

П-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

9

НОВОСИБИРСК

1960

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

9

ИЗДАТЕЛЬСТВО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1960

А. М. БАТАЛИН

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ

(к столетию г. Владивостока)

Вековая история Владивостока — это одновременно история развития морских исследований и формирования города как крупного морского научного центра на Дальнем Востоке.

Во Владивостоке очень важную роль играют научные учреждения, деятельность которых связана с изучением морей Дальнего Востока и Тихого океана: Тихоокеанский институт рыбного хозяйства и океанографии (ТИНРО), Дальневосточный научно-исследовательский гидрометеорологический институт (ДВНИГМИ), Приморское управление гидрометеорологической службы (ПУГМС), учреждения Гидрографического управления ВМФ и др. К порту Владивосток приписан флот исследовательских судов более 20 вымпелов во главе с такими лидерами, как «Витязь», «А. И. Воейков», «Ю. М. Шокальский». В морских и океанских экспедициях, выходящих из Владивостокского порта, участвуют многие центральные научные учреждения. Институт океанологии АН СССР (ИОАН), Зоологический институт АН СССР (ЗИН), Государственный океанографический институт (ГОИН), Московский государственный университет, Всесоюзный научный институт рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО), Центральный институт прогнозов (ЦИП), Центральная аэрологическая обсерватория, Главная геофизическая обсерватория (ГГО) и многие другие.

Дооктябрьский период связан с работами адмирала С. О. Макарова [1], который ввел фундаментальные представления об основных чертах режима вод дальневосточных морей. Э. Майдель, Н. В. Давыдов, М. Е. Жданко и многие другие гидрографы установили сеть наблюдений над приливными явлениями — течениями и колебаниями уровня. П. Ю. Шмидт, А. И. Солдатов, В. К. Бражников, М. П. Павленко и другие исследователи провели обширные биологические и океанологические исследования в дальневосточных водах. В 1912 г. во Владивостоке была создана метеорологическая обсерватория, и ее сотрудники приступили к изучению проблемы климата моря. Первая мировая война, а затем интервенция значительно задержали развитие морских научных исследований, в сущности, прекратив их на длительное время.

Новый период развития морских исследований начался после установления Советской власти на Дальнем Востоке. В 1922 г. была восстановлена деятельность метеорологической обсерватории и вскоре создана Морская обсерватория Главного гидрографического управления. В 1925 г. по приглашению Дальревкома во Владивосток для организации морских научных исследований прибыл известный советский ученый проф. К. М. Дерюгин с большой группой научных сотрудников.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

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

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

На м. Басаргин Дерюгиным была организована научно-промысловая станция, преобразованная позже в Тихоокеанский институт рыбного хозяйства и океанографии.

Океанологические и гидробиологические исследования в Японском море были организованы Дальневосточным государственным университетом под руководством К. А. Гомоюнова и А. А. Бродского.

В 1932—1933 гг., после нескольких лет подготовки, начала свою работу Тихоокеанская экспедиция под руководством К. М. Дерюгина. Главной целью этих экспедиционных исследований, охвативших одновременно Японское, Охотское и Берингово моря, было изучение режима вод в связи с потребностями быстро развивающейся рыбной промышленности.

Экспедиция состояла из нескольких отрядов. Япономорским руководил А. К. Леонов, Охотоморским — П. В. Ушаков и Берингоморским — Г. Е. Ратманов, трагически погибший в Беринговом море осенью 1939 г. Общий состав экспедиции доходил до 350 чел., к работам было привлечено более 10 судов, главным образом паровых траулеров. Понсковыми ихтиологическими работами на специальном отряде судов руководил П. Ю. Шмидт. В результате появилась большая серия работ — монографий, статей и атласов, посвященных режиму вод дальневосточных морей. Были составлены подробные схемы течений Японского и Охотского [2], Берингова и Чукотского [3] морей; показано, что в дальневосточные моря вливается мощный поток тихоокеанских вод, определяющий основные черты гидрохимического состава этих морей; описаны условия формирования водных масс и сделана попытка их классификации; установлены некоторые закономерности формирования «холодного промежуточного слоя» и разработаны многие другие вопросы морского режима. Результаты биологических исследований могли быть предметом самостоятельной обширной сводки. Самым важным результатом экспедиции явилась разработка основ промышленного рыболовства в дальневосточных морях.

В Дальневосточном геофизическом институте, созданном в 1931 г., систематизировались наблюдения над приливными явлениями (А. Е. Крафт), разрабатывались проблемы мелиорации климата (П. И. Колосков) и создавались основы современной синоптической метеорологии дальневосточных районов (В. Ф. Сочинский). В морском отделе института успешно разрабатывались проблемы гидрофизики Японского моря (К. А. Гомоюнов). В 1935—1936 гг. были проведены завершающие экспедиционные исследования Тихоокеанской экспедиции (Н. А. Белинский). Управление портовых изысканий и Геофизии вели обстоятельные исследования в районе лимана Амура (А. А. Гервер, Н. А. Баландин).

Во второй половине 30-х годов развернулись регулярные океанологические и биологические исследования в Японском море, проводимые ТИНРО и научными учреждениями Гидрометеорологической службы. Основной задачей этих исследований было выяснение природы резких изменений уловов промысловых рыб — дальневосточной сардины, сахалино-хоккайдоской сельди и др.

В послевоенные годы быстро расширялась система изучения дальневосточных вод. Экспедиционный флот ТИНРО, ДВНИГМИ, ПУГМС и других научных и научно-производственных учреждений пополнялся современными судами, вооруженными современным научным оборудованием и аппаратурой. Изменялся и характер экспедиционных работ. Наряду с регулярными океанологическими исследованиями на стандартных разрезах, необходимыми для оценки изменчивости состояния

вод во времени и пространстве, проводились специализированные экспедиционные исследования. ДВНИГМИ совместно с ГОИНОМ и другими учреждениями обстоятельно инструментально исследовал течения в северо-западной и северной частях Охотского моря и проливах Курильской гряды, а также в некоторых других районах дальневосточных морей. Обработка материалов наблюдений привела к созданию достаточно надежных представлений о мощных приливных течениях этих районов и к разработке большой серии навигационных пособий.

Крупным событием в деятельности морских научных учреждений Владивостока и всего Дальнего Востока было прибытие сюда в 1949 г. экспедиционного судна Института океанологии АН СССР «Витязь». Комплексная экспедиция на «Витязе» при участии научных работников местных морских учреждений развернула крупные океанологические исследования в дальневосточных водах. Из года в год в течение почти 10 лет продолжались экспедиции «Витязя» в дальневосточных морях и в Тихом океане. За это время в работах на «Витязе» приняло участие по меньшей мере 1000 научных работников центральных и местных научных учреждений и студентов высших учебных заведений страны. Творческое сотрудничество работников местных и центральных научных учреждений привело к общему подъему научного уровня морских исследований на Дальнем Востоке.

Комплексной экспедицией на «Витязе» совместно с научными учреждениями Владивостока были выполнены важные исследования дальневосточных вод. Только краткое изложение их результатов составляет несколько десятков томов трудов экспедиции. Детальные промеры глубин значительно расширили представления о рельефе дна дальневосточных морей, была создана достаточно подробная карта глубин района Курило-Камчатской глубоководной впадины, получены подробные характеристики морских осадков, выяснен характер течений в глубоководных районах дальневосточных вод, и, что особо важно, установлено, что происходит достаточно энергичная вентиляция глубоководных впадин. Работы экспедиции значительно уточнили наши представления о химизме вод дальневосточных морей, о происхождении солевых масс и о распределении гидрооптических, гидроакустических и других гидрофизических характеристик. Результаты гидробиологических, ихтиологических, бактериологических, зоологических исследований экспедиции изложены в большой серии монографий, статей, атласов и научных сообщений.

Общий подъем морских научных исследований находит свое выражение в значительном и непрерывном расширении работ местных научных учреждений.

В связи с особой навигационной значимостью знания ледового режима учреждениями Гидрометеорологической службы и прежде всего ДВНИГМИ была организована стабильная система авиационных ледовых наблюдений в морях Дальнего Востока, которая дала возможность достаточно точно представить картину процессов развития ледяного покрова этих морей и значительно улучшить обеспечение интересов мореплавания и рыболовства. Осенью 1959 г. в распоряжение ДВНИГМИ прибыл новый крупный экспедиционный корабль «А. И. Воейков», вооруженный самыми современными средствами изучения океана и атмосферы, включая метеорологические ракеты. Этот «корабль погоды» должен находиться в определенном ограниченном районе океана и вести здесь непрерывные комплексные океанологические, метеорологические и геофизические наблюдения. Летом 1960 г. прибыл точно такой же корабль «Ю. М. Шокальский». Оба эти корабля будут

вести не только стационарные наблюдения по программе «кораблей погоды», но также обширные исследования в Тихом океане. Значительно расширились экспедиционные исследования ТИНРО. Экспедиции этого института работают в северной части Тихого океана, в заливе Аляска, в Желтом и Восточно-Китайском морях, в Тихом океане к востоку от Японии, в Тонкинском заливе и в других районах дальневосточных вод. Деятельность всех этих экспедиций связана с изучением новых рыбопромысловых районов и новых объектов промысла. Обширную программу океанографических исследований выполняют учреждения Гидрографического управления ВМФ.

На физико-математическом факультете Дальневосточного государственного университета с 1957 г. созданы специализация по физике моря и лаборатория физики моря. Это обусловлено тем, что с каждым годом вооружение экспедиционных судов пополняется современными физическими приборами, в практике морских работ все более широко применяются современные физические методы исследований, материалы наблюдений анализируются средствами и методами современной физики, механики, математики. Все это требует, чтобы молодые специалисты-мореведы получали достаточно высокую физико-математическую подготовку и навыки в области современной экспериментальной физики. Как и в МГУ, где эта специализация получила наиболее полное развитие, программы подготовки студентов ДВГУ основаны на теории и методах школы акад. В. В. Шулейкина. В лаборатории физики моря при участии студентов разворачиваются исследования по гидрооптике, термике моря, динамике течений и некоторым другим разделам физики дальневосточных вод.

Важной чертой современного развития морских научных исследований на Дальнем Востоке является установление дружеских творческих связей советских и зарубежных ученых. Обширные работы были проведены по плану МГГ—МГС. Совместные исследования с учеными КНР, КНДР и других стран проводит ТИНРО. Экспедиция на «Воейкове» установила деловой контакт с работниками метеорологической службы Малайи, познакомила широкие круги научной общественности Сингапура с достижениями советской науки и заложила фундамент дружбы с народами Азии. Визит дружбы «Витязя» в Японию и США во многом способствовал установлению взаимопонимания советских ученых и научной общественности этих стран. Посещение ДВГУ президентом Академии наук КНДР акад. Пек Нам Уном и сопровождающими его лицами, а также сотрудниками Института океанологии КНР и Шаньдунского университета и ознакомление их с работой лаборатории физики моря послужило основанием для развития дальнейших творческих связей наших научных работников и ученых этих стран. На путях мира, сотрудничества и соревнования открываются широкие возможности совместной деятельности советских и зарубежных ученых в области научных исследований на Дальнем Востоке.

Развитие морской науки на Дальнем Востоке определяется прежде всего интересами рыбной промышленности, мореплавания, портостроения и других видов хозяйственной деятельности. Все это налагает особую ответственность на работников научных учреждений Владивостока за наиболее эффективное использование материально-технических ресурсов и научную отдачу. Одновременно это означает необходимость упорной и систематической борьбы за повышение уровня самой морской науки обогащение знаний о море новыми достижениями и открытиями.

Ведущей отраслью народного хозяйства на Дальнем Востоке является рыбная промышленность, предъявляющая наиболее сложные

требования к изучению морей, обусловленные тем, что состояние вод моря определяет условия существования морских организмов. В дальневосточных водах особенно резко обнаруживается связь развития морских организмов с определенными гидрологическими условиями, водными массами, поверхностями разделов между различными водными массами, или фронтами, а состояние вод определяется прежде всего течениями, вне связи с которыми невозможно существование водных масс, главных и второстепенных поверхностей раздела — фронтов. Изменчивость состояния вод моря как кратковременная, так сезонная и многолетняя обусловлена прежде всего соответствующими изменениями течений. В дальневосточных водах это относится к режиму главной струи Куросно и его ветвей в океане и в дальневосточных морях. Крупные колебания уловов многих промысловых рыб в течение нескольких последних десятилетий имели своей главной причиной соответствующие по масштабам и длительности изменения состояния океанических и морских течений не только в области дальневосточных вод, но и во всей северной половине Тихого океана. Без преувеличения можно сказать, что проблема рыбного промысла так относится к мореведению и прежде всего к динамике течений, как инженерное искусство относится к физике, механике и математике.

Другой не менее важной отраслью экономики Дальнего Востока является морской транспорт, быстро растущий количественно и качественно. В сложном навигационном дальневосточном районе деятельность транспортного флота, как и рыбопромыслового, обеспечение безопасности мореплавания, повышение рентабельности морских перевозок требуют соответствующего обеспечения океанологическими данными. На первый план здесь выдвигаются вопросы режима течений (особенно в многочисленных проливах), приливов морского волнения, льдов и коррозии судов. К знанию этих элементов портостроительная практика присоединяет вопросы физико-химического воздействия морских вод на строительные материалы, заносимости портов и очистки их, воздействия волн и льдов на береговые сооружения и др.

Исходя из такого рода требований производственной практики к морским исследованиям, рассмотрим некоторые наиболее важные проблемы океанографии на Дальнем Востоке.

1. Приливные течения на Дальнем Востоке весьма развиты. В некоторых районах, например в проливах и узкостях, скорости их могут достигать 3—5 и более узлов. В интересах навигации необходимо специальное изучение приливных течений, что привело к широкому развитию наблюдений над ними в практике многочисленных экспедиций. Обобщение наблюдений в виде различных пособий, справочных таблиц и атласов сделано главным образом в ДВНИГМИ и в ГОИНе.

Однако эти полезные разработки можно рассматривать лишь как начало обобщения сведений о приливных течениях. Наблюдения, на основе которых они сделаны, относятся к отдельным точкам моря, где судно могло стоять на якорях. Многократные наблюдения в каждой из таких точек позволяют выяснить связь приливных течений с вариациями астрономических факторов и далее предвычислить течения. Мощный поток вод, каким является приливное течение, необходимо представлять в пространстве, а не только в точке. Практически пространственную характеристику приливных течений можно получить, приближенно сгущая в данном районе моря точки наблюдений и интерполируя течения между точками. Однако объективный критерий количества таких точек нельзя установить, как нельзя проводить такие работы на достаточно больших пространствах, особенно в открытых глубоководных районах дальнево-

сточных морей, где массовые якорные постановки практически исключены, а установка автономных самописцев слишком дорога.

В ГОИНе были сделаны попытки использования гидродинамических уравнений для анализа течений в Охотском море ([4] и др.). Решалась задача о распространении приливной волны в сложных гидрографических условиях этого моря. Результаты исследований оказались достаточно обнадеживающими, и можно не сомневаться в том, что при современном развитии методов численного решения уравнений гидродинамики окажется возможным рассчитывать, если не карты, то схемы приливных течений. Видимо, на первых порах должны решаться частные задачи применительно к отдельным районам, а решение их с неизбежностью приведет к общей проблеме динамики тихоокеанской приливной волны, распространяющейся в дальневосточные моря. Применение теоретических методов наряду с наблюдениями открывает возможности выяснения природы динамики приливных волн. Одновременно это означает необходимость выяснения ряда вопросов, связанных с приливами: разнообразия типов приливов в дальневосточных морях, формы уровневой поверхности морей, сейшеобразных и сгонно-нагонных колебаний уровня и др. Словом, речь идет о создании убедительной физической картины всех явлений колебаний уровня.

