Delta\beta_{\max} = \frac{r}{f_k} \sin \alpha \cdot \sin \beta. \quad (20)$$

Как видно из формулы, наибольшее значение $\Delta\beta$ имеет место при $\beta = \frac{\pi}{2}$.

Как показывает анализ, для участков трассы с углами поворота не более 20° ошибки измерения углов даже в самом неблагоприятном случае составляют не более $30'$, т. е. не превосходят графической точности измерений при разбивке углов на стереофотосхеме. Следует учесть, что наибольшая величина искажения углов возможна только как исключительное явление. В обычных случаях, когда трасса совпадает с направлением маршрута съемки и располагается в сравнительно узкой полосе вдоль линии базисов, ошибки измерения будут значительно меньше.

В качестве примера найдем среднее значение погрешности измерения угла. При расчетах примем

$$\alpha = 1^\circ, \quad f_k = 100 \text{ мм}, \quad r = 40 \text{ мм}, \quad \beta = 30^\circ,$$

тогда

$$\Delta\beta = \frac{40 \cdot 60}{100} \sin 30^\circ = 12'.$$

Таким образом, ошибка измерения углов поворота трассы под влиянием угла наклона в средних условиях значительно ниже графической точности.

Определим далее ошибку измерения углов, вызванную рельефом местности. Искажение направлений на аэроснимках, вызванное рельефом местности, может быть определено из соотношения

$$\Delta\psi = \frac{\Delta r \sin \gamma}{l}, \quad (21)$$

где Δr — линейное смещение точек, вызванное рельефом местности и определяемое по формуле (9),

γ — угол между направлением линейного смещения и направлением трассы,

l — расстояние на снимке между двумя точками трассы, фиксирующими положение стороны угла.

Принимая

$$h = h_n + h_v + iS, \quad (22)$$

где h_n и h_v — высота насыпи и глубина выемки в точках, фиксирующих положение стороны угла,

S — расстояние между теми же точками на местности,

i — уклон трассирования,

будем иметь

$$\Delta\psi = \frac{r \sin \gamma}{Hl} (h_n + h_v + iS). \quad (23)$$

Преобразуя формулу (23), получим окончательно

$$\Delta\psi = \frac{r \sin \gamma}{f_k} \left(\frac{h_n + h_v}{S} + i \right). \quad (24)$$

Определим порядок $\Delta\beta$ для обычных условий. Принимая среднее значение величин, входящих в формулу (24),

$S = 200 \text{ м}$, $h_n = 5 \text{ м}$, $h_v = 5 \text{ м}$, $i = 0,012$, $r = 30 \text{ мм}$, $f_k = 100 \text{ мм}$, $\gamma = 45^\circ$,

получим

$$\Delta\psi_h = \frac{30 \cdot 3438 \cdot 0,707}{100} \left(\frac{5+5}{200} + 0,012 \right) = 45',$$

откуда

$$\Delta\beta_h = \sqrt{2} \Delta\psi_h; \quad \Delta\beta_h = \sqrt{2} \cdot 45 = 63'. \quad (25)$$

Общая ошибка измерения углов под влиянием наклона камеры и рельефа составит

$$m_\beta = \sqrt{63^2 + 12^2} = 64'. \quad (26)$$

Таким образом, средняя точность измерения углов по стереофотосхемам составляет около 1° , что для рекогносцировочных изысканий вполне приемлемо.

4. Точность составления продольных профилей

Высотное обоснование стереофотосхем, выполняемое для составления продольных профилей, в рассматриваемом способе производится аэронивелированием. Аэронивелирование представляет собой разновидность барометрического нивелирования. Сущность его заключается в том, что отметки точек местности определяются из одновременных наблюдений по радиовысотометру и анероидам или статоскопу; при этом радиовысотометр дает высоту самолета над поверхностью земли, а анероиды или статоскоп — изменение положения самолета относительно изобарической поверхности, т. е.

$$H_n = H_0 + R_0 - R_n + h_n, \quad (27)$$

где H_0 и H_n — отметки начальной и данной точек,

R_0 и R_n — высота самолета по радиовысотометру над начальной и данной точками,

h_n — превышение самолета по статоскопу между начальной и данной точками.

Так как в процессе аэронивелирования отметки местности определяются относительно изобарической поверхности, которая в общем случае не параллельна уровенной, для получения отметок в геодезической системе координат производится перевычисление их путем введения соответственных поправок.

Точность аэронивелирования определяется следующими факторами: 1) инструментальной ошибкой радиовысотометра, 2) ошибками барометрического нивелирования, включая инструментальную ошибку статоскопа, 3) методическими ошибками, обусловленными неверным отождествлением показаний радиовысотометра с соответственными точками местности.

Систематическая инструментальная ошибка радиовысотометра, определяемая характером распространения и отражения радиоволн от земной поверхности, может достигать 20—30 м. Для устранения ее

влияния производится тарирование радиовысотомера, т. е. определение поправок путем сравнения его показаний с истинным значением высоты полета. Случайная инструментальная ошибка после проведения тарирования составляет $\pm 1,5 \pm 1,7$ м.

Характерной особенностью аэронивелирования, как разновидности барометрического нивелирования, является то, что оно производится с высот от 1500 м и выше, в результате чего почти полностью исключается влияние приземных слоев атмосферы, которое в обычных условиях вносит значительные ошибки. Как показывают опыты, после определения поправки за наклон изобарических поверхностей остаточная ошибка, обусловленная местными искривлениями изобарических поверхностей и инструментальными ошибками статоскопа, составляет $\pm 1 - 2$ м.

Наиболее значительное влияние на результаты аэронивелирования оказывают методические ошибки, т. е. ошибки, связанные с неверным отнесением показаний радиовысотомера к соответствующим точкам снимка. Многочисленные опыты показали, что при рассмотрении такого сложного физического процесса, как аэронивелирование, не может быть принята какая-либо геометрическая схема, например, гипотеза отнесения показаний радиовысотомера к ближайшей или надирной точкам.

В связи с недостаточной мощностью передатчика показания радиовысотомера, относящиеся к ближайшей точке, имеют место только до определенной высоты. Так, для РВ = 17 этот предел ограничивается высотой 600—800 м.

Формирование отраженных сигналов связано главным образом с отражающими свойствами земной поверхности и ориентацией склонов. На индикаторе радиовысотомера четкие импульсы получаются от водных поверхностей, площадок и незаселенных склонов с уклоном до $30-35^\circ$, расположенных в зоне эффективного облучения, определяемого углом $8-10^\circ$. При больших высотах полета (более 3000 м) отраженные импульсы формируются в основном только от площадок.

Таким образом, задача правильного отождествления показаний радиовысотомера с соответствующими точками снимка может быть выполнена только путем совместного анализа диаграммы радиовысотомера и стереомодели местности. При известном навыке этот метод дает достаточно хорошие результаты.

Как показывают многочисленные экспериментальные работы, средняя квадратическая ошибка определения отметок методом аэронивелирования составляет около $\pm 2,5 \pm 3$ м. В этих же пределах будет находиться и точность отметок при трассировании по стереомодели. Как уже указывалось выше, в случае трассирования по стереомодели отметки профиля получают путем измерений на стереометре СТД. Точность определения отметок на стереометре определяется формулой

$$m_{\phi} = \frac{m_{\Delta p} H}{b}, \quad (28)$$

где m_{ϕ} — ошибка определения превышений на стереометре,
 $m_{\Delta p}$ — ошибка измерения продольных параллаксков при работе по фотоснимкам,
 H — высота фотографирования,
 b — базис фотографирования.

Принимая $m_{\Delta p} = 0,05$ мм, $H = 1700$ м, $b = 70$ мм, получим

$$m_{\phi} = \frac{0,05 \cdot 1700}{70} = 1,2 \text{ м.}$$

Общая ошибка определения отметок трассы при трассировании по стереофотосхеме составит

$$m_h = \sqrt{m_{\phi}^2 + m_p^2}, \quad (29)$$

где m_p — ошибка высотного обоснования стереофотосхемы, полученного аэронивелированием,

m_{ϕ} — ошибка определения превышений на стереометре.

В данном случае

$$m_h = \sqrt{3^2 + 1,2^2} = 3,2 \text{ м.}$$

Таким образом, ошибка определения отметок профиля при трассировании по стереофотосхеме определяется точностью аэронивелирования и составляет в среднем ± 3 м.

5. Точность определения объемов земляных работ

Одной из задач рекогносцировочных изысканий является ориентировочная оценка объема земляных работ по отдельным вариантам линии. Найдем возможную ошибку в определении объема земляных работ при составлении продольных профилей по стереофотосхеме. Как известно, объем земляных работ между двумя смежными поперечниками определяется по формуле:

$$v = \left[B \frac{H_1 + H_2}{2} + m \left(\frac{H_1 + H_2}{2} \right)^2 + \frac{m(H_2 - H_1)^2}{12} \right] S, \quad (30)$$

где B — ширина земляного полотна,

H_1 и H_2 — высота насыпи или глубина выемки в смежных поперечниках,

m — крутизна откосов земляного полотна,

S — расстояние между смежными поперечниками.

Полагая

$$B \frac{H_1 + H_2}{2} + m \left(\frac{H_1 + H_2}{2} \right)^2 + \frac{m(H_2 - H_1)^2}{12} = F, \quad (31)$$

где F — некоторая площадь,

получим, что объем земляных работ на участке трассы

$$V = \sum_{i=1}^n F_i S_i. \quad (32)$$

Отсюда относительная ошибка определения объема земляных работ будет равна

$$\frac{m_V}{V} = \sqrt{\frac{s}{S} \left(\frac{m_F^2}{F^2} + \frac{m_s^2}{S^2} \right)}, \quad (33)$$

где s — среднее расстояние между поперечниками,

S — длина участка трассы,

m_F — ошибка определения площади,

m_s — ошибка определения расстояния между поперечниками.

Определим порядок величин, входящих в формулу (33). Полагая

$$\frac{H_1 + H_2}{2} = H_{\text{ср.}} \quad \text{и} \quad \frac{H_2 - H_1}{2} = H_0,$$

получим, что ошибка определения величины $H_{cp.}$ и H_0 будет равна

$$\Delta H_{cp.} = \Delta H_0 = \frac{m_h}{\sqrt{2}}, \quad (34)$$

где m_h — ошибка определения рабочих отметок профиля.

При составлении продольных профилей по стереофотосхемам ошибки исходных данных оказывают влияние на абсолютное значение отметок местности, но почти не сказываются на величине рабочих отметок. Таким образом, точность определения рабочих отметок будет зависеть только от ошибок измерений на стереомере, которая в принятых расчетах составляет 1,2 м.

Тогда ошибка определения средних рабочих отметок согласно формуле (34)

$$\Delta H_{cp.} = \frac{1,2}{\sqrt{2}} = 0,9 \text{ м.}$$

На основании формулы (33) построены графики (рис. 2, 3) ошибок определения объемов земляных работ в зависимости от длины сравниваемых вариантов и профильной кубатуры. Для сравнения на рис. 3 нанесена кривая предельных ошибок в случае подсчета земляных работ по средним отметкам, который часто применяется при оценке вариантов в стадии рекогносцировочных изысканий.

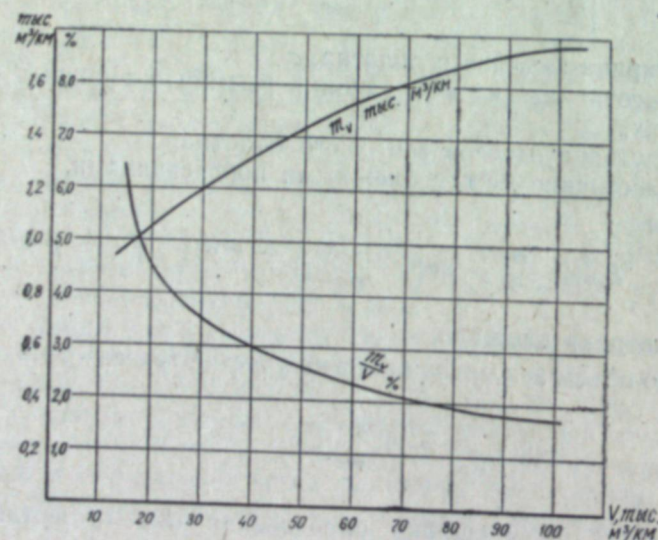


Рис. 2. Ошибки определения объема земляных работ по стереофотосхемам в зависимости от профильной кубатуры.

Анализируя приведенные графики, можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением профильной кубатуры абсолютная ошибка определения объема земляных работ увеличивается, а относительная ошибка понижается. Последнее объясняется менее интенсивным ростом величины m_v по сравнению с профильной кубатурой, которая возрастает пропорционально квадрату рабочих отметок.

2. Возможная точность подсчета объемов земляных работ по стереофотосхемам значительно выше точности применяемого в стадии рекогносцировочных изысканий способа подсчета объема работ по средним отметкам, предельная ошибка которого составляет 7—10%.

Поэтому применение указанного способа для подсчета объема земляных работ по стереофотосхемам практически не дает сколько-нибудь существенного увеличения погрешностей по сравнению с оценкой земляных работ по профилям, составленным обычными методами.

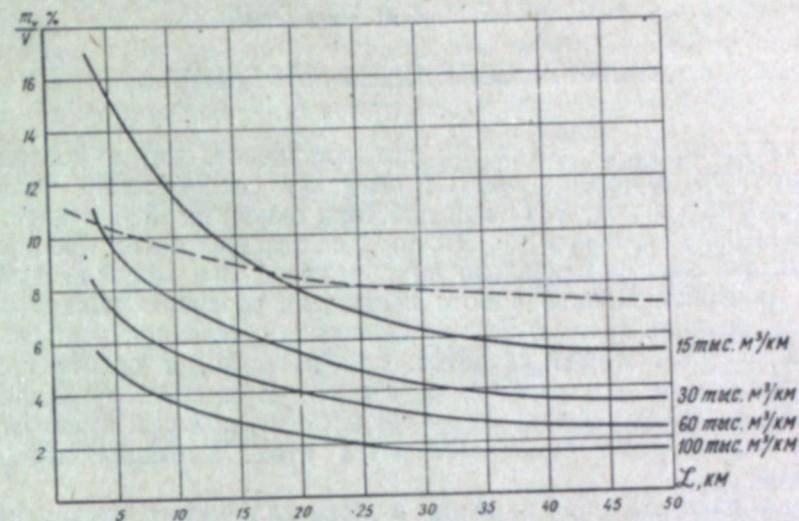


Рис. 3. Ошибки определения объема земляных работ по стереофотосхемам в зависимости от длины трассы.

— предельная ошибка при подсчете объема земляных работ по средним отметкам.

Приведенные результаты теоретического исследования подтверждаются и специально поставленной экспериментальной работой, при выполнении которой результаты материалов трассирования по стереофотосхемам сравнивались с аналогичными материалами, полученными по карте в горизонталях.

Все сказанное позволяет сделать вывод о том, что трассирование по стереофотосхемам вполне может обеспечить точность, необходимую в стадии рекогносцировочных изысканий.

Транспортно-энергетический
институт Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Норман, Некоторые вопросы железнодорожных аэроизысканий. Техника железных дорог, № 5, 1949.
2. Б. К. Малявский, О точности импульсных радиовысотомеров. Гражданская авиация, № 6, 1957.
3. М. Д. Кошкин, Аэрофототопография. Геодезиздат, М., 1952.

С. С. БАЦАНОВ, Л. И. ГОРОГОЦКАЯ

ГАЛОГЕНСЕЛЕНИДЫ МАРГАНЦА

Ранее нами было высказано предположение, что в соединениях двухвалентного марганца металл обладает способностью проявлять свои следующие валентности при действии окислителей без вытеснения имевшихся ранее анионов [1]. Это предположение было проверено и подтверждено экспериментально на примере α - и γ -модификаций сернистого марганца. Данная работа посвящена развитию этой идеи. Исследованы реакции взаимодействия галогенов с селенистым марганцем.

Действие окислителей сводится, как известно, к отнятию самых подвижных, валентных электронов атомов. При этом очевидно, что окисляться в первую очередь будет тот элемент, который имеет отрицательный заряд, и не будет окисляться атом, имеющий недостаток электронов.

Расчет распределения зарядов в кристаллических соединениях с помощью концепции электроотрицательностей приводит к результатам, противоречащим классическим ионным представлениям. В самом деле, электроотрицательности двухвалентного марганца и селена соответственно равны 1,4 и 2,4 [2], что соответствует 22% ионности связи Mn—Se [3]. Если бы связь Mn—Se была чисто ковалентной, т. е. два связевых электрона обслуживали на равных правах обоих партнеров связи, тогда атом металла получил бы от каждой связи один электрон. Если оба электрона связи принадлежат атому селена, т. е. связь является чисто ионной, то атом металла не получит от связи ни одного электрона. В нашем случае (78% ковалентности) атом марганца получает от каждой связи заряд в $-0,78 e$. Поскольку любой координационный многогранник в кристаллических структурах соединений неабородногазовых элементов равносителен тетраэдру («правило тетраэдра» [4]), от всех связей атом марганца получит $-0,78 \times 4 = -3,12 e$. Предполагая далее, что связи Mn—Se носят донорно-акцепторный характер, поскольку координационное число марганца и селена в кристаллической структуре выше их валентности, причем донором электронов является селен, имеющий неподеленные пары электронов, получаем, что атом марганца потерял в ходе реакции образования Mn—Se два электрона, т. е. отдал на связи два, а приобрел от связей 3,12 e . Следовательно, суммарный заряд равен $-3,12 + 2 = -1,12 e$.

Этот расчет показывает, что атом марганца в селениде, как и в сульфиде [1], имеет эффективный отрицательный заряд и поэтому должен окисляться (терять отрицательный заряд) при действии, например, галогенов. Экспериментальная часть настоящей работы и заключается в изучении соответственных реакций.

Хлорселениды марганца

При действии сухого газообразного хлора на селенид марганца в течение 6 часов вещество несколько увеличивается в объеме и меняет окраску с черного до зеленого цвета.

Анализ на марганец сульфатным методом показывает среднее значение 33,4%, что соответствует формуле $MnSeCl$ (теоретически марганца должно быть 32,44%). Анализ на галоген и селен в данном случае сопряжен с некоторыми трудностями, так как вещество в воде не растворяется, а разлагается с выделением селена и хлористого марганца. Однако полного разложения не происходит, и в осадке присутствует также $MnSe$, а в растворе — ионы Se^{2-} . Поэтому непосредственное определение селена в твердой фазе дает, как правило, 39,0—40,3% по сравнению с 46,62% по теоретическим данным, тогда как осаждение азотнокислым серебром дает в расчете на один хлор 24,0—25,7% по сравнению с 20,94%, соответствующими составу $MnSeCl$.

Строгое определение состава оказалось возможным лишь после определения процентного содержания марганца отдельно в твердой фазе и в растворе и при пересчете результатов взвешивания осадка, полученного при действии $AgNO_3$, на сумму $xAg_2Se + (1-x)AgCl$. В результате были получены следующие средние значения: Cl — 18,9% и Se — 46,8%.

Таким образом, в результате действия хлора на $MnSe$ происходит окисление металла до трехвалентного состояния и получается хлорселенид марганца $MnSeCl$. Дальнейшее пропускание хлора не приводит к присоединению следующих порций галогена (причина этого объяснена ниже).

$MnSeCl$ разлагается как в воде (в основном по схеме $MnCl_2 + MnSe + Se$), так и в органических жидкостях с отщеплением свободного хлора, т. е. по схеме $2MnSeCl \rightarrow 2MnSe + Cl_2$. В связи с этим измерение плотности и показателя преломления оказывается невозможным. На воздухе (особенно влажном) вещество тоже разлагается, и поэтому рентгенографирование не удалось провести; после облучения рентгеновскими лучами на рентгенограмме присутствуют лишь линии селенистого марганца.

При нагревании в вакуумном шкафу до 80—90° вещество теряет в весе и из зеленого превращается в серый порошок. Анализ этого продукта показал среднее содержание марганца — 36,6%, хлора — 11,1%, что соответствует формуле Mn_2Se_2Cl , по которой содержится марганца 36,23%, хлора — 11,69%.

Полухлорселенид марганца — более стабильное вещество, он не разлагается в органических жидкостях и на воздухе. Это позволило измерить его плотность $d = 4,39$ и средний показатель преломления (вещество немного анизотропно) $n = 1,738 \pm 0,004$. Отсюда можно вычислить молекулярную рефракцию: $R_D = 27,80 \text{ см}^3$. Сумма атомных рефракций равна $43,53 \text{ см}^3$ [5, 6], сумма ионных — $69,46 \text{ см}^3$ [7, 8]. Сравнение экспериментальной и вычисленных рефракций показывает, что лучше всего данным опытом соответствует предположение о структуре с ковалентными связями (ниже этот вопрос рассмотрен подробнее).

Рентгенографирование полухлорселенида марганца также оказалось невозможным, так как в ходе облучения рентгеновскими лучами происходит отщепление хлора и на рентгенограмме присутствуют только линии $MnSe$.

Бромселениды марганца

При действии брома (сухого, газообразного) на порошок селенистого марганца последний заметно увеличивался в объеме и изменял свой цвет с черного до буро-коричневого. Реакция присоединения брома заканчивалась за 9—10 часов.

Анализ на марганец дает среднее значение 18,8%, что соответствует формуле $MnSeBr_2$. При действии воды вещество разлагается по схеме $MnSeBr_2 \rightarrow Se + MnBr_2$, если имеем дело со свежеприготовленным образцом (и тогда анализ на селен дает в среднем 25%, на бром — 54,1%), и по схеме $MnSeBr_2 \rightarrow xMnSe + (1-x) \cdot (MnBr_2 + Se) + xBr_2$, если образец уже достаточно «состарился», и тогда анализ может быть проведен лишь при одновременном определении марганца в растворе и в твердой фазе, т. е. аналогично случаю хлорной соли. Результаты анализа при этом совпадают (в пределах 1%) с первоначальными данными.

В органических жидкостях происходит отщепление части брома, и поэтому измерить плотность или показатель преломления полученного продукта оказалось невозможно. Бромселенид был подвергнут рентгенографическому исследованию (камера РКУ, медное излучение), результаты которого приведены ниже, в табл. 1.

При нагревании дибромселенида до 70° получается серовато-желтый порошок. Анализ показал, что марганца в этом продукте в среднем 30,9%, селена 24,5%, брома 44,3%, что соответствует в пределах 0,5% формуле Mn_2SeBr_2 .

Бромселенид марганца представляет собой более стабильное вещество, которое можно измерить в органических средах. Его плотность равняется 3,92, средний показатель преломления (вещество несколько просветляется, но измерить анизотропию не удается из-за чрезвычайной мелкодисперсности образца) равняется $1,64 \pm 0,015$. Отсюда молекулярная рефракция $R_D = 32,0 \text{ см}^3$. Сумма атомных рефракций равна $43,5 \text{ см}^3$ [5, 6], сумма ионных инкрементов — $56,9 \text{ см}^3$ [7, 8]. Сравнение рефракций показывает, что лучше всего соответствует опытным данным предположение о структуре с ковалентными связями.

Если светлый бромселенид марганца нагреть примерно до 100°, то он становится светло-коричневым, хотя состав его не изменяется, как показывает проведенный нами анализ на все элементы (результаты в пределах 0,5% совпадают с приведенными для «светлого» образца). Однако измерение плотности ($d = 4,59$) показывает, что здесь мы имеем дело, по-видимому, с другой модификацией Mn_2SeBr_2 . Показатель преломления «темной» модификации также отличается от показателя «светлой» модификации на величину, значительно превышающую ошибку опыта: $n_D = 1,68 \pm 0,01$. Отсюда молекулярная рефракция $R_D = 28,7 \text{ см}^3$.

Следует отметить, что «темная» модификация менее устойчива, чем «светлая», — она расплывается и разлагается уже на воздухе, и поэтому снять рентгенограмму не удалось; «светлая» же модификация достаточно хорошо рентгенографируется (см. табл. 1). Действие органических масел, например толуола, также приводит к отщеплению $SeBr_2$ от первоначального дибромселенида и к получению «светлой» модификации Mn_2SeBr_2 .

Таким образом, может считаться доказанной следующая схема разложения бромселенида в результате действия термических или химических факторов: $2MnSeBr_2 \rightarrow Mn_2SeBr_2 + SeBr_2$. В качестве стабильного продукта реакции всегда получается «светлая» модификация. Сравнение этого результата с описанным выше получением и разложением хлорселенида марганца показывает, что бром имеет гораздо большую тенденцию к соединению с селенистым марганцем, чем хлор, и соответственно удаление брома сопровождается более глубокими изменениями состава исходного соединения.

В табл. 1 приведены результаты рентгенографического исследования бромселенидов марганца и для сравнения даны аналогичные показатели для селенистого марганца по нашим измерениям (третья колонка) и литературным источникам [9] (четвертая колонка). Все измерения проводились на медном излучении в камерах большого диаметра.

Таблица 1
Межплоскостные расстояния в селениде и бромселенидах марганца

$MnSeBr_2$		Mn_2SeBr_2		$MnSe$		$MnSe$ [9]
интенсивность	d/n	интенсивность	d/n	интенсивность	d/n	d/n
слабая	5,35	средняя	5,05	слабая	3,204	
"	4,96	сильная	4,499	"	2,871	
"	4,40	очень слабая	3,801	сильная—средняя	2,723	2,726
"	3,63	слабая	3,514	слабая	2,605	
"	3,20	средняя	3,341	"	2,426	
"	2,94	"	3,077	сильная	1,929	1,925
"	2,78	сильная	3,023	средняя—слабая	1,784	
"	2,60	"	2,895	средняя	1,713	
"	2,28	средняя	2,824	очень слабая	1,617	
"	2,18	"	2,761	средняя	1,575	1,573
"	1,778	"	2,671	слабая	1,508	
"	1,699	"	2,559	средняя	1,369	1,362
"	1,621	слабая	2,486	"	1,223	1,218
"	1,402	"	2,447	слабая	1,194	
"	1,343	"	2,368	"	1,131	
"		средняя	2,298	средняя	1,117	1,112
"		"	2,215	очень слабая	1,093	
"		"	2,116	слабая	0,9690	
"		слабая	2,052	очень слабая	0,9620	0,9633
"		средняя	2,043	средняя	0,9089	0,9082
"		"	1,966	средняя—слабая	0,8616	
"		"	1,930	"	0,8220	
"		"	1,882	"		
"		слабая	1,768	"		
"		средняя	1,746	"		
"		слабая	1,712	"		
"		средняя	1,689	"		
"		очень слабая	1,632	"		
"		слабая	1,581	"		
"		"	1,553	"		
"		"	1,510	"		

Из табл. 1 видно, что дибром- и бромселениды резко отличаются друг от друга и от исходного селенистого марганца. Во всех случаях наши значения межплоскостных расстояний сходятся с известными из литературы вполне удовлетворительно: среднее расхождение равняется 0,004. Указанный разброс может служить также критерием надежности определений межплоскостных расстояний в новых соединениях марганца — $MnSeBr_2$ и Mn_2SeBr_2 .

Таким образом, индивидуальность вновь синтезированных соединений может считаться доказанной.

Подселениды марганца

В результате сплавления селенистого марганца с йодом при 150—170° в течение 20 часов получается вещество состава $MnSeJ_2$. Анализ на марганец дает в среднем 14,6%, на селен — 18,9%, и на йод — 66,0%.

что в пределах 0,5—1,0% соответствует составу дийодселенида марганца.

Интересной особенностью этого вещества является его способность к полиморфизму. При низких температурах сплавления с йодом получается соединение темно-серого цвета, имеющее плотность 3,83, оптически анизотропное, со средним показателем преломления $1,78 \pm 0,01$. Молекулярная рефракция этой модификации дийодселенида марганца равняется $42,5 \text{ см}^3$.

При нагревании темно-серый порошок превращается в черный, причем его состав не изменяется, а свойства изменяются очень сильно: $d = 4,48$ и $n = 2,00$ (вещество строго изотропно). Молекулярная рефракция «черной» модификации дийодселенида марганца равна $43,3 \text{ см}^3$; близость молекулярных рефракций может служить новым доказательством диморфизма йодселенида марганца.

«Черная» модификация гораздо устойчивее низкотемпературной формы, которая несколько расплывается на воздухе и постепенно переходит в стабильную форму. Обработка спиртом производит в общем такое же действие, т. е. «темно-серая» модификация превращается в «черную». Последняя была подвергнута нами рентгенографическому исследованию, результаты которого приведены в табл. 2. «Темно-серая» модификация не дает рентгеновских линий. Поскольку «черная» модификация дийодселенида оптически изотропна, т. е. принадлежит к кубической сингонии, оказывается возможным по дебаеграмме определить также параметр элементарной ячейки этого соединения (в табл. 2 приведены в краткой форме соответственные расчеты).

Таблица 2
Рентгенограмма дийодселенида марганца

Интенсивность	d/n	θ°	$\sin\theta$	$\frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_1}$	hkl
Средняя	3,769	11°47'	0,2042	1,000	111
»	3,305	13°28'	0,2328	1,300	200
Сильная	3,013	14°48'	0,2554	1,564	210
Очень слабая	2,648	16°54'	0,2907	2,027	211
Слабая	2,306	19°30'	0,3338	2,671	220
Средняя — слабая	2,181	20°40'	0,3530	2,988	221 (300)
Сильная	2,072	21°48'	0,3714	3,307	310
Средняя	1,994	22°42'	0,3859	3,571	311
»	1,766	25°50'	0,4357	4,554	320
Очень слабая	1,731	26°24'	0,4446	4,739	321
Средняя — слабая	1,648	27°56'	0,4684	5,261	400
Средняя	1,506	30°44'	0,5110	6,261	331
»	1,424	32°35'	0,5386	6,954	421
Слабая	1,379	33°55'	0,5579	7,463	332
»	1,326	35°29'	0,5805	8,081	422
Очень слабая	1,253	37°54'	0,6143	9,050	333 (511)
»	1,235	38°33'	0,6232	9,314	432 (520)
»	1,184	40°33'	0,6501	10,13	521
Слабая	1,082	45°21'	0,7114	12,14	442 (600)

Используя данные табл. 2, находим, что среднее значение параметра ячейки составляет $6,54 \text{ \AA}$. Однако продолжить дальше структурное исследование не представляется пока возможным, так как совершенно неясны здесь координационные «взаимоотношения» марганца, селена и йода.

Физико-химические расчеты

Приведенные выше физико-химические константы интересно использовать для сравнительных расчетов с целью выяснить хотя бы некоторые особенности химического строения полученных галогенселенидов.

Следует отметить, что и бром- и йодселениды при нагревании и переходе в новую модификацию резко уменьшают свой молекулярный объем. Так, низкотемпературная модификация Mn_2SeBr_2 имеет $V = 88,0 \text{ см}^3$, а высокотемпературная — $76,0 \text{ см}^3$; соответственно низкотемпературная модификация MnSeJ_2 имеет молекулярный объем 101,2, а низкотемпературная — $86,5 \text{ см}^3$. Можно предположить, что нагревание приводит к более плотной «упаковке» атомов в кристаллических структурах соответственных соединений.

В ранее опубликованной работе [1] на примере галогенсульфидов марганца нами было показано, что разное действие галогенов на изменение объемов и рефракций получающихся соединений обуславливается различными константами сжатия ($k_V = \frac{\sum V_{\text{ат.}}}{V_{\text{мол.}}}$ и $k_R = \frac{\sum R_{\text{ат.}}}{R_{\text{мол.}}}$), которые возрастают по мере увеличения окислительной способности галогенов. В табл. 3 приведены аналогичные расчеты для галогенселенидов марганца, причем для веществ, обладающих различными полиморфными модификациями, даются средние значения. Суммы атомных рефракций и объемов вычислялись по литературным источникам [5, 6, 10].

Таблица 3
Сравнение констант сжатия галогенселенидов с электроотрицательностями

Соединение	$\sum V_{\text{ат.}}$	$V_{\text{мол.}}$	k_V	$\sum R_{\text{ат.}}$	$R_{\text{мол.}}$	k_R
$\text{Mn}_2\text{Se}_2\text{Cl}$	62,7	69,1	0,91	43,5	27,8	1,56
Mn_2SeBr_2	68,8	82,4	0,83	43,5	30,3	1,43
MnSeJ_2	71,7	93,8	0,76	50,7	42,9	1,18

Из табл. 3 видно, что по мере увеличения окислительной способности галогена, т. е. в ряду $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$, увеличиваются константы сжатия. Следовательно, в том же направлении увеличиваются энергичность протекания реакции и тепловой эффект процесса [11]. В этом отношении мы имеем полную аналогию с исследованным уже нами случаем галогенсульфидов марганца [1].

Однако здесь появились новые особенности. Уже из формул полученных соединений видно, что хлор дает устойчивые соединения лишь в трехвалентном состоянии, причем при нагревании легко удаляется еще половина атомов галогена; брома присоединяется в два раза больше и при нагревании остается вдвое большее его количество, по сравнению с хлором; йод присоединяется в том же количестве, что и хлор, и при таком же нагревании совершенно не улетучивается. Следовательно, по мере уменьшения атомного веса галогенов падает и устойчивость их соединений с селенистым марганцем. В этой связи становится понятным, почему длительное действие на MnSe кислорода не привело к изменению состава исходного вещества: атомный вес кислорода вдвое меньше, чем у хлора, и получающийся оксиселенид марганца, по-видимому, тотчас же разлагается с выделением кислорода.

Если приведенное соображение справедливо, то оксиселенид марганца будет устойчивым только при низких температурах. Возможно, что при сильном охлаждении может быть получен и дихлорселенид марганца. Эти предположения будут в дальнейшем проверены нами экспериментально.

Выводы

1. Высказано предположение о наличии у атома марганца в $MnSe$ способности к присоединению атомов-окислителей без вытеснения селена, что по концепции электроотрицательностей объясняется присутствием на металле эффективного отрицательного заряда.
2. В ходе химической проверки высказанного предположения синтезировано семь новых соединений марганца — галогенселениды следующего состава: $MnSeCl$, Mn_2Se_2Cl , $MnSeBr_2$, Mn_2SeBr_2 в двух модификациях и $MnSeJ_2$ тоже в двух модификациях.
3. Сняты порошкограммы бром- и йодселенидов марганца; определен параметр ячейки кубической модификации $MnSeJ_2$.
4. Измерены и обсуждены рефрактометрические константы синтезированных соединений.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20/V 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов, Л. И. Горогоцкая, Галогенсульфиды марганца. ЖНХ, т. 4, № 1, 1959.
2. W. Gordy, W. Thomas, Electronegativities of the elements, J. Chem. Phys., vol. 24, 1956.
3. Л. Паулинг, Природа химической связи. Госхимиздат, 1947.
4. С. С. Бацанов, Новый метод вычисления молекулярных рефракций. ЖНХ, т. 3, 1958.
5. С. С. Бацанов, Атомные рефракции металлов. ЖНХ, т. 2, 1957.
6. C. Cuthbertson, M. Cuthbertson, Refraction and dispersion of gas ions NO_2 . Phil. Trans, т. 213, 1914.
7. Г. Б. Бокый, С. С. Бацанов, Новые ионные рефракции. Кристаллография, т. 1, № 1, 1956.
8. N. Baner, K. Fajans, Molar dispersion and refraction of free and bonded ions, J. Amer. Soc. vol. 64, 1942.
9. E. Broch, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten der Verbindungen, Z. phys. Chem., vol. 127, 1927.
10. W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig, 1934.
11. O. Kubashewski, Zur Thermochemie von Legierungen IX. Z. Electrochem, b. 47, 1941.

М. А. МИХАЙЛОВ, Т. И. ВЕДЕРНИКОВА

ПИРОГИДРОЛИЗ ФТОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ И ФЛЮОРИТА В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С ДОБАВКОЙ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ

1. Кинетика процессов

Одним из авторов настоящей статьи [1] была доказана принципиальная возможность получения плавиковой кислоты из CaF_2 и флюорита воздействием на них перегретым водяным паром. Было также установлено, что эта реакция идет медленно, а растворы получаются настолько разбавленными, что рассматриваемый процесс пирогидролита в известной мере теряет свою ценность для практического использования.

По мнению автора, снижение скорости реакции объясняется протеканием обратной реакции образования фтористого кальция из окиси кальция и фтористоводородной кислоты. В связи с этим возникла необходимость изыскать условия для торможения этой обратной реакции.

Из литературы известно ускоряющее действие добавок двуокиси кремния на пирогидролит хлористого [2] и фтористого [3] кальция, которое сводится к удалению из реакционной зоны CaO путем образования силикатов кальция. Однако авторы последней работы не учитывают возможность образования кремнефтористоводородной кислоты, а примененная ими методика исследования не позволяет даже судить о наличии или отсутствии такого процесса в рассматриваемой системе.

Изложенное выше, а также различие в реакционной способности и кинетике процессов пирогидролита синтетического фтористого кальция и флюорита [1] явились причиной проведения настоящего исследования.

Нами изучалась кинетика пирогидролита фтористого кальция и флюорита с добавкой двуокиси кремния и влияние условий проведения опыта на скорость процесса.

В настоящей работе использовался синтетический фтористый кальций марки ХЧ и флюорит. Добавкой являлась аморфная безводная двуокись кремния марки ХЧ.

Согласно химическому анализу флюорит содержал 99,07% CaF_2 . В качестве примесей, по данным спектрального полуколичественного анализа, он имел магний, марганец, железо, алюминий и кремний в количестве 0,001—0,005% каждого. Все исходные вещества брались в виде порошка с диаметром зерен 0,25—0,5 мм.