2. Непериодические течения дальневосточных морей представлены к настоящему времени схемами нескольких авторов — А. К. Леонова [2], Г. Е. Ратманова [3] и др. Это схемы общей циркуляции каждого из этих морей, полученные при помощи динамического метода относительно вполне определенных периодов времени. Хотя они отражают основные черты общей циркуляции, их нельзя рассматривать как карты течений. Динамический метод, теоретической основой которого является циркуляционная теория Бьеркнеса, является удобным методом расчета элементов поля движения вод при установившемся их движении. Причины же самого движения остаются при этом вне рассмотрения, хотя очевидно, что распределение плотности есть результат движения вод, а не его причина.

Необходимость генетического анализа течений дальневосточных вод привела к серии разработок с позиции современной теории ветровых течений. В. Б. Штокман [5] получил достаточно убедительную картину полных потоков в Беринговом проливе; А. И. Фельзенбаум (ГОИН) показал их распределение в Охотском море для заданного поля ветров. М. Г. Глаголева (ЦИП) и Г. И. Гершенгорн (ДВНИГМИ) рассчитали схему полных потоков для Японского моря. Полные потоки северо-западной окраины Тихого океана были рассчитаны зарубежными авторами — Мунком [6] и Хидака [7] — как представляющие периферическую часть общей циркуляции океана. Недавно Хассаном [8] была сделана попытка перейти от полных потоков к скоростям течений.

Основным вопросом динамики течений дальневосточных морей, который необходимо решить с этих теоретических позиций, является выяснение природы сил, возбуждающих течения. Широко распространено представление о том, что течения в дальневосточных морях возбуждаются вторгающимися ветвями Куроисио. Однако соотношение уровней этих морей и прилегающей части океана не дает достаточно убедительных доказательств такого вторжения, а само распределение уровня обусловлено течениями. Но так как вторжение тихоокеанских вод в эти моря действительно существует и определяет главные черты их режима, то природу сил, создающих это вторжение, следует видеть в ветровой деятельности или, точнее, в неравномерности поля ветра или атмосферного давления. А это означает, что, рассчитывая ветровые течения в

дальневосточных морях, необходимо исходить из строения полей ветра не только над морями, но и над прилегающей частью океана. Тогда можно рассчитывать дрейфовые течения различной длительности в зависимости от различных ветровых полей, основным критерием которых является именно длительность действия или существования. При этом необходимо учесть, что на ветровые поля крупного масштаба накладываются процессы, обусловленные подстилающей поверхностью, именно, неравномерностью ее тепловых свойств. Кроме того, на ветровые потоки оказывает большое влияние изрезанность берегов и особенно обострение ветров у выступающих в море частей берега.

Если в неравномерности полей ветра можно искать причины инвазии тихоокеанских вод в дальневосточные моря, отделения ветвей Куроисио от левой окраины его, циклонической циркуляции течений дальневосточных морей во всей толще их вод и формирования отдельных звеньев общей циркуляции, то при этом необходимо учитывать эффект бокового трения, а также изменчивость параметра Кориолиса по широте. Боковым трением обусловлено вовлечение в потоки смежных масс вод и соответствующее изменение общего строения течений «вниз по течению». С изменчивостью параметра Кориолиса, роль которого особенно значительна в полосе дальневосточных вод, вытянутой с юга на север, связана динамическая асимметрия систем течений. Применительно к дальневосточным морям речь может идти о расчетах общей циркуляции этих морей в духе Мунка [6].

Особый интерес для решения проблем динамики морских течений в дальневосточных водах представляют инерционные течения, хотя практически это совершенно незатронутая область исследований. Расчеты, сделанные в лаборатории физики моря ДВГУ по схеме Чарни [9] применительно к области Куроисио, показали, что главную струю этого мощного течения на ограниченном участке вблизи южных берегов Японии можно рассматривать как инерционное течение. В программу дальнейшего изучения течений дальневосточных вод должны быть включены решения с учетом нелинейных членов уравнений движения, особенно для узких течений в прибрежных зонах.

Проблемы динамики течений дальневосточных вод требуют учета всех сил, возбуждающих движение вод и сопутствующих ему. В этом смысле весьма перспективно использование идей и методов теории движения бароклинной жидкости, разрабатываемой П. С. Линейкиным [10]. Эта теория учитывает наряду с упомянутыми выше силами и процессы турбулентной диффузии тепла и солей и позволяет количественно оценивать структуру течений. Учет этих двух процессов имеет особенно большое значение для районов дальневосточных вод, где очень резко выражены контрасты тепловых и солевых характеристик севера и юга в каждом из дальневосточных морей. Как известно, применение этой теории в ряде конкретных случаев дало весьма обнадеживающие результаты. В частности, она может многое дать для расчета вертикальной циркуляции, которая очень ярко выражена в дальневосточных водах во всей их толще, обеспечивая, например, полную вентиляцию дальневосточных морей. При этом надо иметь в виду разнообразие задач в связи с различными формами вертикальной циркуляции. Она представлена здесь восходящим движением во фронтальных зонах и при переходе от больших глубин к мелководью, внутри многочисленных вихрей самого различного масштаба и в областях «сноме». Наконец, вертикальная циркуляция и связанный с ней вынос биогенных элементов из глубин моря могут происходить, согласно взглядам А. Г. Колесникова, за счет турбулентного перемешивания между горизонтальными подповерхностными

и глубинными течениями в случае их ярусного напластования, а также за счет внутренних волн. Подобного рода расчеты представляют особый интерес для получения количественных характеристик продуктивности наших морей.

Коренной проблемой дальнейших исследований является динамика неустановившихся течений дальневосточных вод. Здесь достаточно отчетливо представлены различные формы преобразования и изменчивости всех течений, особенно сезонного и многолетнего характера. При использовании теоретических методов в этом направлении могут стать плодотворными представления об автоколебательной модели в единой системе океан — атмосфера [11].

Подчеркивание теоретических аспектов проблемы динамики непериодических течений не означает принижения роли непосредственного измерения течений. Современные приборы — автономные самописцы течений, электромагнитные измерители течений, поплавки нейтральной плавучести — могут давать достаточно надежные данные об элементах течений, независимо от природы последних. Разумное сочетание теоретических и натуральных данных может и должно обнаруживать природу течений и закономерности их изменчивости. К этому необходимо присоединить задачи экспериментального изучения отдельных проблем динамики течений методами прямого и косвенного моделирования течений.

3. Изучение тепловых процессов в дальневосточных водах имеет большое научное и прикладное значение.

Данные наблюдений научно обрабатываются в связи со следующими проблемами: тепловой баланс моря, адвекция в связи с деятельностью морских течений и распространение тепла в глубь моря по модели температурных волн.

Разработка проблемы теплового баланса, в котором объединяется действие главных физических процессов, определяющих тепловое состояние вод дальневосточных морей, начата совсем недавно. Расчет теплового баланса поверхности Японского моря был сделан в 1957 г. Е. И. Алдошиной [12], Охотского и Берингова — в 1959 г. в лаборатории физики моря ДВГУ, здесь же сделана общая сводка по всем дальневосточным морям. В результате всех этих работ было установлено, что тепловой баланс поверхности всех дальневосточных морей является отрицательным. Единственным источником тепла, способным компенсировать этот дефицит и поддерживать тепловое состояние дальневосточных морей на относительно неизменном уровне, является приток теплых тихоокеанских вод (адвекция тепла), при этом распределение величины дефицита позволяет очертить пути проникновения в дальневосточные моря теплых тихоокеанских течений. Балансовые расчеты создают основу климатологической оценки дальневосточных вод.

Дальнейшая разработка этой важной проблемы должна включать расчет теплового баланса отдельных районов дальневосточных морей, прилегающей части Тихого океана, где опорными точками могут служить «корабли погоды», как по осредненным данным, так и относительно отдельных периодов времени. Необходимо также сделать расчеты теплового баланса суши (Корея, о-ов Японии, Сахалина и широкой полосы материкового побережья) в целях создания климатической основы всего дальневосточного района.

Необходимо заметить, что все компоненты теплового баланса дальневосточных вод определяются расчетными методами. Совершенно неотложной является организация системы актинометрических наблюдений на всех экспедиционных судах. Она должна включать измерения прямой, диффузной и длинноволновой радиации, эффективного излуче-

ния и альбедо. Исследование тепловых процессов на прилегающей части суши требует дальнейшего расширения системы стационарных актинометрических наблюдений на материковом побережье и на островах.

При балансовых расчетах величина адвекции тепла определялась приближенно по методу разности. Теперь задача заключается в том, чтобы определить ее независимо от остальных компонент баланса. Если для северной части Тихого океана общие черты распределения адвекции были получены ранее, то для дальневосточных морей таких расчетов почти не делалось. С объективной оценкой адвекции связаны проблемы водообмена дальневосточных морей и Тихого океана, динамики течений и перемешивания вод. Непосредственное определение величины адвекции в ряде районов дальневосточных вод достаточно хорошо обеспечено материалами регулярных наблюдений. Распространение тепла в глубины моря рассмотрено в многочисленных описательных и единичных теоретических работах. Из числа последних необходимо отметить исследования В. Б. Штокмана [13].

В дальневосточных морях годовые колебания температуры распределяются до очень больших глубин, если не до дна. Вертикальные температурные волны распространяются здесь в резко переслоенной среде, а также в зонах сильно развитой адвекции. Все это означает необходимость изучения закономерностей распределения коэффициента турбулентной теплопроводности и учета изменчивости стратификации вод моря, а также означает, что адвекция тепла или холода может иметь многоярусное строение. Теперь для получения картины формирования теплового режима всей толщи вод моря или части океана необходимо применить теоретические методы расчета вертикальных температурных волн не к отдельным точкам, а к системе точек. Подобного рода расчеты будут способствовать созданию надежных методов долгосрочного прогнозирования температуры вод дальневосточных морей.

4. Проблема морского волнения является важным разделом физики дальневосточных вод. Однако волновые исследования еще не получили здесь необходимого развития, особенно в открытом море. Некоторые обобщения материалов наблюдений даны в сводке Л. Ф. Титова [14] и в серии атласов В. С. Самойленко [15—17]. В зарубежной литературе число работ, посвященных проблеме волнения дальневосточных вод, также невелико.

Практика в настоящее время требует прежде всего определения элементов волн, исследования процесса развития ветрового волнения как в открытом море, так и в прибрежной зоне, определения экстремальных значений динамического воздействия волн на сооружения, особенно на гибкие конструкции типа нефтепроводов, «плотов-сигар», разработки методов прогнозирования волн и др.

Особенно большое значение в дальневосточных морских районах приобрела проблема «цунами». Некоторые теоретические аспекты задачи распространения «цунами» созданы трудами отечественных и зарубежных авторов. Необходима дальнейшая разработка этой задачи применительно к отдельным районам дальневосточных вод, наиболее подверженным воздействию «цунами». Наряду с этим совершенно неотложно решение вопроса о систематизации наблюдений над «цунами» с тщательным выяснением всех особенностей и обстоятельств этого явления. Последнее представляет особый интерес в связи с планированием строительства в прибрежных районах, подверженных воздействию «цунами».

Внимание исследователей уже давно привлекает проблема «внутренних» волн, зафиксированных во всех дальневосточных морях и в Тихом

океане, причем периоды и амплитуды их изменяются в очень широких пределах. В частном случае образование внутренних волн можно связывать с приливными движениями вод. Однако широкого развития изучение внутренних волн еще не получило, и в литературе по дальневосточным морям этот вопрос остается почти незатронутым. Пути исследования внутренних волн лежат прежде всего в плане установления физической картины формирования их, выяснения природы сил, вызывающих различные формы проявления внутренних волн, и расчета их методами гидродинамики. Прикладное значение этого явления, как известно, связано с проблемой изменчивости полей температуры, солености и плотности, а также с особенностями распределения и изменчивости гидроакустических, гидрооптических и других физических свойств вод моря.

5. Проблемы оптики, акустики, молекулярной физики и электромагнетизма являются очень перспективными, но мало разработанными для дальневосточных вод.

Массовые гидрооптические наблюдения здесь связаны с глобальной и лишь в единичных случаях с селективной прозрачностью, а также с цветностью вод, т. е. являются стандартными. Каталогизация и разработка данных этих наблюдений, выполненные главным образом в ДВНИГМИ и в ИОАН, дали возможность установить некоторые закономерности распределения и изменчивости прозрачности и цвета вод. При этом выявилось, что гидрооптическая изученность дальневосточных вод стандартными способами является крайне неравномерной. Физические же методы исследований гидрооптических свойств вод (например, фотометрические) применяются еще очень редко, да и то лишь на «Витязе».

Производство подводных работ, выяснение закономерностей вертикальных и, в частности, световых миграций планктона и промысловых рыб, условия обитания придонной и глубоководной фауны и ее промысел, проблемы фотосинтеза, лов рыбы «на свет» и другие практические задачи предъявляют значительные требования к гидрооптическим исследованиям дальневосточных вод. На первый план здесь выдвигаются проблемы поглощения и рассеяния света во всей толще вод, особенно на больших глубинах, ослабления света как белого, так и монохроматического, подводной освещенности и ее изменчивости со временем, определение взвесей, их концентрации, гранулометрического состава и пространственного распределения. Наконец, речь идет об изучении гидрооптической структуры дальневосточных вод, теснейшим образом связанной с динамической структурой моря и океана, причем не только в поверхностных слоях, но и во всей толще вод. Особые требования рыбной промышленности означают одновременно, что необходимы совместные исследования физиков моря и биологов по вопросам миграций, проблемам фотосинтеза, физиологии глубоководных животных, практическим вопросам лова при использовании различных источников света, а также изучение оптических характеристик орудий лова. Наряду с работами в море здесь совершенно необходимы биофизические экспериментальные аквариальные исследования. Развитие гидрооптических исследований настоятельно требует разработки новых приборов и средств исследований, стоящих на уровне современной экспериментальной физики и биофизики.

Гидроакустические исследования в дальневосточных водах, начатые сравнительно недавно «Витязем», показали, что в этом районе формируется сложная акустическая структура вод. Существование ее связано с резкими контрастами океанологических характеристик во всей толще вод. Картина распространения звука еще больше усложняется в связи с изменениями во времени распределения океанологических характеристик, обусловленных динамическими и тепловыми процессами.

Следует решительно подчеркнуть, что дальнейшее успешное развитие гидроакустических исследований немисливо без тесной связи их с проблемами динамики течений.

К числу важных задач гидроакустики относится изучение характера и степени воздействия ультразвуковых излучателей на морских промысловых рыб. В настоящее время об этом можно судить лишь по единичным наблюдениям биологов и рыбаков в отдельных рыбопромысловых районах Дальнего Востока.

Использование таких современных средств исследования, как рентгеноструктурный, электронографический, полярографический и люминисцентный анализы, методы парамагнитного резонанса и каротажа и другие, позволяет значительно расширить изучение проблем молекулярной физики дальневосточных вод. Первоочередными в этом направлении являются задачи изучения структуры вод и льда, изотопного их состава, процессов замерзания, ионной структуры вод, закономерностей изменения турбулентной теплопроводности, теплоемкости, вязкости и других физических характеристик. В последнее время приобрела большое значение проблема поверхностно-активных пленок и ионного обмена моря и атмосферы, особенно в портовых районах.