Из флюорита (или синтетического фтористого кальция) и двуокиси кремния готовилась шихта. Кремнезем был взят в количестве 27,8% SiO_2 из расчета образования двукальциевого силиката и избытка 2,2%. Навеска составляла 0,725 г. Опыты проводились при расходе водяного пара 0,7 мл/мин. конденсата (≈ 1 л пара в минуту) в интервале температур от 1050 до 1250°С.

На рис. 1 приведена схема установки. Основной частью установки

являлась платиновая трубка (3) длиной 400 мм и диаметром 7 мм, помещенная внутри трубчатой электропечи (5) под углом около 15° к горизонтали. Внутри трубки на расстоянии 1/3 ее длины была вмонтирована платиновая сетка. Для зарядки прибора трубка вынималась из печи, с короткого конца ее на сетку насыпалась навеска шихты, которая затем легким постукиванием распределялась слоем толщиной в 1/2 диаметра трубки. Водяной пар из парообразователя (1) пропусклся по змеевику (2), помещенному в песчаную баню с температурой 500° С, и поступал в реакционную платиновую трубку (3). Избыток водяного пара и газообразные продукты реакции охлаждались металлическим холодильником (6), надетым на выступающий из печи конец платиновой трубки, и конденсат через каучуковую трубку (7) собирался в серебряный стаканчик (8). Рабочая температура измерялась и регулировалась с помощью платино-платинородиевой термопары (4), помещенной в рабочее пространство трубчатой электропечи, и электронного потенциометра ЭПД-17. Подача водяного пара и отсчет времени производились с момента достижения в печи заданной температуры.

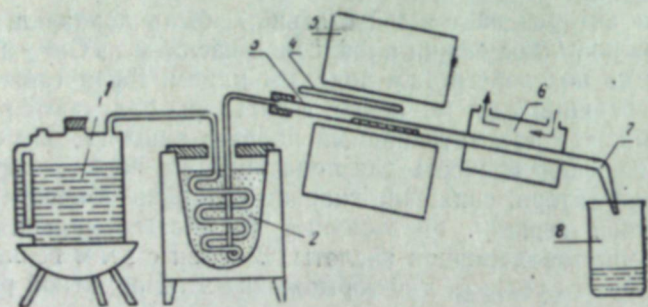


Рис. 1. Схема установки.

Наблюдение за ходом реакции осуществлялось путем отбора конденсата через каждые 15 минут и определением в нем фтора путем титрования нитратом тория с цирконализариновым индикатором. Количество прореагировавшего фторида рассчитывалось по формуле:

$$X = V \cdot T \cdot K.$$

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1, графически изображены на рис. 2 и 3.

Из табл. 1 видно, что скорость реакции во всех случаях имеет максимум в начале процесса, особенно резко он выражен в области высоких температур. Обращает на себя внимание то, что в начальный момент скорость реакции для флюорита при 1050° меньше, чем для реактивного препарата. При 1250° начальные скорости обоих процессов практически одинаковы, а при 1150° для флюорита скорость больше, чем для синтетического CaF₂. Последнее, вероятно, связано с разрыхлением кристаллической решетки флюорита около точки перехода (1151°) одной модификации в другую [4].

Сопоставив изменения степени превращения в зависимости от времени (рис. 2 и 3), можно видеть, что отмеченная нами ранее [1] повышенная реакционная способность флюорита сравнительно с реакционной способностью реактивного фтористого кальция в начальной части процесса сохраняется в рассматриваемых опытах при 1150 и 1250° в течение всей реакции. Это подтверждает правильность нашего вывода о тормозящем влиянии окиси кальция на процесс пиролиза флюорита и приводит к выводу об отсутствии существенного влияния окиси

кальция в данных опытах при 1150 и 1250° благодаря образованию силиката кальция.

Таблица 1

Время от начала опыта, мин.	Скорость реакции, мг/мин. CaF ₂					
	1050°С		1150°С		1250°С	
	CaF ₂	флюорит	CaF ₂	флюорит	CaF ₂	флюорит
15	6,71	3,11	10,69	16,14	27,46	27,93
30	3,59	2,36	5,68	8,42	1,47	2,17
45	3,01	2,27	4,20	2,95	0,73	0,90
60	3,01	2,89	2,24	1,16	0,51	0,54
75	1,88	1,93	1,62	0,97	0,34	0,32
90	1,84	1,80	1,81	0,88	0,27	0,29
105	1,74	1,60	1,30	0,38	0,20	0,23
120	1,65	1,41	1,16	0,26	0,17	0,10
135	0,72	1,43	1,21	0,25	0,15	0,12
150	0,67	1,35	0,79	0,21	—	0,10
165	0,66	1,26	0,43	0,19	0,15	0,12
180	0,64	1,18	0,54	—	0,11	0,11
195	0,55	1,09	0,25	0,16	0,10	0,06
210	0,53	1,18	0,26	0,18	0,11	0,07
225	0,47	0,93	0,12	—	0,10	0,05
240	0,49	0,97	0,06	0,18	—	0,05
255	0,44	0,83	0,03	0,13	—	—
270	0,39	0,75	0,03	—	—	—
285	0,38	0,73	0,02	—	—	—
300	0,35	0,57	0,03	—	—	—
315	0,29	0,53	0,03	—	—	—
330	0,27	0,48	0,03	—	—	—
345	0,26	0,33	0,02	—	—	—
360	0,21	0,39	—	—	—	—

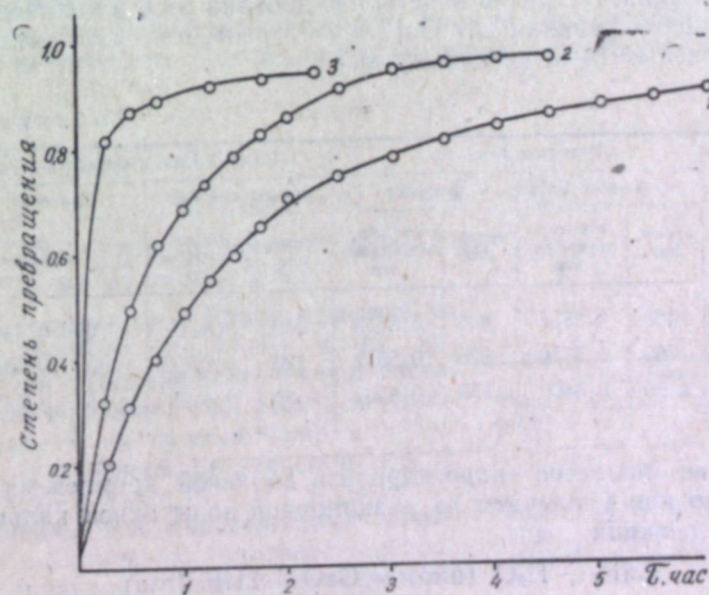


Рис. 2. Кинетика пиролиза фтористого кальция с добавкой 30% двуокиси кремния: 1 — при 1050°, 2 — при 1150°, 3 — при 1250°.

На рис. 2 и 3 видна легкость достижения степени превращения порядка 80—85%, значительное снижение интенсивности реакции в области 85—95% и трудность удаления оставшихся 5—10% фтора. Исходя

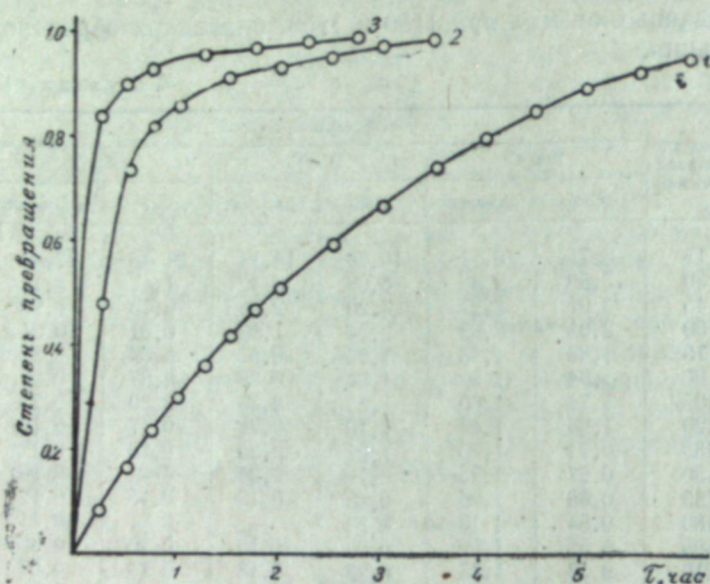


Рис. 3. Кинетика пирогидролиза флюорита с добавкой 30% двуокиси кремния: 1 — при 1050°, 2 — при 1150°, 3 — при 1250°.

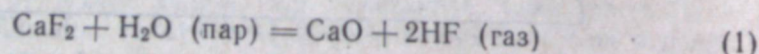
из этого, мы избрали за продолжительность реакции время достижения степени превращения около 85%. Такой выход соответствует применяемому в промышленности серноокислотному способу переработки флюорита, в котором степень извлечения фтора равна 80% [5].

В табл. 2 сопоставлена длительность рассматриваемых реакций и процессов пирогидролиза фтористого кальция и флюорита в отсутствие двуокиси кремния. Нетрудно видеть, что добавка SiO_2 в количестве 30% сокращает время реакции для CaF_2 в 2—3 раза, для флюорита — в 3—9 раз, в зависимости от температуры.

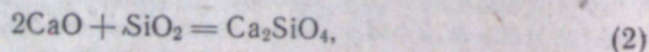
Таблица 2

Температура, °C	Исходные вещества				Шихта с 30% SiO_2			
	реактивный CaF_2		флюорит		реактивный CaF_2		флюорит	
	время, мин.	степень превращения	время, мин.	степень превращения	время, мин.	степень превращения	время, мин.	степень превращения
1050	465	0,8556	855	0,8538	240	0,8446	270	0,8390
1150	360	0,8550	375	0,8512	120	0,8608	60	0,8600
1250	90	0,8490	135	0,8552	30	0,8678	15	0,8378

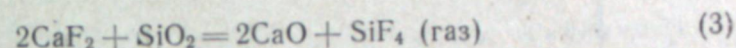
Ускорение процесса пирогидролиза добавкой кремнезема может быть вызвано как удалением из реакционной зоны окиси кальция, полученной по реакции



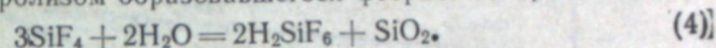
путем образования силиката кальция



так и непосредственным взаимодействием фтористого кальция с двуокисью кремния по уравнению



с последующим гидролизом образовавшегося фтористого кремния



С целью уточнения этого вопроса проводился анализ твердого продукта реакции и отдельно определялись HF и H_2SiF_6 в конденсате путем титрования его щелочью на холоду и при нагревании [6]. Отношение количества фтора, выделяющегося в виде HF , к количеству фтора, выделяющегося в виде H_2SiF_6 , оказалось переменной величиной, зависящей от температуры опыта. Для шихты рассматриваемого состава из флюорита и двуокиси кремния при температурах опытов 1050, 1150, 1250° C оно соответственно равно 20,79; 17,26; 11,34. Это позволяет утверждать, что реакции (3) и (4) не оказывают существенного влияния на скорость процесса, ускоряющее действие SiO_2 объясняется образованием двукальциевого силиката по уравнению (2). Последнее подтверждается данными химического анализа твердого продукта реакции.

По данным двух опытов при 1250° количество свободной окиси кальция, определенное спиртово-глицератным методом [7], равно 0,47 и 0,88%. Общее же содержание окиси кальция в твердой фазе составляет 62—63%, двуокиси кремния — 35—37%, что близко к теоретическому составу двукальциевого силиката ($\text{CaO} = 65,11\%$; $\text{SiO}_2 = 34,89\%$).

Кроме того, пропускание тока сухого воздуха над шихтой рассматриваемого состава при медленном повышении температуры позволило установить, что появление в газе SiF_4 в количестве, достаточном для качественного определения с циркон-ализариновым индикатором, наблюдается, начиная с температуры 1170° C.

Последнее в сочетании с энергичным протеканием реакции двойного обмена между SiF_4 и окислами щелочноземельных металлов [8] легко объясняет экспериментально найденные соотношения между количеством HF и H_2SiF_6 .

Полученные экспериментальные данные анализировались с помощью кинетического уравнения Колмогорова — Ерофеева [9, 10]

$$\alpha = 1 - e^{-k \cdot t^n}$$

в его логарифмической форме:

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg K + n \lg t,$$

где α — степень превращения в долях единицы, t — время от начала опыта,

K и n — постоянные. Точки графика в координатах $\lg[-\lg(1 - \alpha)]$ и $\lg t$ во всех случаях (исключая конечную часть опыта для флюорита при 1050°) хорошо укладываются на прямую (рис. 4 и 5). Найденные графические значения $\lg K$ и n приведены в табл. 3.

Значения $\lg K$ подтверждают повышенную реакционную способность флюорита по сравнению с реакционной способностью реактивного образца при 1150—1250°. Величина n для флюорита при 1050° соответствует распространению реакции в одном направлении от имевшихся к началу реакционных центров, при 1150° — лимитированию процесса диффузией, для фтористого кальция при 1050 и 1150° — диффузионной области реакции. Для

Таблица 3

Температура, °C	Фтористый кальций		Флюорит	
	$\lg K$	n	$\lg K$	n
1050	1,46	0,77	1,20	1,02
1150	1,70	0,82	1,93	0,48
1250	0,01	0,27	0,10	0,33

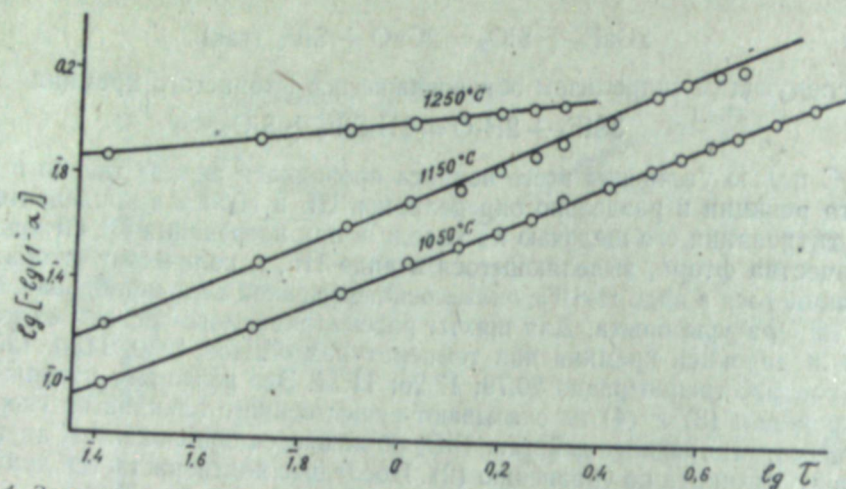


Рис. 4. Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ для реакций пирогидролиза фтористого кальция с добавкой 30% SiO_2 .

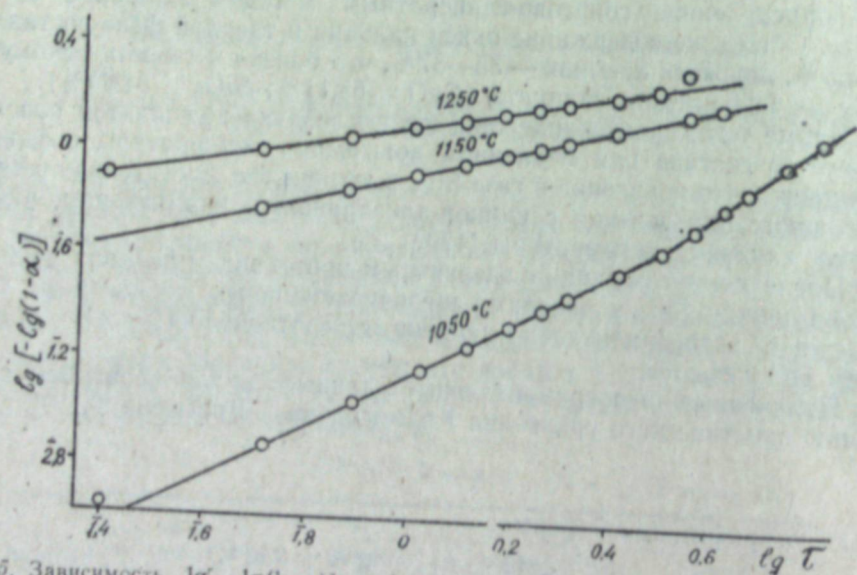


Рис. 5. Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ для реакций пирогидролиза флюорита с добавкой 30% SiO_2 .

флюорита и CaF_2 при 1250° основная масса вещества реагирует за первые 15 минут. Для этой температуры значение n , близкое к 0,3, вероятно, является отражением влияния диффузии через значительный слой силиката как газообразного реагента, так и образовавшейся окиси кальция. Чтобы судить об эффективности процессов с точки зрения концентрации полученных растворов, мы рассчитали процентное содержание фтор-иона в конденсате для первой экспериментальной точки и среднее при степени превращения около 85%. Полученные значения приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что с повышением температуры опыта растет концентрация фтор-иона в конденсате. Сопоставляя средние значения последней, нетрудно заметить, что при разложении флюорита при 1150° и 1250° концентрация полученных растворов почти в 2 раза выше, чем при разложении фтористого кальция марки ХЧ. Пониженное значение концентрации F^- в растворе в опыте с флюоритом при 1050° , очевидно, вы-

Таблица 4

Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрация F^- в конденсате, %			
	фтористый кальций		флюорит	
	для 1-й экспериментальной точки	средняя при степени превращения $\approx 85\%$	для 1-й экспериментальной точки	средняя при степени превращения $\approx 85\%$
1050	0,487	0,128	0,227	0,113
1150	0,781	0,262	1,178	0,523
1250	2,004	1,055	2,040	2,038

звано медленным протеканием процесса образования двукальциевого силиката и тормозящим влиянием окиси кальция на реакцию пирогидролиза. Следует заметить, что приведенные в табл. 4 значения концентрации не могут служить точной характеристикой процесса, так как они зависят от условий опыта. Этот вопрос рассмотрен во второй части настоящей работы.

2. Зависимость скорости реакции и концентрации полученных растворов от расхода водяного пара

Рассмотрение реакций (1—4) позволяет предполагать зависимость скорости пирогидролиза от расхода водяного пара. Увеличение последнего будет способствовать протеканию прямой реакции. Одновременно с этим мы вправе ожидать снижения концентрации HF в полученных растворах.

Нами были поставлены опыты для выяснения зависимости скорости реакции и концентрации полученных растворов от расхода водяного пара. Опыты проводились при 1250°C . В качестве исходного вещества был взят флюорит с размером зерен 0,25—0,5 м.м, в качестве добавки — аморфная двуокись кремния в виде частиц той же степени крупности. Количество водяного пара определялось путем взвешивания конденсата, собранного в приемник за 15 минут, и вычитания из полученной величины веса найденного фтористого водорода. В одном из опытов применялась паро-воздушная смесь, получавшаяся насыщением воздуха водяным паром в сатураторе при 90° . Объемное отношение пара к газу равнялось 2,25. Подача воздуха была отрегулирована по газовым часам так, чтобы в приемнике собиралось воды 0,041 г/мин. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 5 (в таблице рассматривается изменение степени превращения во времени для пирогидролиза флюорита с добавкой двуокиси кремния в количестве 30% при изменении расхода водяного пара от 1,668 до 0,041 г/мин).

Из табл. 5 видно, что при уменьшении скорости движения водяного пара от 0,680 до 0,041 г/мин продолжительность процессов последовательно увеличивается, а достигнутая за одно и то же время степень превращения уменьшается (исключая первые 2 точки в опыте с 0,267 г/мин водяного пара). Интересно, что при увеличении расхода пара от 0,680 до 1,668 г/мин наблюдается снижение скорости процесса. Учитывая большой перепад температур между пароперегревателем (500°) и реакционным пространством (1250°), можно предполагать, что снижение эффективности опыта при высокой скорости пара связано с выносом последним значительного количества тепловой энергии из зоны реакции. Опыт с паро-воздушной смесью приводит к данным, близким к результатам опыта при таком же количестве перегретого водяного пара.

Опыты этой серии позволяют проследить изменение концентрации

Таблица 5

Время от начала опыта, мин.	Степень превращения при расходе водяного пара в г/мин.					Паровоздушная смесь с отношением пар: газ = 2,25
	1,668	0,680	0,267	0,129	0,041	
15	0,7086	0,8378	0,6606	0,7230	0,3462	0,3836
30	0,7812	0,9028	0,7844	0,8000	0,5686	0,5816
45	0,8378	0,9298	0,8630	0,8322	0,7228	0,6582
60	0,8900	0,9460	0,9080	0,8560	0,7814	0,6944
75	0,9352	0,9556	0,9274	0,8742	0,8240	0,7418
90	0,9508	0,9642	0,9412	0,8890	0,8518	0,7688
105	0,9600	0,9712	0,9494	0,8984	0,8716	0,8366
120	0,9678	0,9744	0,9566	0,9106	0,8772	0,8674
135	0,9730	0,9780	0,9636	0,9220	—	0,8920
150	0,9774	0,9810	0,9706	0,9322	0,9102	0,9264
165	0,9804	0,9846	0,9760	0,9402	—	0,9396
180	0,9834	0,9878	0,9808	0,9486	0,9328	0,9492
195	0,9858	0,9898	0,9850	0,9560	0,9452	—
210	0,9884	0,9940	0,9890	0,9626	0,9530	—
225	—	0,9956	0,9912	0,9696	0,9622	—
240	—	0,9872	0,9926	0,9766	0,9674	—
255	—	—	0,9944	0,9826	0,9752	—
270	—	—	0,9958	0,9864	0,9808	—
285	—	—	—	0,9882	0,9830	—
300	—	—	—	—	0,9884	—
315	—	—	—	—	0,9918	—

растворов фтористого водорода с изменением расхода водяного пара. Полученные значения процентной концентрации фтор-иона в конденсате, собранном за первые 15 минут, приведены на рис. 6. На рисунке видно,

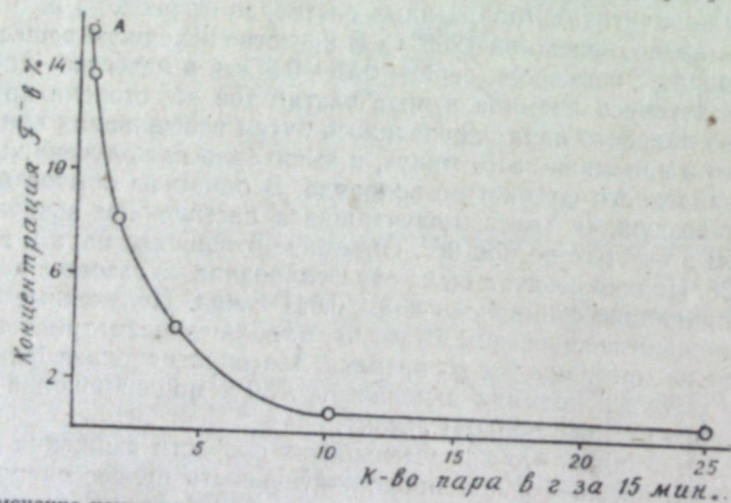


Рис. 6. Изменение концентрации растворов фтористого водорода с изменением расхода водяного пара (точкой А обозначена паровоздушная смесь).

что уменьшение скорости подачи водяного пара от 1,66 до 0,66 г/мин ведет к медленному увеличению концентрации F⁻ в растворе. Более быстрое изменение последней наблюдается при дальнейшем снижении расхода водяного пара. Следует заметить, что приведенные экспериментальные данные не являются пределом. Исследование состава жидкости и пара и температур кипения в системе HF — H₂SiF₆ — H₂O [11] показывает возможность существования газовой фазы с весовым соотношением 92,2% HF, 2,10% H₂SiF₆ и 5,7% H₂O. Экстраполяция же кривой

(рис. 6) приводит к выводу, что дальнейшее снижение скорости пара — меньше 0,041 г/мин должно сопровождаться резким увеличением концентрации фтор-иона в растворе. Однако правильность последнего вывода нам не представлялось возможным подтвердить экспериментально, так как примененная нами аппаратура не обеспечивала постоянства потока водяного пара при низком расходе его.

Аналогичная зависимость наблюдается между количеством водяного пара и концентрацией раствора HF, средней для всего опыта. В качестве примера мы рассчитали среднюю концентрацию фтор-иона при степени превращения флюорита около 85%. При расходе водяного пара 1,668; 0,680; 0,267; 0,129 и 0,041 г/мин она соответственно равна 0,88; 4,11; 3,59; 5,54 и 11,19 вес. %. При сопоставлении приведенных значений с продолжительностью процессов (см. табл. 5) видно, что с уменьшением расхода пара время реакции увеличивается более медленно, чем средняя концентрация фтор-иона. Это позволяет ожидать получения растворов с высокой концентрацией HF при практически легко осуществимой продолжительности реакции.

Дальнейшее снижение расхода водяного пара перспективно также с точки зрения уменьшения в конденсате количества кремнефтористоводородной кислоты. Раздельное определение фтора в виде HF и в виде H₂SiF₆ показывает, что отношение первого ко второму является переменной величиной, зависящей от скорости движения пара. При расходе пара 1,668; 0,680; 0,267; 0,129 и 0,041 г/мин это отношение соответственно равно 9,3; 11,3; 11,2; 18,5 и 22,4.

3. Зависимость скорости процесса от размера частиц флюорита и двуокиси кремния

Зависимость скорости твердофазных процессов от величины зерен реагирующих веществ [12—15] позволяет ожидать, что увеличение степени измельчения флюорита и двуокиси кремния будет способствовать протеканию пирогидролиза флюорита и удалению из зоны реакции полученной окиси кальция за счет образования силиката. Действие этих факторов должно привести к повышению общей скорости процесса.

В рассматриваемой системе одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии и скорость реакции определяется не только величиной поверхности флюорита, но и притоком к ней водяного пара. Увеличение же степени измельчения твердого вещества сопровождается уменьшением свободного пространства между частицами шихты. Это ведет к увеличению сопротивления как притоку газообразного реагента, так и удалению газообразного продукта реакции. В таком случае измельчение будет отрицательно сказываться на скорости процесса. Изменение же результирующей скорости с уменьшением размера частиц твердой фазы должно определяться преобладающим влиянием одного из рассмотренных факторов.

Опыты проводились при температуре 1250° и скорости водяного пара, равной 0,13 г/мин конденсата. В каждом опыте применялась шихта из одинаковых по размерам фракций флюорита и аморфной двуокиси кремния. Размеры зерен компонент шихты, а также соответствующее им изменение во времени степени превращения флюорита приведены в табл. 6.

Данные табл. 6 показывают некоторое колебание начальной скорости процесса, которое не может быть связано со степенью измельчения. Однако в дальнейшем мы видим явную зависимость скорости реакции от величины зерен твердой фазы. Рассматривая количество прореагиро-

Таблица 6

Время от начала опыта, мин.	Степень превращения флюорита при размере зерен компонент шихты, мм					
	0,420— —0,297	0,297— —0,210	0,210— —0,149	0,149— —0,105	0,105— —0,074	0,074— —0,053
15	0,5784	0,6616	0,6198	0,5750	0,5790	0,5904
30	0,7634	0,7916	0,7710	0,7096	0,7184	0,7620
45	0,8170	0,8392	0,8362	0,8276	0,7924	0,7938
60	0,8432	0,8784	0,8790	0,8574	0,8238	0,8126
75	0,8576	0,9026	0,9060	0,8890	0,8484	0,8270
90	0,8770	0,9170	0,9270	0,9112	0,8680	0,8364
105	0,8948	0,9298	0,9438	0,9256	0,8824	0,8438
120	0,9092	0,9376	0,9558	0,9372	0,8960	0,8510
135	0,9220	0,9576	0,9662	0,9450	0,9060	0,8572
150	0,9346	0,9566	0,9750	0,9528	—	—
165	0,9440	0,9626	0,9838	0,9602	0,9222	0,8658
180	0,9534	0,9686	—	—	0,9298	—
195	0,9632	—	—	—	—	—
210	0,9722	—	0,9906	—	—	0,8734
225	0,9818	—	—	—	0,9452	0,8784
240	0,9876	—	—	0,9762	—	—
255	0,9936	—	—	—	—	—

вавшего флюорита с вязкой степенью измельчения за одинаковый промежуток времени, например за 2 часа (рис. 7), можно заметить, что с увеличением измельчения скорость процесса растет, достигая максимума для фракции 0,210—0,149 мм, а затем закономерно уменьшается. Очевидно, что нарастание скорости связано с увеличением реакционной поверхности, а последующее уменьшение — с лимитирующим влиянием диффузии газообразного реагента и газообразного продукта реакции.

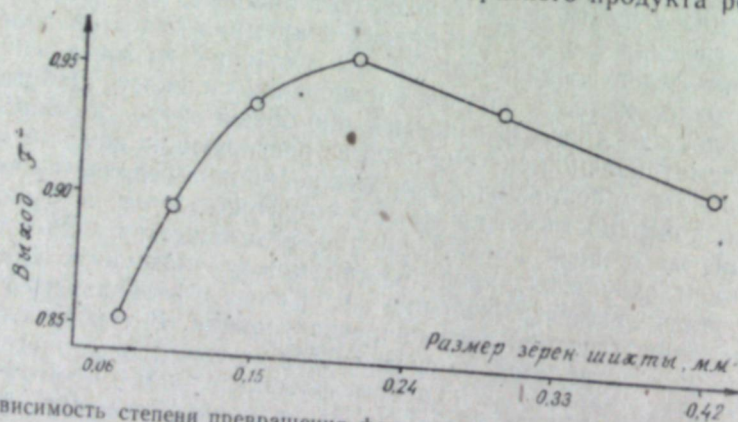


Рис. 7. Зависимость степени превращения флюорита (за 2 часа) от размера зерен компонент шихты.

Раздельное определение плавиковой и кремнефтористоводородной кислот показало, что в конденсате величина отношения количества фтора в виде HF к количеству фтора в виде H_2SiF_6 несколько колеблется от опыта к опыту. Однако эти изменения не могут быть связаны со степенью измельчения. Средняя по данным всех опытов этой серии величина отношения равна 11,7.

Исследования кинетики образования двукальциевого силиката [16, 17] приводят к выводу, что скорость процесса определяется диффузией окиси кальция через слой продукта реакции к двуокиси кремния. Это

позволяет ожидать, что в рассматриваемой системе скорость удаления из реакционной зоны CaO , а следовательно, и результирующая скорость реакции будет зависеть от размера зерен SiO_2 .

Для выяснения этого вопроса были поставлены опыты по разложению флюорита при 1250° с применением в качестве добавки кристаллической двуокиси кремния различной крупности. Последняя готовилась измельчением кристалла прозрачного горного хрусталя. Для снижения влияния диффузии газообразных компонент флюорит был измельчен до размера частиц 0,50—0,42 мм, а расход пара увеличен до 0,68 г/мин. Экспериментальные данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

Время от начала опыта, мин.	Степень превращения флюорита при размере зерен кристаллической двуокиси кремния, мм				
	0,500—0,420	0,420—0,297	0,297—0,210	0,210—0,149	меньше 0,1
15	0,5452	0,7304	0,7278	0,7570	0,7300
30	0,7102	0,8336	0,8556	0,8720	0,8560
45	0,8162	0,8672	0,9192	0,9140	0,9140
60	0,8684	0,8962	0,9498	0,9264	0,9412
75	0,9056	0,9224	0,9688	0,9362	0,9608
90	0,9304	0,9432	0,9792	0,9492	0,9744
105	0,9510	0,9650	0,9860	0,9662	0,9810
120	0,9710	0,9750	0,9902	0,9788	0,9850
135	0,9866	0,9842	0,9946	0,9850	0,9894
150	0,9948	0,9896	0,9984	0,9904	0,9930
165	0,9980	0,9942	—	0,9938	0,9956

Из табл. 7 видно увеличение общей скорости процесса с уменьшением размеров зерен кварца до 0,297—0,210 мм и практическое постоянство ее при дальнейшем измельчении. Такое изменение скорости позволяет предполагать, что при добавках крупных фракций кристаллической SiO_2 процесс лимитируется скоростью реакции между окисью кальция и двуокисью кремния. С уменьшением размера зерен SiO_2 возрастет скорость образования силиката кальция, которая при мелких фракциях приближается к скорости пиролиза флюорита. В этом случае процесс перейдет в область лимитирования скоростью реакции пиролиза.

4. Зависимость скорости процесса от структуры двуокиси кремния

Различие в термодинамических характеристиках аморфной и кристаллической двуокиси кремния [8] заставляет ожидать зависимость результирующей скорости рассматриваемого процесса от структуры вводимой добавки SiO_2 . Для выяснения этого вопроса были проведены опыты с флюоритом (размер частиц 0,25—0,5 мм) при 1250° и расходе пара 0,7 г/мин с применением 30% добавки аморфной и кристаллической SiO_2 (размер зерен 0,25—0,5 мм). Полученные данные приведены в табл. 8.

Из табл. 8 видно, что замена аморфной SiO_2 на кристаллическую ведет к некоторому снижению скорости реакции, которое более резко проявляется в начальной части процесса. Однако по мере протекания реакции это различие уменьшается и при высокой степени превращения скорости процессов в обоих случаях практически совпадают. Это позво-

Таблица 8

Время от начала опыта, мин.	Степень превращения флюорита при добавке		Время от начала опыта, мин.	Степень превращения флюорита при добавке	
	аморфной SiO ₂	кристаллической SiO ₂		аморфной SiO ₂	кристаллической SiO ₂
15	0,8378	0,7304	135	0,9780	0,9842
30	0,9028	0,8336	150	0,9812	0,9896
45	0,9298	0,8672	165	0,9846	0,9942
60	0,9460	0,8962	180	0,9878	1,0000
75	0,9556	0,9224	195	0,9898	
90	0,9642	0,9432	210	0,9940	
105	0,9712	0,9650	225	0,9956	
120	0,9744	0,9750	240	0,9972	

ляет сделать вывод о возможности замены аморфной двуокиси кремния на кристаллическую без значительного увеличения продолжительности процесса.

Выводы

1. Изучена кинетика пирогидролиза фтористого кальция и флюорита с добавкой двуокиси кремния в количестве 30% от веса шихты в интервале температур от 1050 до 1250°С.
2. Показано, что применение добавки двуокиси кремния сокращает продолжительность реакции пирогидролиза флюорита в 3—9 раз в зависимости от температуры.
3. Установлено, что ускоряющее действие SiO₂ сводится главным образом к удалению из зоны реакции образовавшейся окиси кальция в виде двукальциевого силиката и смещению равновесия в обратную сторону.
4. Изучен состав газообразных продуктов реакции. Найдено, что основная масса фтора выделяется в виде фтористоводородной кислоты и гораздо меньшая — в виде кремнефтористоводородной кислоты. В конденсате при температурах опытов от 1050 до 1250°С величина отношения количества фтора в виде HF к количеству фтора в виде H₂SiF₆ изменяется от 11,34 до 20,79.
5. Изучена зависимость скорости процесса пирогидролиза флюорита с добавкой SiO₂ в количестве 30% и концентрации полученных растворов HF от скорости движения водяного пара. Установлено, что при изменении расхода пара от 0,68 до 0,041 г/мин наблюдается сравнительно небольшое уменьшение скорости реакции и значительное увеличение как концентрации раствора, так и отношения количества HF к количеству H₂SiF₆ в конденсате.
6. Исследована зависимость скорости реакции от крупности помола компонентов шихты. Установлено существование максимума скорости процесса при среднем размере зерен компонент.
7. Установлено, что применение в качестве добавки кристаллической двуокиси кремния несколько снижает, сравнительно с аморфной SiO₂, скорость реакции в начальной части процесса. Однако это существенно не сказывается на общей продолжительности реакции, что позволяет применять в качестве добавки кристаллические разновидности кварца.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29/1 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Михайлов, Кинетика пирогидролиза фторида кальция и флюорита в динамических условиях. Изв. вост. филиалов АН СССР, № 9, 1957.
2. E. Briner, N. Gagnaux, Equilibre et vitesse de reaction dans le system CaCl₂—H₂O var., en presence ou non d'adjuvants. Helvetica chem. Acta, 31, Fasc. 2, 556, 1948.
3. М. М. Сычев, З. Д. Алексеева, Исследование процессов, происходящих при нагревании смесей CaF₂ с SiO₂. Сб. научных работ по химии и технологии силикатов, 38, Промстройиздат, М., 1956.
4. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
5. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
6. Берль-Лунге, Химико-технологические методы исследования, т. II, часть I. ОНТИ, Л., 1937.
7. Э. И. Нагерова, Новое в области химического анализа цементов. Тр. 3-го совещ. заводских лабораторий цементной промышленности, 81, Гипроцемент, 1945.
8. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, М., 1956.
9. Б. В. Ерофеев, Успехи в области топоккинетики. Изв. АН БССР, № 4, 1950.
10. Б. В. Ерофеев, Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ. ДАН СССР, 52, 1946.
11. P. A. Munter, O. T. Aeppli, R. A. Kossatz, Hydrofluoric acid — water and hydrofluoric acid — hydrofluosilicic acid — water. Ind. Eng. Chem., 39, № 3, 1947.
12. П. П. Будников, А. С. Бережной. Реакции в твердых фазах. Промстройиздат, М., 1949.
13. А. С. Бережной, К физико-химии шпинелидов и к использованию их в технологии огнеупорных материалов. Сб. трудов, посвященный 60-летию П. П. Будникова, 169, БТИ МПСМ РСФСР, М., 1946.
14. В. Ф. Журавлев, Кинетика реакции образования силикатов и алюминатов кальция и роль минерализаторов в этом процессе. Тр. 5-го совещ. заводских лабораторий цементной промышленности, 5, Промстройиздат, М.—Л., 1950.
15. А. С. Бережной, Использование силикатов магния для получения огнеупоров. ЖПХ, 13, вып. 6, 800, 1940.
16. Н. А. Торопов, А. М. Гинстлинг, И. Г. Лугинина, О кинетике образования двухкальциевого силиката. ДАН СССР, 84, 2, 293, 1952.
17. И. Г. Лугинина, О кинетике образования двухкальциевого силиката. ЖПХ, 29, 12, 1873, 1956.