Совершенно новые горизонты открываются перед исследователями дальневосточных вод и Тихого океана в области изучения магнитных и электрических явлений — этом новом разделе физики моря [18]. Строение поля электрических токов в море, изменение плотности тока с глубиной, электропроводность морских вод, электрические токи в ионосфере, оценка влияния теллурических токов на показания электронизмерительных приборов (ЭМИТ), связь электрических токов в море с миграциями промысловых рыб — это только небольшой круг первоочередных задач обширной проблемы электромагнетизма дальневосточных вод, которые предстоит решать средствами экспедиционных и лабораторных исследований.

Мы рассмотрели некоторые аспекты океанологических исследований в дальневосточных водах, представляющие, скорее, введение в проблему. Общая подчиненность морских исследований интересам экономического развития Дальнего Востока определяет по крайней мере три задачи этих исследований: научный прогресс в познании режима вод, обеспечение народного хозяйства прогнозами и расчетами морских явлений и создание научной основы эксплуатации богатств дальневосточных морей.

1. Научный прогресс может быть обеспечен при условии решительного перехода от описательных методов к строгим методам современной физики моря, позволяющим вскрывать сущность природных явлений, их внутренние закономерности и связи океанологических и атмосферных процессов, происходящих в конкретных географических условиях. Применение теоретических моделей и схем, проверка их в естественных условиях и непрерывно расширяющиеся требования практики несомненно приведут к обогащению самой теории и потребуют решения ряда новых задач, требующих новых методов и разработок. На первый план выдвигаются методы современной гидродинамики, которые надлежит применять к конкретным процессам и явлениям. Богатый арсенал современной экспериментальной физики и измерительной техники — достаточно надежное основание для создания новых морских исследований, и, в сущности, именно уровень развития этих средств является вещественным выражением научного прогресса в изучении моря.

2. Подъем уровня наших знаний о процессах, происходящих в дальневосточных водах, позволит более надежно и основательно удовлетворять многочисленным и непрерывно растущим запросам народного

хозяйства. В настоящее время они удовлетворяются далеко не полной информацией, прогнозами и значительно реже расчетами тех или иных явлений, происходящих в море. Только в случае приливных явлений (уровень моря и течений) в ряде пунктов или районов дальневосточных вод имеет место предвычисление, основанное на солидной теоретической базе. В перспективе же речь идет о предвычислении всех элементов режима вод моря. Характерно, что создание теоретических основ морских прогнозов, как приложения методов математической физики к анализу морских явлений и процессов, выдвигается сейчас на первый план в центральных научных учреждениях — ЦИП и ГОИН.

Практические потребности связаны в первую очередь с расчетами или предвычислением течений, уровня, морского волнения, ледового режима, температуры вод и др. На Дальнем Востоке сложились морские научные учреждения, основным направлением которых является разработка методов прогнозов и расчетов морских явлений (ДВНИГМИ, ТИНРО). Экспериментальной базой для этой разработки служит широко развитая система экспедиционных и стационарных исследований во всех дальневосточных морях и в северной части Тихого океана. Многочисленные экспедиции ТИНРО создают некоторую фактическую основу для промысловых прогнозов, однако жесткой системы наблюдений, охватывающих все промысловое пространство, системы, при которой с необходимой регулярностью освещалось бы состояние водной среды и объективно оценивались бы возможности промысла, еще не создано. А без этой системы почти невозможна правильная ориентировка деятельности рыбопромыслового флота. Требования рыбной промышленности относятся и к вопросу о заблаговременных промысловых прогнозах. Наряду с кратковременными и сезонными здесь требуются и заблаговременные прогнозы (в несколько лет) для правильной оценки перспектив развития материальной базы промысла и самого промысла.

3. Из всех природных богатств в дальневосточных водах используется в настоящее время только биологическое сырье — ведется промысел морских животных и в значительно меньшей мере добыча морских растений. В ближайшие годы добыча биологического сырья здесь должна резко возрасти.

Совершенно незатронутыми остаются в дальневосточных водах неисчерпаемые источники химического сырья: поваренная соль, магний, бром, бор, германий и многие другие, роль которых в современной технике очень велика. В 30-х годах в южном Приморье была сделана попытка организации добычи из морских вод поваренной соли, но это производство оказалось совершенно нерентабельным. Коренным образом изменится дело, если из вод моря будут извлекаться такие элементы, как магний, бром, бор и германий. В таком случае поваренная соль будет представлять собой «отходы производства» в виде сухого остатка, из которого удалены соли магния и брома, обладающие токсическими свойствами, и этот сухой остаток сможет использоваться как полноценный пищевой продукт.

Таким образом, перед наукой о море стоит очень важная и чрезвычайно перспективная задача — создать научные основы методов комплексного извлечения наиболее ценных компонент морского химического сырья, научные основы морской химической промышленности. Отечественный и зарубежный опыт показывает, что наиболее выгодной формой производства являются полихимические предприятия и прежде всего бромом-магниевые комбинаты.

Такие возможности предъявляют особые требования к исследовательским работам в области химии моря. В настоящее время морские

гидрохимические исследования на Дальнем Востоке представлены, как правило, стандартными определениями хлорности, фосфатов, нитратов, кремнекислоты, щелочности, концентрации водородных ионов, растворенного кислорода, в единичных случаях — окисляемости и сероводорода. В последнее время в стандарт входит определение тотальной радиоактивности. Только в ДВНИГМИ имеется морская гидрохимическая лаборатория, в которой выполняется большая часть перечисленных анализов, на экспедиционных судах гидрохимические лаборатории выполняют небольшую программу определений. За все время исследований в дальневосточных водах количество полных химических анализов, дающих возможность определить ионный состав вод, остается очень небольшим, а определение микроэлементов — буквально единичным.

Создание научных основ в морской химической промышленности требует расширения морских и гидрохимических исследований и прежде всего в области изучения наиболее ценных компонент химического сырья. Это одновременно означает необходимость разработки проблем генезиса солевых масс, солевого баланса и ионного обмена дальневосточных морей с прилегающей частью Тихого океана. Развитие гидрохимических исследований может быть успешным при установлении более тесных связей с физикой моря, при более широком использовании методов экспериментальной физики.

Широкое развитие должны получить геохимические исследования и методы современной геохимии. К числу главных задач исследований этого направления в дальневосточных водах и в Тихом океане относятся следующие: выяснение характера и форм общей и особенно глубинной циркуляции вод, рассеянных элементов, распределение продуктов распада, абсолютного возраста морских осадков, процессов перемешивания вод и многих других сторон жизни океана и его дна. Не менее, если не более, перспективно развитие биохимических исследований, которые тесно связаны с проблемой пищевых ресурсов океана, а следовательно, с проблемой живого вещества в море. В этих целях потребуются создание на Дальнем Востоке соответствующих лабораторий.

Большие задачи экономического развития Дальнего Востока, определенные семилетним и перспективным планами требуют научного обеспечения, а для этого необходим правильный выбор путей развития самой науки о море, соответствующая организация исследований и создание базы для них. Другая очень важная сторона этой группы проблем заключается в увязке океанографических исследований на морях Дальнего Востока и в Тихом океане с программами морских работ в плане международного геофизического сотрудничества.

Использование методов современной экспериментальной физики и таких средств экспедиционных работ, как «корабли погоды», подводных лодок, приспособленных для океанографических работ, батискафов различного тоннажа и назначения, глубинных поплавков нейтральной плавучести, якорных буев для автономной постановки различного рода самописцев, самолетов, вертолетов и т. д. позволит значительно расширить программы исследования по затронутым проблемам и сформулировать новые проблемы. Решение крупных проблем океанографии дальневосточных вод потребует объединения усилий многих местных и центральных научных учреждений, усилий широкого круга научных работников: физиков, химиков, математиков, биологов, геологов, инженеров и многих других специалистов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. О. Макаров, «Витязь» и Тихий океан. СПб, 1894.
2. А. К. Леонов, Опыт применения циркуляционной теории Бьеркнеса для определения водного баланса Японского моря. Сб. памяти Ю. М. Шокальского, ч. 2. Изд-во АН СССР, 1950.
3. Г. Е. Ратманов, К гидрологии Берингова и Чукотского морей. Исследования моря СССР, вып. 24. Гидрометиздат, 1937.
4. Г. В. Полукаров, Численный метод определения составляющих скоростей приливных течений. Тр. ГОИН, вып. 33 (45), ГИМИЗ, 1956.
5. В. Б. Штокман, Влияние ветра на течения в Беринговом проливе, причины их больших скоростей и преобладающего северного направления. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, т. 25, 1957.
6. W. H. Munk, On the wind driven ocean circulation. Journ. Meteor., vol. 7, № 2, 1950.
7. K. Hidaka, A theoretical study on the general circulation of the Pacific Ocean. Pacific Sci., 9, 1952.
8. E. M. Hassan, On the wind driven ocean circulation. Deep-Sea Research, vol. 5, № 81, 1958.
9. I. C. Chagnoy, The gulfstream as an inertial boundary layers. Proc. Nat.-Acad. Sci. USA, vol. 41, № 10, 1955.
10. П. С. Линейкин, Основные вопросы динамической теории бароклинного слоя моря. Гидрометеиздат, 1957.
11. В. В. Шулейкин, Физика моря. Изд-во АН СССР, 1953.
12. Е. И. Алдошина, Тепловой баланс поверхности Японского моря. Тр. ГОИН, вып. 35, 1957.
13. В. Б. Штокман, К вопросу о тепловом режиме в области Куро-Сю. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, т. 1, 1948.
14. Л. Ф. Титов, Ветровые волны на морях и океанах. ГИМИЗ, 1955.
15. Климатический и гидрологический атлас Японского моря (под ред. В. С. Самойленко). ГИМИЗ, М., 1955.
16. Климатический и гидрологический атлас Охотского моря (под редакцией В. С. Самойленко). ГИМИЗ, М., 1956.
17. Климатический и гидрологический атлас Берингова моря (под редакцией В. С. Самойленко). ГИМИЗ, М., 1956.
18. В. В. Шулейкин, Краткий курс физики моря. Гидрометеиздат, Л., 1959.

А. А. ЗЫКОВ

ФУНКЦИИ ОТ ГРАФОВ,
ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ЛИНЕЙНЫМИ УРАВНЕНИЯМИ

Сообщение 2*

§ 4. Обобщенные вершинные функции

12. Пусть f — функция, относящая упорядоченным тройкам элементов некоторого множества N элементы того же множества, и пусть функция $\Phi(L)$ от графов, значения которой принадлежат N , удовлетворяет уравнению

$$\Phi(L) = f(\Phi(L_p), \Phi(L_q), \Phi(L_r)) \quad (28)$$

и начальному условию

$$\Phi(E_0) = \Phi_0 \in N^{**}. \quad (29)$$

Из этих соотношений значение $\Phi(L)$ для любого упорядоченного графа L определяется конечным числом суперпозиций функции f и подстановок Φ_0 на места аргументов; при неопределенной f для каждого L получается свое выражение $\Phi(L)$ в терминах f и Φ_0 .

Если функция f такова, что определяемая из (28) и (29) функция Φ принимает на изоморфных графах одинаковые значения, то Φ называется обобщенной вершинной функцией от графов. Условия однозначности («обобщенной вершинности») здесь представляют собой систему уравнений Ω_f , которые записаны в терминах f и Φ_0 и одновременное выполнение которых при конкретных f и Φ_0 необходимо и достаточно для того, чтобы функция $\Phi(L)$, определяемая соответствующими равенствами (28) и (29), была обобщенной вершинной.

13. Покажем, что значение любой обобщенной вершинной функции $\Phi(L)$ однозначно определяется, если для графа L известно общее выражение обычной вершинной функции, т. е. если известны числа $d_i(L)$, $\bar{d}_i(L)$ и $v(L)$.

Пусть $\Phi(L)$ — функция от упорядоченных графов, определяемая из (28) и (29) в терминах f и Φ_0 . Рассмотрим вспомогательную функцию $\Psi(L)$ от упорядоченных графов, задаваемую линейным уравнением

$$\Psi(L) = p\Psi(L_p) + q\Psi(L_q) + r\Psi(L_r) \quad (30)$$

и начальным условием

$$\Psi(E_0) = e, \quad (31)$$

* Сообщение 1 см. в № 5 журнала за 1959 г., стр. 3—19.

** Через E_n и F_n мы по-прежнему обозначаем пустой и полный графы с n вершинами; E_0 (или F_0) — нулевой граф.

7 29495

причем G совпадает с аддитивной группой кольца K , образующие которого p, q, r и e (единица) не связаны никакими нетривиальными* соотношениями. Как мы сейчас докажем, выражение $\Phi(L)$ однозначно определяется выражением $\Psi(L)$ для того же графа L с тем же порядком вершин.

Справедливость этого утверждения при $d_1(L) = 0$ очевидна, ибо из $\Psi(L) = e$, ввиду отсутствия нетривиальных соотношений в K , вытекает, что L есть нулевой граф и $\Phi(L) = \Phi_0$. Допустим, что для всех упорядоченных графов L с числом вершин $d_1(L) < n$, где $n > 0$, выражение $\Phi(L)$ однозначно определяется по $\Psi(L)$; и рассмотрим произвольный упорядоченный n -вершинный граф L . Так как $L \neq E_0$, выражение $\Psi(L)$ можно на основании (30) представить в виде

$$\Psi(L) = p\Psi_1 + q\Psi_2 + r\Psi_3,$$

где каждое из Ψ_i есть многочлен от p, q, r или единица e ; ввиду отсутствия нетривиальных соотношений в K имеем

$$\Psi_1 = \Psi(L_p), \Psi_2 = \Psi(L_q), \Psi_3 = \Psi(L_r),$$

т. е. выражения $\Psi(L_p), \Psi(L_q)$ и $\Psi(L_r)$ однозначно определяются по $\Psi(L)$. Поскольку каждый из графов L_p, L_q и L_r содержит менее n вершин, по допущению индукции каждое из выражений $\Phi(L_p), \Phi(L_q)$ и $\Phi(L_r)$ однозначно определяется соответствующим выражением $\Psi(L_p), \Psi(L_q), \Psi(L_r)$; но тогда и выражение $\Phi(L) = f(\Phi(L_p), \Phi(L_q), \Phi(L_r))$ определяется однозначно, что и требовалось доказать.

Итак, совокупность всех слагаемых $\Psi(L)$ для заданного упорядоченного графа L дает полную и непротиворечивую информацию о составлении выражения $\Phi(L)$ из f и Φ_0 . Например, если

$$\Psi(L) = p^2 + q + pq + pr + rp + rq + r^2,$$

то слагаемое p^2 говорит о том, что

$$\Phi(L) = f(f(\Phi_0, \dots, \dots), \dots, \dots),$$

слагаемое q уточняет этот результат:

$$\Phi(L) = f(f(\Phi_0, \dots, \dots), \Phi_0, \dots)$$

и так далее; окончательно:

$$\Phi(L) = f(f(\Phi_0, \Phi_0, \Phi_0), \Phi_0, f(\Phi_0, \Phi_0, \Phi_0)).**$$

В свою очередь, по выражению $\Phi(L)$ с неопределенной f значение $\Psi(L)$ восстанавливается однозначно, ибо функция, определяемая из (30) и (31), есть частный случай функции, определяемой из (28) и (29). Легко проверить, что функция

$$\chi(L) = \Psi(L) - e$$

удовлетворяет условиям

$$\chi(L) = p\chi(L_p) + q\chi(L_q) + r\chi(L_r) + S, \quad (32)$$

$$\chi(E_0) = 0, \quad (33)$$

где K и G прежние, а $S = p + q + r - e$.

Предположим теперь, что функция f и элемент Φ_0 , фигурирующие в (28) и (29), подчинены условиям однозначности Ω_f ; эти условия всег-

* Т. е. не вытекающими из общего определения кольца.
** В данном примере граф L есть F_2 .