И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ, А. Н. ВОЛКОВ, Л. Б. ФИШЕР

ЛАБОРАТОРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАНА АЛКИЛИРОВАНИЕМ ИЗОБУТАНА ЭТИЛЕНОМ

2,3-диметилбутан может применяться в качестве исходного вещества для синтетических целей. Так, при дегидрировании 2,3-диметилбутана [1] получается 2,3-диметилбутadiен, который, вероятно, найдет применение в качестве диена для получения специальных сортов синтетического каучука.

2,3-диметилбутан, как правило, получается алкилированием изобутана этиленом. Наиболее удобным катализатором этой реакции является хлористый алюминий, так как в присутствии серной и фосфорной кислот алкилирование этиленом не протекает (противоположное мнение высказано лишь в одном патентном сообщении [2]).

Впервые алкилирование изобутана этиленом в присутствии $AlCl_3$ было описано Ипатьевым и Гроссе в 1935 г. [3]. Температура реакции в различных патентах и работах по алкилированию изобутана этиленом в присутствии галоидных солей алюминия указывается разная — от -10 до $+93^\circ$ [4—11]. Давление, применяющееся в этой реакции, колеблется от 5 до 50 атм, а отношение изобутана к этилену — от 4 : 1 молярных до 8 : 1. Хлористый алюминий применяется либо как таковой, либо в виде жидкого комплекса, получающегося при взаимодействии хлористого алюминия с парафинами и олефинами [12], либо в виде раствора хлористого алюминия в органических растворителях [13]. По литературным данным [14—17], одна и та же порция комплексного катализатора может служить для алкилирования несколько раз, и выход алкилата на 1 весовую часть $AlCl_3$ колеблется от 85 до 113 частей. Ряд патентов ограничивается лишь указанием на возможность алкилирования изобутана этиленом и характеристикой полученного продукта как авиационного топлива [18—21].

На производстве алкилирование изобутана этиленом ведут в проточных системах [20]. В качестве модели такой системы описаны пилотные установки с производительностью 2 и 20 галлонов 2,3-диметилбутана в день [21].

Хотя производство 2,3-диметилбутана в крупных масштабах начато в США еще в августе 1944 г. [22], мы, нуждаясь в 2,3-диметилбутане для проведения дальнейших исследований, принуждены были синтезировать его в лаборатории.

В результате алкилирования изобутана этиленом по методике Ипатьева и Гроссе [3] мы получали алкилат, содержащий только 15—18% 2,3-диметилбутана (как указывают и авторы методики). Осуществлялось возможным. Поэтому мы поставили цель отработать лабораторную методику получения 2,3-диметилбутана алкилированием изобутана этиленом, для чего необходимо было выяснить влияние на ход реакции температуры, разбавления, количества катализатора и

продолжительности его жизни. Когда наша работа была в основном закончена, появилось краткое сообщение Ю. А. Хмельницкого, А. В. Гусевой и Л. А. Поповой [23] об алкилировании изобутана этиленом на сложной проточной установке. В этом сообщении, как и в других литературных источниках, не указываются экспериментальные подробности.

Изобутан мы получали гидрированием изобутилена [24], а изобутилен и этилен — дегидрацией соответственных спиртов под давлением [25].

При алкилировании испытаны температуры $30-35^\circ$, $50-55^\circ$ и $60-70^\circ$. Оказалось, что при $30-35^\circ$ алкилирование протекает медленно и молярный выход алкилата на введенный в реакцию этилен не превышает 33%, хотя алкилат содержит 40% 2,3-диметилбутана. При $50-55^\circ$ молярный выход алкилата увеличивается до 95—100% и содержание в нем 2,3-диметилбутана составляет от 42 до 47%. При повышении температуры до $65-70^\circ$ выход алкилата также остается высоким (97%), однако содержание в нем 2,3-диметилбутана резко падает и составляет лишь 16%. При увеличении разбавления этилена изобутаном с 1 : 5 молярных до 1 : 7 содержание 2,3-диметилбутана в алкилате возрастает с 36 до 45—47%, дальнейшее разбавление до 1 : 12 не приводит к увеличению содержания 2,3-диметилбутана в алкилате. Увеличение количества катализатора в 2—3 раза мало влияет на выход алкилата и содержание в нем 2,3-диметилбутана.

Алкилирование может проводиться как в автоклаве с мешалкой, так и в баллоне. Специально поставленными опытами испытывалась продолжительность жизни катализатора. Оказалось, что на одной и той же порции катализатора можно вести алкилирование 4—5 раз: значительного снижения его активности и изменения содержания 2,3-диметилбутана в алкилате не происходит.

Алкилирование изобутана этиленом

Изобутан, полученный гидрированием изобутилена, очищался от остатков изобутилена перемешиванием 1—1,2 кг изобутана с 400 мл 80—85-процентной серной кислоты при 20° в течение 20—30 минут с последующей разгонкой изобутана на колонке под давлением 4 атм.

Алкилирование проводилось в 4-литровом стальном автоклаве с мешалкой, дающей 800 оборотов в минуту, испытанном на давлении 100 атм и снабженном манометром, карманом для термометра и двумя вентилями. Хлористый алюминий перед опытом возгонялся и истирался в нагретой до 50° ступке. В охлажденный до -5° стакан автоклава загружался растертый хлористый алюминий (количества реагентов, условия опытов и выход продуктов реакций приведены в табл. 1) и хлористый этил, стакан привертывался к крышке автоклава, автоклав дважды промывался этиленом под давлением 2—3 атм, и в него при охлаждении льдом с солью из подогретого баллона подавался по весу изобутан, для чего использовалась медная трубка с двумя накидными гайками. При работающей мешалке температура внутри автоклава доводилась до нужной, и в него подавался этилен со скоростью, обеспечивающей повышение давления в автоклаве не более чем на 0,5—1 атм.

Количество этилена измерялось с помощью дозатора, представляющего собой угловой вентиль Гофера, одним концом привертнутый к баллону с этиленом, а другим соединенный с крестовиной, на которой установлен манометр, два других конца крестовины соединены соответственно с автоклавом и трехлитровым баллончиком, объем которого предварительно замерен. При закрытом вентиле автоклава трехлитро-

Алкилирование изобутана этиленом

Таблица 1

AlCl ₃ , г	Хлористый этил, г	Изобутан, г	Этилен, г	Температура, °С	Время реакции, мин.	Количество алкилата, г	Выход 2,3-диметилбутана в % к алкилату	Выход 2,3-диметилбутана с учетом потерь при разгонке, %
50	40	1800	145	48—51	120	445	45,4	64,5
50	40	1900	150	50—55	100	430	47,1	55,6
60	40	1750	193	48—55	160	650	39,8	49
50	40	1900	200	55—65	140	650	36,6	47
100	40	1900	200	47—49	102	490	37,9	43,5
100	40	1700	180	65—70	80	580	16	22
50	40	1850	75	50—55	120	240	41,7	63,5
30	30	1800	75	50—55	105	250	41,6	67

вый баллончик заполняют до определенного давления этиленом из большого баллона, а затем, закрыв вентиль Гофера, пускают этилен из баллончика в автоклав; по падению давления и объему баллончика подсчитывают количество этилена. Этилен сушится, проходя через стальную ампулу с хлористым кальцием, поставленную на пути к автоклаву.

Подача этилена ведется до поглощения нужного его количества, после чего при заданной температуре реакционная масса перемешивается еще 10—20 минут. После окончания реакции непрореагировавшие изобутан и этилен перекачиваются в охлажденный до —20° баллон, из которого остаточный этилен стравливается, а алкилат после охлаждения стакана автоклава выливается в охлажденный примерно до минус 15—минус 20° куб колонны дебутанизации, куда также перекачивается возвратившийся из опыта изобутан. После дебутанизации, при которой отбирались только газообразные продукты, вещество промывалось от остатков хлористого алюминия разбавленной соляной кислотой, затем бикарбонатом и водой. После сушки хлористым кальцием алкилат разгонялся на колонке в 40 теоретических тарелок. Данные разгонки сведены в табл. 2.

Разгонка продуктов алкилирования

Таблица 2

№ опыта	Загружено алкилата, г	Количество фракции, г								
		до 25°	25—30°	30—40°	40—50°	50—55°	55—57°	57—60°	остаток	потери
1	75	до 50° отогналось 6 г				2	20	8	30	9
2	440	18	9	4	3	6	177	17	109	97
3	424	34	7	3	8	6	160	35	126	45
4	625	59	40	2	7	11	227	11	184	84
5	636	55	10	8	15	9	152	72	224	91
6	487	49	24	4	14	24	65	96	171	40
7	574	92	49	12	26	10	58	25	208	100

№ опыта	Загружено алкилата, г	Количество фракции, г								остаток	потери
		до 25°	25—30°	30—40°	40—50°	50—55°	55—57°	57—60°			
8	235	7	6	2	2	2	86	10	60	60	
9	250	10	5	1	2	5	88	11	53	75	
10	485	37	11	3	10	7	114	57	135	110,8	
11	380	41	36	3	8	28	56	43	132	33	
12	343	28	29	2,5	6	6	55	55	109	52	
13	435	12	60	5	1	3	85	55	167	37	
14	375	37	42	3	9	5	80	57	111	31	

Продолжительность жизни катализатора

Опыты по определению продолжительности жизни катализатора проводились в пятилитровом стальном баллоне, испытанном на 225 атм. В баллон загружался хлористый алюминий, хлористый этил (количества реагентов, условия опытов и выход алкилата приведены в табл. 3) и

Таблица 3

Результаты опытов по продолжительности жизни катализатора

Катализатор	Количество хлористого этила, г	Количество изобутана, г	Количество этилена, г		Время реакции, мин.	Количество алкилата, г	Выход 2,3-диметилбутана в % к алкилату
			загружено	вернулось			
120 г хлористого алюминия	50	2150	200	10	120	490	35,3
Из опыта 10	50	2000	150	5	150	385	33,4
Из опыта 11	50	2000	145	5	210	345	33,8
Из опыта 12	50	2000	200	5	45	440	35,1
Из опыта 13	50	2300	145	5	60	385	37,8

изобутан, в него закачивалось нужное количество этилена, и баллончик, подогретый до 40—50°, вращался до поглощения этилена. О конце реакции судили по падению давления. При работе на свежем катализаторе происходило саморазогревание, и баллон периодически охлаждался водой. Из охлажденного до —20° баллона стравливался не вступивший в реакцию этилен, а алкилат освобождался от избыточного изобутана дебутанизацией на колонке. Алкилат разгонялся на колонке в 40 теоретических тарелок (данные разгонки см. в табл. 2).

Выводы

1. Изучено влияние температуры, количества катализатора и соотношения реагентов в реакции алкилирования изобутана этиленом.
2. Найдены оптимальные условия реакции и определена продолжительность жизни катализатора.

Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24/IX 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Фишер, М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский, Каталитическая дегидрогенизация 2, 3-диметилбутана. Изв. Вост. фил. АН СССР, № 9, 1957.
2. W. Bradley, Alkylation of isoparaffins with ethylene. Амер. пат. 2274858 (1942) С. А., 4318, 1942.
3. V. Ipatieff, A. Grosse, Reaction of paraffins with olefins, J. Am. Chem. Soc., 57, 1616, 1935.
4. V. Ipatieff, H. Pines, Alkyl derivatives of isobutane. Амер. пат. 2174883 (1939), С. А. 776, 1940.
5. P. Caesar, A. Sachanen, Catalytic alkylation with $AlCl_3$. Амер. пат. 2373999 (1945), С. А. 4463, 1945.
6. Ch. Lynch, H. Codet, Alkylation of ethylene mixed feeds. Амер. пат. 2405968 (1946), С. А. 6804, 1946.
7. L. Clarke, Alkylation of hydrocarbons. Амер. пат. 2409544 (1946), С. А. 591, 1947.
8. M. Gorin, Production of 2, 3-dimethylbutane. Амер. пат. 2401925 (1946), С. А. 4876, 1946.
9. Standard Oil, Alkylation of isoparaffins and olefins. Англ. пат. 604278 (1948), С. А. 390, 1949.
10. H. Herr, Alkylation process. Амер. пат. 2488190 (1949), С. А. 1524, 1950.
11. Standard Oil, Alkylation. Англ. пат. 695337 (1953), С. А. 2361, 1954.
12. Standard Oil, Alkylation of mixed olefins with isoparaffins. Англ. пат. 610186 (1948), С. А. 1956, 1949.
13. A. Francis, Solutions of Aluminium chloride as vigorous catalists. Ind Eng. Chem. 42, 342, 1950.
14. Socony Vacuum Oil Co., Alkylation of isoparaffins with ethylene. Англ. пат. 592212 (1947), С. А. 750, 1948.
15. R. Thompson, J. Chenichuk, Production of 2, 3-dimethylbutan by alkylation. Ind. Eng. Chem. 40, 1265, 1948.
16. J. Chenichuk, R. Thompson, Alkylation of isoparaffins. Амер. пат. 2405490 (1946), С. А. 6803, 1946.
17. R. Manne, Alkylation of an isoparaffin with an olefin by two stage Friedel-Crafts catalytic process. Амер. пат. 2674637 (1954), С. А. 5506, 1955.
18. V. Ipatieff, H. Pines, Motor-fuel[®] Synthesis. Амер. пат. 2298383 (1942), С. А. 1584, 1943.
19. W. Ross, Branched chain hydrocarbons. Амер. пат. 2394810 (1946), С. А. 2451, 1946.
20. Texaco Development Corp., 2, 3-dimethylbutane. Англ. пат. 574678 (1946), С. А. 1049, 1949.
21. J. Urhan, Purification of ethylene for alkylation. Амер. пат. 2570407 (1951), С. А. 1755, 1952.
22. C. Holloway, W. Bonnell, Pylot plant for the preparation of 2, 3-dimethylbutane. Ind. Eng. Chem. 38, 1231, 1946.
23. Ю. Л. Хмельницкий, А. В. Гусева, Л. А. Попова, Химическая переработка нефтяных углеводородов. М., 1956.
24. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, Гидрирование газообразных олефинов под давлением, ЖПХ, № 11, 1756, 1956.
25. И. Л. Котляревский, Получение сжатых непредельных газов дегидратаций спиртов под давлением, ЖПХ, № 10, 1605, 1956.

А. С. КОЛОСОВ

СИСТЕМА Na, Mg, Ca || $SO_4 - H_2O$ ПРИ 25°C

Введение

Физико-химической основой изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа являются обширные данные по системе Na, Mg || Cl, $SO_4 - H_2O$ (I). Основная роль в накоплении и обобщении этих данных принадлежит ученым школы акад. Н. С. Курнакова [1]. Однако комплекс ионов, встречающихся в природных водах и рассолах, далеко не исчерпывается четырьмя ионами этой системы, и задачей исследователей, работающих в области изучения соляных равновесий, является исследование систем с большим количеством ионов из числа входящих в этот комплекс.

Одной из таких систем является система Na, Mg, Ca || Cl, $SO_4 - H_2O$ (II), практически совершенно не изученная. В то же время роль кальция в многочисленных процессах, происходящих в природных водах и рассолах, а также в некоторых процессах переработки природных солей, очень велика. В частности, получение полных данных по системе (II) сыграло бы большую роль для более ясного понимания процессов отложения гипса, глауберита и тенардита, при создании технологии переработки глауберитоносных пород, являющихся основными породами Тяньшаньской третичной соленосной провинции [2], а также в ряде других случаев (процессы метаморфизации поверхностных и подземных вод, некоторые процессы, происходящие при засолении почв, формировании тенардита [3] и др.).

Но прежде чем перейти к изучению полной пятикомпонентной системы (II), необходимо знать менее сложные системы, входящие в ее состав. Одна из таких систем и является предметом настоящего исследования.

Четырехкомпонентная система Na, Mg, Ca || $SO_4 - H_2O$ (III) в полном объеме, в том же числе и при 25° еще никем не изучалась. Известные данные по изотермам 25° для трехкомпонентных систем Na, Mg || $SO_4 - H_2O$ (IV); Na, Ca || $SO_4 - H_2O$ (V); Mg, Ca || $SO_4 - H_2O$ (VI). Они были использованы нами при построении окончательной диаграммы системы (III). Поэтому рассмотрим эти системы несколько подробнее.

1) Система Na, Mg || $SO_4 - H_2O$ (IV) наиболее изучена; данные для 25° многочисленны и сконцентрированы в справочниках [4, 5], а также в монографии А. Г. Бергмана и Н. П. Лужной [1]. В справочнике А. Б. Здановского и др. [5] даны вероятные данные растворимости в этой системе, полученные на основании приводимых многими авторами цифр после их графической обработки. Эти вероятные данные для 25° и были взяты нами за основу при построении окончательной диаграммы системы (III) (табл. 1). Исключение составляют лишь узловые точки астраханит-мирабилит и астраханит-эпсомит, для которых было повто-

Система Na, Mg || SO₄—H₂O при 25°С

Таблица 1

№ точки	Состав раствора, вес. %		К-во молей солей на 1000 молей H ₂ O в растворе		n _{25°}	Твердая фаза	Источник
	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄			
1	27,10	—	55,5	—	1,3890	MgSO ₄ · 7H ₂ O (эпсомит)	наши данные
2	25,00	4,50	53,10	8,10	—	>	Здановский и др. (вероятные данные)
3	22,12	12,01	50,2	23,1	1,3960	MgSO ₄ · 7H ₂ O (эпсомит) + Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O (астраханит)	наши данные
4	20,00	14,30	45,55	27,6	—	Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O	Здановский и др. (вероятные данные)
5	15,93	18,79	36,4	36,4	1,3925	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + (мирабилит) + Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O (астраханит)	наши данные
6	15,0	19,0	34,0	36,5	—	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	Здановский и др. (вероятные данные)
7	10,0	19,2	21,0	34,4	—	>	>
8	5,0	20,3	10,0	34,5	—	>	>
9	—	21,8	—	35,3	—	>	>

дении затравки, синтезированной при более высокой температуре; готовый глауберит, введенный в качестве донной фазы, не разлагался в этих растворах в течение дня (хотя очевидно, что для его разложения было просто недостаточно этого срока).

Так как при изучении системы (III) мы занимались лишь стабильными равновесиями, для построения окончательной диаграммы этой системы нами были использованы данные Камерона и Брезла (табл. 2), несколько более подробные для ветви гипса и практически совпадающие (в пределах ошибки опыта) с данными Хилла и Виллса.

Система Na, Ca || SO₄—H₂O (V) при 25°С по Камерону и Брезлу

Таблица 2

№ точки	Состав раствора, вес. %		К-во молей солей на 1000 молей H ₂ O в растворе		n _{25°}	Твердая фаза
	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄		
10	21,2	0,219	34,24	0,37	1,2120	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + CaSO ₄ · 2H ₂ O (мирабилит) (гипс)
11	21,15	0,214	34,11	0,35	1,2040	CaSO ₄ · 2H ₂ O (гипс)
12	17,43	0,215	26,84	0,34	1,1765	>
13	12,83	0,196	18,71	0,30	1,1427	>
14	10,50	0,192	14,91	0,28	1,0965	>
15	8,73	0,184	12,15	0,26	1,0795	>
16	4,44	0,159	5,90	0,22	1,0391	>
17	3,58	0,152	4,72	0,21	1,0315	>
18	2,39	0,144	3,11	0,19	1,0205	>
19	1,40	0,137	1,80	0,19	1,0115	>
20	0,95	0,145	1,22	0,19	1,0076	>
21	0,24	0,165	0,31	0,21	1,0001	>

3) Система Mg, Ca || SO₄—H₂O (VI) при 25° более или менее детально изучалась ранее лишь Камероном и Беллом [8]. Имеются, правда, данные Хинца и Грюнгута (см. [9]), но мало достоверные, без указания методики, по которой они были получены. Харкинс и Пейн [10] по сути дела повторили Камерона и Белла в данных для растворимости гипса при 25° в растворах с содержанием до 1,2% MgSO₄ (т. е. лишь в области низких концентраций).

Основное препятствие при изучении этой системы — трудность определения кальция в присутствии преобладающих количеств магния. В связи с этим Камероном и Беллом была применена косвенная методика определения количества CaSO₄, перешедшей в раствор, по убыли в весе пластинки чистого образца природного гипса (в ходе растворения).

Нами система (VI) была изучена с применением прямой методики определения Ca в растворах при использовании в качестве маскирующего агента «трилона Б» (двуназриевой соли этилен-диаминотетрауксусной кислоты). При этом полученные цифровые данные оказались несколько выше (на 0,002—0,01% CaSO₄), чем у Камерона и Белла, но в общем близкие к ним (с сохранением характера графического изображения системы). Эти данные (табл. 3) и были использованы нами при построении окончательной диаграммы системы (III).

рено определение растворимостей компонентов, так как от них осуществлялся переход к узловым точкам системы (III).

2) Система Na, Ca || SO₄—H₂O (V) при 25° изучалась Камероном и Брезлом [6], Хиллом и Виллсом [7]. Камерон и Брезл исследовали эту систему только в части, касающейся равновесных состояний (растворимость гипса в растворах Na₂SO₄ вплоть до точки двойного насыщения гипс-мирабилит). Хилл и Виллс не ограничились стабильными равновесиями, а изучили также область метастабильных состояний в пересыщенных по мирабилиту растворах (до 34% Na₂SO₄). В том и другом случаях было показано, что устойчивых фаз в этой системе при 25° только две — гипс (CaSO₄ · 2H₂O) и мирабилит (Na₂SO₄ · 10H₂O).

Хилл и Виллс указывают на возможность длительного существования при 25° в растворах системы (V), пересыщенных по мирабилиту, еще двух фаз: глауберита и «лабильной соли» (двойного сульфата Ca и Na, кристаллизующегося в виде очень тонких игол, которому эти авторы приписывают на основании своих аналитических определений формулу 2Na₂SO₄ · CaSO₄ · 2H₂O). Но и та и другая соли даже в пересыщенных по мирабилиту растворах при этой температуре самопроизвольно не образуются: «лабильная соль» образуется в этих растворах лишь при вве-

Таблица 3

Система Mg, Ca || SO₄—H₂O (VI) при 25° С
(по нашим данным)

№ точки	Состав раствора, вес. %		К-во молей солей на 1000 молей H ₂ O в растворе		n _{25°}	d _{25°}	Твердая фаза
	MgSO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄			
22	—	0,209	—	0,294	1,3335	1,0015	CaSO ₄ · 2H ₂ O (гипс)
23	0,180	0,198	0,271	0,262	1,3340	1,0039	>
24	0,870	0,163	1,30	0,216	1,3345	1,0103	>
25	1,46	0,155	2,22	0,209	1,3360	1,0165	>
26	5,40	0,165	8,05	0,218	1,3440	1,0581	>
27	13,49	0,145	23,31	0,221	1,3595	1,1404	>
28	19,85	0,117	37,09	0,198	1,3735	1,2188	>
29	27,08	0,007	55,51	0,0128	1,3890	1,3069	MgSO ₄ · 7H ₂ O (эпсомит)
30	27,05	0,040	55,50	0,0726	1,3890	1,3070	CaSO ₄ · 2H ₂ O + MgSO ₄ · 7H ₂ O

Экспериментальная часть

Исходные реактивы

Для приготовления исходных смесей использовались химически чистый сульфат натрия, дважды перекристаллизованный химически чистый кристаллический сульфат магния и препарат осажденного гипса, полученный по методу Карякина [11] из химически чистых CaCl₂ · 6H₂O и H₂SO₄.

В качестве затравок в ряде точек вводились глауберит (CaSO₄ · Na₂SO₄) и астраханит (Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O).

Глауберит синтезировался по Я. Г. Вант-Гоффу из хлористого кальция и сульфата натрия [12], а астраханит был получен длительным (~5 час.) нагреванием при 50—60° с непрерывным перемешиванием насыщенного раствора MgSO₄ и эквивалентного количества безводного Na₂SO₄ (ход синтеза контролировался периодическим изучением твердой фазы под микроскопом).

Методика и результаты исследования

Система Na, Mg, Ca || SO₄—H₂O (III), состоящая из трех солей с общим анионом, изучалась по изотермическому методу. Исходные смеси загружались в реакционные колбы с мешалками и масляными затворами. Колбы находились в водяном термостате с ртутно-толуоловым терморегулятором, который поддерживал постоянную температуру 25 ± 0,1°.

В ходе установления равновесия контролировались показатели преломления растворов (n_{25°}) и состав твердых фаз. Состав твердой фазы изучался под микроскопом по комбинированной методике В. А. Вахрамеевой [13]. Таким образом, предварительно контролировался ход установления равновесия. Для точного контроля за установлением равновесия проводился химический анализ жидких фаз на содержание Ca, Mg, SO₄. Содержание Na определялось по количеству сульфат-иона, приходящегося на долю Na₂SO₄ (за вычетом CaSO₄ и MgSO₄).

Для определения Mg и SO₄ использовались обычные весовые методики. При этом, в случае определения магния, Ca предварительно не отделялся, а принималось, согласно Гиллебранду и Ленделю [14], что в осадке пирофосфата магния кальций находится в виде Ca₃(PO₄)₂.

Для определения кальция использовалась ранее подобранная и опробованная методика [15] с применением «трилона Б» в качестве маскирующего агента [16]. Суть этой методики состоит в том, что кальций в слабощелочной среде переводится в прочный растворимый комплекс добавкой небольшого избытка «трилона Б». После того, как кальций связан, основная масса магния осаждается в виде магний — аммоний-фосфата, отфильтровывается, промывается и отбрасывается, а в фильтрате и промывных водах (освобожденных от избытка магния) двойным осаждением (после небольшого подкисления, разлагающего Са-комплекс) в виде оксалата определяется кальций.

Когда равновесие окончательно устанавливалось, жидкие фазы анализировались на те же составляющие, определялся удельный вес (d_{25°}), твердые фазы подвергались более тщательному кристаллооптическому (в иммерсионных жидкостях) и термическому анализам.

В системе (III), исходя из данных по тройным системам, можно предполагать наличие в качестве стабильных фаз следующих солей: гипса (CaSO₄ · 2H₂O), мирабилита (Na₂SO₄ · 10H₂O), эпсомита (MgSO₄ · 7H₂O), астраханита (Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O).

Нижний предел существования глауберита в тройной системе Na, Ca || SO₄—H₂O (V) был определен экспериментально Вант-Гоффом [12] при +29,6°, Барре [см. 5] при +29,5°, Хиллом и Виллсом [7] на основании графической экстраполяции по политерме системы (V) при +27,5°.

Данные М. Кыдынова и И. Г. Дружинина [17] относительно существования глауберита при 20° в качестве стабильной фазы в системе (V) малоубедительны и противоречивы: в качестве доказательства существования глауберита приводятся лишь визуальные наблюдения под микроскопом и определение состава донных фаз графически по Шрейнемакерсу (что едва ли убедительно в условиях этой системы, когда концентрации компонентов различаются на несколько порядков: небольшая ошибка в анализе твердого остатка или жидкой фазы может привести к значительным ошибкам в определении состава донной фазы). Эти же авторы в выводах по работе говорят о том, что в насыщенных по сульфатам Ca и Na растворах, содержащих 10% NaCl при 20°С, глауберит, вводимый в качестве затравки, претерпевает полное разложение, а это утверждение находится в полном противоречии с первым.

Еще Я. Г. Вант-Гоффом [12] было показано, что введение третьей соли в систему в большинстве случаев снижает нижний температурный предел существования двойной соли. Это, в частности, наблюдается и для глауберита, нижний предел существования которого при насыщении раствора хлористым натрием снижается от 29° (в тройной системе) до 14,8°.

Если предположить, что глауберит является устойчивой фазой при 20° в системе (V), то дополнительное введение NaCl должно расширить область его существования при этой температуре, но ни в коем случае не вызвать его разложения.

Если введение MgSO₄ в систему действует аналогично введению NaCl, т. е. снижает нижний температурный предел существования глауберита, то можно предположить при 25° в системе Na, Mg, Ca || SO₄—H₂O (III) наличие области существования глауберита (это тем более вероятно, если принять во внимание, что нижний предел существования глауберита в тройной системе [29°] очень близок к исследуемой температуре (25°)).

В первой серии опытов по системе Na, Mg, Ca || SO₄—H₂O (III) при 25° были взяты насыщенные растворы составов, соответствующие ветвям эпсомит — гипс и мирабилит — гипс, к которым был добавлен избы-

ток гипса, эпсомита и мирабилита соответственно (см. табл. 4 — конечные растворы 31, 32, 33 и 39, 40). Кроме того, был взят раствор, соответствующий по составу средней части ветви астраханита системы (IV), но с избытком астраханита и гипса (см. табл. 4 — конечный раствор 36). Период установления равновесия был длительным, около 2 месяцев. В конце этого срока, в растворах 31, 32, 33 в донной фазе находились гипс и эпсомит, а в растворах 39, 40 — гипс и мирабилит. В растворе 36 весь гипс исчез, перейдя в глауберит (очень мелкие кристаллики ромбической формы с $n_g = 1,536$, и $n_p = 1,516$, хорошо заметные в отличие от астраханита в скрещенных николях, благодаря сравнительно высокому двупреломлению). При действии капли воды эти кристаллики постепенно растворялись с образованием на их месте сростков кристаллов и отдельных кристаллов гипса, что является одним из характерных диагностических признаков глауберита [13]. Глауберит в этом случае образовался самопроизвольно, без введения затравки (к сожалению, величина кристаллов его была настолько мала, что даже при увеличении в 600 раз не удалось получить удовлетворительных микрофотографий этой фазы).

Таким образом, уже первые опыты показали, что предположение о наличии при 25° в изучаемой системе глауберита, как устойчивой фазы, оказалось вполне справедливым.

Дальнейшие опыты были направлены, главным образом, на получение инвариантных точек изотермы 25° четырехкомпонентной системы. При определении их составов в качестве исходных брались растворы, соответствующие узловым точкам тройных систем, куда постепенно, определенными порциями, добавлялась третья соль, и для точек поля глауберита (после растворения каждой порции) вводилась затравка глауберита. Так, для получения точки 38 (гипс — мирабилит — глауберит) исходным был раствор тройной системы, насыщенный по мирабилиту и гипсу. Затравка глауберита, введенная в этот раствор, очень быстро (в течение суток) разложилась до конца (что указывает на неустойчивость глауберита в тройной системе Na, Ca || SO₄ — H₂O при 25°). И каждый раз при пополнении раствора сульфатом магния затравка глауберита постепенно разлагалась. Разложение вводимой затравки прекратилось лишь тогда, когда раствор достиг состава точки 38 (см. табл. 4). Переход к точке 37 (глауберит — астраханит — мирабилит) был осуществлен добавлением гипса к раствору, соответствующему точке 5 (табл. 1), причем в этом случае весь первоначально введенный избыток гипса сравнительно быстро перешел в глауберит. Переход к точке 35 (гипс — астраханит — глауберит) был осуществлен через точку 34, по граничной линии гипс — астраханит, введением порций Na₂SO₄ и затравок глауберита (аналогично тому, как это делалось для точки 38). В этой же серии опытов была повторно получена точка 36, но с введением затравки глауберита. Такое определение дало результаты, совпадающие с полученными при самопроизвольном образовании глауберита.

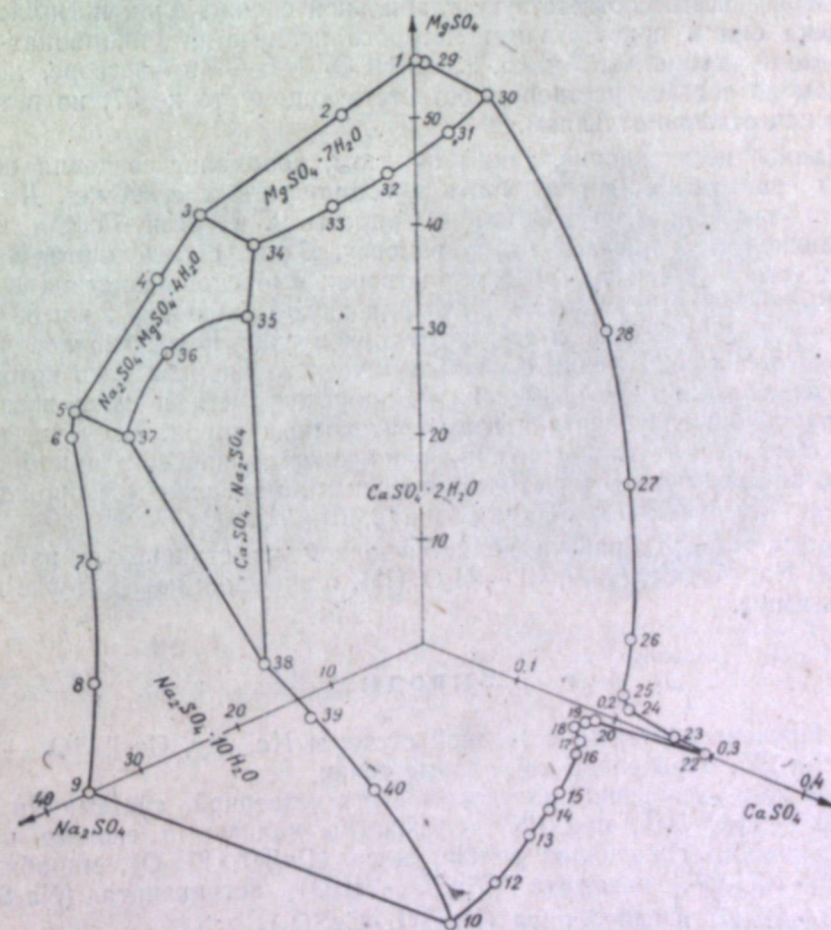
Установление равновесия в опытах второй серии длилось 2—2,5 месяца. Состав каждой из инвариантных точек изотермы был установлен на основании, по крайней мере, трех опытов, проводившихся параллельно. Для точек 35 и 38 были оставлены контрольные колбы, в которых после дополнительного 5-месячного перемешивания не произошло каких-либо существенных изменений.

Данные, полученные в ходе экспериментальной работы, сведены в табл. 4. Для построения изотермической диаграммы систем подобного рода (четырёхкомпонентная водная система из трех солей с общим

Таблица 4

Система Na, Mg, Ca || SO₄ — H₂O (III) при 25° (наши данные)

№ точек	Состав раствора, вес. %			Количество молей солей на 1000 молей H ₂ O в растворе			n_g	d_{25}^{25}	Твердая фаза
	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄			
31	25,88	2,87	0,044	54,40	5,11	0,0810	1,3900	1,3250	гипс + эпсомит
32	24,46	6,06	0,041	52,80	11,07	0,0779	1,3920	1,3461	«
33	23,43	8,65	0,039	51,60	16,30	0,0765	1,3940	1,3632	«
34	22,15	12,54	0,034	50,73	24,31	0,0691	1,3960	1,3860	гипс + эпсомит + астраханит
35	20,29	14,30	0,0506	46,40	27,73	0,102	1,3950	1,3835	гипс + астраханит + глауберит
36	18,32	16,43	0,027	42,00	31,60	0,055	1,3935	1,3831	глауберит + астраханит
37	15,90	18,64	0,027	36,30	36,00	0,0545	1,3925	1,3819	глауберит + мирабилит + астраханит
38	10,15	20,07	0,112	23,00	38,50	0,225	1,3820	1,3160	гипс + мирабилит + глауберит
39	8,15	20,18	0,129	17,00	35,7	0,240	1,3790	1,2987	гипс + мирабилит
40	4,97	18,30	0,153	9,71	30,60	0,264	1,3730	1,2627	гипс + мирабилит

Рис. 1. Изотерма системы Na, Mg, Ca || SO₄ — H₂O при 25° С (концентрации солей в молях на 1000 молей H₂O).

анионом) обычно применяется тетраэдрическая диаграмма. На рис. 1 представлена ортогональная проекция изотермы 25° изучавшейся системы на плоскость. Так как CaSO_4 имеет в пределах изображаемой изотермы концентрацию значительно меньшую, чем другие соли, входящие в эту систему, то для наглядности изображения масштаб по оси CaSO_4 взят в сто раз больший, чем по остальным осям. Для нанесения внешних очертаний изотермы использованы данные по тройным системам, приведенные выше (см. табл. 1—3).

На рис. 2—5 даны микрофотографии твердых фаз тройных точек системы.

Даже на диаграмме, построенной с увеличением масштаба по оси CaSO_4 видно, что в изотерме системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° основную часть занимает поле гипса и очень небольшую — поля других солей: эпсомита, мирабилита, астраханита и глауберита. При одинаковом же по всем осям масштабе все поля, кроме поля гипса, практически сливаются с внешней границей изотермы.

Нами впервые установлено наличие в системе поля глауберита. Правда, М. Г. Валяшко и А. Д. Пельш [18], изучая процессы метаморфизации сульфатных растворов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, установили возможность существования в растворе, соответствующем примерно точке 37 нашей изотермы, «бигидрата глауберита». Но обозначаемая таким образом соль вернее всего соответствует «лабильной соли» Хилла и Виллса [7], получаема она в присутствии некоторого количества бикорбонат-иона, т. е. уже в системе $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, в растворе, хотя и близком по составу раствору, соответствующему точке 37, но в то же время качественно отличном.