да можно выразить конечной или бесконечной системой уравнений вида $\Phi(L_1) = \Phi(L_2)$, где L_1 и L_2 — изоморфные упорядоченные графы, а $\Phi(L_1)$ и $\Phi(L_2)$ — выражения, получаемые из (28) и (29) при неопределенной f , без учета условий Ω_f . Строя для $\Phi(L_1)$ и $\Phi(L_2)$ соответственные выражения $\Psi(L_1)$ и $\Psi(L_2)$, мы запишем условия Ω_f в терминах кольца K , т. е. посредством уравнений вида $\Psi(L_1) = \Psi(L_2)$, или, что то же, уравнений вида $\chi(L_1) = \chi(L_2)$; но последние в совокупности выражают необходимое и достаточное условие независимости $\chi(L)$ от порядка вершин L , т. е. условие однозначности Ω (§ 2), поэтому указанные уравнения могут быть заменены системой (15), где $S = p + q + r - e$. Таким образом, $\chi(L)$ есть не что иное, как вершинная функция, вычисленная в предположении, что G — аддитивная группа кольца K , образующие которого p, q, r и единица e подчинены только условиям однозначности Ω (и тривиальным соотношениям), а $S = p + q + r - e$.*

Зная для графа L числа $d_1(L), \bar{d}_1(L)$ и $v(L)$, мы можем по формуле (27) § 3 найти $\chi(L)$, а значит и $\Psi(L) = \chi(L) + e$, т. е. узнать последовательность суперпозиций и подстановок для составления $\Phi(L)$ из f и Φ_0 . Наше утверждение доказано.

14. Чтобы написать условия Ω_f в явном виде, надо в равенствах (15) при $S = p + q + r - e$ раскрыть скобки, перенести отрицательные слагаемые в правые части и у каждого из полученных равенств истолковать правую и левую части в терминах f и Φ_0 ; мы не будем здесь этого делать. В наиболее естественных конкретных задачах на выражение $\Phi(L)$ через $d_1(L), \bar{d}_1(L)$ и $v(L)$ функция Φ по своему смыслу такова, что на изоморфных графах принимает одинаковые значения, и тогда условия Ω_f выполнены автоматически.

15. Систему функций $\Phi_1(L), \Phi_2(L), \dots, \Phi_n(L)$, задаваемую уравнениями

$$\Phi_i(L) = f_i(\Phi_1(L_p), \dots, \Phi_n(L_p); \Phi_1(L_q), \dots, \Phi_n(L_q); \Phi_1(L_r), \dots, \Phi_n(L_r))$$

и начальными условиями

$$\Phi_i(E_0) = \Phi_{0i},$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ можно рассматривать как одну функцию

$$\Phi(L) = \begin{pmatrix} \Phi_1(L) \\ \Phi_2(L) \\ \vdots \\ \Phi_n(L) \end{pmatrix},$$

определяемую уравнением вида (28) и начальным условием вида (29); если $\Phi_i(L) \in H$, то значениями $\Phi(L)$ служат матрицы-столбцы высоты n с элементами из H , а функция $f(\dots, \dots, \dots)$ тройкам таких матриц относит матрицы этого же типа.

16. Метод линеаризации задач на графы, изложенный в п. 13, позволяет эффективно вычислять значения обобщенных вершинных функций от графов по величинам d_1, \bar{d}_1 и v для этих графов. Однако далеко не всегда зависимость $\Phi(L)$ от $d_1(L), \bar{d}_1(L)$ и $v(L)$ может быть выражена удобной формулой; в этом, несмотря на неопределенность термина «удобная формула», нас убеждает следующее соображение: если бы та-

* Из (32) и (33) вытекает $\chi(E_1) = S$; таким образом, в нашем сообщении 1 включение равенства $\Phi(\cdot) = S$ в начальные условия было излишним.

причем G совпадает с аддитивной группой кольца K , образующие которого p, q, r и e (единица) не связаны никакими нетривиальными* соотношениями. Как мы сейчас докажем, выражение $\Phi(L)$ однозначно определяется выражением $\Psi(L)$ для того же графа L с тем же порядком вершин.

Справедливость этого утверждения при $d_1(L) = 0$ очевидна, ибо из $\Psi(L) = e$, ввиду отсутствия нетривиальных соотношений в K , вытекает, что L есть нулевой граф и $\Phi(L) = \Phi_0$. Допустим, что для всех упорядоченных графов L с числом вершин $d_1(L) < n$, где $n > 0$, выражение $\Phi(L)$ однозначно определяется по $\Psi(L)$; и рассмотрим произвольный упорядоченный n -вершинный граф L . Так как $L \neq E_0$, выражение $\Psi(L)$ можно на основании (30) представить в виде

$$\Psi(L) = p\Psi_1 + q\Psi_2 + r\Psi_3,$$

где каждое из Ψ_i есть многочлен от p, q, r или единица e ; ввиду отсутствия нетривиальных соотношений в K имеем

$$\Psi_1 = \Psi(L_p), \quad \Psi_2 = \Psi(L_q), \quad \Psi_3 = \Psi(L_r),$$

т. е. выражения $\Psi(L_p), \Psi(L_q)$ и $\Psi(L_r)$ однозначно определяются по $\Psi(L)$. Поскольку каждый из графов L_p, L_q и L_r содержит менее n вершин, по допущению индукции каждое из выражений $\Phi(L_p), \Phi(L_q)$ и $\Phi(L_r)$ однозначно определяется соответствующим выражением $\Psi(L_p), \Psi(L_q), \Psi(L_r)$; но тогда и выражение $\Phi(L) = f(\Phi(L_p), \Phi(L_q), \Phi(L_r))$ определяется однозначно, что и требовалось доказать.

Итак, совокупность всех слагаемых $\Psi(L)$ для заданного упорядоченного графа L дает полную и непротиворечивую информацию о составлении выражения $\Phi(L)$ из f и Φ_0 . Например, если

$$\Psi(L) = p^2 + q + pq + pr + rp + rq + r^2,$$

то слагаемое p^2 говорит о том, что

$$\Phi(L) = f(f(\Phi_0, \dots, \dots), \dots, \dots),$$

слагаемое q уточняет этот результат:

$$\Phi(L) = f(f(\Phi_0, \dots, \dots), \Phi_0, \dots)$$

и так далее; окончательно:

$$\Phi(L) = f(f(\Phi_0, \Phi_0, \Phi_0), \Phi_0, f(\Phi_0, \Phi_0, \Phi_0)).**$$

В свою очередь, по выражению $\Phi(L)$ с неопределенной f значение $\Psi(L)$ восстанавливается однозначно, ибо функция, определяемая из (30) и (31), есть частный случай функции, определяемой из (28) и (29). Легко проверить, что функция

$$\chi(L) = \Psi(L) - e$$

удовлетворяет условиям

$$\chi(L) = p\chi(L_p) + q\chi(L_q) + r\chi(L_r) + S, \quad (32)$$

$$\chi(E_0) = 0, \quad (33)$$

где K и G прежние, а $S = p + q + r - e$.

Предположим теперь, что функция f и элемент Φ_0 , фигурирующие в (28) и (29), подчинены условиям однозначности Ω_f ; эти условия всег-

* Т. е. не вытекающими из общего определения кольца.

** В данном примере граф L есть F_2 .

да можно выразить конечной или бесконечной системой уравнений вида $\Phi(L_1) = \Phi(L_2)$, где L_1 и L_2 — изоморфные упорядоченные графы, а $\Phi(L_1)$ и $\Phi(L_2)$ — выражения, получаемые из (28) и (29) при неопределенной f , без учета условий Ω_f . Строя для $\Phi(L_1)$ и $\Phi(L_2)$ соответственные выражения $\Psi(L_1)$ и $\Psi(L_2)$, мы запишем условия Ω_f в терминах кольца K , т. е. посредством уравнений вида $\Psi(L_1) = \Psi(L_2)$, или, что то же, уравнений вида $\chi(L_1) = \chi(L_2)$; но последние в совокупности выражают необходимое и достаточное условие независимости $\chi(L)$ от порядка вершин L , т. е. условие однозначности Ω (§ 2), поэтому указанные уравнения могут быть заменены системой (15), где $S = p + q + r - e$. Таким образом, $\chi(L)$ есть не что иное, как вершинная функция, вычисленная в предположении, что G — аддитивная группа кольца K , образующие которого p, q, r и единица e подчинены только условиям однозначности Ω (и тривиальным соотношениям), а $S = p + q + r - e$.*

Зная для графа L числа $d_1(L), \bar{d}_1(L)$ и $v(L)$, мы можем по формуле (27) § 3 найти $\chi(L)$, а значит и $\Psi(L) = \chi(L) + e$, т. е. узнать последовательность суперпозиций и подстановок для составления $\Phi(L)$ из f и Φ_0 . Наше утверждение доказано.

14. Чтобы написать условия Ω_f в явном виде, надо в равенствах (15) при $S = p + q + r - e$ раскрыть скобки, перенести отрицательные слагаемые в правые части и у каждого из полученных равенств истолковать правую и левую части в терминах f и Φ_0 ; мы не будем здесь этого делать. В наиболее естественных конкретных задачах на выражение $\Phi(L)$ через $d_1(L), \bar{d}_1(L)$ и $v(L)$ функция Φ по своему смыслу такова, что на изоморфных графах принимает одинаковые значения, и тогда условия Ω_f выполнены автоматически.

15. Систему функций $\Phi_1(L), \Phi_2(L), \dots, \Phi_n(L)$, задаваемую уравнениями

$$\Phi_i(L) = f_i(\Phi_1(L_p), \dots, \Phi_n(L_p); \Phi_1(L_q), \dots, \Phi_n(L_q); \Phi_1(L_r), \dots, \Phi_n(L_r))$$

и начальными условиями

$$\Phi_i(E_0) = \Phi_{0i},$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ можно рассматривать как одну функцию

$$\Phi(L) = \begin{vmatrix} \Phi_1(L) \\ \Phi_2(L) \\ \vdots \\ \Phi_n(L) \end{vmatrix},$$

определяемую уравнением вида (28) и начальным условием вида (29); если $\Phi_i(L) \in H$, то значениями $\Phi(L)$ служат матрицы-столбцы высоты n с элементами из H , а функция $f(\dots, \dots, \dots)$ тройкам таких матриц относит матрицы этого же типа.

16. Метод линеаризации задач на графы, изложенный в п. 13, позволяет эффективно вычислять значения обобщенных вершинных функций от графов по величинам d_i, \bar{d}_i и v для этих графов. Однако далеко не всегда зависимость $\Phi(L)$ от $d_1(L), \bar{d}_1(L)$ и $v(L)$ может быть выражена удобной формулой; в этом, несмотря на неопределенность термина «удобная формула», нас убеждает следующее соображение: если бы та-

* Из (32) и (33) вытекает $\chi(E_1) = S$; таким образом, в нашем сообщении I включение равенства $\Phi(\cdot) = S$ в начальные условия было излишним.

кая формула всегда существовала, то решение любой, даже нелинейной, системы конечно-разностных уравнений

$$z_i(n) = t_i(z_1(n-1), z_2(n-1), \dots, z_n(n-1))$$

при начальных условиях

$$z_i(0) = z_{0i}$$

($i = 1, 2, \dots, n$) «не менее удобно» выражалось бы через биномиальные коэффициенты, ибо нахождение этого решения сводится, например, к нахождению значения $\Phi(E_n)$ (в зависимости от n) обобщенной вершинной функции $\Phi(L)$, определяемой соотношениями вида

$$\Phi(L) = f(\Phi(L_r)),$$

$$\Phi(E_0) = \Phi_0,$$

причем $\bar{d}_i(E_n) = C_n^i$, $d_2(E_n) = d_3(E_n) = \dots = 0$, $v(E_n) = 0$.

17. В качестве примера рассмотрим многочлен

$$\lambda(L) = \lambda_2(L) \cdot t^2 + \lambda_3(L) \cdot t^3 + \dots$$

от t , где $\lambda_i(L)$ есть сумма квадратов количеств ребер во всех i -вершинных подграфах графа L . Множество Π здесь состоит из многочленов от t , многочлен $\lambda(L)$ не зависит от порядка вершин L , и при любом $i \geq 2$

$$\lambda_i(L) = \lambda_i(L_r) + \sum_{k=0}^{i-1} \sum_{L_p} \sum_{L_q} [d_2(L_{k, i-1-k}) + k]^2,$$

где $L_{k, i-1-k}$ означает $(i-1)$ -вершинный подграф графа L , имеющий k вершин в L_p и $i-1-k$ вершин в L_q , а двойная сумма $\sum_{L_p} \sum_{L_q}$ распространена на все такие подграфы. Но

$$\sum_{L_p} \sum_{L_q} [d_2(L_{k, i-1-k}) + k]^2 + \sum_{L_p} \sum_{L_q} d_2^2(L_{k, i-1-k}) + 2k \sum_{L_p} \sum_{L_q} d_2(L_{k, i-1-k}) + k^2 C_{d_1(L_p)}^k C_{d_1(L_q)}^{i-k-1},$$

$$\sum_{k=0}^{i-1} \sum_{L_p} \sum_{L_q} d_2^2(L_{k, i-1-k}) = \lambda_{i-1}(L_r),$$

$$\sum_{L_p} \sum_{L_q} d_2(L_{k, i-1-k}) = C_{d_1(L_p)}^{k-2} - 2 C_{d_1(L_q)}^{i-k-1} d_2(L_p) +$$

$$+ C_{d_1(L_q)}^{i-k-3} C_{d_1(L_p)}^k d_2(L_q) + C_{d_1(L_p)}^{k-1} C_{d_1(L_q)}^{i-k-2} \cdot [d_2(L_r) - d_2(L_p) - d_2(L_q)];$$

поэтому

$$\lambda_i(L) = \lambda_i(L_r) + \lambda_{i-1}(L_r) + \mu_i,$$

где

$$\mu_i = \sum_{k=1}^{i-1} k^2 C_{d_1(L_p)}^k C_{d_1(L_q)}^{i-k-1} + 2 \sum_{k=1}^{i-1} k \{ C_{d_1(L_p)}^{k-2} - 2 C_{d_1(L_q)}^{i-k-1} d_2(L_p) + C_{d_1(L_q)}^{i-k-3} C_{d_1(L_p)}^k d_2(L_q) + C_{d_1(L_p)}^{k-1} C_{d_1(L_q)}^{i-k-2} \cdot [d_2(L_r) - d_2(L_p) - d_2(L_q)] \}$$

есть функция от $d_1(L_p)$, $d_1(L_q)$, $d_2(L_p)$, $d_2(L_q)$, $d_2(L_r)$; в свою очередь, $d_2(L) = \lambda_2(L)$;

следовательно,

$$\lambda(L) = (1+t) \lambda(L_r) + t^i \cdot \mu_i(d_1(L_p), d_1(L_q); \lambda(L_p), \lambda(L_q), \lambda(L_r)).$$

Полученное уравнение (очевидно, нелинейное) вместе с уравнением

$$d_1(L) = d_1(L_r) + 1$$

дает систему, выражающую значение функции

$$\Phi(L) = \left\| \begin{array}{c} \lambda(L) \\ d_1(L) \end{array} \right\|$$

через $\Phi(L_p)$, $\Phi(L_q)$ и $\Phi(L_r)$, причем $\Phi(E_0) = \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right\|$. В силу п.п. 15 и 14, $\Phi(L)$ есть обобщенная вершинная функция, поэтому, согласно п. 13, многочлен $\lambda(L)$ однозначно определяется многочленами

$$D_L(t) = 1 + d_1(L) \cdot t + d_2(L) \cdot t^2 + \dots,$$

$$\bar{D}_L(t) = 1 + \bar{d}_1(L) \cdot t + \bar{d}_2(L) \cdot t^2 + \dots$$

и числом $v(L)$.