Данное исследование, таким образом, дополняет сведения об условиях существования глауберита в водно-солевых системах. До последнего времени известны лишь работы Я. Г. Вант-Гоффа и его сотрудников, посвященные этому вопросу. В них определяются границы существования глауберита в растворах «морской» системы $\text{K, Na, Mg} \parallel \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, насыщенных NaCl для двух температур 25 и 83° [12]. Но данных Вант-Гоффа и его сотрудников уже недостаточно, чтобы обосновать с точки зрения физико-химического анализа весь комплекс вопросов, связанных с объяснением происхождения и использования месторождений глауберита и глауберитоносных пород. Изучение условий существования глауберита в водно-солевых системах приобретает особый интерес после открытия уникальных по запасам месторождений глауберитоносных пород в Тянь-Шане [2, 19—21].

Кроме того, эта работа является одной из ступеней в изучении системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (II), о значении которой уже говорилось выше.

Выводы

1. Изучена изотерма четверной системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (III) при 25° , определены ее узловые точки.
2. В ходе изучения растворимости в четверной системе $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (III) при 25° установлено наличие в системе полей кристаллизации следующих солей: гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), эпсомита ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), астраханита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и глауберита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$).
3. Впервые установлено наличие в системе (III) внутреннего поля глауберита. Очевидно, что введение MgSO_4 в качестве третьей соли в



Рис. 2. Твердая фаза тройной точки эпсомит—гипс—астраханит (точка 34); $\times 280$.

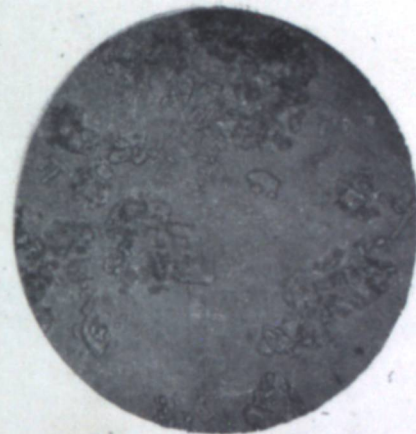


Рис. 3. Твердая фаза тройной точки гипс—астраханит—глауберит (точка 35); $\times 200$.



Рис. 4. Твердая фаза тройной точки астраханит—глауберит—мирабилит (крупный кристалл) (точка 37); $\times 280$.



Рис. 5. Твердая фаза тройной точки гипс—глауберит—мирабилит (точка 38); $\times 140$.

систему снижает нижний температурный предел существования глауберита, как и по данным Я. Г. Вант-Гоффа [12], введение NaCl.

4. Данные, полученные в ходе исследования, являются первыми данными по изучавшейся системе; они дополняют сведения об условиях существования глауберита в водно-солевых системах.

Западно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22/II 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бергман, Н. П. Лужная, Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. Изд. АН СССР, 1951.
2. А. Г. Бергман, В. Н. Шербина, Тяньшаньская третичная соленосная галит-сульфатная провинция. ДАН СССР, т. 72, стр. 1083, 1950.
3. Н. И. Висягин, А. Г. Василевская, Новые данные о формировании тенардита. ДАН СССР, т. 86, стр. 537, 1952.
4. J. D'Ans, Die Losungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Berlin, 1933.
5. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович, Справочник по растворимости солевых систем, т. I, 1953, т. II, 1954. ВНИИГ, Ленинград.
6. F. K. Cameron, J. F. Breazeale, Calcium Sulfate in water Solutions of potassium and sodium. Sulfates. J. Phys. Chem., vol. 8, p. 335, 1904.
7. A. E. Hill, J. H. Wills, Ternary System Calcium Sulfate, Sodium Sulfate and water. J. am. Chem. Soc., vol. 60, p. 1650, 1938.
8. F. Cameron, J. Bell, The Solubility of Gypsum in Solutions of Magnesium Sulfate. J. Phys. Chem. vol. 10, p. 210, 1906.
9. Ditrich, Kaminer, Handbuch der Balneologie, B. I, 1916.
10. W. Harkins, A. Paine, Internal and Complex Ions, V. J. am. Chem. Soc., vol. 41, p. 1151, 1919.
11. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947.
12. Я. Г. Вант-Гофф, Океанические соляные отложения. ОНТИ, Ленинград, 1936.
13. В. А. Вахрамеева, Комбинированный метод определения соляных минералов тр. ВНИИГ, вып. 29, 1954.
14. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1935.
15. А. С. Колосов, Изотерма системы CaSO₄-MgSO₄-H₂O при 25°C. Тр. ХМИ ЗСФАН СССР, сб. 12, 1958.
16. Методы химического анализа магниевых сплавов. Сб. инструкций МАП. Оборонгиз, 1954.
17. М. Кыдынов, И. Г. Дружинин, Растворимость системы из сульфатов кальция и натрия при 0°, 20°, 40°, 60° и 80° и глауберитовые породы Тянь-Шаня. Изв. АН Кир. ССР, вып. 4, 1957.
18. М. Г. Валяшко, А. Д. Пельш, Экспериментальные исследования процессов метаморфизации природных соляных вод. III. Тр. ВНИИГ, вып. 23 1952.
19. В. Н. Шербина, Глауберит, глауберитовые породы и их кора выветривания. Изд. Кир. ФАН СССР, 1952.
20. В. Н. Шербина, Минерально-петрографические и генетические особенности третичных континентальных соленосных и гипсоносных отложений межгорных впадин Тянь-Шаня. Изд. АН Кир. ССР, 1956.
21. Я. Д. Фридман, А. А. Зиговьев, М. Д. Лопина, Двойные сульфаты натрия и кальция и пути переработки их природных отложений. Изд. АН Кир. ССР, 1956.

Т. М. СОСИПАТРОВ, М. Ф. ЛЯПУНОВ

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАПЫ ОЗЕРА Б. АЖБУЛАТ ПО МНОГОЛЕТНИМ ДАННЫМ

По химическому составу рапы и естественному режиму оз. Б. Ажбулат можно отнести к сульфатным озерам мирабилито-тенардитового типа. Находится озеро в Павлодарской области Лозовского района в 50 км на Ю.-З. от ближайшего разъезда Чуман Омской ж. д. Озеро располагает запасами сульфата натрия около 15 млн. т и может служить надежной сырьевой базой для производства сульфата натрия. Оз. Б. Ажбулат является бессточной котловиной в русле р. Бурла. Эта река не имеет постоянного стока в нижнем течении, а образует цепочку озер, которые вмещают основную массу вод, поступающих со всей площади водосбора по всему ее течению. Только в сравнительно редкие годы высокого обводнения при переполнении вышележащих озер избыток вод сбрасывается в оз. Ажбулат. Следствием такого режима питания является то, что озеро периодически то усыхает и на дне его формируется пласт тенардита, то обводняется вновь с растворением донных отложений солей.

Гидрохимический режим озера находится в тесной зависимости от гидрологического режима р. Бурла.

Наблюдения за изменением химического состава рапы оз. Б. Ажбулат были начаты с 1932 г. Данные исследований (с 1932 по 1950 г.) главным образом летнего состава рапы опубликованы в ряде работ [1—5]. Систематические круглогодичные наблюдения за гидрохимическим режимом озера были начаты в 1950 г. Западно-Сибирским геологическим управлением совместно с Западно-Сибирским филиалом АН СССР. Данные наблюдений за период с 1950 по 1957 г. положены в основу настоящей работы.

Многолетнее изучение химического состава рапы озера позволяет говорить о двоякого рода изменениях, происходящих в нем: сезонных, связанных с временами года, что составляет годичный цикл, и многолетних, обусловленных своеобразным водно-солевым режимом питания озера. Данные сезонных наблюдений представлены на рис. 1.

В весеннее время идет разбавление рапы благодаря поступлению талых вод, оно тем большее, чем значительнее сток Бурлы. Наибольшее разбавление пришлось на весну 1951 г., когда уровень рапы в озере достиг максимального значения — 2,8 м, а концентрация ионов Cl' и SO_4 была минимальной. В летнее время концентрация иона SO_4 растет благодаря испарению рапы и растворению новосадочного мирабилита и пласта тенардита садки прошлых лет. В 1952 г. пласт тенардита практически полностью растворился. С этого времени повышение концентрации иона SO_4 идет только за счет растворения новосадочного мирабилита и испарения рапы с зеркала озера.

Поскольку с 1952 г. р. Бурла, питающая озеро, в нижнем течении

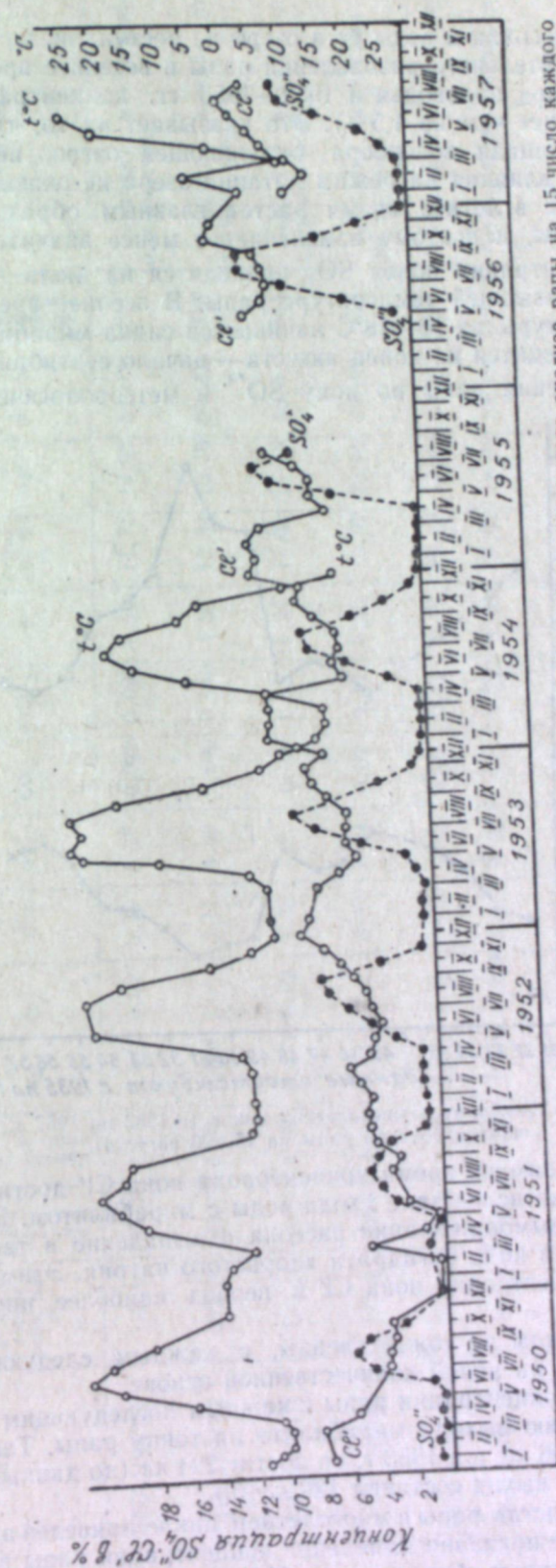


Рис. 1. Гидрохимический режим оз. Б. Ажбулат в годовом цикле (1950—1957 гг., данные химического анализа рапы на 15 число каждого месяца).

полностью пересыхала и воды ее в озеро не поступали; во все последующие годы значительного разбавления рапы в зимнее время не наблюдается (в период половодья в 1952—1953 гг. концентрация иона Cl^- изменялась менее чем на 1,5%). Это указывает на то, что поверхностный сток с площади водосбора, окружающей озеро, незначителен и существенного влияния на режим питания озера не оказывает. Концентрация иона Cl^- в летнее время растет главным образом благодаря испарению рапы, и поэтому изменение ее менее значительно. Максимальная концентрация ионов SO_4^{2-} приходится на июль — август и соответствует наивысшей температуре рапы. В осеннее время при понижении температуры до 16—18°C начинается садка мирабилита. Обычно начало ее приходится на конец августа — начало сентября и зависит от степени насыщения рапы по иону SO_4^{2-} и метеорологических условий

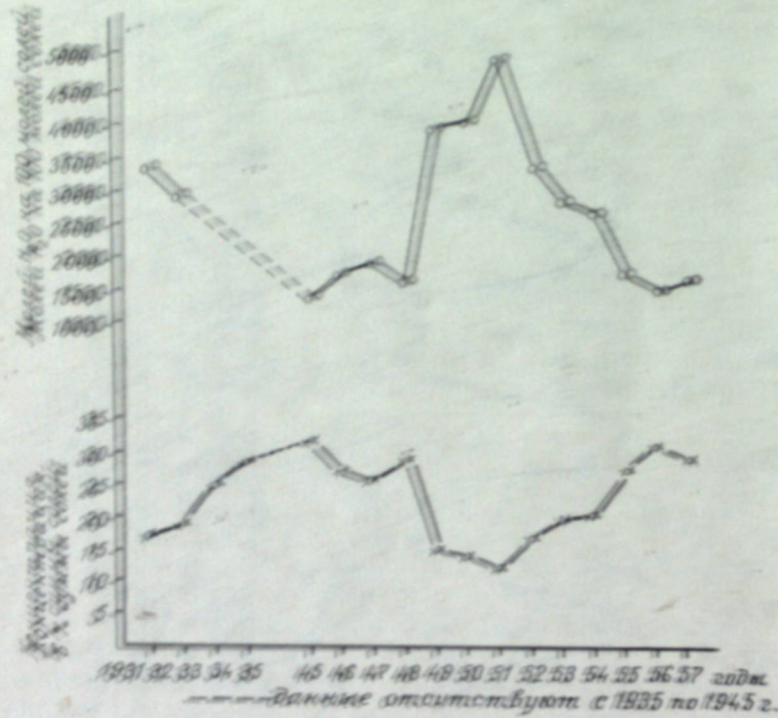


Рис. 2. Режим оз. Б. Амбулат в многолетнем цикле (с 1932 по 1957 г., данные химического состава рапы на 15—20 августа).

данного года. В зимнее время концентрация иона Cl^- достигает максимального значения вследствие ухода воды с мирабилитом. В отдельные годы возможно вымораживание рассола и выпадение в твердую фазу поваренной соли в виде бигидрата хлористого натрия. Этим объясняется снижение концентрации иона Cl^- в период наиболее низких температур.

Годичные циклы не тождественны, с каждым следующим годом цикл повторяется на новой количественной основе.

Увеличение концентрации рапы с каждым последующим годом приводит к увеличению выхода мирабилита на тонну рапы. Так, в 1950 г. выход составил 166 кг, а в 1953 г. он достиг 224 кг (по данным А. В. Николаева, в 1933 г. выход составил 180 кг [5]).

Химический состав рапы в многолетнем цикле приведен в табл. 1 и на рис. 2. На рисунке показано изменение концентрации рапы в процентах суммы солей и водность рапы в молях H_2O на 100 молей солей по годам

Таблица 1

Изменение объема, уровня и концентрации рапы оз. Б. Амбулат с 1950 по 1957 г.

Дата	Объем рапы в озере на число отбора пробы, м ³	Абсолютная отметка	Средняя глубина рапы, м	Ионный состав, %								Источники		Характеристика зонных отложений	
				Mg	Ca	Cl	SO ₄	CO ₃	HCO ₃	Na	сумма солей, %	SO ₄	водн. Н ₂ O на 100 молей солей		
1950 10/VIII	189,6	95,38	1,67	0,39	0,022	3,75	5,97	0,022	0,035	4,52	14,71	13,96	54,02	4114	тенардит на отдельных участках
1951 11/VIII	222,0	95,72	1,97	0,308	—	3,11	4,99	0,029	0,045	3,86	12,34	13,10	54,20	5076	тенардит в виде отдельных линз
1952 20/VIII	132,0	95,31	1,60	0,47	0,02	4,30	7,2	0,03	0,12	5,24	17,38	14,02	55,0	3348	тенардит в виде отдельных линз
1953 20/IX	147,0	94,96	1,30	0,71	—	6,39	6,34	0,02	0,07	6,46	19,99	18,60	42,30	2850	тенардит полностью растворился
1954 15/VIII	135,0	94,87	1,22	0,69	0,02	5,75	7,78	6,02	0,11	6,19	26,56	17,40	49,97	2720	донных отложений нет
1955 19/VIII	101,0	94,54	0,93	1,048	0,003	9,8	8,39	—	0,217	8,48	27,92	18,98	38,73	1774	отложения мирабилита
1956 20/VIII	91,7	94,47	0,86	1,04	0,015	9,65	11,01	—	0,12	9,59	31,42	17,00	45,74	1518	пласт мирабилита, на нем линзочки тенардита в прибрежной зоне
1957 20/VIII	108,0	94,63	1,00	1,19	0,073	11,04	8,24	0,019	0,015	8,80	29,37	20,3	35,5	1625,0	пласт мирабилита, на нем тенардит в виде рыхлого слоя

полностью пересохла и воды ее в озеро не поступали, во все последующие годы значительного разбавления рапы в весеннее время не наблюдалось (в период половодья в 1952—1953 гг. концентрация иона Cl' изменилась менее чем на 1,5%). Это указывает на то, что поверхностный сток с площади водосбора, окружающей озеро, незначителен и существенного влияния на режим питания озера не оказывает. Концентрация иона Cl' в летнее время растет главным образом благодаря испарению рапы, и поэтому изменение ее менее значительно. Максимальная концентрация ионов SO_4 приходится на июль—август и соответствует наивысшей температуре рапы. В осеннее время при понижении температуры до 16—18°C начинается садка мирабилита. Обычно начало ее приходится на конец августа—начало сентября и зависит от степени насыщения рапы по иону SO_4 и метеорологических условий

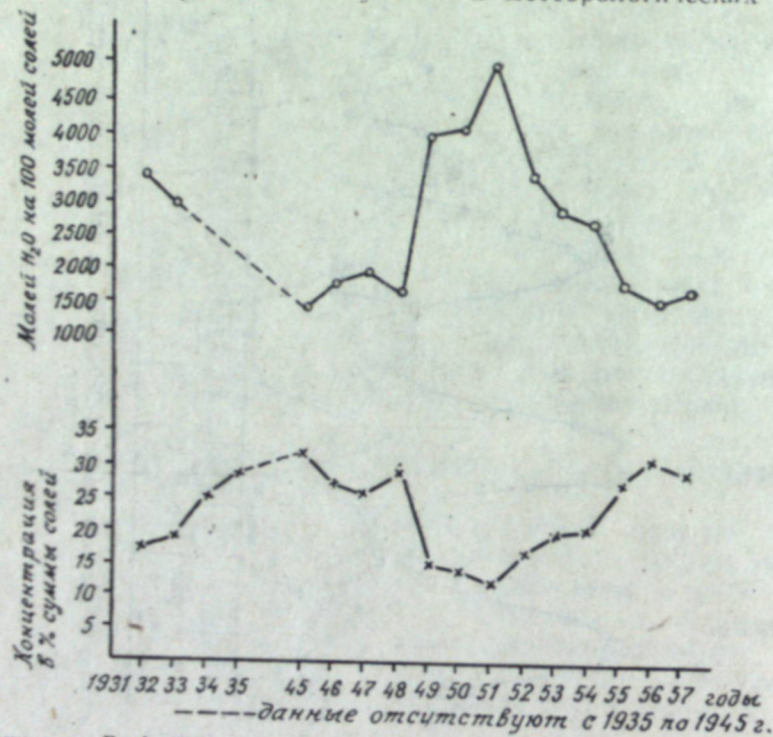


Рис. 2. Режим оз. Б. Азбулат в многолетнем цикле (с 1932 по 1957 г., данные химического состава рапы на 15—20 августа).

данного года. В зимнее время концентрация иона Cl' достигает максимального значения вследствие ухода воды с мирабилитом. В отдельные годы возможно вымораживание рассола и выпадение в твердую фазу поваренной соли в виде бигидрата хлористого натрия. Этим объясняется снижение концентрации иона Cl' в период наиболее низких температур.

Годичные циклы не тождественны, с каждым следующим годом цикл повторяется на новой количественной основе.

Увеличение концентрации рапы с каждым последующим годом приводит к увеличению выхода мирабилита на тонну рапы. Так, в 1950 г. выход составил 166 кг, а в 1953 г. он достиг 224 кг (по данным А. В. Николаева, в 1933 г. выход составил 180 кг [5]).

Химический состав рапы в многолетнем цикле приведен в табл. I и на рис. 2. На рисунке показано изменение концентрации рапы в процентах суммы солей и водность рапы в молях H_2O на 100 молей солей по годам

Таблица I

Изменение объема, уровня и концентрации рапы оз. Б. Азбулат с 1950 по 1957 г.

Дата	Объем рапы в озере на число отбора проб, мл.	Абсолютная отметка уровня, м	Средняя глубина рапы, м	Ионный состав, %								Индекс		Характеристика донных отложений	
				Mg	Ca	Cl'	SO ₄	CO ₃	HCO ₃	Na	сумма солей, %	Mg	SO ₄		Молей H ₂ O на 100 молей солей
1950 10/VIII	189,6	95,38	1,67	0,39	0,022	3,75	5,97	0,022	0,035	4,52	14,71	13,96	54,02	4114	тенардит на отдельных участках
1951 11/VIII	222,0	95,72	1,97	0,308	—	3,11	4,99	0,029	0,045	3,86	12,34	13,10	54,20	5076	тенардит в виде отдельных линз
1952 20/VIII	132,0	95,31	1,60	0,47	0,02	4,30	7,2	0,03	0,12	5,24	17,38	14,02	55,0	3348	тенардит в виде отдельных линз
1953 20/IX	147,0	94,96	1,30	0,71	—	6,39	6,34	0,02	0,07	6,46	19,99	18,60	42,30	2850	тенардит полностью растворился
1954 15/VIII	135,0	94,87	1,22	0,69	0,02	5,75	7,78	6,02	0,11	6,19	26,56	17,40	49,97	2720	донных отложений нет
1955 19/VIII	101,0	94,54	0,93	1,048	0,003	9,8	8,39	—	0,217	8,48	27,92	18,98	38,73	1774	отложения мирабилита
1956 20/VIII	91,7	94,47	0,86	1,04	0,015	9,65	11,01	—	0,12	9,59	31,42	17,00	45,74	1518	пласт мирабилита, на чем лизочки тенардита в прибрежной зоне
1957 20/VIII	108,0	94,63	1,00	1,19	0,073	11,04	8,24	0,019	0,015	8,80	29,37	20,3	35,5	1625,0	пласт мирабилита, на нем тенардит в виде рыхлого слоя

за время с 1932 по 1957 г. (данные с 1932 по 1950 г. взяты из работы Н. И. Висягина [3]). Характер многолетних изменений концентрации рапы отражает периодичность гидрологического режима питания озера. Отсутствие более ранних данных не позволяет точно определить продолжительность одного цикла. Если экстраполировать данные 1932 г., то продолжительность цикла (период наступления обводненных лет и разбавления рапы) составит 20—25 лет. (По данным Б. М. Яснопольского (см. [5]), в 1926 г. оз. Б. Ажбулат имело глубину 1,5 м, а в 1932 г. — 1,81 м [2]). Следовательно, период максимального обводнения находится в промежутке времени между 1926 и 1932 г. Из более ранних источников известно, что за последние 150 лет гидрологический режим озера неоднократно претерпевал резкие изменения [6—8]. Начавшееся в 1952 г. усыхание озера привело к тому, что в 1955 г. уровень рапы упал до 0,93 м (см. табл. 1). Объем рапы сократился настолько, что мирабилит в летний период времени не растворился полностью и составлял пласт мощностью 10—15 см. Концентрация рапы достигла 27,92% суммы солей, т. е. была на уровне 1935 г., когда в озере наблюдалось образование тенардита.

Фигуративная точка летнего состава рапы 1955 г., как и состава предыдущих лет (водная проекция диаграммы рис. 3), лежит за пределами поля тенардита. Поэтому образования его в 1955 г. не наблюдалось, за исключением прибрежной зоны, где отмечены скопления единичных кристаллов тенардита.

В 1956 г. глубина рапы была 0,86 м, а концентрация — 31,42% суммы солей. В июне на озере начался процесс образования гидратированных соединений двойных сульфатов кальция и натрия. Наибольшее количество их накапливалось в прибрежной зоне. Как было установлено ранее [4, 9], образование их предшествует выпадению тенардита в твердую фазу. Однако в 1956 г. образования тенардита в значительных количествах также не наблюдалось, вследствие понижения температуры в конце испарительного сезона.

В 1957 г. глубина рапы была 1,0 м, а мощность пласта мирабилита достигала 0,7 м. Фигуративная точка летнего состава рапы переместилась в сторону поля поваренной соли, что свидетельствует об интенсивном испарении рапы и начале интенсивного образования тенардита в озере. Как и в 1956 г., в озере наблюдалось образование двойных гидратированных сульфатов натрия и кальция. В июле — августе озеро сплошь было покрыто хлопьевидным осадком двойных гидратированных соединений, который в прибрежной зоне представлял кашеобразную массу столь обильную, что затруднял движение по рапе. Поверх кашеобразной массы наблюдалась тонкая корка кристаллов поваренной соли, образовавшейся вследствие интенсивного испарения рапы в поверхностном слое.

Таким образом, в 1956—1957 гг. в оз. Б. Ажбулат начался интенсивный процесс образования тенардита, который по времени совпадает с прогнозом, сделанным ранее (см. [10]).

Однако линия движения фигуративных точек летнего состава рапы при естественном процессе (рис. 3, кривая 2) не совпадает с линией, полученной расчетным путем, исходя из средних многолетних данных по испарению и осадкам (кривая 1 водной проекции рис. 3), и окончание процесса образования тенардита следует ожидать не в 1958 г., а несколько позже.

Таким образом, озеро приобретает важное значение как крупное месторождение тенардита. Чтобы сохранить образовавшийся пласт тенардита от растворения пресными водами Бурлы, река в самое ближайшее время должна быть зарегулирована.

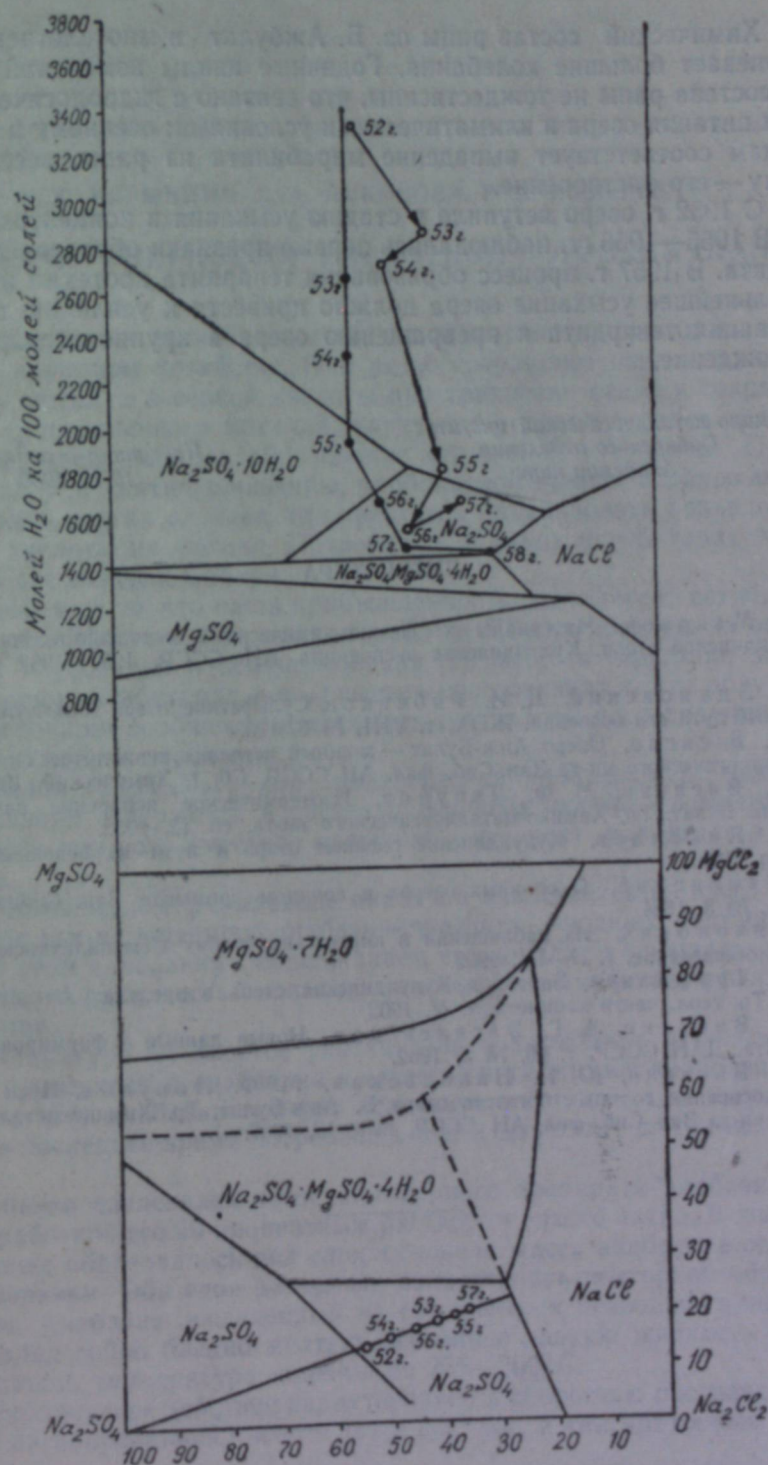


Рис. 3. Положение фигуративных точек летнего состава рапы оз. Б. Ажбулат на химической диаграмме и ее водной проекции (период с 1950 по 1957 г.).

Выводы

1. Химический состав рапы оз. Б. Ажбулат в многолетнем цикле претерпевает большие колебания. Годичные циклы изменений химического состава рапы не тождественны, что связано с гидрологическим режимом питания озера и климатическими условиями: осеннему и зимнему периодам соответствует выпадение мирабилита из рапы, весеннему и летнему — его растворение.

2. С 1952 г. озеро вступило в стадию усыхания и концентрирования рапы. В 1955—1956 гг. наблюдались первые признаки образования в нем тенардита. В 1957 г. процесс образования тенардита протекал интенсивно. Дальнейшее усыхание озера должно привести к усилению процесса образования тенардита и превращению озера в крупное тенардитовое месторождение.

Химико-металлургический институт
Сибирского отделения
Академии наук

Поступила в редакцию
15/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров, Материалы к физико-химическому изучению соляных озер Кулундинской степи. Кулундинская экспедиция АН СССР, 1931—1932 гг., ч. II, 1935.
2. А. Б. Здановский, Д. И. Рябчиков, Сульфатное озеро Анж-Булат и возможные пути его освоения. ЖПХ, т. VIII, № 6, 1953.
3. Н. И. Висягин, Озеро Анж-Булат — мощный источник тенардита. Тр. Химико-металлургического ин-та Зап.-Сиб. фил. АН СССР, сб. 1, Химический, 1951.
4. Н. И. Висягин, М. Ф. Ляпунов, Изотермическое испарение рапы озера Б. Анж-Булат. Тр. Химико-металлургического ин-та, сб. 12, 1958.
5. А. В. Николаев, Кулундинские соляные озера и пути их освоения. Новосибирск, 1933.
6. М. Лемпицкий, О соляных озерах и соляном промысле Зап. Сибири. Горн. журн., № 3, 1884.
7. Н. Тихонович, Из наблюдений в киргизских степях Семипалатинской области. Землеведение, т. II—III, 1902.
8. Г. И. Танфильев, Бараба и Кулундинская степь в пределах Алтайского округа. Тр. геол. части кабинета, т. V, 1902.
9. Н. И. Висягин, А. Г. Василевская, Новые данные о формировании тенардита. ДАН СССР, т. 86, № 3, 1952.
10. Н. И. Висягин, Ю. П. Никольская, М. Ф. Ляпунов, Пути химического освоения соляных богатств озера Б. Анж-Булат. Тр. Химико-металлургического ин-та Зап.-Сиб. фил. АН СССР, вып. 12, 1957.

К. С. КУРЫНДИН, Е. А. НИКОНОВА, Р. А. КОЗЫРЕВА

АНАБАЗИН — ИНГИБИТОР КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Ингибиторы кислотной коррозии стали широко применяются в современном народном хозяйстве. Они резко сокращают непроизводительную трату металла и серной кислоты при травлении стали и сохраняют качество протравленного металла, улучшают условия труда в травильных цехах, предупреждая образование «травильного тумана». Применяются они при снятии ржавчины, карбонатной накипи в паровых котлах и в ряде других случаев, где требуется парализовать разъедающее действие кислоты на металл. Потребность в таких ингибиторах весьма велика, в частности в Сибири.

Несмотря на то, что наша промышленность располагает ингибиторами высокой эффективности, например ЧМ и ПБ, ингибиторы из основной смол коксования и полукоксования [1], имеется серьезная потребность в новых ингибиторах, новых сырьевых источниках для их получения.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования ингибирующих свойств анабазина.

Анабазин ($C_{10}H_{14}N_2$) — это пиперидил-пиридин, изомер никотина. Этот алкалоид содержится в растении *Anabasis aphylla*, громадные дикие заросли которого (местное название — итсичек) находятся в Средней Азии.

На Чимкентском фармзаводе анабазин извлекается из этого растения в виде так называемого анабазин-сульфата — водного раствора сернокислой соли анабазина с содержанием его до 30%; в препарате, кроме анабазин-сульфата, есть примеси алкалоидов лупинина, афиллина и афиллидина.

В литературе [2] имеется указание на возможность использования отходов производства анабазина в качестве ингибиторов коррозии, однако до сих пор анабазин-сульфат используется только как инсектицид, причем в последнее время потребность в нем для этой цели резко уменьшилась.

Анабазин извлекался нами из товарного препарата анабазин-сульфата обработкой его 20-процентным раствором едкого натра. В делительной воронке образовалось два слоя, основная масса анабазина содержалась в верхнем. Оба слоя отдельно подвергались повторной обработке бензолом. Анабазин, выделенный из соединенных бензольных вытяжек, представлял собой бледно-желтую, несколько вязкую жидкость со слабым запахом, температура кипения ее 265—300°С.

Ингибирующее действие характеризуется скоростью растворения металла в ингибированной кислоте (v) в $г/м^2$ час, и «ингибиторным эффектом»:

$$\gamma = \frac{p_0}{p}$$

где p_0 — скорость растворения металла в неингибированной кислоте в $г/м^2$ час,

ρ — скорость растворения металла в кислоте с ингибитором в $г/м^2$ час.

Хорошими ингибиторами считаются такие, которые снижают скорость растворения металла в кислоте при 18—20°С до 1,0—0,1 $г/м^2$ час.

Ингибирующее действие анабазина определялось так. Отшлифованные образцы металла (7×5 см) протирались спиртом, высушивались в эксикаторе, взвешивались на аналитических весах и опускались на стеклянной подвеске в стакан с 20-процентной серной кислотой; при 20° образцы выдерживались в кислоте 1 час, при 60° — 10 минут (применительно к практическим условиям травления стали). Вынутые из кислоты образцы промывались водой, протирались спиртом, высушивались в эксикаторе и взвешивались.

В некоторых случаях скорость растворения металла в кислоте определялась по количеству выделяющегося при этом водорода.

Исследовано ингибирующее действие анабазина на наиболее «холодные» марки листовой стали — СТ2, 08КП, 10КП, 10СП, У7Га, У8Га, 85, 85ХФ, Х05, Э3а.

Ранее нами было показано [1], что добавка к азотистым основаниям полукоксовой смолы NaCl в количестве 0,2% к весу кислоты увеличивает ингибиторный эффект во много раз. Поэтому мы исследовали ингибирующее действие как самого анабазина, так и анабазина с добавкой NaCl.

Часто ингибитор, загрязненный примесями, действует сильнее, чем чистый [2]. Поэтому мы изучали ингибирующее действие и товарного препарата анабазин-сульфата, содержащего примеси других алкалоидов. Испытанный нами препарат содержал, по паспорту завода-изготовителя, анабазина 28,2%; к серной кислоте добавлялся анабазин-сульфат в количестве, соответствующем содержанию анабазина — 3 г на 1 л кислоты.

Выяснилось, что с ростом концентрации анабазина в кислоте от 0,5 г/л до 3,0 г/л ингибиторный эффект возрастает незначительно (табл. 1, 2).

Таблица 1

Зависимость скорости растворения стали (в $г/м^2$ час) в 20-процентной H_2SO_4 от концентрации ингибитора (образец стали выдерживался в кислоте 1 час при 20°С)

Марка стали	20-процентная H_2SO_4	20-процентная H_2SO_4 + анабазина			20-процентная H_2SO_4 + 2 г/л NaCl + анабазина		
		0,5 г/л	1,0 г/л	3 г/л	0,5 г/л	1,0 г/л	3,0 г/л
СТ2	9,8	5,04	4,63	4,5	0,74	1,17	0,72
08КП	8,8	3,73	3,61	3,10	0,96	1,26	1,10
10КП	6,1	3,82	3,50	3,00	1,00	0,09	0,83
10СП	7,75	5,50	—	4,80	0,78	—	0,61

Результаты многократных опытов по определению ингибирующего действия анабазина представлены в табл. 3 и 4.

Ингибирующее действие товарного препарата анабазин-сульфата в сопоставлении с действием чистого анабазина показано в табл. 5.