Этот результат теряет силу, если вместо квадратов брать более высокие степени количеств ребер в подграфах; в этом можно убедиться на примере двух графов рис. 4.

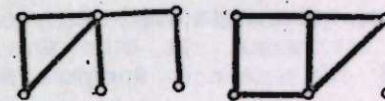


Рис. 4.

18. Пусть $s(L, j)$ — количество вершин, смежных с j -й вершиной упорядоченного графа L . Сумму

$$s(L) = \sum_{j=1}^{d_1(L)} s^2(L, j)$$

нетрудно выразить через $\lambda_{d_1(L)-1}(L)$, откуда следует, что она определяется числами $d_i(L)$, $\bar{d}_i(L)$ и $v(L)$; но мы пойдем по другому пути, который приведет нас к линейным уравнениям.

Имеем

$$s(L) = s^2(L, 1) + \sum_{j=2}^{d_1(L)} s^2(L, j);$$

но

$$s(L, 1) = d_1(L_p),$$

$$\sum_{j=2}^{d_1(L)} s^2(L, j) = s(L_r) + \sum_{L_p} s^2(L, j) - \sum_{L_p} [s(L, j) - 1]^2 =$$

$$= s(L_r) + \sum_{L_p} [2s(L, j) - 1] = s(L_r) + 2 \sum_{L_p} s(L, j) - d_1(L_p);$$

где суммы \sum_{L_p} распространяются на номера j вершин, входящих в L_p ; далее,

$$\sum_{L_p} s(L, j) = d_2(L) - d_2(L_p) - d_2(L_q);$$

в свою очередь,

$$d_2(L) = d_1(L_p) + d_2(L_r),$$

$$d_1(L) = d_1(L_r) + 1.$$

Таким образом, для трех величин $s(L)$, $d_2(L)$, $d_1(L)$ получаем систему трех уравнений, два из которых линейны, а третье можно записать в виде

$$s(L) = 2d_2(L_p) + d_1(L_p)[d_1(L_p) + 1] - 2d_2(L_q) + s(L_r) + 2d_2(L_r);$$

величина $\delta(L) = d_1(L)[d_1(L) + 1]$, как легко проверить, связана с $d_1(L)$ линейным уравнением

$$\delta(L) = \delta(L_r) + 2d_1(L_r) + 2,$$

поэтому окончательно имеем систему четырех линейных уравнений для четырех функций $s(L)$, $d_2(L)$, $d_1(L)$ и $\delta(L)$. Функция

$$\Phi(L) = \begin{pmatrix} s(L) \\ d_2(L) \\ d_1(L) \\ \delta(L) \end{pmatrix}$$

удовлетворяет линейному уравнению вида

$$\Phi(L) = p\Phi(L_p) + q\Phi(L_q) + r\Phi(L_r) + S$$

(с матричными коэффициентами) и начальному условию

$$\Phi(E_0) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

а так как величины $s(L)$, $d_2(L)$, $d_1(L)$ и $\delta(L)$ не зависят от порядка вершин графа L , то $\Phi(L)$ есть вершинная функция в обычном смысле.

§ 5. Реберные функции

19. В определении вершинной функции от графа L фигурируют подграфы L_p , L_q и L_r , процесс образования которых естественно связан с операцией удаления из L некоторой вершины a . Используя прежние методы, мы можем теперь изучить гораздо более интересный класс функций от графов — функций, определение которых связано с удалением ребер.

Два ребра графа L называются смежными, если они имеют общий конец, и несмежными в противном случае; ребро и вершина смежны тогда и только тогда, когда данная вершина является одним из концов данного ребра. Через $s(L, a)$ мы обозначаем количество ребер (или, что то же, количество вершин) графа L , смежных с его вершиной a ; вершина, для которой $s(L, a) = 0$, называется изолированной. Ребро ab графа L называется двусторонним в случае $s(L, a) > 1$, $s(L, b) > 1$; односторонним, если $s(L, a) = 1$, $s(L, b) > 1$ или $s(L, a) > 1$, $s(L, b) = 1$; изолированным при $s(L, a) = s(L, b) = 1$.

Графы L и L' будем называть почти изоморфными ($L \sim L'$), если после удаления всех изолированных вершин эти графы превращаются в изоморфные. Реберным подграфом графа L называется всякий граф, который получится, если из L удалить некоторые ребра (в частности, совсем не удалять ребер) и из оставшегося графа

удалить все изолированные вершины. В соответствии с этим определением нулевой граф служит реберным подграфом любого графа, причем пустые графы не содержат реберных подграфов, отличных от нулевого.

Пусть L — непустой граф, ребра которого каким-либо образом упорядочены, и пусть ab — первое ребро (порядок вершин у L безразличен); остальные ребра мы распределим в три группы: смежные с вершиной a , смежные с вершиной b , не смежные с ребром ab . Рассмотрим следующие операции над L , естественно связанные с нашим распределением ребер:

- (1) удаление ребра ab ;
- (2) удаление всех ребер, смежных с вершиной a ;
- (3) удаление всех ребер, смежных с вершиной b ;
- (4) удаление ребра ab и всех смежных с ним ребер;
- (5) удаление ребра ab и всех ребер, не смежных с вершиной a ;
- (6) удаление ребра ab и всех ребер, не смежных с вершиной b ;
- (7) удаление ребра ab и всех не смежных с ним ребер.

Реберные подграфы, получаемые из L применением этих операций с последующим удалением изолированных вершин, будем обозначать соответственно $L_{\bar{ab}}$, L_a , L_b , L_{ab} , $L_{\bar{a}}$, $L_{\bar{b}}$, $L_{\bar{ab}}$ и считать, что на них переносится порядок ребер графа L .

Пусть H — произвольное множество, f — функция, относящая упорядоченным семеркам элементов H элементы того же множества, и пусть функция $\Phi(L)$ от графов, значения которой принадлежат H , удовлетворяет уравнению

$$\Phi(L) = f(\Phi(L_{\bar{ab}}), \Phi(L_a), \Phi(L_b), \Phi(L_{ab}), \Phi(L_{\bar{a}}), \Phi(L_{\bar{b}}), \Phi(L_{\bar{ab}})) \quad (34)$$

и начальным условием

$$\Phi(E_n) = \Phi_0 \in H, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (35)$$

Отсюда для любого графа L с заданным порядком ребер находится соответствующее выражение $\Phi(L)$ в терминах f и Φ_0 ; добавление к графу или изъятие из него изолированных вершин без изменения порядка ребер не влияет на результат. Если f и Φ_0 таковы, что функция $\Phi(L)$ принимает на почти изоморфных графах одинаковые значения, то Φ называется обобщенной реберной функцией от графов.

20. Рассмотрим важный для дальнейшего пример.

Под (i, j) -подграфом L будем понимать всякий ненулевой реберный подграф графа L , содержащий i вершин и j ребер. Пусть $v_{ij}(L)$ означает число (i, j) -подграфов графа L ; это число складывается из следующих:

- 1) количества (i, j) -подграфов L , не содержащих ребра ab ; оно равно $v_{ij}(L_{\bar{ab}})$;
- 2) количества (i, j) -подграфов L , содержащих ab в качестве двустороннего ребра; оно равно $v_{i,j-1}(L_{\bar{ab}}) + v_{i,j-1}(L_{ab}) - v_{i,j-1}(L_a) - v_{i,j-1}(L_b)$;
- 3) количества (i, j) -подграфов L , содержащих ab в качестве одностороннего ребра; оно равно $v_{i-1,j-1}(L_a) + v_{i-1,j-1}(L_b) - 2v_{i-1,j-1}(L_{ab})$;

* Если непустой граф с данной парой чисел вершин и ребер (i, j) вообще невозможен, то соответствующее число v_{ij} равно нулю; например $v_{10}(L) = v_{20}(L) = \dots = 0$, $v_{11}(L) = v_{12}(L) = \dots = 0$ и т. д. при любом L .

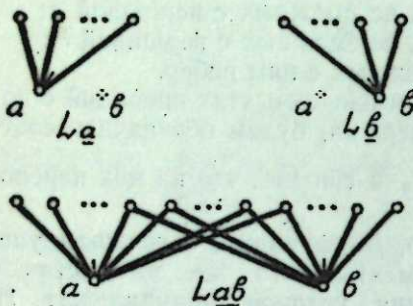
4) количества (i, j) -подграфов L , содержащих ab в качестве изолированного ребра; оно равно $\nu_{i-2, i-1}(L_{ab})$, если $(i, j) \neq (2, 1)$, и равно 1, если $i=2, j=1$. Поэтому

$$\begin{aligned} \nu_{ij}(L) = & \nu_{ij}(L_{\bar{a}\bar{b}}) + \nu_{i, j-1}(L_{\bar{a}\bar{b}}) - \nu_{i, j-1}(L_a) + \\ & + \nu_{i-1, j-1}(L_a) - \nu_{i, j-1}(L_b) + \nu_{i-1, j-1}(L_b) + \\ & + \nu_{i, j-1}(L_{ab}) - 2\nu_{i-1, j-1}(L_{ab}) + \nu_{i-2, i-1}(L_{ab}) + \delta_{ij}^{21}, \end{aligned} \quad (36)$$

где $\delta_{21}^{21} = 1$ и $\delta_{ij}^{21} = 0$ при $(i, j) \neq (2, 1)$.

Из определения чисел $\nu_{ij}(L)$ и рекурсивного соотношения (34) вытекает, что многочлен

$$\nu(L) = \sum_{i=1}^{d_1(L)} \sum_{j=1}^{d_2(L)} \nu_{ij}(L) x^i y^j$$



от двух переменных x и y , рассматриваемый как функция от L , удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \nu(L) = & (1+y)\nu(L_{\bar{a}\bar{b}}) + \\ & + (x-1)y[\nu(L_a) + \nu(L_b)] + \\ & + (x-1)^2 y \nu(L_{ab}) + x^2 y \end{aligned} \quad (37)$$

и начальным условиям

$$\nu(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (38)$$

Рис. 5.

21. Пусть $\Phi(L)$ — обобщенная реберная функция, заданная соотношениями (34) и (35) п. 19. Реберные подграфы L_a, L_b и L_{ab} в любом случае имеют вид, показанный на рис. 5, поэтому вся тройка этих подграфов однозначно, с точностью до изоморфизма каждого из них, определяется тройкой чисел $d_1(L_a), d_1(L_b)$ и $d_1(L_{ab})$. Но

$$\begin{aligned} d_1(L_a) &= d_2(L_a) + 1 = \nu_{21}(L_b) - \nu_{21}(L_{ab}), \\ d_1(L_b) &= d_2(L_b) + 1 = \nu_{21}(L_a) - \nu_{21}(L_{ab}), \\ d_1(L_{ab}) &= d_1(L_a) + d_1(L_b) - [d_3(L) - d_3(L_{\bar{a}\bar{b}})] = \\ &= \nu_{21}(L_a) + \nu_{21}(L_b) - 2\nu_{21}(L_{ab}) - [\nu_{33}(L) - \nu_{33}(L_{\bar{a}\bar{b}})], \end{aligned}$$

причем, на основании (66),

$$\nu_{33}(L) - \nu_{33}(L_{\bar{a}\bar{b}}) = \nu_{32}(L_{\bar{a}\bar{b}}) - \nu_{32}(L_a) - \nu_{32}(L_b) + \nu_{32}(L_{ab})^*.$$

Отсюда следует, что значения $\Phi(L_a), \Phi(L_b)$ и $\Phi(L_{ab})$ однозначно определяются многочленами $\nu(L_{\bar{a}\bar{b}}), \nu(L_a), \nu(L_b)$ и $\nu(L_{ab})$. Поэтому функция от графов

$$\Phi'(L) = \begin{vmatrix} \Phi(L) \\ \nu(L) \end{vmatrix},$$

значениями которой служат матрицы-столбцы высоты 2 с элементами из $H' = HUP$ (где P — множество многочленов от x, y с целочисленными коэффициентами), удовлетворяет уравнению вида

$$\Phi'(L) = f(\Phi'(L_{\bar{a}\bar{b}}), \Phi'(L_a), \Phi'(L_b), \Phi'(L_{ab}))$$

* Число $\nu_{32}(L)$, вообще говоря, не совпадает с числом $\nu(L)$ подграфов-вилок L ; например, $\nu_{32}(F_3) = 3$, но $\nu(F_3) = 0$.

и начальным условиям

$$\Phi'(E_n) = \begin{vmatrix} \Phi_0 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

а так как $\Phi(L)$ и $\nu(L)$ не зависят от порядка ребер графа L и от наличия изолированных вершин (по допущению относительно Φ и по определению чисел ν_{ij}), функция $\Phi'(L)$ является обобщенной реберной.

Итак, при изучении вопроса о том, какие вообще свойства графов описываются обобщенными реберными функциями, можно без нарушения общности рассматривать только операции (1)–(4) п. 19, т. е. считать, что функция Φ от графов определяется уравнением вида

$$\Phi(L) = f(\Phi(L_{\bar{a}\bar{b}}), \Phi(L_a), \Phi(L_b), \Phi(L_{ab})) \quad (39)$$

и начальными условиями

$$\Phi(E_n) = \Phi_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (40)$$

где Φ_0 и значения функции f принадлежат произвольному множеству H . 22. Метод линеаризации, примененный в п. 13 § 4 к вершинным функциям, полностью переносится на реберные.

Пусть K и G имеют прежний смысл (§ 2), а $\Phi(L)$ — функция от графов с упорядоченными ребрами, удовлетворяющая линейному уравнению

$$\Phi(L) = u\Phi(L_{\bar{a}\bar{b}}) + v[\Phi(L_a) + \Phi(L_b)] + w\Phi(L_{ab}) + T \quad (41)$$

и начальным условиям

$$\Phi(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (42)$$

где $u, v, w \in K; \Phi(L), T \in G$. Если u, v, w и T таковы, что $\Phi(L)$ принимает на любых двух почти изоморфных графах одинаковые значения, то Φ называется реберной функцией от графов; при этом u, v, w и T должны подчиняться некоторым условиям однозначности («реберности») Ω' .

Обозначим через $\chi(L)$ функцию, определяемую из (41) и (42) в случае, когда G есть аддитивная группа кольца K , порожденного элементами u, v, w и e (единица), причем $T = u + 2v + w - e$, а образующие u, v, w, e связаны только условиями Ω' и тривиальными соотношениями. Дословно повторяя рассуждения п. 13 § 4, можно показать, что функция $\Psi(L) = \chi(L) + e$ для каждого L дает полную и непротиворечивую информацию о выражении значения $\Phi(L)$ функции, определяемой равенствами (39) и (40), в терминах f и Φ_0 . Это позволяет нам ограничиться рассмотрением необобщенных реберных функций; к числу таких функций относится, например, $\nu(L)$, введенная в п. 20.

§ 6. Условия однозначности для реберных функций

23. Рассмотрим произвольный граф L , имеющий более одного ребра, и выделим в нем какие-либо два ребра, которые обозначим ac, bc или ac, bd , смотря по тому, смежны они или нет. Если L упорядочен так, что ребро ac — первое, а ребро bc (соответственно bd) — второе, то последовательное применение двух операций типа (1)–(4) п. 19 § 5 дает графы, которые мы будем соответственно обозначать $L_{\bar{a}\bar{c}}, \bar{b}\bar{c}, L_{\bar{a}\bar{c}, \bar{b}}, L_{\bar{a}\bar{c}, c}, L_{\bar{a}\bar{c}, bc}, L_{a, \bar{b}\bar{c}}, \dots, L_{ac, \bar{b}\bar{d}}, \dots$; разумеется, вторичное применение операции относится к ребру bc лишь в том случае, когда это ребро не исчезает после первой операции, поэтому символы вида $L_{c, c}, L_{c, \bar{a}\bar{c}}, L_{ac, \bar{b}\bar{c}}$

и т. п. не имеют смысла. Если ребро bc (или bd) — первое, ребро ac — второе, то результаты повторных операций будут $L_{\overline{ac}, \overline{ac}}, L_{\overline{bc}, a}$ и т. д.