Важной характеристикой ингибитора является скорость травления стали в ингибированной кислоте. Она определялась нами при опускании образца стали в 20-процентную серную кислоту, нагретую до 60°. Кисло-

Таблица 2

Зависимость скорости растворения стали (в $г/м^2$ час) в 20-процентной H_2SO_4 от концентрации ингибитора (образец стали выдерживался в кислоте 10 минут при 60°С)

Марка стали	20-процентная H_2SO_4	20-процентная H_2SO_4 + анабазина			20-процентная H_2SO_4 + 2 г/л NaCl + анабазина		
		0,5 г/л	1,0 г/л	3,0 г/л	0,5 г/л	1,0 г/л	3,0 г/л
СТ2	119,2	93,6	93,7	102,9	13,5	14,5	14,4
08КП	109,7	98,3	80,5	78,3	11,5	15,0	9,2
10КП	98,2	77,7	67,2	66,2	11,2	14,6	10,2
10СП	107,7	—	—	202,6	14,0	—	15,5

Таблица 3

Ингибирующее действие анабазина на растворение стали (t = 20°С, время 1 час)

Марка стали	Скорость растворения в 20-процентной H_2SO_4 , $г/м^2$ час	При растворении			
		в 20-процентной H_2SO_4 + 3 г/л анабазина		в 20-процентной H_2SO_4 + 2 г/л NaCl + 3 г/л анабазина	
		τ	v, $г/м^2$ час	τ	v, $г/м^2$ час
СТ2	9,8	2,2	4,5	13,6	0,72
08КП	8,8	2,9	3,1	8,0	1,1
10КП	6,1	2,0	3,0	7,3	0,83
10СП	7,75	1,6	4,8	12,7	0,61
У7Га	7,6	1,1	6,9	5,1	1,48
У8Га	5,9	1,5	3,9	7,3	0,87
85	7,85	2,9	2,8	8,0	0,98
85ХФ	8,35	1,5	5,75	6,8	1,23
Х05	11,3	-2,1	24,4	8,4	1,34
Э3а	6,3	-1,6	9,8	8,0	0,78

Примечание. Отрицательный ингибиторный эффект показывает, во сколько раз ускоряется растворение металла в ингибированной кислоте.

Таблица 4

Ингибирующее действие анабазина на растворение стали (t = 60°С, время 10 минут)

Марка стали	Скорость растворения в 20-процентной H_2SO_4 , $г/м^2$ час	При растворении			
		в 20-процентной H_2SO_4 + 3 г/л анабазина		в 20-процентной H_2SO_4 + 2 г/л NaCl + 3 г/л анабазина	
		τ	v, $г/м^2$ час	τ	v, $г/м^2$ час
СТ2	119,2	1,2	102,9	8,7	14,4
08КП	109,7	1,4	78,3	11,7	9,2
10КП	98,2	1,5	66,2	10,0	10,2
10СП	107,7	-1,9	202,6	7,0	15,5
У7Га	86,7	-1,3	115,8	6,5	13,5
У8Га	123,9	-3,4	407,2	9,7	12,7
85	101,4	-1,3	133,6	9,8	11,5
85ХФ	144,5	-2,9	419,1	8,0	18,5
Х05	683,9	-1,2	849,9	33,4	20,5
Э3а	136,6	1,1	126,3	11,1	12,3

Таблица 5

Сравнение ингибирующего действия анабазин-сульфата с действием чистого анабазина

Марка стали	Скорость растворения стали, $г/м^2$ час			
	при 20° выдержка образца в кислоте 1 час		при 60°, выдержка образца в кислоте 10 минут	
	в 20-процентной H_2CO_3 + 2 г/л NaCl + 3 г/л анабазина	в 20-процентной H_2SO_4 + 2 г/л NaCl + анабазин-сульфат	в 20-процентной H_2SO_4 + 2 г/л NaCl + 3 г/л анабазина	в 20-процентной H_2SO_4 + 2 г/л NaCl + анабазин-сульфат
СТ2	0,72	0,91	14,4	8,95
08КП	1,10	0,77	9,2	7,2
10КП	0,83	0,70	10,2	6,9
10СП	0,61	0,70	15,5	8,7
85	0,98	0,45	11,5	6,3

та ингибировалась смешанным ингибитором — 3 г/л анабазина и 2 г/л хлористого натрия. Образец при травлении слегка покачивался.

Скорость травления сталей при таких условиях следующая: для марки 10КП — 3,5—4 минуты, У8Га — 3—3,5 и 4,5—5 минут, У7Га — 3—3,5 минуты, Х05 — 4—4,5 минуты.

Таким образом, скорость травления оказалась столь же высокой, как при ингибировании кислоты азотистыми основаниями полукоксовой смолы [1].

Нами также установлена зависимость между ингибирующим действием анабазина и временем нахождения стали в ингибированной им 20-процентной серной кислоте (табл. 6). Знание такой зависимости имеет

Таблица 6
Зависимость ингибирующего действия анабазина от времени нахождения стали в кислоте

Марка стали	Скорость растворения стали, $г/м^2$ час, в 20-процентной H_2SO_4 + 3 г/л анабазина при выдержке						
	10 мин.	30 мин.	1 час	3 часа	6 часов	24 часа	120 часов
СТ2	4,65	3,58	4,79	3,84	2,09	2,55	2,94
08КП	5,25	2,25	3,14	3,17	2,26	1,43	2,34
10КП	4,29	2,42	3,06	4,86	1,83	0,91	1,86
У8Га	11,91	32,56	60,41	92,15	105,55	76,33*	—
85	4,83	8,32	16,39	12,32	14,03	43,77	51,40

*) Истощение кислоты, накопление $FeSO_4$.

практическое значение для более правильной оценки ингибитора; для более правильного использования его. Эта зависимость определялась так. Образец стали опускался на 10 минут в ингибированную кислоту, вынимался, обмывался водой, протирался спиртом, высушивался, взвешивался, затем снова опускался в ту же кислоту на 30 минут и т. д. Кроме того, зависимость скорости растворения стали от времени опыта определялась и по объему водорода, вытесненного железом из кислоты (здесь образец не вынимался из кислоты до окончания опыта, см. рис. 1). Температура растворения металла 20° ($\pm 1^\circ$).

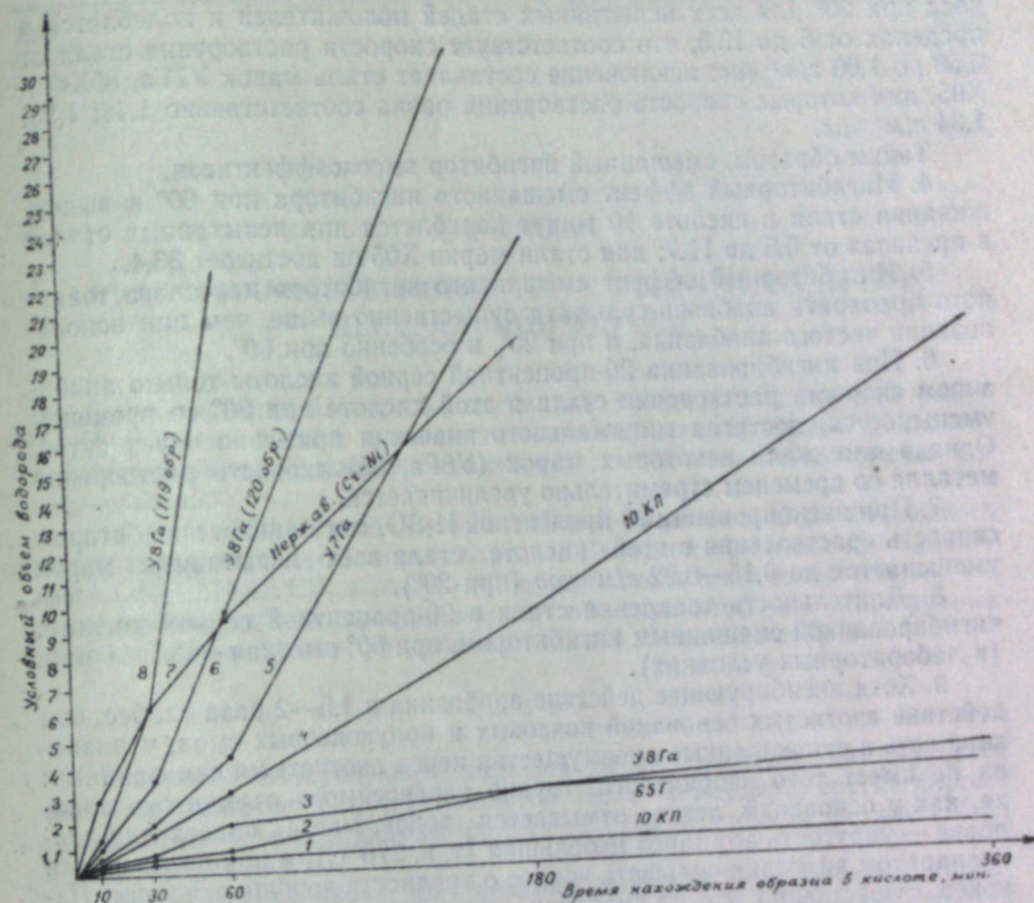


Рис. 1. Зависимость скорости растворения стали от времени опыта: 1—3 — ингибитор — 3 г/л анабазина + 2 г/л NaCl; 4—8 — ингибитор — 3 г/л анабазина.

Скорость растворения стали в 20-процентной серной кислоте, ингибированной 3 г/л анабазина + 2 г/л хлористого натрия, через сутки при 20° следующая: марки 10КП — 0,15 $г/м^2$ час, У8Га — 0,22 $г/м^2$ час.

Выводы

1. Ингибиторный эффект (γ) самого анабазина, взятого в концентрации 3 г на 1 л 20-процентной серной кислоты, при выдерживании образца в кислоте 1 час при 20° С колеблется для испытанных марок сталей в пределах 1,5—3,0, что соответствует скорости растворения стали от 3 до 6 $г/м^2$ час.

Для стали марок Х05 и Э3а ингибиторный эффект оказывается отрицательным; в этом отношении к названным сталям близка сталь марки У7Га.

2. Ингибиторный эффект анабазина, взятого в той же концентрации, но при температуре растворения металла 60° и при выдержке стали в кислоте 10 минут еще меньше: лишь для четырех марок стали он оказался положительным (1,2—1,5), а для остальных был отрицателен.

3. Ингибиторный эффект смешанного ингибитора — 3 г/л анабазина + 2 г/л хлористого натрия* при выдерживании образца в течение 1

* Ингибиторный эффект самого NaCl для всех этих сталей примерно 2—2,5.

часа при 20° для всех испытанных сталей положителен и колеблется в пределах от 6 до 13,5, что соответствует скорости растворения стали от 0,60 до 1,00 г/м² час; исключение составляет сталь марок У7Га, 85ХФ и Х05, для которых скорость растворения равна соответственно 1,48; 1,23; 1,34 г/м² час.

Таким образом, смешанный ингибитор высокоэффективен.

4. Ингибиторный эффект смешанного ингибитора при 60° и выдерживании стали в кислоте 10 минут колеблется для испытанных сталей в пределах от 6,5 до 11,7; для стали марки Х05 он достигает 33,4.

5. Ингибиторный эффект смешанного ингибитора на основе товарного препарата анабазин-сульфата существенно выше, чем при использовании чистого анабазина, и при 20°, и особенно при 60°.

6. При ингибировании 20-процентной серной кислоты только анабазином скорость растворения стали в этой кислоте при 20° со временем уменьшается, достигая минимального значения примерно через сутки. Однако для стали некоторых марок (У8Га, 85) скорость растворения металла со временем стремительно увеличивается.

7. При ингибировании 20-процентной H₂SO₄ смешанным ингибитором скорость растворения в этой кислоте стали всех испытанных марок уменьшается до 0,15—0,22 г/м² час (при 20°).

8. Длительность травления стали в 20-процентной серной кислоте, ингибированной смешанным ингибитором, при 60° высокая — 3,5—4 мин. (в лабораторных условиях).

9. Хотя ингибирующее действие анабазина в 1,5—2 раза слабее, чем действие азотистых оснований коксовых и полукоксовых смол, у анабазина есть и существенные преимущества перед азотистыми основаниями: он не имеет того неприятного, трудно переносимого вездливый запаха, как у оснований, легко отмывается водой, менее опасен для здоровья — упругость его паров небольшая (т. к. 276° С), а при пользовании препаратом анабазин-сульфата вопрос о вредности вообще отпадает. Наконец, существенно, что ни анабазин, ни препарат анабазин-сульфата не содержат жирных, маслянистых примесей. Отсутствие таких примесей в травильной присадке является иногда обязательным условием, например при травлении железной посуды перед ее эмалировкой.

Испытания в производственных условиях, проведенные на одном из электроламповых заводов (травление стальных цоколей электроламп), подтвердили высокое качество предлагаемого нами ингибитора.

Новосибирский институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию
23/V 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Курындин, Е. А. Никонова и др. Основания полукоксовой смолы — эффективный замедлитель коррозии стали в кислых растворах. Химия и технология топлива и масел, вып. 3, 1957.
2. С. Д. Бесков, С. А. Балезин. Обзор действующих ингибиторов. Уч. зап. Моск. Гос. педагогич. ин-та им. Ленина, т. 63, вып. 4, 1951.

А. И. УТКИН

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИСТВЕННИЧНЫХ ЛЕСОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЯКУТИИ

Растительности Центральной Якутии посвящено несколько работ [1—6]. Однако ее леса, произрастающие в условиях крайне континентального климата и сплошного залегания вечной мерзлоты, изучены еще недостаточно.

В 1954 и 1955 гг. леса Лено-Вилюйской равнины и Лено-Амгинского водораздела изучались лесным отрядом Якутской комплексной экспедиции СОПС АН СССР, в составе которого находился и автор статьи. Типологические работы проводились по общепринятой для маршрутных исследований методике, разработанной В. Н. Сукачевым [7].

* * *

Главной лесобразующей породой района исследований является лиственница даурская (92% покрытой лесом площади), другие породы занимают небольшие площади (сосна — 5%, береза плосколистная — 2%, ель сибирская — 1%).

Экологический ареал лиственницы даурской чрезвычайно широк; она не образует лесонасаждений лишь на засоленных почвах, занятых степными и луговыми группировками растительности в комплексе с березняками, и на крайне сухих и бедных песчаных почвах, занятых сосняками. Нами выделено 6 групп лиственничников, резко отличающихся по составу и структуре фитоценозов, экологии и производительности древостоев.

1. Лиственничники толокнянковые приурочены к дренированным, довольно сухим и бедным (боровым) почвам. В районе распространены неравномерно, в основном сконцентрированы в приленской и приамгинской полосах, где развиты эоловые формы рельефа. Занимают террасы рек и слабо повышенные гряды водораздельных пространств. Почвы лесные, нейтральные, песчаные и супесчаные [8], иногда со следами оподзоливания, оттаивающие до глубины 2,2—2,8 м. Группа объединяет два типа леса.

1. Лиственничник лишайниково-толокнянковый — очень редко встречающийся тип леса, что несомненно связано с повышенной сухостью воздуха и частыми пожарами. Гораздо чаще фрагментарно этот тип леса встречается в сосняках (по понижениям) и в лиственничниках лимна-са (по повышениям). Рыхлый травяной покров (покрытие 30—70%) представлен крупными латками *Arctostaphylos uva-ursi*; постоянно встречаются *Phlox sibirica*, *Scorzonera radiata*, *Pulsatilla flavescens*, *Saxifraga bronchialis*, *Viola gmeliniana* и др. Напочвенный покров составляют пятнами (20—50%) *Cladonia alpestris*, *Cl. silvatica*, *Cl. rangiferina*, *Cetraria cucullata*, *C. islandica*. Подлесок не развит, встречаются лишь отдельные кусты *Rosa acicularis* и *Spiraea media*. подрост груп-

повой; группы лиственничного и соснового подростка, как правило, приурочены к крупным окнам в пологе. Древостой сосново-лиственничный (8Л2С — 6Л4С), с групповым распределением деревьев *Va* бонитета.

2. Лиственничник лимнасово-толокнянковый — наиболее распространенный и характерный тип леса этой группы. Обычно занимает вершины слабо возвышенных дюнообразных грив, склоны более высоких грив и террасы; крупные массивы встречаются редко. Хорошо развитый травяной покров (покрытие 60—90%) представлен в основном совместно произрастающими *Arctostaphylos uva-ursi*, *Limnas Stelleri*, мелкими пятнами встречаются *Vaccinium vitis-idaea*, *Empetrum nigrum*. Обычны также *Lathyrus humilis*, *Pulsatilla flavescens*, *Scorzonera radiata*, *Festuca jacutica*. Часто встречаются мелкие пятна лишайников. В подлеске — отдельные чахлые кусты шиповника (*Rosa acicularis*), таволжки (*Spiraea media*) и реже ольховника (*Alnaster fruticosus*). Куртины лиственничного и соснового подростка, отличающегося тугим ростом, приурочены к понижениям и участкам, лишенным материнских деревьев. Древостой одноярусный, с групповым распределением деревьев; сомкнутость крон — 0,3—0,5. Состав — 10 ЛедС — 7 ЛЗС, бонитет — *Va*, реже *V*.

II. Лиственничники брусничные — самые распространенные на Лено-Вилюйской равнине и на Лено-Амгинском водоразделе. Приурочены к равнинным водораздельным пространствам и пологим склонам долин мелких рек, где обычно встречаются крупными массивами. Характеризуются сравнительно высокой для Якутии производительностью (IV, реже III и V бонитеты) при высоком выходе деловой древесины, поэтому имеют большое хозяйственное значение.

3. Лиственничник лимнасово-брусничный занимает слабо выпуклые элементы рельефа и пологие (3—12°) теплые склоны, образуя обычно крупные лесные массивы. Почвы дерново-лесные, палево-светло-серые легко-суглинистые, реже супесчаные, оттаивающие до глубины 1,6—2,0 м. Напочвенный покров отсутствует; травяной хорошо развит (покрытие 60—90%). В основном сложен *Vaccinium vitis-idaea* и *Limnas Stelleri*, к которым постоянно примешиваются *Festuca jacutica*, *Pyrola incarnata*, *Ramischia obtusata*, *Lathyrus humilis*, *Pedicularis labradorica*, *Carex macroura*, *C. amgunensis*, *C. obtusata*, *Equisetum pratense*, *Eq. scirpoides* и др. Подлесок редкий: *Salix caprea*, *S. pentandra* subsp. *pseudopentandra*, *S. xerophila*, *S. brachipoda*, *Rosa acicularis*, *Spiraea media*. В расstroенных пожарах насаждениях иногда разрастается *Betula substepposa*. Подрост лиственницы редкий, групповой, очень замедленного роста. Древостой V, IV—V бонитетов, обычно разновозрастный, с сомкнутостью 0,7—0,9; состав 10Л — 10 ЛедБ.

4. Лиственничник арктоусово-брусничный широко распространен в районах, слабо расчлененных гидрографической сетью. Занимает равнинные участки и вытянутые (до 10°) склоны различных экспозиций. Почвы дерново-лесные, палево-серые, различной степени осолодения, легко-суглинистые, подстилаемые четвертичными карбонатными суглинками. Осенью мерзлота опускается до глубины 1,6—1,8 м. Травяной покров густой и плотный (покрытие 60—100%), доминируют *Arctous erythrocarpa* и *Vaccinium vitis-idaea*, много злаков (*Limnas Stelleri*, *Festuca jacutica*, *Poa sibirica* и др.), а также *Equisetum pratense*, *Eq. scirpoides*, *Pyrola incarnata*, *Lathyrus humilis*, *Linnaea borealis*, *Carex obtusata*, *C. Vanheurckii*, *C. amgunensis*, *Pedicularis labradorica*, *Rubus saxatilis* и др. Подлесок редкий, иногда средней густоты: *Salix pentandra* subsp. *pseudopentandra*, *Rosa acicularis*, *Spiraea media*, *Betula substepposa*, реже *Ribes pauciflorum*, *Dasiphora fruticosa*, *Alnaster fruticosus*. Подрост единичный, отмирающий. Древостой IV и III—IV бонитетов, чистые или с единичной примесью березы плоско-

листной, причем доля последней в молодняках может быть значительной (8Л2Б).

5. Лиственничник травяно-брусничный встречается часто, но не занимает больших площадей. Произрастает в комплексе с лесо-лугостепными сообществами, приурочен к слабо возвышающимся межлассным гривам, теплым склонам крутизной до 15° или примыкает к сухим лугам (аласам). Часто между лугом и травяно-брусничным лиственничником полосой располагается березняк. Почвы серые, лесо-лугостепные суглиники, реже дерново-лесные палево-осолоделые [8]. Под молодняками осенью мерзлота залегает на глубине 0,9—1,4 м, а под изреженными древостоями — на глубине до 2,0 м. В сомкнутых молодняках травяной покров не выражен (возрастная стадия типа — лиственничник мертвопокровно-грушанковый), в сравнительно изреженных — рыхлый (покрытие 50—90%). Наиболее обильны *Festuca jacutica*, *Poa sibirica*, *P. botrioides*, *Agrostis Trinii*, *Bromus sibirica*, *Vaccinium vitis-idaea*, *Pyrola incarnata*, *Artemisia tanacetifolia*, *Fragaria orientalis*, *Rubus saxatilis*, *Carex macroura*, *C. amgunensis* и др. Подлесок редкий — *Rosa acicularis*, *Dasiphora fruticosa*, *Betula substepposa*, последняя особенно разрастается в расstroенных пожарах насаждениях.

В южной части района на опушках часто встречается густой ярус можжевельника (*Juniperus communis*). В этом случае мы выделяем вариант — лиственничник травяно-брусничный с можжевельником. Подрост часто отсутствует, иногда редкий, групповой. Древостой IV, III—IV и IV—V бонитетов; в раннем возрасте сомкнутые (0,8—1,0), с примесью березы (8Л2Б — 10Л + Б), после первых же пожаров — чистые и изреженные (0,5—0,7).

III. Лиственничники ольховниковые встречаются часто, но небольшими участками. Приурочены к дренированным местоположениям, где увлажнение почвы в значительной степени происходит благодаря надмерзлотному стоку. Отчетливо выделяется два типа леса, между которыми обычны переходы.

6. Лиственничник бруснично-ольховниковый — наиболее распространенный тип леса этой группы. Встречается полосами на склонах дюнообразных грив, располагаясь между растущими на вершине сосняками и брусничными лиственничниками — в нижней части склона. Реже встречается на пологих (до 10—15°) западных склонах речных долин, а в юго-восточной части района и на водоразделах. Почвы лесные, палево-супесчанно-суглинистые (слоистые) с признаками оглеения в нижней части профиля, оттаивающие на глубину 1,6—2,3 м. В густом травяном покрове (покрытие 70—90%) господствует *Vaccinium vitis-idaea*; постоянно встречаются мелкими пятнами *Vaccinium uliginosum* и *Ledum palustre*, а также *Linnaea borealis*, *Limnas Stelleri*, *Mitella nuda*, *Equisetum scirpoides*, *Calamagrostis Langsdorffii* и др. Густой подлесок из *Alnaster fruticosus* достигает высоты 2,0—3,5 м. Реже встречаются *Rosa acicularis* и *Ribes pauciflorum*. Подрост обычно отсутствует. Древостой V, IV—V бонитетов, чистые (в юго-восточной части района с единичной примесью ели и березы), одновозрастные.

7. Лиственничник багульниково-ольховниковый распространен меньше, чем предыдущий тип леса. Встречается в приленской и приамгинской полосах, где покровные карбонатные суглиники смыты и на поверхность выходят рыхлые песчаные отложения, иногда юрские песчаники. Занимает узкие дренированные ложины и склоны падей. Почвы переходные от лесных палево-супесей к оглеенным песчаным, оттаивающие на глубину 1,2—1,6 м. Травяной покров по своему строению неоднороден: на понижении и склоны бугров-полигонов заняты *Ledum palustre* и

меньше *Vaccinium uliginosum*, *Equisetum scirpoides*, а вершины бугров — *Vaccinium vitis-idaea*, *Equisetum pratense*, *Linnaea borealis*, *Carex melancarpa*, иногда *Empetrum nigrum*. Покрытие травяно-кустарникового яруса 80—100%. Мхи (*Aulacomnium acuminatum*, *A. turgidum*, *A. palustre*, *Tomenhyphum trichoides*) приурочены к трещинам, лишайники (*Cladonia*, *Cetraria*, *Peltigera*) и *Ptilidium ciliare* — к вершинам полигонов. Подлесок средней густоты: *Alnaster fruticosus*, *Ribes pauciflorum*, *Betula exilis*. Подрост одиночный или совсем отсутствует. Древостой аналогичен древостоям предыдущего типа леса, но всегда более изреженные и несколько худшего роста (V, Va—V бонитеты).

IV. Лиственничники мшистые в целом занимают небольшую площадь, хотя встречаются довольно часто. Они приурочены к отрицательным элементам рельефа слабо расчлененных водораздельных пространств (долины мелких, часто бессточных, таежных рек, различного рода депрессии, берега термокарстовых озер и т. д.). Для таких месторождений характерно залегание четвертичных карбонатных суглинков. В течение почти всего вегетационного периода почвы под насаждениями переувлажнены, а в некоторых случаях наблюдается близкое к поверхности стояние надмерзлотных вод. Помимо повышенного увлажнения и низкой аэрации, на рост леса отрицательно влияет и неглубокое залегание мерзлоты. Данная группа объединяет 4 типа леса.

8. Лиственничник бруснично-птилидиевый встречается небольшими участками в долинах мелких таежных рек и по берегам термокарстовых озер. Почвы оглеенные суглинистые, реже супесчаные, подстилаемые суглинками и глинами. Осеннее залегание мерзлоты — 1,0—1,3 м. В травяном покрове (покрытие 70—90%) доминирует *Vaccinium vitis-idaea*, к которой на буграх примешиваются *Pyrola incarnata*, *Limnastelleri*, а в западинах — *Calamagrostis Langsdorffii*, *Carex globularis*, *Vaccinium uliginosum*, *Rubus arcticus* и др. В напочвенном покрове преобладает *Ptilidium ciliare* с примесью *Tomenhyphum trichoides*, *Aulacomnium turgidum*, *A. acuminatum*. В очень редком подлеске — *Rosa acicularis*, *Spiraea media*, *Salix lapponicum*, *S. livida*, *S. fumosa*. Подрост лиственницы единичный, плохого роста. Древостой лиственничные, V бонитета.

9. Лиственничник бруснично-мшистый — переходный тип леса от лиственничников бруснично-птилидиевых к мшистым. Занимает менее дренированные и более холодные места, чем предыдущий тип леса. Почвы — торфянисто-глеевые суглинки и супеси, оттаивающие до глубины 0,8—1,2 м. Травяной покров (покрытие 40—70%) в основном приурочен к вершинам бугров и состоит из *Vaccinium vitis-idaea*, *Equisetum scirpoides*, *Arctous erythrocarpa*, *Rubus arcticus*; в понижениях растут *Calamagrostis Langsdorffii* и *Carex globularis*. В напочвенном покрове *Tomenhyphum trichoides*, *Aulacomnium palustre*, *A. turgidum*, *A. acuminatum* (в понижениях) и *Ptilidium ciliare*, *Peltigera aphthosa* (на вершинах бугров), дающие покрытие 70—90%. В подлеске отдельные кустики *Salix livida*, *S. lapponicum*, *Rosa acicularis*. Подрост обычно отсутствует. Древостой Va бонитета, состав 10Л—10Л + Б, сомкнутость 0,5—0,9.

10. Лиственничник мшистый встречается довольно часто, но очень небольшими участками. Приурочен к наименее дренированным местам (полузамкнутые лощины, долины таежных рек и т. д.). Почвы торфянисто-глеевые суглинистые и супесчаные, оттаивающие до глубины 0,6—0,9 м. Травяной покров редкий (покрытие 20—40%): *Calamagrostis Langsdorffii*, *Carex globularis*, *Vaccinium vitis-idaea*, *Chamaedaphne calyculata* и др. Напочвенный покров сплошной: *Tomenhyphum trichoides*, *T. nietens*, *Aulacomnium palustre*, *A. acuminatum*, *A. turgidum*, к которым

в юго-восточной части района примешиваются *Hylocomium Splendens*, *Pleurozium Schreberi*. В подлеске одиночные чахлые кустики *Rosa acicularis*, *Salix livida*, *S. myrtilloides*, *Betula exilis*, изредка *Betula fruticosa* и *B. Middendorffii*. Подрост лиственницы очень редкий, тугого роста. Древостой Va, Vб бонитетов, сомкнутостью 0,4—0,7. В раннем возрасте к лиственнице примешивается береза (состав до 7ЛЗБ), а в юго-восточной части района — ель (состав 8Л2Е — 10Л + Е). Береза и ель растут медленнее лиственницы.

11. Лиственничник бруснично-голубичный широко распространен в юго-восточной части района, где залегают известняки. Встречается в долинах мелких рек, на склонах различной экспозиции, на слабо расчлененных водораздельных пространствах. Почвы — перегнойно-карбонатные оглеенные суглинки, обычно маломощные и сильно скелетированные. В травяном покрове (покрытие 80—100%) доминируют *Vaccinium uliginosum* и *Vaccinium vitis-idaea*, обычны *Arctous erythrocarpa* и *Ledum palustre* (пятнами), *Equisetum scirpoides*, *Mitella nuda*, *Tofieldia cernua*, *Goodiera repens* и др. Напочвенный покров (покрытие 40—100%) на несколько дренированных почвах представлен *Hylocomium splendens*, *Pleurozium Schreberi*, *Ptilidium ciliare*, а на более увлажненных — *Tomenhyphum nietens*, *T. trichoides*, *Aulacomnium palustre* и лишайниками (*Cladonia*, *Peltigera*). Подлесок редкий: *Salix pentandra* subsp. *pseudopentandra*, *Betula fruticosa*, *B. Middendorffii*, *Alnaster fruticosus*, *Rosa acicularis*, реже *Lonicera altaica*, *Dasiphora fruticosa*. Подрост лиственницы и ели обильный. Древостой V—Va бонитетов, одноярусные, иногда с изреженным II ярусом ели. Изредка на склонах к лиственнице примешивается сосна.

Голубичные лиственничники изучены еще недостаточно.

V. Лиственничники багульниковые распространены широко и в целом занимают значительную площадь, хотя и не образуют крупных массивов. Обычно встречаются там, где карбонатные покровные суглинки отсутствуют и на поверхность выходят рыхлые песчаные отложения (юрские песчаники и древний аллювий). Занимают пониженные участки: лощины между дюнообразными гривами, тальвеги падей, долины мелких рек, шлейфы крупных склонов, являющиеся аккумуляторами надмерзлотного стока. По производительности древостоев, составу и структуре фитоценозов среди лиственничников багульниковых выделяются три типа леса.

12. Лиственничник ольховниково-мшисто-багульниковый — переходный тип от лиственничников багульниково-ольховниковых к багульниково-мшистым. Занимает вытянутые (3—8°) северные склоны междуречных пространств и широкие лощины. Почвы глеевые песчаные или супесчаные, оттаивающие на глубину 0,8—1,2 м. В плотном травяном покрове (покрытие 80—100%) *Ledum palustre*, *Calamagrostis Langsdorffii*, *Vaccinium vitis-idaea*, *V. uliginosum* и др. Напочвенный покров рыхлый (покрытие 50—80%): *Tomenhyphum trichoides* и *Aulacomnium palustre* (на понижениях), *Ptilidium ciliare* и лишайники — *Cladonia*, *Cetraria* (вершины бугров). Подлесок средней густоты: *Alnaster fruticosus*, *Betula exilis*, *Salix livida*, *S. brachipoda*. Подрост лиственничный, очень редкий. Древостой V—Va бонитетов, чистые или с незначительной примесью сосны и березы, а в юго-восточной части района — и ели. Сомкнутость крон 0,5—0,7.

13. Лиственничник птилидиево-багульниковый — крайне редко встречающийся тип леса, хотя Т. А. Работнов [9] отмечает широкое распространение его в долине Амги. Занимает слабо возвышенные межлассные гривы и пологие северные склоны. Почва глеевая, песчаная, оттаивающая

вающая на глубину 0,4—0,6 м. Травяной покров сплошной, обычно только из *Ledum palustre*, *Vaccinium vitis-idaea*, *Carex globularis*. В сплошном напочвенном покрове *Ptilidium ciliare* с незначительной примесью *Aulacomnium palustre*, *A. turgidum* и лишайников (*Cladonia*). Кустарники и подрост обычно отсутствуют. Древостои V6 бонитета, как правило, послепожарного происхождения и очень загущенные.

14. Лиственничник багульниковый встречается часто, но небольшими участками, по долинам мелких речек и депрессиям на водоразделах (часто в комплексе с ерниками), а также на пологих склонах северной и западной экспозиций. Почвы глеевые, песчаные, оттаивающие до глубины 0,8—1,0 м, с глубины 0,4—0,6 м наблюдается стояние надмерзлотных вод. Травяной покров сплошной: *Ledum palustre*, *Vaccinium uliginosum*; *V. vitis-idaea*, *Calamagrostis Langsdorffii*, *Carex globularis*, *Chamaedaphne calyculata*, *Empetrum nigrum* и др. В сплошном напочвенном покрове *Tomenhynnum trichoides*, *T. nietens*, *Aulacomnium palustre*, *A. acuminatum*, *A. turgidum*, *Ptilidium ciliare*, реже *Polytrichum strictum*, *P. commune*; на вершинах бугров — лишайники (*Cladonia* и *Peltigera*). Подлесок редкий: *Betula exilis*, *B. fruticosa*, *Salix livida*, *S. myrtilloides*, реже *Alnaster fruticosus*, *Betula Middendorffii* и др. Подрост лиственницы и сосны редкий. Древостои Va, V6 бонитетов, изреженные (сомкнутость 0,3—0,6), состав 9Л1С — 9Л1С + Б.

VI. Лиственничники сфагновые в условиях резко континентального климата и залегания карбонатных суглинков встречаются крайне редко. Выделен всего один тип леса, часто представленный фрагментарно.

15. Сфагновое лиственничное редколесье узкими полосами или обособленными мелкими участками встречается на шлейфах холодных склонов при обязательном каптаже надмерзлотных вод. Почва торфяно-болотная, обычно под слоем торфа (20—40 см) залегают линзы льда. Травяной покров редкий: *Ledum palustre*, *Chamaedaphne calyculata*, *Eriophorum vaginatum*, *E. Scheuchzeri*, *Oxycoccus microcarpa* и др. Моховой покров сплошной: *Sphagnum fuscum*, *Sph. rubellum*, *Sph. balticum* (вершины бугров), *Sph. magellanicum*, *Sph. parvifolium* и др. (понижения и склоны бугров). В подлеске одинокие кусты *Betula exilis* и *Salix myrtilloides*. Древостой состоит из одиночных малорослых лиственниц (в возрасте 250—300 лет, высота 5—7 м, диаметр 7—10 см).

Отмеченные особенности условий произрастания лиственничных лесов Центральной Якутии могут быть представлены в виде схемы эдафо-фитоценологических рядов (рис. 1), предложенных акад. В. Н. Сукачевым [7, 10].

Оптимальным условиям произрастания лиственницы даурской в этом районе соответствуют равнинные и пологие, достаточно дренированные местоположения со слабо выщелоченными, умеренно прогреваемыми (залегание мерзлоты 1,5—2,0 м) свежими почвами, подстилаемыми карбонатными суглинками. Указанные местоположения заняты наиболее производительными для района исследований (IV, V бонитеты) насаждениями группы брусничных лиственничников, на долю которых приходится примерно $\frac{3}{4}$ покрытой лесом площади.

Поскольку на растительный покров и почву лиственничников этой группы сильный нивелирующий отпечаток наложили лесные пожары, стержневой тип леса выделить трудно, и нами он не выделяется.

Произрастанию лиственничников в условиях относительного иссушения слабо карбонатных почв в наибольшей степени отвечают лиственничники арктоусово-брусничные. Переходный характер почв (от серых лугостепных к дерново-лесным палевым), а также неустойчивость состава и структуры фитоценозов в лиственничниках травяно-брусничных отражают процесс наступления леса на реликтовые участки лугостепи. Лиственница проникает на такие участки вслед за березой и ивами (чаще всего *Salix xerophylla*). Наряду с этим встречаются также лиственничники, появившиеся после пожаров, — травяно-брусничные, которые следует рассматривать как производные от арктоусово-брусничных и лимнасово-брусничных.

На приведенной схеме ряд А отражает возрастание сухости почвы, с одновременным улучшением ее теплового режима, и обеднение питательными веществами. К этому ряду относятся следующие лиственничники: лимнасово-брусничный, лимнасово-толокнянковый и лишайниково-толокнянковый. Дальнейшее возрастание сухости и обедненности почвы исключает господство лиственницы в насаждениях и усиливает роль сосны, которая и формирует смешанные с лиственницей насаждения.

Ряд Д характеризует возрастание увлажнения без признаков застойности при глубоком (2 м и более) залегании мерзлоты. Таким условиям соответствуют ольховниковые лиственничники. Дальнейшее увеличение приточного увлажнения прогреваемых почв, наблюдающееся в поймах Лены, Алдана и других рек, может повести к разрастанию ели.

Несмотря на небольшие площади, занятые заболоченными лиственничниками, последние отличаются значительным разнообразием. Лесорастительные свойства избыточно увлажненных почв определяются сочетанием режима влажности и их теплового режима, что и обуславливает известное разнообразие заболоченных лесов.