Допустим сначала, что выделенные ребра смежны. Упорядочивая L так, чтобы ребро ac было первым, ребро bc — вторым, в остальном произвольно, и последовательно применяя уравнение (41), получим

$$\begin{aligned} \Phi(L) = & u \{ u \Phi(L_{\overline{ac}, \overline{bc}}) + v [\Phi(L_{\overline{ac}, b}) + \Phi(L_{\overline{ac}, c})] + w \Phi(L_{\overline{ac}, bc}) + T \} + \\ & + v \{ u \Phi(L_{a, \overline{bc}}) + v [\Phi(L_{a, b}) + \Phi(L_{a, c})] + w \Phi(L_{a, bc}) + T \} + \\ & + v \Phi(L_c) + w \Phi(L_{ac}) + T. \end{aligned}$$

Считая же ребро bc первым, ребро ac вторым и сохраняя порядок остальных ребер прежним, получим

$$\begin{aligned} \Phi(L) = & u \{ u \Phi(L_{\overline{bc}, \overline{ac}}) + v [\Phi(L_{\overline{bc}, a}) + \Phi(L_{\overline{bc}, c})] + w \Phi(L_{\overline{bc}, ac}) + T \} + \\ & + v \{ u \Phi(L_{b, \overline{ac}}) + v [\Phi(L_{b, a}) + \Phi(L_{bc, \cdot})] + w \Phi(L_{b, ac}) + T \} + \\ & + v \Phi(L_c) + w \Phi(L_{bc}) + T. \end{aligned}$$

Но легко видеть, что при любом L

$$\begin{aligned} L_{\overline{bc}, \overline{ac}} & \sim L_{\overline{ac}, \overline{bc}}, \\ L_{\overline{bc}, a} & \sim L_{a, \overline{bc}}, \\ L_{\overline{bc}, c} & \sim L_{\overline{ac}, c} \sim L_c, \\ L_{\overline{bc}, ac} & \sim L_{a, c} \sim L_{ac}, \\ L_{b, \overline{ac}} & \sim L_{\overline{ac}, b}, \\ L_{b, a} & \sim L_{a, b}, \\ L_{b, c} & \sim L_{\overline{ac}, bc} \sim L_{bc}, \\ L_{b, ac} & \sim L_{a, bc}; \end{aligned}$$

поэтому $\Phi(L_{\overline{bc}, \overline{ac}}) = \Phi(L_{\overline{ac}, \overline{bc}})$ и т. д. Учитывая это и приравняв друг другу найденные выше два выражения для $\Phi(L)$, составляем уравнение

$$\begin{aligned} (uv - vu) [\Phi(L_{\overline{ac}, b}) - \Phi(L_{\overline{bc}, a})] + \\ + (uw - wu - v^2) [\Phi(L_{bc}) - \Phi(L_{ac})] = 0. \end{aligned} \quad (43)$$

Допустим теперь, что выделенные ребра не смежны. Считая ребро ac первым, ребро bd вторым, получаем

$$\begin{aligned} \Phi(L) = & u \{ u \Phi(L_{\overline{ac}, \overline{bd}}) + v [\Phi(L_{\overline{ac}, b}) + \Phi(L_{\overline{ac}, d})] + w \Phi(L_{\overline{ac}, bd}) + T \} + \\ & + v \{ u \Phi(L_{a, \overline{bd}}) + v [\Phi(L_{a, b}) + \Phi(L_{a, d})] + w \Phi(L_{a, bd}) + T \} + \\ & + v \{ u \Phi(L_{c, \overline{bd}}) + v [\Phi(L_{c, b}) + \Phi(L_{c, d})] + w \Phi(L_{c, bd}) + T \} + \\ & + w \{ u \Phi(L_{ac, \overline{bd}}) + v [\Phi(L_{ac, b}) + \Phi(L_{ac, d})] + w \Phi(L_{ac, bd}) + T \} + T. \end{aligned}$$

Считая ребро bd первым, ребро ac вторым, находим

$$\begin{aligned} \Phi(L) = & u \{ u \Phi(L_{\overline{bd}, \overline{ac}}) + v [\Phi(L_{\overline{bd}, a}) + \Phi(L_{\overline{bd}, c})] + w \Phi(L_{\overline{bd}, ac}) + T \} + \\ & + v \{ u \Phi(L_{b, \overline{ac}}) + v [\Phi(L_{b, a}) + \Phi(L_{b, c})] + w \Phi(L_{b, ac}) + T \} + \\ & + v \{ u \Phi(L_{d, \overline{ac}}) + v [\Phi(L_{d, a}) + \Phi(L_{d, c})] + w \Phi(L_{d, ac}) + T \} + \\ & + w \{ u \Phi(L_{bd, \overline{ac}}) + v [\Phi(L_{bd, a}) + \Phi(L_{bd, c})] + w \Phi(L_{bd, ac}) + T \} + T. \end{aligned}$$

Приравнявая оба выражения для $\Phi(L)$ и учитывая, что

$$\begin{aligned} L_{\overline{ac}, \overline{bd}} & \sim L_{\overline{bd}, \overline{ac}}, \\ L_{\overline{ac}, b} & \sim L_{b, \overline{ac}}, \\ & \dots \\ L_{ac, d} & \sim L_{d, ac}, \\ L_{ac, bd} & \sim L_{bd, ac}, \end{aligned}$$

приходим к уравнению

$$\begin{aligned} (uv - vu) [\Phi(L_{\overline{ac}, b}) + \Phi(L_{\overline{ac}, d}) - \Phi(L_{a, \overline{bd}}) - \Phi(L_{c, \overline{bd}})] + \\ + (uw - wu) [\Phi(L_{\overline{ac}, bd}) - \Phi(L_{ac, \overline{bd}})] + (vw - wv) [\Phi(L_{a, bd}) + \\ + \Phi(L_{c, bd}) - \Phi(L_{ac, b}) - \Phi(L_{ac, d})] = 0. \end{aligned} \quad (44)$$

24. Для дальнейшего удобно перейти от u, v, w к новым переменным η, ξ, ω при помощи однозначно обратимой замены

$$\begin{aligned} \eta = u - e, & & u = e + \eta, \\ \xi = u + v - e, & & v = \xi - \eta, \\ \omega = u + 2v + w - e, & & w = \eta - 2\xi + \omega. \end{aligned}$$

Уравнение (41) принимает вид

$$\begin{aligned} \Phi(L) = (e + \eta) \Phi(L_{\overline{ab}}) + (\xi - \eta) [\Phi(L_a) + \Phi(L_b)] + \\ + (\eta - 2\xi + \omega) \Phi(L_{ab}) + T, \end{aligned} \quad (45)$$

или

$$\Phi(L) = T + \Phi(L_{\overline{ab}}) + \eta A(L; ab) + \xi B(L; ab) + \omega \Phi(L_{ab}), \quad (46)$$

где

$$\begin{aligned} A(L; ab) & = \Phi(L_{\overline{ab}}) + \Phi(L_{ab}) - \Phi(L_a) - \Phi(L_b), \\ B(L; ab) & = \Phi(L_a) + \Phi(L_b) - 2\Phi(L_{ab}). \end{aligned}$$

Так как

$$\begin{aligned} uv - vu & = \eta\xi - \xi\eta, \\ uw - wu - v^2 & = (\eta\omega - \xi^2) - (\eta\xi - \xi\eta), \\ uw - wu & = (\eta\omega - \omega\eta) - 2(\eta\xi - \xi\eta), \\ vw - wv & = (\xi\omega - \omega\xi) - (\eta\omega - \omega\eta) + (\eta\xi - \xi\eta), \end{aligned}$$

то равенство (43) запишется теперь в виде:

$$\begin{aligned} (\eta\omega - \xi^2) [\Phi(L_{bc}) - \Phi(L_{ac})] + (\eta\xi - \xi\eta) [\Phi(L_{\overline{ac}, b}) - \Phi(L_{\overline{bc}, a})] + \\ + \Phi(L_{ac}) - \Phi(L_{bc}) = 0, \end{aligned} \quad (47)$$

а равенство (44) — в виде:

$$\begin{aligned} (\eta\xi - \xi\eta) [B(L_{\overline{ac}, bd}) - B(L_{ac, bd}) - B(L_{\overline{bd}, ac}) + B(L_{bd, ac})] + \\ + (\eta\omega - \omega\eta) [A(L_{bd, ac}) - A(L_{ac, bd})] + \\ + (\xi\omega - \omega\xi) [B(L_{bd, ac}) - B(L_{ac, bd})] = 0. \end{aligned} \quad (48)$$

Можно также считать, что условия однозначности Ω' выражены в терминах η, ξ, ω, e и T .

25. Докажем справедливость следующих двух утверждений.

I. Пусть η, ξ, ω и T удовлетворяют условиям однозначности Ω' , а Φ — реберная функция, определяемая из (46) при начальных усло-

виях (42); тогда для любого непустого графа L при любом упорядочении его ребер выполняются равенства:

$$(\tau\omega - \xi^2) \xi^m \Phi(L) = 0, \quad (49_1)$$

$$(\xi\omega - \omega\xi) \xi^m \Phi(L) = 0, \quad (49_2)$$

$$(\xi\eta - \tau\xi) \xi^m A(L; ab) = 0, \quad (49_3)$$

$$(\omega\eta - \tau\omega) \xi^m A(L; ab) = 0, \quad (49_4)$$

где $m = 0, 1, 2, \dots$; ab — первое ребро графа L .

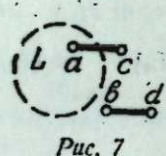
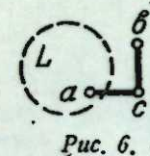
II. Пусть η, ξ, ω и T подобраны так, что для всех графов, имеющих менее n ребер (n — некоторое натуральное число), значение Φ , вычисленное из (46) и (42), не зависит от порядка ребер и что, кроме того, для любого графа с числом ребер меньше n выполняются равенства (49₁) и (49₂), а для любого графа с числом ребер не более n и любым их порядком выполняются (49₃) и (49₄); тогда и для всякого графа с n ребрами значение Φ , найденное из (46) и (42), не зависит от упорядочения ребер.

Для доказательства I предположим, что условия Ω' выполнены, т. е. что функция Φ , определяемая из (46) и (42), является реберной.

При $d_1(L) = 0$ равенство (49₁) тривиально для любого m . Применяя соотношение (47) к графу L' рис. 6, где L — произвольный ненулевой граф, a — одна из его вершин, и обозначая через L_a граф, остающийся от L после удаления a (вместе со смежными ребрами), будем иметь

$$(\tau\omega - \xi^2) [\Phi(L) - \Phi(L_a)] = 0,$$

откуда индукцией по числу вершин графа получаем (49₁) при $m = 0$ и любом L . Допустим теперь, что (49₁) выполняется при $m < m_0$ и любом L , а также при $m = m_0$ и таких L , для которых $d_1(L) < k_0$, где m_0 и k_0 — некоторые натуральные числа, и докажем справедливость этого равенства при $m = m_0$ и $d_1(L) = k_0$.



Пусть L на рис. 6 — произвольный k_0 -вершинный граф. Применяя

(46) к графу L_{bc} с первым ребром ac , получаем:

$$\begin{aligned} \Phi(L_{bc}) &= T + \Phi(L_{bc, ac}) + \xi [\Phi(L_{bc, ac}) - \Phi(L_{bc, ac})] + \omega \Phi(L_{bc, ac}) = \\ &= T + \Phi(L) + \xi \Phi(L) - \xi \Phi(L_a) + \omega \Phi(L_a), \end{aligned}$$

откуда

$$\xi \Phi(L) = \xi \Phi(L_a) + \Phi(L_{bc}) - T - \Phi(L) - \omega \Phi(L_a);$$

чтобы исключить ω , применим (46) к графу L_a с первым ребром bc ; это даст

$$\Phi(L_a) = T + (\omega + \xi) \Phi(L_a); \quad (50)$$

выражая отсюда $\omega \Phi(L_a)$ и подставляя в предыдущее равенство, получаем

$$\xi \Phi(L) = \xi \Phi(L_a) + \Phi(L_{bc}) - \Phi(L_a) + \Phi(L_a) - \Phi(L)$$

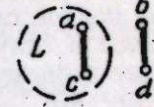
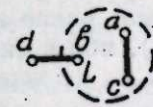
и, после умножения слева на $(\tau\omega - \xi^2) \xi^{m_0-1}$,

$$\begin{aligned} (\tau\omega - \xi^2) \xi^{m_0} \Phi(L) &= (\tau\omega - \xi^2) \xi^{m_0} \Phi(L_a) + (\tau\omega - \xi^2) \xi^{m_0-1} \Phi(L_{bc}) - \\ &- (\tau\omega - \xi^2) \xi^{m_0-1} \Phi(L_a) + (\tau\omega - \xi^2) \xi^{m_0-1} \Phi(L_a) - (\tau\omega - \xi^2) \xi^{m_0-1} \Phi(L). \end{aligned}$$

Так как $d_1(L_a) < d_1(L) = k_0$, то, согласно допущению индукции, правая часть равна нулю и равенство (49₁) при $m = m_0$ и $d_1(L) = k_0$ доказано, что и требовалось.

Применяя соотношение (48) к графу L' рис. 7 и в остальном действуя совершенно аналогично предыдущему, докажем (49₂).

Равенство (49₃) тривиально при $d_1(L) < 2$; чтобы вывести его для любого L при $m = 0$, достаточно применить (47) к графу L' рис. 8, где L — произвольный непустой граф, и воспользоваться уже доказанным равенством (49₁). Далее, если L' — граф рис. 9, где L — произвольный непустой граф, имеющий не менее трех вершин, то на основании (45)



откуда

$$\begin{aligned} A(L'; ac) &= A(L_{bc}; ac) + \xi [A(L_{bc}; ac) - A(L_{bc}; ac)] + \omega A(L_{bc}; ac) = \\ &= A(L; ac) + \xi A(L; ac) + \omega A(L_b; ac) - \xi A(L_b; ac), \end{aligned}$$

откуда

$$\xi A(L; ac) = \xi A(L_b; ac) + A(L'; ac) - A(L; ac) - \omega A(L_b; ac);$$

а так как из (50), с вершиной b в роли a , следует

$$\omega A(L_b; ac) = A(L_b; ac) - A(L_b; ac),$$

то после исключения ω из предыдущего равенства и умножения его слева на $(\xi\eta - \tau\xi) \xi^{m_0-1}$ получаем

$$\begin{aligned} (\xi\eta - \tau\xi) \xi^{m_0} A(L; ac) &= (\xi\eta - \tau\xi) \xi^{m_0} A(L_b; ac) + (\xi\eta - \tau\xi) \xi^{m_0-1} A(L'; ac) + \\ &+ (\xi\eta - \tau\xi) \xi^{m_0-1} A(L_b; ac) - (\xi\eta - \tau\xi) \xi^{m_0-1} A(L; ac) - \\ &- (\xi\eta - \tau\xi) \xi^{m_0-1} A(L_b; ac), \end{aligned}$$

на основании чего (49₃) доказывается теперь двойной индукцией по m и $k = d_1(L)$.