Ряд В отражает постепенное возрастание застойного увлажнения подстилаемых карбонатными суглинками, слабо выщелоченных почв; одновременно наблюдается падение аэрации, уменьшение содержания растворенного в воде кислорода и существенное ухудшение теплового режима почв. С развитием заболачивания понижается производитель-

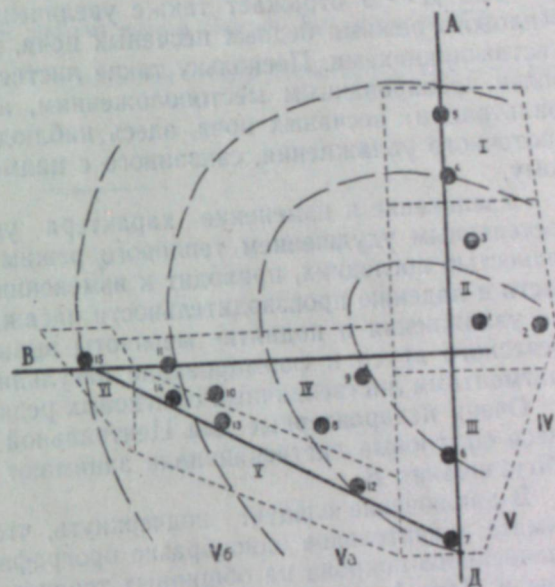


Рис. 1. Эдафо-фитоценологическая схема лиственничных лесов Центральной Якутии.
Группы типов леса: I — лиственничники толокнянковые, II — лиственничники брусничные, III — лиственничники ольховниковые, IV — лиственничники мшистые, V — лиственничники багульниковые, VI — сфагновые лиственничники (редколесья).
Типы леса: 1 — лиственничник арктоусово-брусничный, 2 — травяно-брусничный, 3 — лимнасово-брусничный, 4 — лимнасово-толокнянковый, 5 — лишайниково-толокнянково-лиманово-толокнянково-ольховниковый, 6 — бруснично-ольховниковый, 7 — багульниковый, 8 — бруснично-птилидиновый, 9 — бруснично-ольховниковый, 10 — бруснично-мшистый, 11 — мшистый, 12 — ольховниково-мшистый багульниковый, 13 — птилидиново-багульниковый, 14 — сфагновый.

ность древостоев, выпадает подлесок, обедняется состав травяного покрова и усиливается роль мохового. Появление мохового ковра и торфянистого слоя способствует постепенному уменьшению глубины оттаивания почв, снижению испарения с их поверхности и развитию глеевого процесса. На этих почвах растут мшистые лиственничники.

Ряд Д—В отражает также увеличение увлажнения и ухудшение теплового режима бедных песчаных почв, занимаемых багульниковыми лиственничниками. Поскольку такие лиственничники приурочены к наиболее дренированным местоположениям, а также в силу повышенной фильтрации песчаных почв, здесь наблюдается постепенный переход проточного увлажнения, связанного с надмерзлотным стоком, к застойному.

Увеличение и изменение характера увлажнения сопровождается постепенным ухудшением теплового режима и аэрации, что, наряду с бедностью последних, приводит к изменению состава и структуры сообществ и падению производительности насаждений. Дальнейшее увеличение увлажнения и поднятие мерзлоты вызывают сильное изреживание древесного яруса и формирование багульниково-кассандровых болот с фрагментами лиственничных сфагновых редколесий.

Очень нехарактерные для Центральной Якутии и редко встречающиеся сфагновые лиственничники занимают крайнее положение в ряду заболачивания В.

В заключение следует подчеркнуть, что в условиях засушливого климата значительное однообразие орографии, геологического строения и почвенного покрова на обширных территориях Лено-Вилюйской равнины и Лено-Амгинского водораздела обуславливают господство лиственничных лесов с брусничным покровом. Несмотря на небольшое типологическое разнообразие, насаждения группы брусничных лиственничников занимают наибольшую площадь в районе исследований. Наряду с этим значительно распространены и леса с признаками избыточного увлажнения, преимущественно застойного характера. Заболоченные леса характеризуются значительным типологическим разнообразием, хотя и занимают в целом небольшую площадь. Низкая производительность заболоченных лесов усугубляется, помимо избыточного увлажнения, неблагоприятным тепловым режимом почв, обусловленным неглубоким (до 1 м) залеганием мерзлоты.

При разработке главнейших лесохозяйственных мероприятий для лиственничных лесов Центральной Якутии необходимо учитывать резкие различия лесорастительных условий этого района.

Якутский филиал Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Аболин, Геоботаническое и почвенное описание Лено-Вилюйской равнины. Тр. Комиссии по изуч. Якутской АССР, т. 10, Изд. АН СССР, 1929.
2. Г. А. Голубев, О составе и распределении лесов в Центральной Якутии. Тр. географ. отд. КЕПС, вып. 2, 1930.
3. Г. И. Доленко, Долина р. Лены близ Якутска. Предварит. отчет орг. исп. работ иссл. почв. Аз. России. Изд. Переселенч. упр., Спб., 1912.
4. В. П. Дробов, Растительность в районе Якутско-Усть-Майского тракта Якутской области и округа. Тр. почв.-ботан. экспед. по иссл. колонназ. районов Аз. России, ч. 2, вып. 1, 1914.
5. В. П. Дробов, Краткий очерк растительности Лено-Алданского плато по данным экспедиции 1925 г. Матер. Комиссии по изуч. Якутской АССР, 1927.

6. В. А. Поварницын, Леса Лено-Алданского плато на Саньяхтатской тропе. Тр. СОПС АН СССР, сер. Якутская, вып. 3, «Лесные ресурсы», 1932.
7. В. Н. Сукачев, Руководство к исследованию типов леса. Сельхоз. изд., М.—Л., 1930.
8. В. Г. Зольников, Почвы восточной половины Центральной Якутии. В кн. «Материалы о природных условиях и сельском хозяйстве Центральной Якутии», Изд. АН СССР, М., 1954.
9. Т. А. Работнов, Природные районы южной Якутии. Бот. журн. СССР, т. 20, № 2, 1935.
10. В. Н. Сукачев, Дендрология с основами лесной геоботаники, изд. 2-е, Гослестехиздат, М.—Л., 1938.

И. А. МАЗИЛКИН, О. М. ШЛЫКОВА

**ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКОВ АЗОТНОГО ПИТАНИЯ
НА АЗОТНЫЙ ОБМЕН В КЛЕТКАХ *VAC. MEGATHERIUM***

Выяснение особенностей метаболизма у почвенных микроорганизмов в конкретных экологических условиях представляет в настоящее время одну из наиболее важных и наименее изученных проблем почвенной микробиологии.

Особенно слабо изучен у большинства почвенных микроорганизмов азотный обмен. Между тем, судя по немногочисленным литературным данным, условия и особенности азотного питания оказывают большое влияние на микробное население почвы. Так, известно [1], что длительное применение минерального азотного удобрения снижает общее количество бактерий в почве и повышает удельный вес спорозоносных бактерий и грибов.

Изменение соотношения азота и фосфора в перегнойно-карбонатной почве резко меняет качественный состав микроорганизмов, разлагающих клетчатку [2].

По данным Е. Н. Мишустина [3], преобладание в почве определенных видов грибов и бактерий, разрушающих клетчатку, тесно связано с особенностями их азотного питания. Е. Н. Мишустин указывает, что широкое распространение в почвах северной зоны спорозоносных бактерий — *Vac. mycoides* и *Vac. cereus* — и меньшее количество их в почвах более южных зон объясняется тем, что эти бактерии нуждаются в органических соединениях азота и не способны усваивать минеральные соединения его. А. Г. Тимофеева [4] показала, что *Vac. mycoides* и *Vac. cereus* не могут использовать не только минеральные источники азота, но и многие аминокислоты.

Подобные исследования, к сожалению единичные, свидетельствуют о том, что для развития определенного микробного комплекса в почве важное значение имеют не только общие запасы азотного питания, но и формы азотных соединений, в том числе и качественный состав аминокислот, способных усваиваться микроорганизмами в почве.

В настоящей работе рассматривается вопрос о влиянии источников азотного питания на накопление белка и на состав аминокислот в бактериальных клетках. Исследовались спорозоносные бактерии *Vac. megatherium*, выделенные из серой лесной почвы.

Для определения различных форм азотных соединений в клетках бактерии выращивались предварительно в течение 1—2 суток при 26° на агаровых средах следующего состава: 1) мясопептонный агар, 2) мясопептонный агар с 1% сахарозы, 3) сахарозо-аммиачный агар: $(NH_4)_2SO_4$ — 0,1%; K_2HPO_4 — 0,1%; $MgSO_4$ — 0,1%; $NaCl$ — 0,1%; сахарозы — 1%; мела — 1%; агар-агара — 2%; 4) сахарозо-нитратный агар: $NaNO_3$ — 0,25%; K_2HPO_4 — 0,1%; $CaCl_2$ — 0,01%; $MgSO_4$ — 0,1%; $NaCl$ — 0,1%; сахарозы — 1%; агар-агара — 2%.

В бактериях, выращенных на указанных средах и отделенных от среды, определялись следующие фракции азота:

1. Общее количество азота по микрокьелдалю.
 2. Белковый азот в осадке после осаждения бактериальной суспензии трихлоруксусной кислотой (конечная концентрация трихлоруксусной кислоты 4%).
 3. Растворимый азот в фильтрате после осаждения бактериальной суспензии трихлоруксусной кислотой.
 4. Аминный азот в том же фильтрате.
 5. Состав свободных аминокислот бактерий в том же фильтрате. Определялся он методом бумажной хроматографии. Перед хроматографированием фильтрат выпаривался в вакууме, осадок обрабатывался водой и спиртом, затем удалялся, и спиртовый фильтрат выпаривался.
 6. Состав аминокислот бактерий в отдельных порциях бактериальной суспензии после гидролиза с 6 N HCl в течение 24 часов на слабокипящей водяной бане. Перед хроматографированием гидролизат освобождался от соляной кислоты выпариванием в вакууме и осветлялся обработкой активированным углем. Высушенные в вакууме аминокислоты растворялись в небольшом объеме (0,5 мл) 0,5 N HCl и в таком виде употреблялись для хроматографирования.
- Ниже приводятся результаты исследования.

Содержание азота в клетке

В табл. 1 представлены результаты определений различных фракций азота, а также урожая бактериальной массы и белка при развитии *Vac. megatherium* на указанных питательных средах. Ввиду того, что бактерии выращивались на поверхности агаровых сред, урожай бактериальной массы (сухого вещества) и белка рассчитан на единицу площади питательной среды (100 см²).

Таблица 1

Содержание азота в клетках *Vac. megatherium* при развитии на разных средах

Питательная среда	Урожай бактерий (сухое вещество в мг на 100 см ² среды)	Азот в % к сухой массе бактерий				Белок	
		общий	белковый	растворимый	аминный	в % к сухой массе	в мг на 100 см ² среды
Мясопептонная	63,5	10,31	7,32	2,99	—	45,75	29,05
Мясопептонная с сахарозой	270,0	8,28	5,98	2,38	0,545	34,25	92,47
Нитратная с сахарозой	56,2	10,11	8,96	1,15	0,613	56,0	31,47
Аммиачная с сахарозой	39,5	6,64	6,11	0,53	0,429	41,55	116,39

Как видно из табл. 1, природа ассимилируемых соединений азота оказывает весьма существенное влияние не только на общий урожай бактериальной массы, но и на относительное содержание белка в бактериальной клетке.

Особый интерес представляет то, что клетки бактерий, растущие на среде с нитратным азотом, оказываются богаче белком (в процентном отношении), чем при развитии на мясопептонных средах, т. е. на средах, содержащих полный набор аминокислот.

Значительно увеличивается урожай бактериальной массы и белка при добавлении в мясопептонную среду углеводов. Так на среде без са-

хара урожай бактериальной массы равнялся 63,5 мг, белка — 29,05 мг, а при добавлении углеводов он повысился соответственно до 270 мг и 92,47 мг. Это свидетельствует, очевидно, о том, что даже у таких бактерий, как *Bac. megatherium*, которые относятся к группе аммонификаторов, приспособленных к развитию на белковых средах, углеводные скелеты аминокислот усваиваются слабее, чем углеводы, и, по-видимому, аминокислоты внешней среды в процессе ассимиляции их клеткой подвергаются значительным превращениям, сопряженным с энергетическим обменом.

Данные табл. 1 интересны и с точки зрения эколого-физиологических особенностей *Bac. megatherium*. В определителях бактерий *Bac. megatherium* обычно относится к группе бактерий, не способных развиваться на синтетических средах с минеральными источниками азота [5]. Но Е. Н. Мишустин [6] отмечал, что спороносные бактерии *Bac. idosus*, *Bac. megatherium* и *Bac. mesentericus*, обычно живущие в почвах с высокой нитрификационной способностью, могут ассимилировать минеральные соединения азота. В этом Е. Н. Мишустин усматривал известную адаптационную реакцию.

Наши анализы показывают, что *Bac. megatherium* при определенных условиях может развиваться на нитратной среде не хуже, чем на белковой. Аммонийный азот усваивается им слабее.

Состав свободных аминокислот

Исследование азотного обмена как высших, так и низших организмов показывает, что клетки организмов в любом состоянии содержат некоторый резерв свободных аминокислот [7]. Вместе с тем их состав и количество меняются в значительной степени в зависимости от ряда условий: наличия в питательной среде углеводов [8], концентрации солей в питательной среде [9], возраста организма [10] и т. п.

Как показывают наши анализы, изменения условий азотного питания также заметно влияют на состав свободных аминокислот в клетках *Bac. megatherium* (табл. 2).

Таблица 2

Влияние источников азотного питания на состав свободных аминокислот в клетках *Bac. megatherium*.

Свободные аминокислоты	Питательная среда			
	мясопептонная	мясопептонная с сахарозой	сахарозо-аммиачная	сахарозо-нитратная
Глютаминовая	+	+	+	+
Пролин	+	+	+	+
Лизин	+	+	+	+
Гистидин	+	+	+	+
Аланин	—	+	+	+
Глицин	—	+	—	—
Валин	+	—	—	—
Лейцин	+	—	—	—

Значительные изменения состава свободных аминокислот позволяют предполагать, что процесс синтеза и включения в белок индивидуальных аминокислот на аммиачной и нитратной средах протекает с разной ско-

ростью и, следовательно, аминокислотный состав белков бактериальной клетки может меняться в зависимости от источников азотного питания.

В настоящее время твердо установилось представление об общности набора аминокислот в организмах, принадлежащих к различным семействам и классам животных, растений и микроорганизмов. Н. М. Сисакян считает такое постоянство аминокислотного состава белков одним из характерных признаков общности живых структур. Вместе с тем он подчеркивает, что «количественный аминокислотный состав белков фотосинтезирующих органов непостоянен для различных классов растений» [11, стр. 249]. Более того, «содержание аминокислот одного и того же организма варьирует даже в зависимости от различного физиологического состояния» (стр. 249).

Большие изменения аминокислотного состава отмечаются и при изучении микроорганизмов.

Так, по Бальдесу и Бушу [12], в инволюционных формах грибов и бактерий увеличивается содержание глютаминовой кислоты и циклических аминокислот по сравнению с нормальными формами.

В. С. Митина и В. И. Рубин [13] установили, что R-формы кишечной палочки богаче аланином и пролином и беднее гистидином по сравнению с S-формами. Эти исследователи сообщают интересный факт, что R-формы, в отличие от S-форм, не содержат цистина.

По утверждению Нильсена и Луидина [14], клетки *Rodotorula gracilis* при развитии на среде, богатой азотом, содержали значительно больше цистина, лизина и триптофона, чем на среде, бедной азотом.

Г. Н. Зайцева и А. Н. Белозерский [15] показали, что аминокислотный состав *Az. agilis* меняется на протяжении жизненного цикла этого организма. Между тем источник азотистого питания (N_2 и NH_4) не оказывает существенного влияния на аминокислотный состав этого микроорганизма.

О различиях в составе аминокислот у микроорганизмов свидетельствуют также работы Кандлера и Цеендера [16], Рао и Вадхвани [17] и других исследователей.

Большой интерес представляет сообщение Р. Л. Синга [18], который, разделяя взгляд об общности аминокислотного состава белков, отмечает вместе с тем чрезвычайную сложность проблемы и указывает на то, что в некоторых белках особого типа, а также у некоторых организмов обнаружены новые, не встречавшиеся раньше аминокислоты. Он же указывает, что в пептидах и других азотистых соединениях с низким молекулярным весом, а также в группе свободных аминокислот в последнее время открыто много новых аминокислот, не обнаруженных в белках.

Отмечая сложность и нерешенность этой проблемы, Г. Тристрам высказывает следующие соображения: «Тот факт, что состав белка остается более или менее постоянным, скорее может являться результатом постоянства окружающей среды, чем доказательством того, что белки представляют собой соединения с постоянным составом» [19, стр. 263].

Проведенные нами хроматографические анализы гидролизатов *Bac. megatherium* показывают значительные изменения в содержании аминокислот при выращивании бактерий на различных азотистых средах (табл. 3).

Обнаруживается, что при развитии бактерий на сахарозо-аммиачной среде аминокислотный состав гидролизатов не отличается от состава аминокислот бактерий, выросших на мясопептонной среде.

При развитии бактерий на нитратной среде резко уменьшается количество треонина, тирозина, валина и фенилаланина. На некоторых хроматограммах пятна этих аминокислот отсутствуют, на других же прояв-

ляются лишь в виде следов. Особенно сильно задерживается на нитратной среде образование аспаргиновой кислоты (на хроматограммах она не обнаруживается).

Подобное явление отмечали Майоне, Гедрик и Портер [20]. Изучая азотный обмен у грибка *Hansenella anomala*, они нашли, что при развитии на аммонийной среде грибок содержит больше аспаргиновой кислоты, чем при развитии на нитратной среде.

Эти факты позволяют предполагать, что использование таких окисленных соединений азота, как соли азотной кислоты, существенным образом изменяет характер обмена веществ и образование промежуточных продуктов, из которых синтезируются аминокислоты.

Торможение синтеза аспаргиновой кислоты под влиянием нитратов интересно и с экологической точки зрения. По данным А. Г. Тимофеевой [4], для развития спорозоносных бактерий *Bac. mycoides* и *Bac. cereus*, характерных для лесных почв, необходимы определенные аминокислоты, в частности аспаргиновая.

Естественно ожидать, что в почвах южных зон с сильно развитыми процессами нитрификации условия для образования аспаргиновой кислоты и развития указанных бактерий окажутся менее благоприятными. Следует упомянуть сообщение Греле [21] о тесной связи развития и спорообразования у *Bac. mycoides* с наличием или отсутствием определенных аминокислот, а также исследование Мэнсфорда и Рейпера [22], показавших, что мушкетеры грибы могут образовывать до 16,4% аспаргиновой кислоты.

Таблица 3
Влияние источников азотного питания на аминокислотный состав гидролизатов

Аминокислоты	Питательная среда		
	мясопептонная с сахарозой	сахарозо-аммиачная	сахарозо-нитратная
Цистин	+	+	+
Лизин	+	+	+
Орнитин	+	+	+
Аспаргиновая	+	+	—
Гистидин	+	+	—
Аргинин	+	+	+
Серин	+	+	+
Глицин	+	+	+
Глутаминовая	+	+	+
Треонин	+	+	+
Аланин	+	+	—?
Пролин	+	+	+
Тирозин	+	+	+
Валин	+	+	±
Фенилаланин	+	+	±
Лейцин	+	+	±

Если принять во внимание, что в лесных почвах процессы нитрификации, как правило, развиты слабо и в этих почвах группа мушкетеров грибов занимает большой удельный вес, можно предполагать, что целый комплекс условий, в том числе и характер синтетической деятельности микроорганизмов в лесных почвах, благоприятствует развитию в них *Bac. mycoides*, *Bac. cereus* и других микроорганизмов, для которых необходима аспаргиновая кислота.

Выводы

Bac. megatherium способен развиваться не только на белковых средах, но и на средах с минеральными азотистыми соединениями, нитратами и аммонийными солями.

Вместе с тем, природа ассимилируемых соединений азота оказывает весьма существенное влияние как на урожай бактериальной массы, так и на содержание белка в микробной клетке. Наибольшее процентное содержание белка обнаруживается в бактериальных клетках, выросших на средах с нитратным азотом.

При выращивании бактерий на средах с различными источниками азота резко меняется состав свободных аминокислот, а также содержание индивидуальных аминокислот в гидролизате бактериальных клеток. Бактериальные клетки, выросшие на мясопептонной среде с сахарозой, содержат шесть свободных аминокислот — глутаминовую, пролин, лизин, гистидин, аланин и глицин. На аммонийной среде обнаруживаются три аминокислоты — глутаминовая, пролин, гистидин, а на нитратной всего две — глутаминовая и лизин.

Состав аминокислот гидролизата бактерий с мясопептонной и аммонийной сред практически одинаков. При выращивании же на нитратных средах в гидролизате бактерий резко уменьшается содержание фенилаланина, валина, тирозина, треонина и совершенно не обнаруживается аспаргиновая кислота.

Эти факты дают основание предполагать, что характер азотного обмена в микробной клетке заметным образом меняется в зависимости от того, какие соединения азота ассимилируются: восстановленные или окисленные. По-видимому, аммиачные или нитратные источники азота приводят к образованию различных промежуточных продуктов — предшественников некоторых аминокислот.

Высказывается предположение, что торможение синтеза аспаргиновой кислоты и некоторых других аминокислот при использовании нитратов как источников азотного питания может обуславливать уменьшение численности определенных форм микроорганизмов в почвах с сильно развитыми процессами нитрификации.

Башкирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
25/VI 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Федоров, Почвенная микробиология. Изд. «Сов. наука», М., 1954.
2. И. А. Мазилкин, Микробиологическая характеристика дерново-лесных и перегнойно-карбонатных почв Олекминского района ЯАССР. Тр. ЯФАН СССР, вып. 1, 1956.
3. Е. Н. Мишустин, Закон зональности и учение о микробных ассоциациях почвы. Успехи совр. биологии, т. 37, вып. 1, 1954.
4. А. Г. Тимофеева, Азотное и углеродное питание почвенных спорообразующих бактерий. Тр. Ин-та микробиологии, вып. 3, 1954.
5. Н. А. Красильников, Определитель бактерий и актиномицетов. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
6. Е. Н. Мишустин, Учение Докучаева—Костычева—Вильямса о почве и вопрос о составе микроорганизмов в растительных формациях. Микробиология, т. 19, вып. 1, 1950.
7. H. Halvorson, W. Fry, D. Schwemmin, A study of the properties of the free amino acid pool and enzyme synthesis in Yeast *J. den. Physiol.*, vol. 38, № 4, 1955.
8. F. Bucatsch, K. Burger, M. Schluter, Untersuchungen über Eiweiß und Eiweißstoffwechsel bei *Azotobacter* mit besonderer Berücksichtigung der Indolkörper.

- Zbl Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankh und. Hyg. II Abt., Bd. 109, № 9—12, 1956.
9. Nagai Susumi. Aminoacid composition of Yeast cells grown under Hypertonic conditions. J. Inst. Polytechn., Osaka City Univ., vol. 4, ser. D. Biology, 1953.
 10. Н. М. Сисакян, Э. Н. Безингер, Н. А. Гумилевская, Н. Ф. Лукьянова, Аминокислотный состав белков хлоропластов и лейкопластов в онтогенезе растений. Биохимия, т. 20, вып. 3, 1955.
 11. Н. М. Сисакян, Роль структурных элементов в биохимической функции клетки. В кн. «Возникновение жизни на земле», сб. докл. на Международном совещании, Изд. АН СССР, М., август, 1957.
 12. A. R. Baldes, G. Busch, Über den Gehalt von Involutionsformen der Microorganismen an Nucleinsäuren und Aminosäuren. Nachrichten der Akad. der Wissenschaften in Göttingen, II Bd., Biolog — physiol. Chem Abteilung, № 4, 1954.
 13. В. С. Митина, В. И. Рубин, Сравнительное изучение аминокислотного состава R- и S-форм кишечной палочки. Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии, № 5, 1955.
 14. N. Nielsen, H. Lundin, The amount of some aminoacids in protein-rich and protein-poor *Rhodotoula gracilis*. Suomalais tiedekat, toimituks, Sar A II, № 60, 1955.
 15. Г. Н. Зайцева, А. Н. Белозерский, Химия азотобактера, II. Аминокислотный состав *Azotobacter agile* в зависимости от возраста культуры. Микробиология, т. XXVI, вып. 5, 1957.
 16. O. Kandler, C. Zehender, Papierchromatographische Untersuchungen der Aminosäurezusammensetzung verschiedener Bakterienhydrolysate. Arch. Mikrobiol., Bd. 24, № 1, 1956.
 17. N. Rao, G. K. Wadhvani, The aminoacid composition of the cellular protein of *Mycobacterium tuberculosis*. J. Bacteriol., vol. 72, № 1, 1956.
 18. Р. Л. Синг, Распространение аминокислот в природе. В кн. «Возникновение жизни на земле», сб. докл. на Международном совещании, Изд. АН СССР, М., август, 1957.
 19. Г. Тристрам, Аминокислотный состав белков, В кн. «Белки», т. 1. Химия белковых веществ, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли. ИЛ, 1956.
 20. M. L. Majonnier, L. K. Hedrick, T. Porter, The microbiological assay of the aminoacids of five genera of Yeasts grown under controled conditions. J. Nutrition, vol. 57, № 5, 1955.
 21. N. Grelet, Nutrition azotes et sporulation de *Bacillus cereus* var *mycoides*. Ann. Inst. Pasteur, vol. 88, № 1, 1955.
 22. K. Mansford, R. Raper, The free and combined aminoacids in some plant juices. Ann. Bot., vol. 20, № 78, 1956.

В. Г. РЕЙФМАН

РЖАВОСТЬ КАРТОФЕЛЯ —
РЕЗУЛЬТАТ НАРУШЕНИЯ ФОСФОРНОГО ОБМЕНА

В Приморском крае новые районированные сорта картофеля — Берлинхинген, Зикинген и Розафолія, дающие повсеместно наиболее высокие урожаи, в некоторые годы так сильно поразились ржавостью, что клубни становились непригодными для использования в пищу. Широкое распространение этого заболевания стало тормозом для перехода на сплошные посевы ракоустойчивыми высокоурожайными сортами. Необходимы были радикальные меры борьбы с ним.

Как показало изучение специальной литературы, отсутствие единой точки зрения на причины возникновения заболевания привело к тому, что для предотвращения его предлагались взаимоисключающие средства. В большинстве же работ авторы вообще не считали возможным рекомендовать какие-либо меры борьбы.

Нами под руководством проф. П. А. Генкеля в лаборатории физиологии растений ДВФАН СССР проведены исследования данного заболевания в условиях Приморья.

Изучение разных сторон этой проблемы привело нас к выводу, что решающую роль в развитии ржавости картофеля в Приморье играет недостаток фосфора в почве, а поражаются ею сорта, неспособные по своим физиологическим особенностям использовать фосфор труднодоступных соединений почвы. Если в течение всего вегетационного периода картофельное растение усваивает фосфор, поражение не развивается [1—4].

В настоящей статье на основании проведенных исследований мы попытаемся показать роль фосфора в процессах, связанных с образованием ржавых участков в клубнях.

Некоторые данные сравнительного биохимического анализа здоровой и пораженной ткани представлены в табл. 1.

Пораженная ткань по содержанию сухого вещества мало отличается от здоровой, но содержит намного меньше крахмала и аскорбиновой кислоты и увеличенное количество золы.

Крахмальные зерна в ржавых участках, как правило, отсутствуют, нет их и в ткани, окружающей пораженный участок. Синтез крахмала происходит на некотором расстоянии от некротического пятна. Чем сильнее поражен клубень, тем меньше в нем крахмала. У сильно пораженных клубней содержание крахмала ниже на 5—8%, чем у здоровых.

В связи с тем, что в пораженной ткани очень мало или совсем нет крахмальных зерен, важно было выяснить активность ферментов, определяющих синтез крахмала, — фосфорилазы, апиразы и фосфатазы. Образование ржавых участков, как видно из табл. 1, связано с подавлением деятельности ферментов, регулирующих реакции фосфорилирования, а следовательно, со снижением синтеза крахмала.

В больных клубнях содержится меньше аскорбиновой кислоты, чем в здоровых. Снижение общего количества ее зависит от степени пора-

Таблица 1

Некоторые биохимические показатели здоровой и пораженной ржавостью ткани клубней (сорт Берлихинген)

Показатели	Мякоть клубней	
	здоровая	пораженная
Сухое вещество (в % на сырую навеску)	22,75	22,66
Крахмал (в % на сырую навеску)	15,42	нет или отдельные деформированные зерна
Фосфорилаза (γ фосфора на 1 г сырой навески)	298	161
Апираза (γ фосфора на 1 г сырой навески)	8900	6760
Фосфатаза (λ фосфора на 1 г сырой навески)	912	609
Аскорбиновая кислота (мг-проц.)	15,9	10,00
Пероксидаза (пурпургаллиновое число)	0,3	1,8
Зола (в % на сухую навеску)	3,88	4,60
В том числе (в %):		
K_2O	56,30	62,72
P_2O_5	25,42	17,63
MgO	4,05	6,38
CaO	1,39	1,96
Al_2O_3	4,09	9,66
Fe_2O_3	0,31	0,40
SiO_2	1,15	2,25

жения, так как в самих некротических очагах витамина С меньше несколько раз. Характерно, что снижение содержания витамина отмечено и в мякоти, имеющей нормальный вид, что говорит об изменениях, происходящих не только в пораженных участках, но и во всем клубне.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что активность окислительных процессов в больной ткани резко повышена. Так, деятельность пероксидазы у больной ткани в 6 раз выше, чем у здоровой. Значительно повышена ее активность и во внешне здоровой (белой) ткани, окружающей ржавые участки.

На пораженных участках ткани клубней происходит концентрация большого количества катионов различных элементов. В то же время пораженная ткань отличается пониженным содержанием общего фосфора, с преобладанием неорганических его форм.

Биохимические исследования пораженных клубней картофеля показали глубокие изменения в процессах обмена. Такие изменения не могли не сказаться на характере биохимических и физиологических процессов, протекающих во всем растении, развивающемся из этих клубней.

Определения химического состава листьев, активности ферментов и физиологического состояния протоплазмы в них подтвердили наше предположение о влиянии поражения посадочных клубней ржавостью на характер обмена веществ у выращенных из них растений. Листья этих растений содержат меньше сухого вещества, азота и фосфора; у них повышена активность окислительных процессов и снижена вязкость и эластичность протоплазмы эпидермиса листьев, что говорит о снижении жизнеспособности растений (табл. 2). Таким образом, представление о ржавости как локальном изменении обмена веществ у отдельных участков

Таблица 2

Некоторые биохимические и физиологические показатели у листьев растений, выращенных из пораженных ржавостью клубней (сорт Берлихинген)

Показатели	Листья от растений, выращенных из клубней	
	здоровых	пораженных
Сухое вещество (в % на сырую навеску)	15,1	13,9
Азот (в % на сухую навеску)	7,90	5,12
P_2O_5 (в % на сухую навеску)	0,41	0,32
Пероксидаза (пурпургаллиновое число)	2,2	3,9
Вязкость протоплазмы (время перехода вогнутого плазмолита в выпуклый в минутах)	31	20
Эластичность протоплазмы (время центрифугирования до отрыва протоплазмы в минутах)	23	17

клубня, не затрагивающем физиологию всего растения, оказалось неверным.

В какой же мере влияет улучшение фосфорного питания на протекание рассмотренных выше биохимических и физиологических процессов?

Полевые опыты с использованием фосфорных удобрений были поставлены на увальном дерново-среднеподзоленном почве, типичной для основных земледельческих районов Суйфуно-Ханкайской равнины, где сосредоточено около 80% всех посевов картофеля в крае. По механическому составу эту почву можно отнести к тяжелосуглинистой, пахотный слой ее не превышает 16—18 см. Почва относительно бедна органическим веществом (в среднем 5,43—6,27%), рН солевой вытяжки 4,7—5,0. В течение всего вегетационного периода в ней ощущался недостаток подвижной фосфорной кислоты (1,25—1,87 мг P_2O_5 в 100 г почвы), а со второй половины июля и весь август фосфорная кислота совсем не обнаруживалась методом Кирсанова. Азотное питание растений в основном проходит за счет нитратов, нитрификационная способность почвы весьма значительна.

В условиях края фосфорные удобрения исключительно благоприятно сказываются на развитии растений [5, 6]. Как видно из табл. 3, улучшение фосфорного питания приводит к более мощному развитию растений, значительно повышает урожайность клубней и резко уменьшает поражаемость их ржавостью.

Таблица 3

Влияние суперфосфата на урожайность и поражение ржавостью клубней картофеля (сорт Берлихинген, данные средние за 3 года)

Показатели	Контроль	Фосфорный фон
Высота растений, см	40,3	58,7
Урожайность в г с 1 куста	614	920
Пораженные клубни, %	31,3	4,1
Балл поражения	1,7	0,3

В табл. 4 представлены результаты опыта 1953 г. с сортом Берлихинген. В каждой повторности было два варианта: контроль и фосфорный фон. В контроле посадка производилась без внесения фосфорных удобрений ($N_{60}K_{60}$). Фосфорной кислотой растения обеспечивались следующим образом. В дополнение к общему фону при посадке была внесена в лунки органико-минеральная смесь (из расчета 6 ц перегноя и 4 ц суперфосфата на 1 га). Кроме того, проведено 2 обычных и 2 внекорневых подкормки суперфосфатом, из расчета в первом случае по 50 кг, во втором — по 100 кг суперфосфата на 1 га. В 1953 г. вторая половина июля и август были засушливыми, сильно развился макроспорум, а затем фитофтора, что не дало возможности растениям в полной мере использовать фосфор подкормок.

Таблица 4

Влияние фосфорного удобрения на некоторые биохимические показатели клубней картофеля (сорт Берлихинген)

Показатели	Контроль	Фосфорный фон
Сухое вещество (в % на сырую навеску)	23,8	25,0
Крахмал (в % на сырую навеску)	14,8	17,2
Азот (в % на сухую навеску)	1,61	1,82
Общий фосфор (в % на сухую навеску)	0,238	0,280
В том числе:		
Протеидный (в % на сухую навеску)	0,082	0,156
Аскорбиновая кислота (мг-проц.)	15,9	18,2
Фосфоорилаза (γ фосфора на 1 г сырой навески; синтез)	307	349
Апираза (γ фосфора на 1 г сырой навески)	8400	11760
Пероксидаза (см ³ 0,1 N раствора $KMnO_4$ на 100 г сырой навески)	291	136

Улучшение фосфорного питания обеспечивает не только лучшее накопление фосфора, за счет органических форм, но и лучшее накопление азота; более активная деятельность ферментов фосфоорилазы, фосфатазы и апиразы приводит к усилению синтеза крахмала; создаются лучшие условия для накопления аскорбиновой кислоты; более чем в два раза снижается активность окислительных процессов.

Таким образом, при недостатке в почвенном растворе усвояемых форм фосфорной кислоты у сортов картофеля, неспособных использовать фосфор труднодоступных соединений почвы [4], нарушается фосфорный обмен.

Все эти изменения происходят в результате того, что картофель развивается в неблагоприятных условиях среды. Изучение динамики развития поражения, проводившееся нами в течение нескольких лет, позволило выявить время появления первых признаков ржавости клубней. В наших условиях в засушливые годы оно приходится на вторую половину августа.

К этому времени ботва достигает наибольшего развития, заканчивается цветение, формируются плоды. Вследствие высоких температур повышается энергия дыхания, усиливается транспирация — происходит усиленный распад энергетических веществ. Почти весь фосфор, поступающий из корневой системы, расходуется надземными органами картофеля в ущерб формирующимся клубням. Как показали анализы листь-

ев растений, выращенных при недостатке фосфора на контрольных делянках, в этот период в них содержится фосфора значительно больше, чем в листьях, взятых с кустов картофеля, развивающегося на высоком фосфорном фоне. Это объясняется, по-видимому, тем, что условия фосфорного питания имеют большое значение для устойчивости растений против вредного действия на них засухи. Как известно, под воздействием фосфора повышается степень оводненности структурных элементов клетки, их способность удерживать воду в коллоидно-связанном состоянии, что способствует повышению их устойчивости к общему снижению содержания воды в растениях. Фосфор повышает вязкость и эластичность протоплазмы, что укрепляет ее устойчивость против частичного обезвоживания и перегрева.

Наши данные согласуются с результатами исследований других авторов [7—9].

Наступившее фосфорное голодание клубней усиливается следующими обстоятельствами. Ухудшается синтез липоидов (в пораженном картофеле их меньше на 14—27%), играющих большую роль в регулировании проницаемости клеток для поступающих в них веществ. Кроме этого, повышению проницаемости протоплазмы благоприятствуют высокие температуры в период развития поражения. В клубни поступает большое количество различных катионов, особенно алюминия (также способствующего повышению проницаемости), которые концентрируются в определенных очагах. Усиленное поступление алюминия усугубляет недостаток фосфора в клубнях в связи с выходом последнего из обмена в результате поражения недостатком фосфора приводит к обратному явлению — разрастанию и утолщению клеточных оболочек* за счет усиленного синтеза клетчатки и суберина и образованию барьерных клеток вокруг пораженных очагов. Поэтому поступившие сюда ранее катионы уже не могут проникнуть в окружающую здоровую ткань. В то же время усиление активности окислительных ферментов при недостатке энергетического материала (алюминий подавляет деятельность ферментов, определяющих течение реакций фосфорилирования, синтез которых уже ослаблен недостатком фосфора) обуславливает отмирание клеток. Ржавая окраска пораженной ткани, как установил Г. Эрке [12, 13], вызывается повышенной активностью фермента тирозиназы и образованием меланина.

В полевых опытах было установлено, что увеличение влажности почвы и снижение температуры благоприятствуют переходу фосфатов почвы в более усвояемую форму, улучшению фосфорного питания картофеля, а следовательно, и предотвращению ржавости. Используя агротехнические приемы, обеспечивающие прохождение клубнеобразования в условиях повышенной влажности и пониженных температур (мульчирование, более глубокая и загущенная посадка), мы получили урожай здорового или незначительно пораженного картофеля.

Продолжительность неблагоприятного действия условий внешней среды (температура, влажность), особенно фосфорного режима почв, и, в частности, динамика почвенных процессов, от которых зависит соотношение между фосфором и азотом, физиология и анатомия сортов картофеля, их способность поглощать фосфор из труднодоступных соединений — все это определяет форму проявления ржавости и размеры поражения.

* К. П. Магницкий [10] и В. Г. Александров [11] также отмечают, что утолщение клеточных стенок является признаком фосфорного голодания.

Являются ли наши выводы о причинах возникновения поражения клубней правильными только для условий Приморья или они верны и для других географических районов?

Среди большого количества работ, опубликованных за последние 25 лет в различных странах по данному вопросу, только в двух [14, 15] авторы, на основании агротехнических опытов, связывают развитие ржавости с недостатком фосфора в почве. Однако если внимательно проанализировать многие работы, то можно увидеть, что изучение действия только одного фактора при игнорировании других условий среды приводит к неправильным выводам. В наших опытах внесение в почву извести значительно уменьшило поражение картофеля. Такой же эффект получали и другие исследователи [16, 17]. При более тщательном рассмотрении оказалось, что внесение извести связано не с непосредственным действием иона кальция, а с влиянием его на переход фосфора из труднодоступных соединений в более усвояемые. Во многих работах ржавость связывают с засухой и высокими температурами [18, 19]. И это правильно. Но и здесь дело не в прямом действии этих факторов. Засуха и высокие температуры способствуют переходу фосфора в недоступную форму [20, 21], тем самым затрудняя поглощение его корнями картофельного растения, что и приводит к развитию ржавости.

То же можно сказать и о связи азотного питания с поражением ржавостью, на что указывает Л. В. Рожалин [22]. В некоторых западных областях Советского Союза на почвах, характеризующихся достаточным количеством усвояемого фосфора и недостатком азота, это заболевание картофеля также наблюдается. Поглощение картофельным растением фосфора и азота из почвы, как известно, происходит одновременно и в определенном соотношении. Нарушение этого соотношения в сторону увеличения азота ухудшает фосфорное питание, так как нитратный азот, являясь конкурентом аниона фосфорной кислоты, увеличивает потребность растений в фосфатах. В то же время и исключение азота из минерального питания снижает усвоение растениями фосфора приблизительно в такой же степени, в какой его снижает исключение самого фосфора [23]. В этом случае для борьбы с ржавостью картофеля следует вносить не фосфорные, а азотные удобрения, которые создадут необходимое равновесие в почвенном растворе и улучшат условия для поглощения растениями фосфора.

На почвах, где подвижных форм азота достаточно, основной мерой, предотвращающей развитие ржавости, является улучшение фосфорного питания. Одного предпосадочного внесения фосфорных удобрений, даже в виде органо-минеральных смесей, оказывается недостаточно. Необходимо создать в почвенном растворе соотношение $P:N$, обеспечивающее наилучшие условия для поглощения корнями картофеля анионов фосфорной кислоты. Не всегда это удается. Например, в Приморье в некоторые годы в июле — августе, вследствие высоких температур и засухи, в почве активно протекают нитрификационные процессы, накапливается большое количество нитратного азота, а подвижные формы фосфора почти отсутствуют. Обычные подкормки фосфором в этих условиях не дают эффекта, и тогда целесообразнее проводить внекорневые подкормки раствором суперфосфата.

Наряду с применением различных способов внесения фосфорных удобрений, необходимо широко использовать все агротехнические приемы, улучшающие переход труднодоступных запасов фосфора почвы в более усвояемые, — создание мощного пахотного слоя, накопление орга-

нических веществ, известкование, проведение загущенных посадок картофеля и т. д.

Все, что улучшает снабжение растений доступными формами фосфора в течение всего вегетационного периода, одновременно приводит и к снижению поражения картофеля ржавостью.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18/VI 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Рейфман, К вопросу о природе ржавой (железистой) пятнистости клубней картофеля в условиях Приморского края. Комаровские чтения, вып. 5, Владивосток, 1955.
2. В. Г. Рейфман, Ржавая пятнистость картофеля. Сад и огород, № 3, 1955.
3. В. Г. Рейфман, Поражаемость сортов картофеля ржавой пятнистостью в Приморском крае. Сб. Вопр. сельского и лесного хозяйства Дальнего Востока, вып. 1, Владивосток, 1956.
4. В. Г. Рейфман, К вопросу о причинах устойчивости сортов картофеля к ржавой пятнистости в Приморье. Сб. Вопр. сельского и лесного хозяйства Дальнего Востока, вып. 1, Владивосток, 1956.
5. А. Т. Грицун, Отчет о работе Приморской государственной селекционной станции за 1952 г. Работы по агротехнике (рукопись), Ворошилов, 1953.
6. А. Г. Новак, Основные вопросы земледелия Дальнего Востока. Хабаровск, 1953.
7. В. М. Клечковский, Д. Д. Иваненко, В. Б. Богаев, В. В. Рачинский, Распределение фосфора в органах растения в опытах с радиоактивным изотопом P^{32} . ДАН СССР, т. VIII, нов. серия, № 1, 1947.
8. В. В. Копержинский, Эффективность суперфосфата в связи с влиянием фитотторы на дыхание растений. Доклады ВАСХНИЛ, вып. 2, 1953.
9. З. И. Журбицкий, Д. В. Штраусберг, Влияние температуры на поглощение фосфора и кальция растениями. ДАН СССР, т. XCVI, № 5, 1954.
10. К. П. Магицкий, Диагностика питания растений по их внешнему виду. В кн. «Агротехнические методы исследования почв». Изд. АН СССР, М., 1954.
11. В. Г. Александров, Анатомия растений, Изд. «Сов. наука», М., 1954.
12. G. Ehrke, Untersuchungen über die Eisenfleckigkeit der Kartoffel. Biochem. Z., 278, № 3/4, 1935.
13. G. Ehrke, Untersuchungen über die Stoffwechselfgänge in Eisenfleckigen Kartoffeln. Angewandte Botanik, Bd. XVII, Heft 6, 1935.
14. J. E. Van der Plank, Internal Brown Fleck; a Phosphorus-deficiency Disease of Potatoes grown on Acid Soils. Science Bulletin, № 156, Proteria, 1936.
15. E. Herisson-Laparrge, Influence du Superphosphate de Chaux sur la Maladie des Taches Brunes de la Pomme de Terre. Comp. Rend. Ac. Agr. Fr., XXV, № 1, 1939.
16. H. R. A. Müller, Calcium Deficiency and Medullary Necrosis of Potato Tubers in the Netherlands Indies. Landbaumkundig Tijdschrift voo Nederlandsch — Indie, vol. 11, 1936.
17. D. A. Van Schreven, Kalgebren als oorzaak van Mergnecrose bij aardappelknollen. Tijdschrift over Plantenziekten, XL, Wageningen, 1944.
18. J. H. Ellison, W. C. Jacob, Internal Browning of Potatoes as Affected by Data of Planting and Storage. Amer. Potato Journal, vol. 29, № 10, 1952.
19. B. Votoupal, Ršivest bramborových hliz. Sb. Československo Acad. Zeméd. Véd. Rada. A., R. 27, C. I, 1954.
20. R. R. Robinson, Phosphorus Fixation as Affected by Soil Temperature. Journal Am. Soc. Agron., 34, 1942.
21. М. П. Тарасов, Применение органических и минеральных удобрений под картофель в связи с биологическими особенностями отдельных групп сортов и свойствами дерново-подзолистых почв. Дисс., Ленинград, 1953.
22. Л. В. Рожалин, Природа концентрического некроза картофеля (железистая пятнистость). Тр. ВАСХНИЛ, вып. 5, Вирусные болезни картофеля (железистая пятнистость). Сб. Сельское хозяйство за рубежом.
23. Е. Гарденбург, Производство картофеля. Сб. Сельское хозяйство за рубежом. Вопросы картофелеводства, № 1, 1954.

В. К. МЕЛЬНИКОВ

РАДИОАКТИВНЫЙ ФОСФОР КАК ИНДИКАТОР ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ

Годичный цикл развития древесных растений умеренного климатического пояса состоит из ряда чередующихся периодов. Изучение этих периодов имеет существенное значение для понимания такого важного свойства растительного организма, как устойчивость против неблагоприятных условий внешней среды, в том числе низких температур зимнего периода.

В современной литературе на причины гибели растений от низких температур имеется несколько точек зрения [1]. Одна из наиболее ранних теорий объясняет гибель растений при низких температурах механическим воздействием образующихся в межклетниках кристаллов льда на протоплазму [2, 3]. Другие исследователи [4, 5] считают, что при понижении температуры переход ее через критическую точку вызывает необратимую коагуляцию коллоидов протоплазмы. Ряд ученых [6—12] связывает гибель растений от низких температур с нарушением хода согласованных ферментативных процессов, протекающих в организме, с нарушением обмена веществ. Последнее объяснение делает более понятной зависимость степени морозоустойчивости растений от глубины и продолжительности одного из периодов годичного цикла развития — периода зимнего покоя.

Изучению периода зимнего покоя древесных растений посвящен ряд работ [12, 13—19]. Зимний покой определяется наследственной основой организма и характеризуется снижением интенсивности жизненных процессов до минимума, благодаря чему сохраняется единство организма и среды.

Период зимнего покоя древесных растений принято подразделять на покой органический и вынужденный. Биологическое значение органического покоя сводится к предупреждению несвоевременного пробуждения растений при кратковременных повышениях температуры осенью. Признаком конца органического покоя является возможность распускания генеративных или вегетативных почек (или прорастания семян) в комнатных условиях [12]. Обычно к этому времени в природе нет резких колебаний температуры, способных пробудить растения к жизнедеятельности, поэтому следующий период и называется вынужденным покоем.

Глубина и продолжительность периода органического покоя зависят как от биологических особенностей вида, так и от условий внешней среды. Местные морозоустойчивые виды обладают неодинаковой продолжительностью периода органического покоя. Интродуцированные виды после введения в культуру первые годы сохраняют наследственно закрепленную продолжительность органического покоя. В дальнейшем более пластичные экземпляры под влиянием внешних условий изменяют эту продолжительность, консервативные же гибнут.

Для определения продолжительности и глубины органического покоя существует несколько методов. Один из них, получивший название стадийного, или биологического, анализа [20], позволяет определить продолжительность органического покоя по началу распускания генеративных и вегетативных почек у растений (или отдельных побегов), помещенных в комнатные условия (18—20°С). Л. И. Сергеев и К. А. Сергеева [21] рекомендуют устанавливать окончание периода органического покоя не только по пробуждению генеративных почек, но и по ряду физиологических показателей. Этими исследователями установлено, что при завершении органического покоя в генеративных почках древесных растений понижается водоудерживающая способность и повышается интенсивность дыхания; существенные изменения происходят в соотношении сахаров: содержание моносахаров уменьшается, а олигосахаров увеличивается. По данным Л. И. Сергеева и В. К. Мельникова [22], в это же время происходит смещение изоэлектрической точки протоплазмы клеток генеративных почек в сторону большей кислотности.

Другой метод, предложенный П. А. Генкелем [23], основан на явлении обособления протоплазмы в клетках покоящегося растения и заключается в цитологическом анализе различных частей растения. При этом по степени обособления протоплазмы и количеству клеток с обособленной протоплазмой можно судить и о глубине покоя.

Указанные методы, отличаясь простотой, позволяют косвенно определить снижение интенсивности обмена веществ, характеризующее состояние покоя.

Определение интенсивности основных физиологических процессов в растении — фотосинтеза, дыхания, поглощения воды и питательных веществ — в течение периода покоя затрудняется или громоздкостью существующих методов или недостаточной их точностью.

Весьма точным и, вместе с тем, относительно простым является метод изотопных индикаторов, широко применяющийся в настоящее время в биологических экспериментах. Проследив в течение определенного времени поступление и перераспределение одного или нескольких элементов питания, можно с достаточной точностью судить об интенсивности жизненных процессов, протекающих в растении. Наиболее удобным для этой цели элементом является фосфор. Играя исключительно важную роль в процессах обмена веществ, в переносе и трансформации энергии (макроэнергетические связи), фосфор вместе с тем имеет весьма удобный в качестве радиоактивной метки изотоп P^{32} , испускающий при распаде отрицательные электроны большой энергии, легко поддающиеся учету, и обладающий довольно значительным периодом полураспада. Большинство работ, доложенных на Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке [24] и посвященных изучению различных вопросов физиологии растений, выполнено с применением радиоактивного фосфора P^{32} .

При изучении годичного цикла развития древесных растений в Башкирии нас интересовали особенности поступления и перераспределения фосфора в этих растениях в период органического покоя в связи с их морозоустойчивостью. Опыты проводились в Ботаническом саду Башкирского филиала АН СССР в течение сентября — ноября 1957 г. Исследовались местные морозоустойчивые породы — береза бородавчатая (*Betula verrucosa* Ehrh.) и липа мелколистная (*Tilia cordata* Mill.), интродуцированные морозоустойчивые в условиях Башкирии породы [25] — орех маньчжурский (*Juglans manshurica* Max.) и бархат амурский (*Phellodendron amurense* Rupr.), интродуцированные неморозоустойчивые в ус-

ловиях Башкирии — яблоня сорта Богатырь и вишня сорта Владимирская. Исследования проводились с помощью метода радиоактивных изотопных индикаторов.

Не имея суперфосфата, меченного по фосфору, мы отказались от внесения двузамещенного фосфата натрия в жидком виде в почву во избежание больших потерь фосфора. Возможность введения фосфора через листья была проверена рекогносцировочными опытами — путем нанесения кисточкой на листья раствора двузамещенного фосфата натрия с удельной активностью 0,05 милликюри/мл. Раствор наносился на нижнюю и верхнюю стороны листа. Последующие измерения показали, что в обоих вариантах фосфор за 7 дней не усвоился растениями, причем с верхней стороны листа он был смыт дождями в течение 2—3

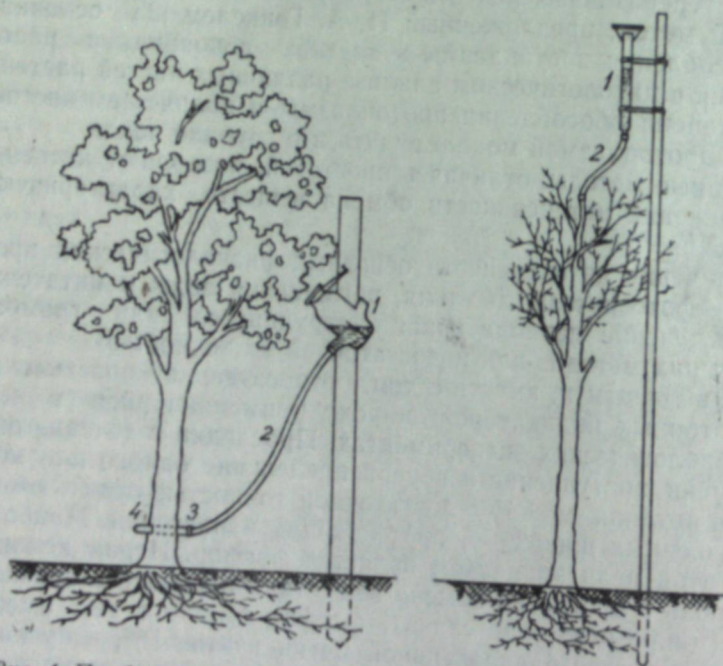


Рис. 1. Прибор для инъекции фосфора в зоне корневой шейки:
1 — склянка Тищенко, 2 — каучуковая трубка, 3 — склозная стеклянная трубочка, 4 — глухая стеклянная трубочка.

Рис. 2. Прибор для инъекции фосфора через верхушку дерева:
1 — бюретка, 2 — каучуковая трубка.

дней после его нанесения. В работе А. В. Егорова [26] также указывается на резкое уменьшение, в полевом опыте, поступления фосфора, нанесенного на листья, по сравнению с вегетационным, что объясняется смывом фосфора дождями, механическим стряхиванием ветром, а также быстрым переходом его из растворенного состояния в твердое в солнечные дни. Учитывая результаты рекогносцировочного опыта, а также то, что метод введения фосфора через листья осенью ограничен временем листопада, мы остановились на методе инъекции [27, 28]. Схематический вид приборов для инъекции показан на рис. 1 и 2.

Применяя в качестве основного метод инъекции в зоне корневой шейки, мы одновременно, с методической целью, в двух случаях (орех

маньчжурский и бархат амурский) провели инъекцию через верхушку дерева.

В каждом варианте инъецировался 0,06-процентный раствор двузамещенного фосфата натрия в количестве 50 мл с общей активностью при инъекции 14/IX — 7 милликюри и при инъекции 22/X — 5 милликюри. Уменьшение активности инъецированного 22/X раствора фосфата натрия вызвано снижением общей массы деревьев после листопада, что в свою очередь уменьшило степень разведения изотопа в растениях. Полное всасывание раствора во всех случаях происходило не более чем за 3 суток. Радиационных повреждений инъецированных растений осенью 1957 и весной 1958 г. не наблюдалось.

В среднем через каждые 10 дней после инъекции с растений брались пробы листьев (до листопада), почек и коры из различных частей кроны. Пробы высушивались в сушильном шкафу при 100—105°С в течение 2,5 часа, после чего растирались в ступке. Навески от каждой пробы брались в количестве, не превышающем 15 мг/см² вещества, что достигалось взвешиванием проб на торсионных весах. Это позволило проводить измерения активности проб методом тонких препаратов с ошибкой на самопоглощение в препарате не более 5%. Изменение активности проводилось на счетной установке типа Б-2 в свинцовом дощике. Препараты помещались на специальные плексигласовые подложки и просчитывались в стандартном по отношению к счетчику положении, что обеспечило при измерениях постоянную величину телесного угла. Время счета с заданной точностью 5% определялось по таблице Белла, поэтому удалось обойтись без громоздкой статистической обработки [29]. Для каждого измерения определялось стандартное отклонение по Пуассону и поправка на радиоактивный распад. Чтобы иметь представление об абсолютных количествах фосфора, мы пересчитали соответственные скорости счета препаратов на весовые количества фосфора. Эффективность счетной установки определялась с помощью стандартных препаратов урана и фосфора. Вводилась поправка на разрешающее время счетной трубки.

Результаты измерений и пересчета представлены в табл. 1—6.

Следует отметить, что в середине сентября у некоторых местных и интродуцированных пород поступление фосфора в листья происходит довольно интенсивно. Очевидно, что фотосинтез в этот период также интенсивен. Это подтверждается и данными других исследований. В соответствии с поступлением в листья находится поступление фосфора в почки. Как правило, при меньшем поступлении фосфора в листья наблюдается и меньшее его поступление в почки.

Интересно отметить резкое различие в поступлении фосфора у местных морозоустойчивых пород — липы и березы. Первая переходит в состояние покоя еще в начале сентября, у второй энергичная фотосинтетическая деятельность продолжается вплоть до конца октября, о чем можно судить и по результатам стадийного анализа побегов этих пород. Очевидно, береза бородавчатая, как порода более морозоустойчивая, чем липа, заходящая в более высокие широты [30, 31], благодаря удлиненному периоду фотосинтетической деятельности, накапливает большее количество органических веществ, используемых как энергетический материал и как материал для построения сложных белков типа глюкопротеидов.

Из интродуцированных пород ранним снижением интенсивности обмена веществ отличается орех маньчжурский. У него уже в середине сентября не наблюдается поступления инъецированного фосфора в листья; практически нет фосфора и в почках. Вместе с тем окончание

Таблица 1

Поступление и перераспределение Na_2HPO_4 в древесных растениях
(в тыс. импульсов в минуту на 1 г воздушно-сухого вещества с поправкой на радиоактивный распад; инъекция в зоне корневой шейки 14/IX 1957 г.)

Дата измерения активности	Порода и сорт	Листья			Почки			Кора	
		из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны	из верхней части кроны	из нижней части кроны	из верхней части кроны	из нижней части кроны	
21/IX 1957 г.	Береза бородавчатая	107,5±0,3	463,7±0,7	3668,0±1,9	19,6±0,1	91,4±0,3	63,5±0,3	27,7±0,2	
	Липа мелколистная	2,9±0,05	53,6±0,2	104,8±0,3	0,8±0,02	21,8±0,2	14,0±0,1	21,3±0,2	
	Бархат амурский	3,2±0,05	2,9±0,05	20,0±0,1	30,7±0,2	79,2±0,3	51,9±0,3	30,0±0,3	
	Орех маньчжурский	0	0	0	0	0,3±0,02	2,1±0,05	2,0±0,04	
	Яблоня Богатырь	27,1±0,2	—	161,8±0,4	2,2±0,05	28,7±0,2	14,9±0,1	25,9±0,1	
	Вишня Владимирская	190,4±0,5	—	117,0±0,3	28,0±0,1	56,2±0,2	21,0±0,1	18,4±0,1	
2/X 1957 г.	Береза бородавчатая	200,3±0,5	381,6±0,6	3454,3±1,9	42,8±0,2	119,4±0,3	65,2±0,3	252,4±0,5	
	Липа мелколистная	3,9±0,06	4,9±0,07	68,4±0,2	2,7±0,05	3,6±0,06	4,5±0,07	7,1±0,08	
	Бархат амурский	—*	—*	—*	14,0±0,1	57,8±0,2	34,2±0,2	6,3±0,08	
	Орех маньчжурский	0	0	0	1,0±0,03	0	0,5±0,02	0	
	Яблоня Богатырь	37,7±0,2	—	37,5±0,2	4,1±0,06	31,7±0,2	7,7±0,09	0,5±0,02	
	Вишня Владимирская	185,6±0,4	—	225,1±0,5	56,0±0,2	42,8±0,2	38,4±0,2	19,7±0,1	

* Листья опали.

Таблица 2

Поступление и перераспределение фосфора в древесных растениях
(в микрограммах P_2O_5 на 1 г воздушно-сухого вещества; инъекция 14/IX 1957 г. в зоне корневой шейки)

Дата определения	Порода и сорт	Листья			Почки			Кора	
		из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны	из верхней части кроны	из нижней части кроны	из верхней части кроны	из нижней части кроны	
21/IX 1957 г.	Береза бородавчатая	8,5	36,5	283,9	1,5	7,1	4,9	7,9	
	Липа мелколистная	0,2	4,1	8,1	0,07	1,7	1,1	1,6	
	Бархат амурский	0,2	0,2	1,5	2,4	6,1	4,0	2,4	
	Орех маньчжурский	0	0	0	0	0	0,2	0,2	
	Яблоня Богатырь	2,1	—	12,5	0,18	2,2	1,1	2,0	
	Вишня Владимирская	14,7	—	9,1	2,2	4,4	1,6	1,4	
2/X 1957 г.	Береза бородавчатая	14,6	30,1	267,7	3,1	9,3	5,1	19,6	
	Липа мелколистная	0,3	0,4	5,3	0,4	0,3	0,3	0,5	
	Бархат амурский	—*	—*	—*	1,1	4,5	2,6	0,5	
	Орех маньчжурский	0	0	0	0,07	0	0,04	0	
	Яблоня Богатырь	3,0	—	2,9	0,3	2,5	0,6	0,04	
	Вишня Владимирская	18,5	—	17,3	4,3	3,3	3,0	1,5	

* Листья опали.

Таблица 3

Поступление и перераспределение Na_2HPO_4 в древесных растениях
(в тыс. импульсов в минуту на 1 г воздушно-сухого вещества с поправкой на радиоактивный распад; инъекция в зоне корневой шейки 22/X 1957 г.)

Дата измерения растения	Порода и сорт	Почки			Кора		
		из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны	из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны
2/XI 1957 г.	Береза бородавчатая	0	0	0	0,5±0,2	0,2±0,01	0,3±0,02
	Липа мелколистная	0	0	0	0	0	0
	Бархат амурский	0	0	0	0	0	0
	Орех маньчжурский	0	0	0	0	0,8±0,03	0,6±0,02
	Яблоня Богатырь	0	0	0	0,4±0,02	167,2±0,4	277,6±0,5
	Вишня Владимирская	0	0	0	0,8±0,03	98,3±0,3	91,5±0,3
12/XI 1957 г.	Береза бородавчатая	0	0	0	3,5±0,06	2,0±0,04	0,9±0,03
	Липа мелколистная	0	0	0	3,5±0,06	0	2,7±0,05
	Бархат амурский	1,6±0,04	1,0±0,03	1,5±0,04	1,5±0,04	10,1±0,1	3,5±0,06
	Орех маньчжурский	0,9±0,03	0	0,8±0,03	0,8±0,03	0,7±0,03	0
	Яблоня Богатырь	1,0±0,03	2,1±0,05	86,7±0,3	86,7±0,3	157,2±0,4	358,0±0,6
	Вишня Владимирская	0,5±0,02	1,5±0,04	83,1±0,3	83,1±0,3	71,3±0,3	601,8±0,8
23/XI 1957 г.	Береза бородавчатая	0	0	0	1,1±0,03	0,8±0,03	1,1±0,03
	Липа мелколистная	0	0	0	0	0	0
	Бархат амурский	0	0	0	0	0	0
	Орех маньчжурский	0	0	0	0	0	0
	Яблоня Богатырь	0	48,4±0,2	10,3±0,1	10,3±0,1	179,3±0,4	164,2±0,4
	Вишня Владимирская	7,7±0,9	0	8,6±0,1	8,6±0,1	314,2±0,7	644,2±0,8

Таблица 4

Поступление и перераспределение фосфора в древесных растениях
(в микрограммах P_2O_5 на 1 г воздушно-сухого вещества; инъекция 22/X 1957 г. в зоне корневой шейки)

Дата измерения	Порода и сорт	Почки			Кора		
		из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны	из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны
2/XI 1957 г.	Береза бородавчатая	0	0	0	0,08	0,04	0,05
	Липа мелколистная	0	0	0	0	0	0
	Бархат амурский	0	0	0	0	0	0
	Орех маньчжурский	0	0	0	0	0,15	0,1
	Яблоня Богатырь	0	0	0	0,08	30,0	50,0
	Вишня Владимирская	0	0	0	0,01	17,3	16,1
12/XI 1957 г.	Береза бородавчатая	0	0	0	0,6	0,3	0,16
	Липа мелколистная	0	0	0	0,6	0	0,5
	Бархат амурский	0,3	0,3	0,2	0,24	1,7	0,6
	Орех маньчжурский	0,16	0,11	0	0,13	0,13	0
	Яблоня Богатырь	0,2	0,4	0,4	15,4	27,4	64,6
	Вишня Владимирская	0,08	0,2	0,3	14,5	12,7	122,5
23/XI 1957 г.	Береза бородавчатая	0	0	0	0,2	0,14	0,2
	Липа мелколистная	0	0	0	0	0	0
	Бархат амурский	0	0	0	0	0,28	0
	Орех маньчжурский	0	0	0	0	32,2	27,6
	Яблоня Богатырь	0	0	9,2	1,9	55,7	114,1
	Вишня Владимирская	1,4	0	0	1,5	0	0

периода органического покоя в 1957 г., определенное методом стадийного анализа, у ореха наступило гораздо раньше, чем у бархата амурского (соответственно 22/XI и 12/XII). Видимо, орех маньчжурский за 23 года, прошедших после его интродукции в Башкирии, не изменил наследственно закрепленной продолжительности периода органического покоя, связанной с климатическими особенностями осени на Дальнем Востоке [25], в то время как бархат амурский приспособился к климатическим условиям осени Башкирии, и у него довольно энергично протекает процесс фотосинтеза вплоть до опадения листьев в начале октября. Л. И. Сергеев и К. А. Сергеева [32] считают, что баланс органических веществ в тканях древесных растений — важнейший фактор их зимостойкости.

Таким образом, в начале осеннего периода характерных различий в снижении интенсивности обмена веществ между морозоустойчивыми и неморозоустойчивыми породами еще не наблюдается. Некоторые морозоустойчивые породы вступают в период глубокого покоя довольно рано (липа мелколистная, орех маньчжурский), другие, наравне с неморозоустойчивыми, сохраняют высокий уровень обмена веществ до середины октября, используя благоприятные условия осени для накопления продуктов ассимиляции.

Иная картина наблюдается при инъекции фосфора в конце октяб-

ря. В этот период фосфор передвигается более медленно даже у неморозоустойчивых пород — яблони и вишни. Через 10 дней после инъекции весь радиоактивный фосфор у деревьев этих пород находится в коре, причем количество его, как правило, к вершине кроны уменьшается. У морозоустойчивых пород радиоактивный фосфор в почках и коре или совсем отсутствует (липа, бархат), или имеется в количествах, в сотни раз меньших, чем у неморозоустойчивых. Как показали дополнительные измерения, весь поступивший фосфор скапливается в коре в зоне инъекции и не поступает в крону.

В середине и конце ноября различие между морозоустойчивыми и неморозоустойчивыми породами становится еще более резким. При измерении проб от 23 ноября обнаружено, что радиоактивный фосфор

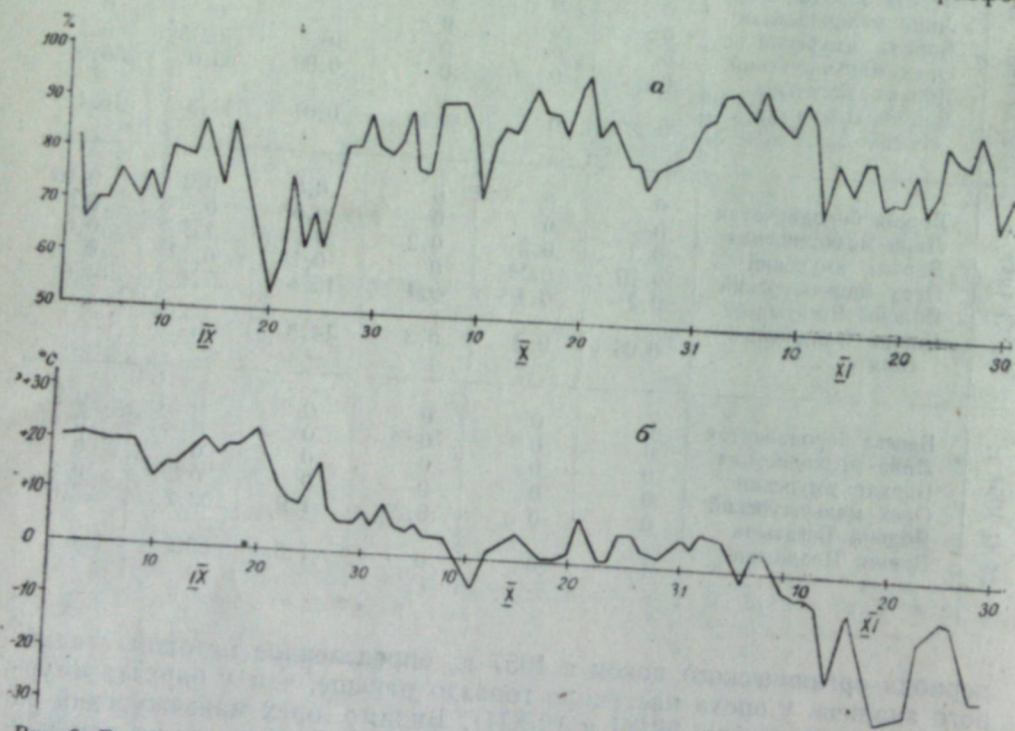


Рис. 3. Динамика относительной влажности (а) и температуры воздуха (б) в сентябре, октябре и ноябре 1957 г. (по данным Уфимской метеостанции).

в почках березы, липы, бархата и ореха отсутствовал, его не было также и в коре липы и бархата и лишь небольшое количество было в коре березы и ореха. В то же время в коре и генеративных почках яблони и вишни продолжалось довольно интенсивное передвижение и накопление фосфора. Сравнивая эти результаты с ходом изменения температуры воздуха в ноябре (рис. 3), можно, очевидно, считать, что столь часто наблюдающееся в Башкирии вымерзание генеративных почек вишни и неморозоустойчивых сортов яблони связано с нарушением процессов обмена веществ, протекающих у этих пород в данный период еще довольно интенсивно.

Обращает на себя внимание резкое различие между вишней и яблоней по концентрации фосфора, поступившего в почки. У яблони весь инъецированный фосфор скапливается в почках нижней части кроны, у вишни — в почках верхней части кроны. Однако дать объяснение этому интересному явлению пока не представляется возможным.

Таблица 5

Поступление и перераспределение Na_2HPO_4 в древесных растениях (в тыс. импульсов в минуту на 1 г воздушно-сухого вещества с поправкой на радиоактивный распад; инъекция 22/X 1957 г. через верхушку дерева)

Дата измерения активности	Порода и сорт	Почки			Кора		
		из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны	из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны
2/XI 1957 г.	Бархат амурский Орех маньжурский	0 0	0 0	0 0	32,1±0,2 0	5,5±0,07 0,6±0,02	26,5±0,2 0
12/XI 1957 г.	Бархат амурский Орех маньжурский	11,5±0,1 0,9±0,03	812,3±0,9 0	70,4±0,3 0	13,8±0,1 584,8±0,7	1083,0±1,0 2,2±0,04	335,5±0,6 1,1±0,03
23/XI 1957 г.	Бархат амурский Орех маньжурский	3,1±0,05 0	9,1±0,1 0	46,6±0,2 0	17,1±0,1 1,3±0,04	61,7±0,2 7,3±0,08	6,4±0,08 0

Таблица 6

Поступление и перераспределение фосфора в древесных растениях (в микрограммах P_2O_5 на 1 г воздушно-сухого вещества; инъекция 22/XI 1957 г. через верхушку дерева)

Дата определения	Порода и сорт	Почки			Кора		
		из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны	из верхней части кроны	из средней части кроны	из нижней части кроны
2/XI 1957 г.	Бархат амурский Орех маньжурский	0 0	0 0	0 0	0 5,7	0,9 0,12	8,0 0
12/XI 1957 г.	Бархат амурский Орех маньжурский	2,3 0,16	146,7 0	12,4 0	2,4 104,4	200,0 0,4	58,6 0,2
23/XI 1957 г.	Бархат амурский Орех маньжурский	0,6 0	1,8 0	8,3 0	3,0 0,23	10,6 1,4	1,1 0

Результаты проведенной с методической целью инъекции фосфора через вершину дерева также позволяют сделать несколько выводов.

Во-первых, закономерность, найденная при инъекции фосфора в зоне корневой шейки для морозоустойчивых пород, сохраняется и в этом случае — введенный фосфор не поступает в органы генеративного и вегетативного развития. Кажущееся исключение представляет бархат амурский. Это объясняется весьма малой величиной его почек, вплотную прилегающих к коре, что в значительной степени затрудняло взятие проб. Поэтому значительное количество фосфора, вероятно, следует считать фосфором не почек бархата, а коры, прилегающей к месту прикрепления почек.

Во-вторых, последовательно анализируя содержание фосфора в различных частях кроны в разные сроки, а также суммарное содержание фосфора в дереве по срокам, можно сделать вывод о перемещении инъекционного фосфора в корневую систему, что было трудно уловить при инъекции в зоне корневой шейки. Как видно из табл. 5 и 6, это перемещение происходит быстрее у бархата амурского, чем у ореха маньчжурского.

В свете современных данных о более позднем вступлении корневой системы растения, по сравнению с надземной его частью, в состояние глубокого покоя такой вывод не представляется неправомерным. Вероятно, растение, поставленное при инъекции в необычные для него условия снабжения фосфором, транспортирует последний частью в минеральной, частью в органической форме в корневую систему для происходящих там синтезов и, возможно, для выделения излишков фосфора в почву.

Таким образом, применение радиоактивного фосфора в качестве индикатора физиологического состояния древесных растений позволяет при сравнительно небольших затратах времени и труда получить достоверные данные о напряженности физиологических процессов в интересующий исследователя период.

Башкирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
30/VI 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Jeremias, Zur Physiologie der Frosthärtung. Planta, Bd. 47, H. 1, 1956.
2. Н. А. Максимов, Избранные работы по засухоустойчивости и зимостойкости растений, т. II. Изд. АН СССР, М., 1952.
3. Г. А. Самыгин, О причинах гибели растений от мороза. Журн. общей биол., т. 16, № 1, 1955.
4. W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie. Leipzig, 1904.
5. H. Ullrich, Neues zur Frage der Frosthärtung bei Pflanzen. Ber. Deutsch. Botan. Gesellschaft, Generalversammlung — Heft, April, 1957.
6. А. В. Благовещенский, О факторах холодостойкости растений. Сов. субтропики, № 1, 1938.
7. А. В. Благовещенский, Физиологическое действие низких температур на растение. Опыт зарубежных субтропиков, № 5, 1938.
8. А. В. Благовещенский, Вопросы акклиматизации и сравнительная биохимия растений. Тр. Гл. бот. сада, № 1, 1949.
9. А. Л. Курсанов, Н. Н. Крюкова, А. С. Морозов, Влияние температуры на обратимое действие инвертазы в растениях в связи с их холодо- и жароустойчивостью. Изв. АН СССР, 1, 1938.
10. Б. А. Рубин, Н. М. Сисакян, Ферментативные системы мичуринских сортов яблони. Сб. Пробл. биохимии в мичуринской экологии, Изд. АН СССР, М., 1949.
11. F. Kiermeier, Über die Enzymaktivität in gefrorenen Pflanzengewebe. Naturwissenschaft, B. 39, 1952.