Наконец, применяя (48) к графу L' рис. 10, используя (49₂) и действуя в остальном аналогично предыдущему, получаем (49₄).

Утверждение I доказано.

Для доказательства утверждения II предположим, что его посылка выполнена при некотором натуральном $n > 2$, и рассмотрим произвольный n -реберный граф L . Пусть имеется два разных упорядочения ребер L ; первое ребро при первом упорядочении обозначим ac , первое ребро при втором упорядочении — ac, bc или bd , смотря по тому, совпадает ли оно с ac , имеет с ним одну общую вершину или не имеет общих вершин; исследуем все три случая отдельно.

1) Если при обоих упорядочениях первое ребро — одно и то же (ac), то, применяя один раз уравнение (45), мы выразим $\Phi(L)$ через значения Φ от графов, каждый из которых имеет менее n ребер, а эти значения, согласно предположению, определены однозначно; поэтому значение $\Phi(L)$ в обоих случаях будет одинаковым.

2) Если первые ребра при данных упорядочениях суть соответственно ac и bc ; то однократное применение (45) при каждом из порядков даст соответственное выражение $\Phi(L)$ через значения Φ от графов с менее чем n ребрами, а эти значения уже не зависят от упорядочений ребер; разность обоих выражений для $\Phi(L)$, как уже из-

вестно, после дальнейших вычислений дает левую часть уравнения (47), которую мы теперь представим в виде:

$$(\eta\omega - \xi^2) [\Phi(L_{bc}) - \Phi(L_{ac})] + (\xi\eta - \eta\xi) A(L_a; bc) - (\xi\eta - \eta\xi) A(L_b; ac) - (\xi\eta - \eta\xi) [\Phi(L_{ac}) - \Phi(L_{a,c}) + \Phi(L_{b,c}) - \Phi(L_{bc}) + \Phi(L_{b,a}) - \Phi(L_{a,b}) + \Phi(L_{a,\bar{bc}}) - \Phi(L_{\bar{bc},a}) + \Phi(L_{\bar{ac},b}) - \Phi(L_{a,\bar{ac}}) + \Phi(L_{a,bc}) - \Phi(L_{b,ac})];$$

но первое слагаемое равно нулю в силу (49₁); второе и третье равны нулю в силу (49₃), ибо в них роль L играют соответственно L_a (с первым ребром bc) и L_b (с первым ребром ac); четвертое равно нулю потому, что

$$\begin{aligned} L_{ac} &\sim L_{a,c}, \\ L_{bc} &\sim L_{b,c}, \\ &\dots \\ L_{a,bc} &\sim L_{b,ac}; \end{aligned}$$

таким образом, оба выражения для $\Phi(L)$ имеют одно и то же значение.

3) Если при данных упорядочениях L первыми ребрами являются соответственно ac и bd , то, представляя левую часть уравнения (44) в виде:

$$\begin{aligned} &(\xi\omega - \omega\xi) [\Phi(L_{a,bd}) + \Phi(L_{c,bd}) - \Phi(L_{ac,b}) - \Phi(L_{ac,d})] - \\ & - (\xi\eta - \xi\eta) A(L_{ac}; bd) + (\xi\eta - \eta\xi) A(L_{\bar{ac}}; bd) - (\xi\eta - \eta\xi) A(L_{bd}; ac) + \\ & + (\xi\eta - \eta\xi) A(L_{\bar{bd}}; ac) + (\omega\eta - \eta\omega) A(L_{ac}; bd) - (\omega\eta - \eta\omega) A(L_{bd}; ac) + \\ & + (\xi\eta - \eta\xi) [\Phi(L_{bd,a}) - \Phi(L_{a,bd}) + \Phi(L_{bd,c}) - \Phi(L_{c,bd}) - \Phi(L_{\bar{bd},a}) + \\ & + \Phi(L_{a,\bar{bd}}) - \Phi(L_{\bar{bd},c}) + \Phi(L_{c,\bar{bd}}) + \Phi(L_{ac,bd}) - \Phi(L_{bd,ac}) - \\ & - \Phi(L_{ac,\bar{bd}}) + \Phi(L_{\bar{bd},ac}) + \Phi(L_{\bar{ac},bd}) - \Phi(L_{bd,\bar{ac}}) - \Phi(L_{\bar{ac},\bar{bd}}) + \\ & + \Phi(L_{\bar{bd},\bar{ac}})] - (\omega\eta - \eta\omega) [\Phi(L_{bd,a}) - \Phi(L_{a,bd}) + \Phi(L_{bd,c}) - \\ & - \Phi(L_{c,bd}) + \Phi(L_{ac,bd}) - \Phi(L_{bd,ac}) + \Phi(L_{\bar{ac},bd}) - \Phi(L_{bd,\bar{ac}}), \end{aligned}$$

убеждаемся, что эта левая часть равна нулю на основании (49₂), (49₃), (49₄) и в силу соотношений

$$\begin{aligned} L_{bd,a} &\sim L_{a,bd}, \\ L_{bd,c} &\sim L_{c,bd}, \\ &\dots \\ L_{\bar{ac},bd} &\sim L_{bd,\bar{ac}}. \end{aligned}$$

Утверждение II доказано.

Итак, мы выразили условия однозначности Ω' в виде утверждений I и II относительно равенств (49). Записывать эти условия в виде системы уравнений, не содержащих значений Φ от произвольных графов (подобно тому, как это сделано в пп. 7 и 8 § 2 для условий Ω в случае вершинных функций) для наших дальнейших исследований пока не требуется.

§ 7. Свойства графов, описываемые реберными функциями

26. Пусть кольцо K порождено элементами η, ξ, ω и e (единица), а группа G состоит из всевозможных произведений вида kT , где $k \in K, T$ — фиксированный элемент G , причем образующие η, ξ, ω, e и T под-

чинены условиям однозначности Ω' и не связаны никакими соотношениями, не вытекающими из Ω' и тривиальных равенств. Тогда, согласно утверждению I п. 25 § 6, равенства (49) выполняются для любого графа L ; покажем, что с помощью этих равенств выражение $\Phi(L)$ можно привести к виду:

$$\Phi(L) = [\dots + \omega^2 \varphi_{-2}(\xi) + \omega \varphi_{-1}(\xi) + \varphi_0(\xi) + \eta \varphi_1(\xi) + \eta^2 \varphi_2(\xi) + \dots] \cdot T, \tag{51}$$

где $\varphi_i(\xi)$ ($i = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$) — многочлены от ξ с целочисленными коэффициентами.

Пусть $\Phi(L)$ является линейной комбинацией с целочисленными коэффициентами выражений вида $\omega^j \xi^i \Phi(L')$ и $\eta^{j'} \xi^{i'} \Phi(L'')$, где $j' > 0, j'' > 0, i' \leq d_2(L') \leq n, i'' \leq d_2(L'') \leq n, n > 1$; тогда $\Phi(L)$ можно представить как линейную комбинацию аналогичных выражений, в которых уже $1 \leq d_2(L') \leq n-1, 1 \leq d_2(L'') \leq n-1$. Действительно, в силу (46)

$$\begin{aligned} \omega^j \xi^i \Phi(L') &= \omega^j \xi^i T + \omega^j \xi^i \Phi(L'_{\bar{ab}}) + \omega^j \xi^i \eta A(L'; ab) + \\ & + \omega^j \xi^{i+1} B(L'; ab) + \omega^j \xi^i \omega \Phi(L'; ab), \\ \eta^{j'} \xi^{i'} \Phi(L'') &= \eta^{j'} \xi^{i'} T + \eta^{j'} \xi^{i'} \Phi(L''_{\bar{ab}}) + \eta^{j'} \xi^{i'} \eta A(L''; ab) + \\ & + \eta^{j'} \xi^{i'+1} B(L''; ab) + \eta^{j'} \xi^{i'} \omega \Phi(L''; ab), \end{aligned}$$

а в силу (49) при $j > 0$

$$\begin{aligned} \omega^j \xi^i \eta A(L'; ab) &= \omega^j \eta \xi^i A(L'; ab) = \omega^{j-1} \eta \omega \xi^i A(L'; ab) = \\ & = \omega^{j-1} \xi^{i+1} A(L'; ab) = \omega^{j-1} \xi^{i+2} A(L'; ab), \\ \omega^j \xi^i \omega \Phi(L'_{ab}) &= \omega^j \omega \xi^i \Phi(L'_{ab}) = \omega^{j+1} \xi^i \Phi(L'_{ab}), \\ &\dots \\ \eta^{j'} \xi^{i'} \omega \Phi(L''_{ab}) &= \eta^{j'} \omega \xi^{i'} \Phi(L''_{ab}) = \eta^{j'+1} \xi^{i'} \Phi(L''_{ab}). \end{aligned}$$

Отправляясь от «одночлена» $\Phi(L) = \eta^0 \xi^0 \Phi(L)$ и применяя указанный выше процесс понижения числа ребер до тех пор, пока не исчезнут значения Φ от графов более чем с одним ребром, мы после приведения подобных членов получим искомое представление (51) для $\Phi(L)$.

Это представление единственно, ибо никакие два произведения вида $\omega^i \eta^j \xi^l T$, где $i \geq 0, j \geq 0, l \geq 0, i \cdot j = 0$, нельзя перевести друг в друга с помощью одних только соотношений (49). Осталось выяснить смысл коэффициентов у многочленов $\varphi_i(\xi)$.

Пусть K' — коммутативное кольцо многочленов от x и y с целочисленными коэффициентами, а G' — аддитивная группа кольца K' . Определим отображение Γ группы G с областью операторов K в группу G' с областью операторов K' следующим образом:

$$\eta \rightarrow y, \xi \rightarrow xy, \omega \rightarrow x^2y, e \rightarrow 1, T \rightarrow x^2y.$$

Поскольку равенства (49) при этом переходят в такие, которые являются следствиями соотношений коммутативности и тривиальных в кольце K' , отображение Γ есть операторный гомоморфизм G в G' .*

Γ не есть изоморфизм: например, элементы $\xi\eta T$ и $\eta\xi T$ из G имеют одинаковые образы, но сами различны, ибо $A(L; ab) \neq T$ ни при каком графе L , вследствие чего из (49) не вытекает $(\xi\eta - \eta\xi)T = 0$.

* Т. е. из $k \rightarrow k'$ и $G \rightarrow G'$, где $k \in K, k' \in K', G \in G, G' \in G'$, следует $kG \rightarrow k'G'$. Определение Γ при желании можно было бы видоизменить так, чтобы речь шла о двух группах с изоморфными областями операторов.

вестно, после дальнейших вычислений дает левую часть уравнения (47), которую мы теперь представим в виде:

$$(\eta\omega - \xi^2) [\Phi(L_{bc}) - \Phi(L_{ac})] + (\xi\eta - \eta\xi) A(L_a; bc) - (\xi\eta - \eta\xi) A(L_b; ac) -$$

$$- (\xi\eta - \eta\xi) [\Phi(L_{ac}) - \Phi(L_{a, c}) + \Phi(L_{b, c}) - \Phi(L_{bc}) + \Phi(L_{b, a}) - \Phi(L_{a, b}) +$$

$$+ \Phi(L_{a, \bar{bc}}) - \Phi(L_{\bar{bc}, a}) + \Phi(L_{\bar{ac}, b}) - \Phi(L_{a, \bar{ac}}) + \Phi(L_{a, bc}) - \Phi(L_{b, ac})];$$

но первое слагаемое равно нулю в силу (49₁); второе и третье равны нулю в силу (49₂), ибо в них роль L играют соответственно L_a (с первым ребром bc) и L_b (с первым ребром ac); четвертое равно нулю потому, что

$$L_{ac} \sim L_{a, c},$$

$$L_{bc} \sim L_{b, c},$$

$$\dots$$

$$L_{a, bc} \sim L_{b, ac};$$

таким образом, оба выражения для $\Phi(L)$ имеют одно и то же значение.

3) Если при данных упорядочениях L первыми ребрами являются соответственно ac и bd , то, представляя левую часть уравнения (44) в виде:

$$(\xi\omega - \omega\xi) [\Phi(L_{a, bd}) + \Phi(L_{c, bd}) - \Phi(L_{ac, b}) - \Phi(L_{ac, d})] -$$

$$- (\xi\eta - \eta\xi) A(L_{ac}; bd) + (\xi\eta - \eta\xi) A(L_{\bar{ac}}; bd) - (\xi\eta - \eta\xi) A(L_{bd}; ac) +$$

$$+ (\xi\eta - \eta\xi) A(L_{\bar{bd}}; ac) + (\omega\eta - \eta\omega) A(L_{ac}; bd) - (\omega\eta - \eta\omega) A(L_{bd}; ac) +$$

$$+ (\xi\eta - \eta\xi) [\Phi(L_{bd, a}) - \Phi(L_{a, bd}) + \Phi(L_{bd, c}) - \Phi(L_{c, bd}) - \Phi(L_{\bar{bd}, a}) +$$

$$+ \Phi(L_{a, \bar{bd}}) - \Phi(L_{\bar{bd}, c}) + \Phi(L_{c, \bar{bd}}) + \Phi(L_{ac, bd}) - \Phi(L_{bd, ac}) -$$

$$- \Phi(L_{ac, \bar{bd}}) + \Phi(L_{\bar{bd}, ac}) + \Phi(L_{\bar{ac}, bd}) - \Phi(L_{bd, \bar{ac}}) - \Phi(L_{\bar{ac}, \bar{bd}}) +$$

$$+ \Phi(L_{\bar{bd}, \bar{ac}})] - (\omega\eta - \eta\omega) [\Phi(L_{bd, a}) - \Phi(L_{a, bd}) + \Phi(L_{bd, c}) -$$

$$- \Phi(L_{c, bd}) + \Phi(L_{ac, bd}) - \Phi(L_{bd, ac}) + \Phi(L_{\bar{ac}, bd}) - \Phi(L_{bd, \bar{ac}}),$$

убеждаемся, что эта левая часть равна нулю на основании (49₂), (49₃), (49₄) и в силу соотношений

$$L_{bd, a} \sim L_{a, bd},$$

$$L_{bd, c} \sim L_{c, bd},$$

$$\dots$$

$$L_{\bar{ac}, bd} \sim L_{bd, \bar{ac}}.$$

Утверждение II доказано.

Итак, мы выразили условия однозначности Ω' в виде утверждений I и II относительно равенств (49). Записывать эти условия в виде системы уравнений, не содержащих значений Φ от произвольных графов (подобно тому, как это сделано в пп. 7 и 8 § 2 для условий Ω в случае вершинных функций) для наших дальнейших исследований пока не требуется.

§ 7. Свойства графов, описываемые реберными функциями

26. Пусть кольцо K порождено элементами η, ξ, ω и e (единица); а группа G состоит из всевозможных произведений вида kT , где $k \in K, T$ — фиксированный элемент G , причем образующие η, ξ, ω, e и T под-

чинены условиям однозначности Ω' и не связаны никакими соотношениями, не вытекающими из Ω' и тривиальных равенств. Тогда, согласно утверждению I п. 25 § 6, равенства (49) выполняются для любого графа L ; покажем, что с помощью этих равенств выражение $\Phi(L)$ можно привести к виду:

$$\Phi(L) = [\dots + \omega^2 \varphi_{-2}(\xi) + \omega \varphi_{-1}(\xi) + \varphi_0(\xi) +$$

$$+ \eta \varphi_1(\xi) + \eta^2 \varphi_2(\xi) + \dots] \cdot T, \tag{51}$$

где $\varphi_i(\xi)$ ($i = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$) — многочлены от ξ с целочисленными коэффициентами.