12. Л. И. Сергеев, Выносливость растений. Изд. «Сов. наука», М., 1953.
13. Е. С. Мороз, Экспериментально-экологические исследования периода покоя у древесных растений. Эксперимент. ботаника, вып. 6, 1948.
14. П. А. Генкель, Состояние покоя у растений как процесс обособления протоплазмы. Вестник АН СССР, № 8, 1948.
15. П. А. Генкель, Е. З. Окнина, О состоянии покоя у растений. ДАН СССР, т. LXII, № 3, 1948.
16. В. В. Скрипчинский, В. В. Скрипчинский, Зимний покой древесных и кустарниковых пород в районе города Ставрополя. Сб. Матер. по изуч. Ставропольского края, вып. 7, 1955.
17. С. И. Машкин, О стадийном развитии древесных растений. Тр. Воронежского гос. ун-та, т. XLII, вып. 1, Воронеж, 1955.
18. Е. З. Окнина, Е. И. Барская, Изучение физиологии состояния покоя и морозоустойчивости плодовых культур. Сб. Памяти акад. Н. А. Максимова, Изд. АН СССР, М., 1957.
19. Ю. Л. Гужев, Изучение периода покоя у плодовых растений. Журн. общей биол., т. XVIII, № 4, 1957.
20. Л. И. Сергеев, О. А. Забранская, Биологический анализ почек косточковых плодовых пород. Физиол. растений, т. 2, вып. 2, 1955.
21. Л. И. Сергеев, К. А. Сергеева, О стадии яровизации генеративных почек древесных растений. Тезисы докл. на делегатском съезде Всес. ботанического об-ва (9—15 мая 1957 г.), секция физиол. растений, вып. 2, Л., 1957.
22. Л. И. Сергеев, В. К. Мельников, Об изменениях изоэлектрической точки протоплазмы генеративных почек древесных растений. Рефераты докл. на научной сессии Ин-та биологии БФАН СССР, Уфа, 1957.
23. П. А. Генкель, Е. З. Окнина, Изучение глубины покоя древесных пород для диагностики их морозоустойчивости (методические указания). Изд. АН СССР, М., 1952.
24. Тезисы докладов на Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, секция биологии, медицины и сельского хозяйства. М., 1957.
25. А. Л. Коркешко, Дальневосточные древесные породы в условиях Башкирского ботанического сада. Бюлл. Гл. бот. сада, вып. 12, 1952.
26. А. В. Егоров, Внекорневое питание растений фосфором. Изв. ТСХА, т. 3, 1957.
27. W. A. Roach, Plant Injection as a Physiological Method. Annals of Botany, New Series, vol. III, № 9, January, 1939.
28. Л. И. Сергеев, Значение метода Шевырева для физиологии растений. ДАН СССР, т. LVII, № 5, 1947.
29. И. Н. Верховская, Метод меченых атомов в биологии. Изд. МГУ, 1955.
30. В. Г. Нестеров, Общее лесоводство. Гослесбумиздат, М.—Л., 1949.
31. М. Е. Ткаченко, Общее лесоводство. Изд. 2, М.—Л., 1952.
32. Л. И. Сергеев, К. А. Сергеева, Особенности годичного цикла развития и морозоустойчивость плодово-ягодных растений. Сельское хозяйство Башкирии, № 12, 1957.

С. А. КОЛЯГО

О СИСТЕМАТИКЕ
И ПОСТРОЕНИИ ГЕНЕТИЧЕСКИХ РЯДОВ ПОЧВ
(к основам палеопочвоведения)

Сообщение III*

Изложенные в первых двух сообщениях соображения по вопросу об условиях почвообразования и едином почвообразовательном процессе кратко сводятся к следующему:

1. Разработка вопросов палеопочвоведения, или познание единого почвообразовательного процесса, является одной из важнейших теоретических задач современного почвоведения.

2. Единство почвообразовательного процесса нужно видеть не только в общности законов, управляющих почвообразованием, но в первую очередь в историко-геологической преемственности развития почв и почвенных покровов в рамках абсолютного почвенного возраста Земли. Только так понимая сущность единого почвообразовательного процесса и познавая его, можно подойти к разрешению весьма сложной проблемы взаимоотношения моногенеза и полигенеза почв и почвенных покровов.

3. На первом этапе познания единого почвообразовательного процесса представляется целесообразным накапливать материал по истории развития частных почвообразовательных процессов и почв в границах отдельных почвенных покровов.

С этой целью необходимо, во-первых, выявить различные в почвенно-геологическом отношении участки континентов (участки с различным геолого-почвенным возрастом), во-вторых, установить число палеогеографических почвенных покровов в пределах каждого такого участка и, в-третьих, воссоздать историю развития (или относительный возраст) как современных, так и палеогеографических почвенных покровов.

4. При разрешении указанных ближайших задач необходимо опираться на условия почвообразования, изучая не только их современные комплексы, но и палеогеографические.

5. Восстановление по условиям почвообразования географии былых почвенных покровов, а затем и почвенной истории отдельных участков континентов представляет наиболее сложную задачу.

Для разрешения ее предстоит разработать соответствующие методы, в основу которых, по нашему мнению, должен быть положен актуалистический принцип в диалектико-материалистическом его истолковании.

По-видимому, такие методы будут создаваться в процессе глубокого анализа конкретных материалов по почвенной истории отдельных

* Печатается в порядке обсуждения. Сообщение I опубликовано в № 2 журнала за 1958 г., сообщение II — в № 5 за 1958 г. — *Ред.*

территорий. Однако было бы неправильным не использовать для этого методы, уже известные в генетическом почвоведении.

К последним относится метод генетических рядов почв, в разработке которого приняли участие Н. М. Сибирцев [1—3], Д. Г. Виленский [4], И. П. Герасимов, А. А. Завалишин и Е. Н. Иванова [5], Н. П. Ремезов [6], Н. Н. Розов [7, 8], Е. Н. Иванова [9, 10], О. В. Макеев [11] и др. Критический анализ материалов, посвященных этому методу, позволил прийти к выводу о возможности использования его для установления и выражения истории развития почв и почвенных покровов. При этом выявилась необходимость создать систематику и методику построения генетических рядов почв, отличающихся от предложенных другими авторами.

Современные данные о генезисе и географии почв не оставляют сомнения в том, что почвы в процессе развития весьма постепенно сменяли друг друга во времени и пространстве.

Неясными в настоящее время остаются лишь масштабы непрерывно-последовательной смены одних почв другими. Попытка В. Р. Вильямса показать последовательную смену почв во времени и пространстве в широком плане по схеме тундра — пустыня, как известно, не увенчалась успехом. Но это не может служить показателем того, что последовательная смена почв во времени и пространстве вообще не имела места.

Многочисленные факты говорят о том, что такая смена существовала и существует. Но только масштабы непрерывной смены почв были меньшими, чем предполагал В. Р. Вильямс. Они ограничивались и ограничиваются, с одной стороны, размахом циклического изменения биоклиматических условий и, с другой — геоморфологией участков континентов.

Результатом постоянной смены почв другими, т. е. результатом их взаимосвязанного развития, и явились обнаруживаемые в настоящее время генетические ряды почв*.

Поскольку генетические ряды почв являются выражением развития почв, которое отличалось и отличается многообразием форм и направлений, постольку можно не сомневаться в том, что и генетические ряды почв характеризовались и характеризуются весьма большим разнообразием.

Учитывая это и желая использовать генетические ряды почв для восстановления сложной почвенной истории как отдельных участков, так и Земли в целом, мы вынуждены систематизировать их определенным образом.

По нашему мнению, систематика генетических рядов почв должна быть увязана, во-первых, с идеей сопряженного развития почв во времени и пространстве, во-вторых, с систематикой почв и, в-третьих, с систематикой почвенных покровов (почвенно-географическим районированием).

Исходя из идеи сопряженного развития почв в пространстве и во времени, мы считаем необходимым среди многообразия генетических рядов почв различать ряды двух категорий: пространственные и повременные, или историко-генетические.

Под пространственным рядом нами понимается такой генетический

* Под генетическим мы понимаем такой ряд почв, который явился результатом непрерывного и взаимосвязанного развития почв в пределах той или иной территории.

ряд почв, который отражает собой последовательную смену почв в объеме той или иной систематической единицы от одной точки на земной поверхности до другой.

Под историко-генетическим рядом понимается такой ряд почв, который отражает собой также последовательную смену почв в объеме той или иной систематической единицы, но не в пространстве, а во времени, т. е. от одной, более ранней геологической или исторической эпохи до другой, более поздней, в том числе и современной.

По числу и качественному составу компонентов пространственные и историко-генетические ряды не могли и не могут быть одинаковыми для одной и той же территории. Этому противоречит принцип прогрессивного циклического развития природы, а также факты из новейших палеогеографических исследований [12].

Согласно последним, на каждом новом этапе развития одного и того же участка территории возникали новые природные условия, а вместе с ними и почвы. При этом последовательность смены этих новых условий и почв во времени (от этапа к этапу) не совпадала и не совпадает с последовательностью смены их в пространстве как в минувшие, так и в современную эпоху. Иначе говоря, современные (историко-генетические) ряды природных условий и почв, на отдельных участках территории, не повторяли и не повторяют ряды пространственные.

В то же время едва ли можно сомневаться в том, что пространственные и историко-генетические ряды почв формировались и формируются в результате единого процесса развития почв и условий почвообразования. А если это так, то, опираясь на изучение пространственных рядов, как более доступных для выявления, можно подойти и к выявлению историко-генетических рядов и, следовательно, к восстановлению определенных этапов в истории формирования как отдельных почв, так и почвенных покровов (современных и палеогеографических).

С этой целью среди пространственных генетических рядов предлагается различать пространственные ряды различного геологического или исторического возраста.

Современные пространственные ряды почв легко выявляются на основе почвенно-географического изучения того или иного современного почвенного покрова. Более древние пространственные генетические ряды в пределах той же территории могут быть определены только на основе восстановительной географии почв в соответственный отрезок геологического или исторического времени. Разумеется, что степень детальности и достоверности восстановления былой географии почв и, следовательно, былых пространственных генетических рядов почв зависит от уровня развития палеопочвоведения и других сопредельных наук.

Предположим, что на основе совокупностей почвенно-географических, генетических и палеогеографических материалов нам удалось в пределах какой-то территории построить пространственные генетические ряды почв различного возраста. Обозначим условно современный ряд буквой *A*, более древний — *B*, еще более древний — *B* (табл. 1). В случае построения подобных пространственных рядов для конкретных участков земной поверхности ряды, обозначенные буквами *A*, *B* и *B*, могут получить рациональное наименование, отражающее соответственный возраст той или иной фазы развития данного почвенного покрова (современного или палеогеографического), например, ряд современный, ряд железного века и ряд бронзового века.

Пусть компонентами наших условных рядов будут зональные типы почв, как указано в табл. 1.

Таблица 1

Пример соподчиненности абстрактных пространственных и историко-генетических рядов почв

Пространственные ряды	Историко-генетические ряды		
	ряд каштановых почв	ряд черноземов	ряд серых лесных почв
<i>A</i>	Каштановые почвы	Черноземы	Серые лесные
<i>B</i>	Сероземы	Каштановые почвы	Черноземы
<i>B</i>	Каштановые почвы	Черноземы	Серые лесные

Как видно из таблицы, каждый пространственный ряд дает представление о характере почвенного покрова некоторой территории в соответственную эпоху.

Все три пространственные ряда, взятые в совокупности, образуют три историко-генетических ряда, а именно: ряд каштановых почв, ряд черноземов и ряд серых лесных почв. Эти ряды дают представление об истории последовательной смены соответственных почв и формировании почвенного покрова какой-либо территории в целом.

Приведенный принципиальный пример показывает также, что выделено может быть столько пространственных и историко-генетических рядов, сколько существует в принятой систематике почвы таксономических единиц. Так, если принять таксономические единицы систематики почв выше типа, предлагаемые Н. Н. Розовым [7], и таксономические единицы систематики почв в пределах типа, принятые на первом пленуме Комиссии по номенклатуре, систематике и классификации почв при АН СССР [13], то пространственные и историко-генетические ряды могут быть выделены как ряды мировых групп почв, классов, подклассов, типов, подтипов, родов, видов, разновидностей и культурных вариантов. При построении пространственных и историко-генетических рядов в каждом отдельном случае может быть избрана та или иная таксономическая единица. Это, очевидно, должно определяться масштабом исследований.

Таким образом, предлагаемые пространственные и историко-генетические ряды почв легко увязываются с таксономическими единицами систематики почв.

Но для успешного использования генетических рядов почв в качестве методического инструмента восстановления почвенной истории отдельных стран и Земли в целом одной увязки их с таксономическими единицами систематики почв недостаточно.

В тех и других рядах компоненты одного и того же систематического ранга на разных участках земной поверхности могут быть представлены различными конкретными почвами. Кроме того, в пределах одной территории число этих конкретных почв, образующих названные выше ряды, будет одно, а в пределах другой — другое. Эта неизбежная территориальная неравноценность генетических рядов почв по качеству и числу образующих их компонентов и делает необходимой увязку их систематики с систематикой почвенных покровов.

Ранее уже говорилось о том, что все почвенные покровы по возрастному признаку отчетливо разделяются на современные и палеогеографические. В связи с этим среди генетических рядов почв необходимо

различать пространственные и историко-генетические ряды современных и палеогеографических почвенных покровов.

В систематике современных почвенных покровов, т. е. в современном почвенном районировании, принято выделять почвенные покровы зон, фаций, провинций, подпровинций, округов, районов и отдельных массивов [14, 15].

Аналогичные почвенные покровы мыслимы и в систематике палеогеографических почвенных покровов. Казалось бы, что увязка пространственных и историко-генетических рядов почв с систематикой современных и палеогеографических почвенных покровов может быть легко достигнута путем группировки тех и других рядов по указанным таксономическим единицам почвенного районирования, т. е. путем выделения генетических рядов зон, фаций, провинций и т. д. Однако такая увязка не была бы достаточно эффективной.

Для восстановления почвенной истории весьма важно, чтобы взаимосвязанные пространственные и историко-генетические ряды в границах определенной территории были бы возможно однотипными*. При однотипности их в границах того или иного почвенного покрова легче и удобнее сопоставлять их между собой, восстанавливая почвенную историю все более обширной территории и, в конечном счете, земной поверхности в целом.

Различаемые современным почвенным районированием почвенные покровы генетически неодинаковы. Так, в качестве зон и фаций выделяются такие почвенные покровы, своеобразие которых обусловлено в первую очередь биоклиматическими условиями. Провинциальными же единицами (провинция, подпровинция, округ, район и почвенный массив) обозначаются почвенные покровы, своеобразие которых связано с геоморфологическими условиями, т. е. с характером рельефа, материнских пород и с геологической историей. Почвенные зоны и фации часто пересекают резко различные по геоморфологическим условиям провинции и другие провинциальные почвенные покровы, характеризующиеся различной геологической и почвенной историей. Отсюда понятно, что разновозрастные пространственные и историко-генетические ряды одной и той же зоны или фации неизбежно будут существенно различными в границах соответствующих провинциальных почвенных покровов.

А почвенные покровы, обозначаемые провинциальными единицами, отличаясь относительной геоморфологической однородностью, будут иметь и относительно однородные пространственные и историко-генетические ряды.

Таким образом, выявляется, что пространственные и историко-генетические ряды почв мы должны связывать прежде всего с провинциальными почвенными покровами, выделяя ряды провинций, подпровинций и т. д. Но этого мало.

Как известно, в современном почвенном районировании провинциальные единицы выделяются как отрезки зон и подзон в границах соответствующих геоморфологических своеобразных территорий. Поэтому провинциальные почвенные покровы, их история и историко-генетические ряды должны легко группироваться по соответствующим таксономическим единицам геоморфологического районирования. Наиболее крупными и в то же время наиболее резко различными по геологической и почвенной истории, а следовательно, и по степени неоднородности

* В качестве критерия однотипности рядов здесь принимается качественный и количественный состав их компонентов.

пространственных и историко-генетических рядов, по-видимому, являются так называемые «страны».

Эти последние и должны, на наш взгляд, выполнять роль своеобразных «общих знаменателей» систематики пространственных и историко-генетических рядов почв, различаемых по признаку их территориальной принадлежности.

Иначе говоря, представляется методически целесообразным выделять пространственные и историко-генетические ряды почв стран, а в их пределах — ряды почвенных покровов в границах соответствующих единиц геоморфологического районирования и провинциальных единиц почвенного районирования.

Современные данные географии почв говорят о том, что любой почвенный покров, выделяющийся на основе геоморфологического принципа, характеризуется определенной структурой пространственного соотношения образующих его почв. Однако во всех случаях структура почвенных покровов подчиняется двум основным почвенно-географическим закономерностям: зональной и региональной.

В основе первой лежит закономерное изменение в пространстве биоклиматических условий, а в основе второй — изменение условий геоморфологических. Вследствие зональной смены почв образуются зональные генетические ряды почв. Региональная же смена почв, или смена их от одного геоморфологически своеобразного участка к другому, обуславливает образование своих генетических рядов, отличных от рядов зональных. Их мы предлагаем называть геоморфологическими рядами.

Следовательно, пространственные и историко-генетические ряды в пределах того или иного регионального почвенного покрова должны разделяться на зональные и геоморфологические.

Однако и такой территориальной конкретизации указанных генетических рядов почв еще недостаточно для успешного выяснения почвенной истории различных участков земной поверхности. Дело в том, что как зональные, так и геоморфологические ряды почв не могут быть равноценными в историко-генетическом отношении на участках с различной геоморфологией.

Остановимся вначале на необходимости подразделения зональных генетических рядов.

Известно, что выражением зонального изменения условий почвообразования и почв являются почвенные зоны, подзоны и микрозоны четырех типов: 1) широтные, 2) меридиональные, 3) вертикальные, или поясные и 4) кольцевые.

Первые два типа зон, подзон и микрозон характерны для равнин, причем зоны меридиональные, в отличие от широтных, свойственны таким равнинам, в пределах которых атмосферная циркуляция осложнена смежными горными сооружениями и водоемами.

Третий тип зональности (поясности) присущ горным сооружениям, четвертый — депрессиям разных размеров (впадинам, котловинам, мезо- и микропонижениям).

Как видно, каждый тип зональности связан с определенными геоморфологическими условиями. Иначе говоря, тип зональности отражает провинциальные условия.

История формирования зоны, подзоны и микрозоны одного типа может быть существенно отличной от истории формирования таковых другого типа. Поэтому важно среди зональных рядов различать пространственные и историко-генетические ряды по типам зональности, т. е. ряды широтных, меридиональных, вертикальных и кольцевых зон, подзон и микрозон.

Разумеется, зональные ряды должны включать в себя лишь почвы, которые в данных условиях являются зональными. А такими могут быть, с нашей точки зрения, и солонцы, солончаки, болотные почвы и другие, которые выделяются обычно под названием интразональных.

Здесь мы исходим из того, что так называемые интразональные почвы остаются таковыми до тех пор, пока мы рассматриваем их в составе почвенных зон или подзон. Но как только мы переходим к анализу микрозон, эти почвы становятся в полной мере зональными, образующими соответственные микрозоны. Очевидно, нужно отказаться от принятого до настоящего времени строгого разграничения всех известных почв на две постоянные группы зональных и интразональных. Эти две группы, несомненно, существуют. Однако состав их непостоянен.

Почвы из группы зональных могут и должны переводиться в группу интразональных, и наоборот. Только зональных и только интразональных почв в природе не существует. Все известные почвы по существу являются зональными. Вместе с тем в определенных условиях каждая из них может характеризоваться интразональным распространением, т. е. представляет собой включение среди других почв, в основном формирующих почвенный покров зон, подзон и микрозон на равнинах или поясов, подпоясов и микропоясов в горах.

Интразональное расположение почв определяется геоморфологической спецификой той или иной провинциальной единицы почвенного районирования. Поэтому различные комплексы интразональных почв являются выражением различной почвенной истории сравниваемых участков земной поверхности. Своеобразие почвенной истории, например, двух сравниваемых участков континента может быть выявлено в полной мере лишь в том случае, если интразональные, в нашем понимании, почвы обоих участков найдут свое место в геоморфологических рядах.

При построении последних необходимо, очевидно, учитывать, что зональные и интразональные почвы в своем развитии связаны неразрывно. Отсюда в состав геоморфологических рядов должны входить как одни, так и другие.

На геоморфологически неравноценных территориях пространственные и историко-генетические связи между зональными и интразональными почвами могут быть самыми разнообразными. Поэтому и геоморфологические ряды почв могут характеризоваться большим разнообразием. Их учет и систематизация — дело будущего.

В настоящее же время при построении геоморфологических рядов в пределах изучаемого почвенного покрова следует исходить из реально существующих типов пространственных связей между зональными и интразональными почвами, выявляемых путем соответственного почвенно-географического анализа.

Выводы

1. Метод генетических почвенных рядов может и должен быть использован для установления и выражения почвенной истории как отдельных участков, так и Земли в целом.

2. Для использования данного метода в указанном направлении требуется, чтобы систематика генетических рядов почв была увязана с идеей одновременного развития почв во времени и пространстве, с систематикой почв и систематикой почвенных покровов.

3. По отношению к взаимосвязанному в пространстве и во времени развитию почв необходимо различать пространственные ряды разного возраста и ряды историко-генетические. Последние выявляются путем последовательного наложения разновозрастных пространственных рядов в границах определенной территории.

4. По отношению к систематике почв пространственные и историко-генетические ряды почв разделяются нами по числу таксономических единиц современной систематики почв, т. е. они могут быть рядами мировых групп почв, классов, подклассов, типов и т. д.

5. По отношению к систематике почвенных покровов или почвенному районированию пространственные и историко-генетические ряды предлагается разделять: а) на ряды современных и палеогеографических почвенных покровов, б) на ряды провинциальных и зональных почвенных покровов. При этом ряды провинциальных почвенных покровов должны подчинять себе ряды зональных почвенных покровов, а сами подчиняться генетическим рядам почв в границах таксономических единиц геоморфологического районирования. Иначе говоря, для успешного познания истории развития почв и почвенных покровов ведущее значение приобретают не почвенные зоны, а почвенные провинции в границах крупных геоморфологических идентичных территорий — областей или стран.

6. Пространственные историко-генетические ряды почв, выделяемые в пределах отдельных провинциальных почвенных покровов, а затем и в пределах соответственных единиц геоморфологического районирования, могут быть зональными и геоморфологическими.

7. Учитывая провинциальность различных типов зональности, необходимо среди зональных генетических рядов почв различать ряды широтных, меридиональных, кольцевых и вертикальных зон, подзон и микрозон. При этом компонентами, образующими указанные зональные ряды, должны быть зональные почвы соответственного систематического ранга, в зависимости от масштаба исследований.

8. Геоморфологические ряды могут быть различными и определяться реально существующими пространственными и историко-генетическими связями между зональными и интразональными почвами. Выявление и систематизация их — дело будущего.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
23/IX 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Сибирцев, Почвоведение. Избр. соч., т. 1, М., 1951.
2. Н. М. Сибирцев, Об основаниях генетической классификации почв. Избр. соч., т. II, М., 1953.
3. Н. М. Сибирцев, Краткий обзор главнейших почвенных типов России. Избр. соч., т. II, М., 1953.
4. Д. Г. Виленский, Аналогичные ряды в почвообразовании и их значение для построения генетической классификации почв. Тифлис, 1924.
5. И. П. Герасимов, А. А. Завалишин, Е. Н. Иванова, Новая схема общей классификации почв СССР. Почвоведение, № 7, 1939.
6. Н. П. Ремезов, Роль биологического круговорота элементов в почвообразовании под пологом леса. Почвоведение, № 7, 1956.
7. Н. Н. Розов, К вопросу о принципах построения генетической классификации почв. Почвоведение, № 6, 1956.
8. Н. Н. Розов, Предварительные итоги дискуссии по вопросам классификации почв в журнале «Почвоведение» в 1955 и 1956 гг. Почвоведение, № 4, 1957.

9. Е. Н. Иванова, Систематика почв северной части Европейской территории СССР. Почвоведение, № 1, 1956.
10. Е. Н. Иванова, Опыт общей классификации почв. Почвоведение, № 6, 1956.
11. О. В. Макеев, Генетические ряды почв. Почвоведение, № 12, 1957.
12. К. К. Марков, Палеогеография, М., 1951.
13. Н. Н. Розов, Н. А. Караваева, Т. А. Роде, Первый пленум Комиссии по номенклатуре, систематике и классификации почв при Академии наук СССР. Почвоведение, № 8, 1957.
14. Н. Н. Розов, Принципы природного районирования СССР для целей сельскохозяйственного производства. Почвоведение, № 8, 1954.
15. П. А. Летунов, Принципы комплексного природного районирования в целях развития сельского хозяйства. Почвоведение, № 3, 1956.

ХРОНИКА

В ПРЕЗИДИУМЕ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АН СССР

На основании постановления Президиума Академии наук СССР от 12 декабря 1958 г. Институт леса АН СССР переведен из Московской области в г. Красноярск. Институту присвоено наименование «Институт леса и древесины», и он включен в систему Сибирского отделения АН СССР. Институту леса и древесины СО АН СССР переданы Среднеказахстанский стационар по защитному лесоразведению и Якутский стационар по изучению лиственных лесов Института леса АН СССР. На Институт возложено методическое руководство работой лесных отделений и групп, имеющих в гг. Новосибирске, Иркутске и Дальневосточном филиале СО АН СССР.

Директором Института леса и древесины назначен профессор, доктор с.-х. наук А. И. Жуков. Главной задачей Института является разработка научных основ правильной организации лесного хозяйства и эксплуатации леса, охраны леса от пожаров и вредителей, комплексного использования древесины и учет лесных ресурсов Сибири и Дальнего Востока.

3 марта 1959 г. Бюро Президиума Сибирского отделения АН СССР заслушало сообщение профессора А. И. Жукова о ходе перебазирования Института в г. Красноярск и наметило ряд мер по оказанию помощи институту.

* * *

Президиум Сибирского отделения АН СССР 7 января с. г. принял постановление о создании Комиссии по общественным наукам.

Комиссия призвана координировать научно-исследовательскую работу академических и неакадемических учреждений Сибири и Дальнего Востока в области общественных наук. Председателем Комиссии утвержден заведующий кафедрой философии Сибирского отделения АН СССР доктор философских наук И. И. Матвеев. В состав Комиссии вошли директор Института экономики и организации промышленного производства СО АН СССР член-корр. АН СССР Г. А. Пруденский, директор Бурятского КНИИ СО АН СССР кандидат философских наук Д. Д. Лубсанов, профессор Томского государственного университета доктор исторических наук И. М. Разгон, писатель А. Л. Коптелов, Б. Л. Беляев и др.

* * *

Постановлением Президиума АН СССР от 23 января 1959 г. утверждено решение Президиума Сибирского отделения АН СССР о создании в составе Биологического института СО АН СССР лаборатории микробиологии насекомых.

Возглавит лабораторию профессор доктор ветеринарных наук В. И. Полтев. Лаборатория ставит своей задачей разработку теоретических основ микробиологии насекомых и микробиологического метода борьбы с вредными насекомыми.

* * *

В январе 1959 г. принято постановление Президиума Сибирского отделения АН СССР об организации на строительстве Братской ГЭС опорного пункта Восточно-Сибирского филиала СО АН СССР по изучению биологии, экологии, физиологии кровососущих насекомых (гнуса) и дальнейшей рационализации методов борьбы с ними. Для разработки мер борьбы с гнусом создана координационная комиссия, в которую вошли видные ученые Сибирского отделения — биологи, физики, химики.

* * *

При Сибирском отделении АН СССР создана Комиссия по охране природы. Возглавляет Комиссию академик А. А. Трофимук, заместитель — член-корреспондент АН СССР Н. Н. Некрасов. При Комитете по охране природы Сибирского отделения созданы региональные комиссии в гг. Красноярске, Иркутске, Якутске, Улан-Удэ, Владивостоке, Южно-Сахалинске, Петропавловске-на-Камчатке. Руководство работой региональных комиссий возложено на председателей Президиумов Восточно-Сибирского, Якутского и Дальневосточного филиалов и директоров комплексных научно-исследовательских институтов Сибирского отделения.

Особое внимание Комиссии обращено на исследование вопросов сохранения фауны и флоры озер Байкала, Телецкого и прилегающих к ним районов.

В. А. Батищев.

ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ПРОБЛЕМАМ ВЗРЫВА

С 16 по 20 февраля с. г. в Новосибирске в Институте гидродинамики Сибирского отделения АН СССР проходило Всесоюзное совещание по проблемам народнохозяйственного использования взрыва.

Основная цель совещания заключалась в том, чтобы путем прямого контакта представителей науки и практики, работающих над проблемами использования взрыва в народном хозяйстве, наладить систематический обмен, выявить наиболее важные для практики задачи.

В работе совещания приняли участие 72 представителя от 20 организаций Новосибирска, Москвы и Ленинграда. Было заслушано и обсуждено 24 доклада, причем большая часть их была посвящена большим взрывам, при которых одновременно подрываются тысячи и даже десятки тысяч тонн взрывчатки. Взрывы такой мощности стали применяться сравнительно недавно.

Согласно утвержденному на XXI съезде КПСС семилетнему плану такие взрывы должны получать широкое распространение, особенно в Сибири и на Дальнем Востоке. Это связано с тем, что, как показала практика, метод горных разработок вскрышей является самым эффективным. Залегающие на глубине десятков метров ценные породы после взрыва оказываются на поверхности, и тяжелый труд шахтера может заменить экскаватор.

Участники совещания с большим интересом прослушали выступление крупнейшего специалиста-практика по взрывному делу М. М. Докучаева, который рассказал о проекте вскрытия крупного угольного пласта в Южной Якутии на глубине около 100 метров. Здесь предполагается произвести взрыв почти 500 тысяч тонн взрывчатки. Правильный расчет такого взрыва может сэкономить десятки, а может быть, и сотни миллионов рублей.

Ряд сообщений был посвящен вопросам безопасности взрывов в случаях, когда взрыв происходит вблизи населенного пункта.

В докладах излагались общие вопросы теории взрыва.

В сообщениях и прениях были также затронуты вопросы, связанные с более широким внедрением в промышленность различных новых принципов, разработанных за последние десятилетия во взрывном деле — принцип использования удлиненных зарядов, принцип коммулятивных зарядов, взрывного бурения (в частности, искрового бурения) и т. д.

Совещание показало, что в области применения взрыва есть еще много неиспользованных резервов, что работа многочисленных институтов, лабораторий, управлений и вузов, занимающихся вопросами теории и практики взрывного дела, координируется крайне слабо. До сих пор существует ничем не оправданный параллелизм в работе, отсутствует взаимная информация заинтересованных организаций.

Совещание обратилось в Президиум СО АН СССР с просьбой создать Ученый совет по проблеме взрыва. Состав Совета был утвержден на заключительном заседании совещания; в него вошли 30 специалистов-взрывников из разных организаций, различных городов нашей страны. На Совет возложена координация работы всех учреждений страны, занимающихся взрывами. Совещанием принято решение об издании роталитным способом научных работ по взрыву с немедленной рассылкой их заинтересованным организациям.

А. А. Дерibas.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
12	21 снизу		
14	6		
16	23 сверху		
18	Табл. 1, в колонке		
47	Табл. 3, в колонке		
86	Табл. 5, графа 2		
104	3 сверху		
131	3		

при $0,1 \sigma < u_{обр} < (3-5) \sigma i_{обр} \approx const$
для $u_{обр} > 0,1 \sigma$
 $a, g = 0$
 $1iO_2$
 $\Sigma V_{ат.}$ $\Sigma R_{ат.}$
 $H_2 SO_4$
Аминоац1

при $0,1 \sigma < u_{обр} < (3-5) \sigma i_{обр} \approx const$
для $u_{обр} > 0,1 \sigma$
 $a, r, g = 0$
 FiO_2
 $\Sigma V_{aT.}$ $\Sigma R_{aT.}$
 $H_2 CO_4$
Аминоац1

При Комиссии по охране природы

При Комитете по охране природы

АНИИ

ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

рная зависимость магнитострик-	3
енностях температурных характе-	10
мителей типа ДГ-Ц	18
вопросу о выборе рационального	30
вых россыпей Западной Сибири	
ов на рекогносцировочных изы-	
селениды марганца	42
гидролиз фтористого кальция	49
их с добавкой двуокиси кремния	62
Фишер, Лабораторный метод по-	67
ованием изобутана этиленом	76
H_2O при $25^\circ C$	83
ение химического состава рапы	
даным	
Козырева, Анабазин—ингибитор	
ия	
твенничных лесов Центральной	89
источников азотного питания на	98
herium	105
зультат нарушения фосфорного	112
как индикатор физиологического	124
ии генетических рядов почв	
йшение III	
КА	
СССР	133

* * *

При Сибирском отделении АН СССР создана и возглавляет Комиссию академик А. А. Трофимук, зам. академика АН СССР Н. Н. Некрасов. При Комитете по охране природы при региональные комиссии в гг. Красноярске, Иркутске, Южно-Сахалинске, Петропавловске-на-Камчатке. Ряд комиссий возложено на председателей Президиумов Дальневосточного филиалов и директоров комплексов институтов Сибирского отделения.

Особое внимание Комиссии обращено на исследования флоры озер Байкала, Телецкого и прилегающих.

ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО

С 16 по 20 февраля с. г. в Новосибирске в Институте АН СССР проходило Всесоюзное совещание по использованию взрыва.

Основная цель совещания заключалась в том, чтобы объединить представителей науки и практики, работающих над проблемами родного хозяйства, наладить систематический обмен опытом и информацией.

В работе совещания приняли участие 72 представителя из 15 республик, областей, городов и Ленинграда. Было заслушано 15 докладов, посвященных большим взрывам, тысячи и даже десятки тысяч тонн взрывчатки. Многие из них сравнительно недавно.

Согласно утвержденному на XXI съезде КПСС, взрывы должны получать широкое распространение, особенно в сельском хозяйстве. Это связано с тем, что, как показала практика, является самым эффективным. Залегающие на глубине после взрыва оказываются на поверхности, и т. д.

Участники совещания с большим интересом слушали выступления специалистов-практиков по взрывному делу М. М. Мухоморова, вскрытия крупного угольного пласта в Южном Казахстане. Здесь предполагается произвести взрыв почти 5 миллионов тонн взрывчаткой, может сэкономить десятки миллионов рублей.

Ряд сообщений был посвящен вопросам взрыва, происходящего вблизи населенного пункта.

В докладах излагались общие вопросы технологии взрыва, в сообщениях и прениях были также затронуты вопросы внедрения в промышленность различных средств десятилетия во взрывном деле — принцип коммулятивных зарядов, взрывного броска и т. д.

Совещание показало, что в области применения взрывчатых резервов, что работа многочисленных вузов, занимающихся вопросами теории и практики, крайне слабо. До сих пор существует ничем не связанная взаимная информация заинтересованных организаций.

Совещание обратилось в Президиум Советов по проблеме взрыва. Состав Совета был определен на совещании; в него вошли 30 специалистов-взрывников из различных городов нашей страны. На Совет возложено решение вопросов, занимающихся взрывами. Совещанием определен способ научных работ по взрыву с необходимыми организациями.

А. А. Дерибас.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕХНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

- А. Я. Власов, И. Л. Гуськова, Температурная зависимость магнитоэлектрических свойств железа 3
 Н. Г. Алферьева, К. Б. Карандеев, Об особенностях температурных характеристик точечных германиевых выпрямителей типа ДГ-Ц 10
 Ю. Г. Мелик-Степанов, И. Н. Плаксин, К вопросу о выборе рационального способа обогащения титано-циркониевых россыпей Западной Сибири 18
 М. П. Черменский, Применение аэрометодов на рекогносцировочных изысканиях железных дорог 30

ХИМИЯ

- С. С. Бацапов, Л. И. Горогоцкая, Галогенселениды марганца 42
 М. А. Михайлов, Т. И. Ведерникова, Пиролиз фтористого кальция и флюорита в динамических условиях с добавкой двуокиси кремния 49
 И. Л. Котляревский, А. Н. Волков, Л. Б. Фишер, Лабораторный метод получения 2,3-диметилбутана алкилированием изобутана этиленом 62
 А. С. Колосов, Система $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 25°C 67
 Т. М. Сосипатров, М. Ф. Ляпунов, Изменение химического состава рапы озера Б. Ажбулат по многолетним данным 76
 К. С. Курыдин, Е. А. Никонова, Р. А. Козырева, Анабазин—ингибитор кислотной коррозии стали 83

БИОЛОГИЯ

- А. И. Уткин, Краткая характеристика лиственных лесов Центральной Якутии 89
 И. А. Мазилкин, О. М. Шлыкова, Влияние источников азотного питания на азотный обмен в клетках *Vacc. megatherium* 98
 В. Г. Рейфман, Ржавость картофеля — результат нарушения фосфорного обмена 105
 В. К. Мельников, Радиоактивный фосфор как индикатор физиологического состояния древесных растений 112
 С. А. Коляго, О систематике и построении генетических рядов почв (к основам палеопочвоведения) Сообщение III 124

ХРОНИКА

- В президиуме Сибирского отделения АН СССР 133

Технический редактор *Н. М. Пестова*. Корректоры: *Н. М. Савицкая, В. А. Прохирова*.

МДН 0200. Подписано к печати 1 апреля 1959 г. Тираж 1200. Заказ № 25. Формат бумаги
165x105₁₆-4,25 бум. л. 11,64 печ. л.+1 вклейка. 13,5 изд. л.

Издательство: Сибирского отделения Академии Наук СССР, Советская, 20. Типография № 1
Полнографиздата, Новосибирск, Красный проспект, 20. Цена 1 руб.

Цена 7 руб.