Пусть $\Phi(L)$ является линейной комбинацией с целочисленными коэффициентами выражений вида $\omega^j \xi^i \Phi(L')$ и $\eta^{j'} \xi^{i'} \Phi(L'')$, где $j' > 0, j'' \geq 0, l' \geq 0, 1 \leq d_2(L') \leq n, 1 \leq d_2(L'') \leq n, n > 1$; тогда $\Phi(L)$ можно представить как линейную комбинацию аналогичных выражений, в которых уже $1 \leq d_2(L') \leq n-1, 1 \leq d_2(L'') \leq n-1$. Действительно, в силу (46)

$$\omega^j \xi^i \Phi(L') = \omega^j \xi^i T + \omega^j \xi^i \Phi(L_{\bar{ab}}) + \omega^j \xi^i \eta A(L'; ab) +$$

$$+ \omega^j \xi^{i+1} B(L'; ab) + \omega^j \xi^i \omega \Phi(L'; ab),$$

$$\eta^{j'} \xi^{i'} \Phi(L'') = \eta^{j'} \xi^{i'} T + \eta^{j'} \xi^{i'} \Phi(L_{\bar{ab}}) + \eta^{j'} \xi^{i'} \eta A(L''; ab) +$$

$$+ \eta^{j'} \xi^{i'+1} B(L''; ab) + \eta^{j'} \xi^{i'} \omega \Phi(L''; ab),$$

а в силу (49) при $j > 0$

$$\omega^j \xi^i \eta A(L'; ab) = \omega^j \eta \xi^i A(L'; ab) = \omega^{j-1} \eta \omega \xi^i A(L'; ab) =$$

$$= \omega^{j-1} \xi^{i+2} A(L'; ab) = \omega^{j-1} \xi^{i+2} A(L'; ab),$$

$$\omega^j \xi^i \omega \Phi(L_{ab}) = \omega^j \omega \xi^i \Phi(L_{ab}) = \omega^{j+1} \xi^i \Phi(L_{ab}),$$

$$\dots$$

$$\eta^{j'} \xi^{i'} \omega \Phi(L_{ab}) = \eta^{j'-1} \eta \omega \xi^{i'} \Phi(L_{ab}) = \eta^{j'-1} \xi^{i'+2} \Phi(L_{ab}).$$

Отправляясь от «одночлена» $\Phi(L) = \eta^0 \xi^0 \Phi(L)$ и применяя указанный выше процесс понижения числа ребер до тех пор, пока не исчезнут значения Φ от графов более чем с одним ребром, мы после приведения подобных членов получим искомое представление (51) для $\Phi(L)$.

Это представление единственно, ибо никакие два произведения вида $\omega^i \eta^j \xi^k T$, где $i \geq 0, j \geq 0, l \geq 0, i \cdot j = 0$, нельзя перевести друг в друга с помощью одних только соотношений (49). Осталось выяснить смысл коэффициентов у многочленов $\varphi_i(\xi)$.

Пусть K' — коммутативное кольцо многочленов от x и y с целочисленными коэффициентами, а G' — аддитивная группа кольца K' . Определим отображение Γ группы G с областью операторов K в группу G' с областью операторов K' следующим образом:

$$\eta \rightarrow y, \xi \rightarrow xy, \omega \rightarrow x^2y, e \rightarrow 1, T \rightarrow x^2y.$$

Поскольку равенства (49) при этом переходят в такие, которые являются следствиями соотношений коммутативности и тривиальных в кольце K' , отображение Γ есть операторный гомоморфизм G в G' .*

Γ не есть изоморфизм: например, элементы $\xi\eta T$ и $\eta\xi T$ из G имеют одинаковые образы, но сами различны, ибо $A(L; ab) \neq T$ ни при каком графе L , вследствие чего из (49) не вытекает $(\xi\eta - \eta\xi)T = 0$.

* Т. е. из $k \rightarrow k'$ и $G \rightarrow G'$, где $k \in K, k' \in K', G \in G, G' \in G'$, следует $kG \rightarrow k'G'$. Определенное Γ при желании можно было бы видоизменить так, чтобы речь шла о двух группах с изоморфными областями операторов.

Далее, Γ отображает G не на всю G' : так, элемент x группы G' не является образом никакого элемента $G \in G$. Тем не менее, если $\omega^i \tau^j \xi^l T \rightarrow x^{i'} y^{j'}$, причем $i \cdot j = 0$, то по числам i', j' числа i, j, l определяются однозначно; в самом деле, из $\omega^i \tau^j \xi^l T \rightarrow (x^2 y)^i y^j (xy)^l x^2 y = x^{2i+l+2} y^{i+j+l+1} = x^{i'} y^{j'}$ вытекает

$$\begin{aligned} 2i + l + 2 &= i', \\ i + j + l + 1 &= j'; \end{aligned}$$

но решение этой системы, удовлетворяющее условиям $i \geq 0, j \geq 0$ и $i \cdot j = 0$, единственно:

$$\begin{aligned} i &= \frac{|i' - j' - 1| + (i' - j' - 1)}{2}, & j &= \frac{|i' - j' - 1| - (i' - j' - 1)}{2}, \\ l &= j' - 1 - |i' - j' - 1|^*. \end{aligned}$$

При отображении Γ уравнение (45) и начальные условия (42) переходят соответственно в

$$\begin{aligned} \Phi'(L) &= (1 + y) \Phi'(L_{\bar{a}\bar{b}}) + (x - 1) y [\Phi'(L_a) + \Phi'(L_b)] + \\ &+ (x - 1)^2 y \Phi'(L_{ab}) + x^2 y, \\ \Phi'(E_n) &= 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \end{aligned}$$

где $\Phi'(L)$ — Γ -образ $\Phi(L)$. Сравнивая эти равенства с соотношениями (37) и (38) п. 20 § 5, мы видим, что

$$\Phi'(L) = v(L);$$

но разложение элемента $\Phi'(L) \in G'$ по степеням x и y единственно (с точностью до перестановок слагаемых и сомножителей), а каждое слагаемое в (51) имеет вид $m \omega^i \tau^j \xi^l T$, где $m, i, j, l \geq 0, i \cdot j = 0$; поэтому

$$\begin{aligned} \Phi(L) &= \sum_{i, j > 0} v_{i, j'}(L) \cdot \omega^{\frac{|i' - j' - 1| + (i' - 1)}{2}} \cdot \\ &\cdot \eta^{\frac{|i' - j' - 1| - (i' - j' - 1)}{2}} \cdot \xi^{i' - 1 - |i' - j' - 1|} T, \end{aligned} \quad (52)$$

или, в другой форме,

$$\Phi(L) = \sum_{(i, j)} v_{2i+l+2, i+j+l+1}(L) \cdot \omega^i \tau^j \xi^l T, \quad (53)$$

где сумма $\sum_{(i, j)}$ распространяется на все упорядоченные тройки целых чисел, удовлетворяющие условиям $i \geq 0, j \geq 0, l \geq 0, i \cdot j = 0$.

27. Возвращаясь к определению реберной функции п. 22 § 5, мы можем утверждать следующее.

Пусть кольцо K и группа G соответствуют определениям § 2; $\Phi(L)$ — функция от графов с упорядоченными ребрами, удовлетворяющая уравнению

$$\Phi(L) = u \Phi(L_{\bar{a}\bar{b}}) + v [\Phi(L_a) + \Phi(L_b)] + w \Phi(L_{ab}) + T$$

* При этом $l > 0$ тогда и только тогда, когда $|i' - j' - 1| < j' - 1$, т. е. $1 - j' \leq i' - j' - 1 < j' - 1$; отсюда следует, что условия $2 < i' \leq 2j'$ необходимы и достаточны для того, чтобы одночлен $x^{i'} y^{j'} \in G'$ был образом некоторого одночлена $\omega^i \tau^j \xi^l T \in G$.

и начальным условиям

$$\Phi(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

где ab — первое ребро графа L ; $u, v, w \in K$; $\Phi(L), T \in G$; u, v, w и T подчинены условиям однозначности Ω' . Тогда функция $\Phi(L)$ является реберной и

$$\begin{aligned} \Phi(L) &= \sum_{i, j > 0} v_{ij}(L) (u + 2v + w - e)^{\frac{|i-j-1| + (i-j-1)}{2}} \cdot \\ &\cdot (u - e)^{\frac{|i-j-1| - (i-j-1)}{2}} (u + v - e)^{j-1 - |i-j-1|} T = \\ &= \sum_{(i, j)} v_{2i+l+2}(L) (u + 2v + w - e)^i (u - e)^j (u + v - e)^l T, \end{aligned} \quad (54)$$

где символ $\sum_{(i, j)}$ имеет тот же смысл, что и в равенстве (53), а $v_{ij}(L)$ по-прежнему означает количество (i, j) -подграфов L .

Конкретные примеры реберных и обобщенных реберных функций, вопросы взаимосвязи реберных и вершинных функций, а также некоторые приложения полученных результатов будут рассмотрены в сообщении 3 настоящей работы.

Институт математики
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
25/III 1960

Л. Я. МИЗЮК

ОБ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЕ ДЛЯ ДВУХЧАСТОТНОЙ АЭРОЭЛЕКТРОРАЗВЕДКИ

Возможности и эффективность той или иной схемы аэроэлектроразведки зависят от многих факторов. В первую очередь к ним можно отнести: а) геометрию схемы, т. е. расстояние между возбуждателем и приемником поля, их взаимное положение, высоту подъема над дневной поверхностью и т. д., б) чувствительность аппаратуры к сигналам вторичного (аномального) поля, в) помехозащищенность аппаратуры от посторонних эффектов электромагнитного и вибрационного характера, г) степень подавления ложных аномалий, вызванных нестабильностью геометрии схемы, д) возможность получения информации, позволяющей исключить влияние неоднородности наносов, т. е. выделить искомые рудные аномалии из безрудных и т. д.

Одна из главных характеристик аэроэлектроразведки — глубинность исследования — определяется чувствительностью аппаратуры ко вторичному полю. Для повышения глубинности необходимо, с одной стороны, добиться наилучшего соотношения сигналов вторичного U_{H_2} и первичного U_{H_1} полей, с другой, — обеспечить высокую чувствительность и помехоустойчивость измерительной аппаратуры.

Улучшение отношения $\frac{U_{H_2}}{U_{H_1}}$ достигается приближением возбуждателя поля к дневной поверхности, увеличением разнота между приемником и возбуждателем поля и компенсацией (геометрической или электрической) сигнала первичного поля.

Ограниченная чувствительность измерительной аппаратуры приводит к тому, что увеличение разнота целесообразно при заданной мощности возбуждателя лишь до тех пор, пока сигнал вторичного поля может быть выделен из помех. Если при выбранном разноте возбуждателя и приемника первичное поле остается большим, то применяют компенсацию создаваемого им сигнала. При этом чем сильнее первичное поле, тем стабильнее и глубже должна быть степень компенсации, так как иначе падает чувствительность к аномальным полям, а следовательно, глубинность и разрешающая способность аппаратуры. Поэтому очень важно выбрать оптимум между величиной разнота и степенью компенсации.

Нарушение компенсации, вызванное изменениями геометрии или величины компенсирующего сигнала, дает ложные аномалии и сильно затрудняет обработку результатов измерений.

В аэроэлектроразведке методом бесконечно длинного кабеля вопросы геометрии особого значения не имеют. Опыт проведенных работ показал, что при облете профилей на вертолете специальной пространственной стабилизации приемной рамки по курсу не требуется, и поэтому она может быть просто подвешена в буксируемой гондоле, применение ко-

торой желательно для снижения помех, вызванных вибрацией корпуса вертолета. Не предъявляются жестких требований и к постоянству высоты полета. Все это объясняется тем, что профили облета выбираются вкрест, а не вдоль кабеля и измерения производятся вдали (несколько километров) от возбуждателя, где первичное поле резко ослаблено.

Для аэроэлектроразведки методом индукции вопросы геометрии выбранной схемы, способа и степени компенсации сигнала первичного поля имеют решающее значение, так как возможности сохранения неизменной геометрии здесь очень ограничены и в то же время, вследствие значительного удаления возбуждателя (рамки) от дневной поверхности ($\approx 50-150$ м), резко ослаблены сигналы вторичного поля.

Примером неудачного варианта геометрии схемы и способа компенсации может служить схема с одночастотным полем, в которой приемная рамка вынесена в гондолу, буксируемую самолетом, несущим возбуждатель поля. Малый разнос возбуждателя и приемника, большая высота подъема возбуждателя, вызванная буксированием гондолы на длинном тросе (≈ 150 м), и сильное влияние изменений геометрии на компенсацию нормального поля резко ограничивают глубинность, помехозащищенность, разрешающую способность и приводят к тому, что съемка может производиться лишь в ранние утренние часы ясных, безветренных дней.

Из всех схем аэроэлектроразведки методом индукции с одночастотным полем, наибольший интерес представляет двухсамолетный шведский вариант с вращающимся магнитным полем [1]. Применением двух самолетов удается обеспечить малую высоту полета ($\approx 60-80$ м) и большой разнос возбуждателя и приемника поля ($\approx 200-300$ м). Благодаря переходу на вращающееся поле значительно снижены требования к постоянству геометрии схемы, так как для компенсации сигнала нормального поля, наведенного в одной из взаимно-перпендикулярных приемных рамок, используется повернутый по фазе на 90° сигнал второй приемной рамки. При сохранении соосности системы генераторных и приемных рамок изменение расстояния между ними не нарушает компенсацию. Все это приводит к тому, что в схеме с вращающимся полем существенно возрастает глубинность и она в значительной степени свободна от появления ложных аномалий.

Поскольку нарушение соосности системы генераторных и приемных рамок нарушает компенсацию и вызывает ложные аномалии, то для реализации возможностей схемы с вращающимся полем пришлось разработать специальную аэронавигационную систему (оптическую), позволяющую очень точно поддерживать высоту полета самолета с генераторными рамками относительно впереди идущего самолета с приемными рамками, помещенными в гондолу, выпущенную на тросе длиной примерно 20 м.

Информация, получаемая при одночастотной съемке, недостаточна для разделения с определенной вероятностью получаемых аномалий на рудные и безрудные. Решение же этой задачи является особенно важным, так как постановка детальных наземных работ для исследования всех аномалий, полученных при аэроэлектроразведке, резко удорожает полный комплекс геофизических исследований, растягивает сроки их проведения и этим существенно снижает эффективность аэроэлектроразведки.

Эффективность аэроэлектроразведки можно значительно повысить, если перейти к двухчастотной съемке. Возбуждение поля одновременно на двух частотах позволяет получить не только независимую от изменений геометрии компенсацию [2], но создает, кроме того, предпо-

сылки для разделения аномалий на рудные и безрудные. Последнее объясняется тем, что ввиду различия частотных характеристик вихревых токов рудные тела с высокой проводимостью дают иное соотношение вторичных полей низкой и высокой частот, чем наносы и плохо проводящие рудные тела. Возможность классификации аномалий делает целесообразным переход к двухчастотной съемке в аэроэлектроразведке не только методом индукции, но и методом бесконечно длинного кабеля [3].

Для получения компенсации в схеме с двухчастотным полем, не зависящей от изменения геометрии системы, предлагается нижней частоту выбирать такой, чтобы вторичное поле на ней было значительно меньше вторичного поля рабочей частоты [2]. Очевидно, что при отсутствии (или одинаковой) поляризации обоих первичных полей и неизменном соотношении их напряженностей во времени компенсация сигнала рабочей (верхней) частоты сигналом нижней частоты будет сохраняться независимо от изменения взаимного положения генераторной и приемной рамок. В этом отношении схема аэроэлектроразведки с двухчастотным полем имеет преимущества перед схемой с одночастотным вращающимся полем.

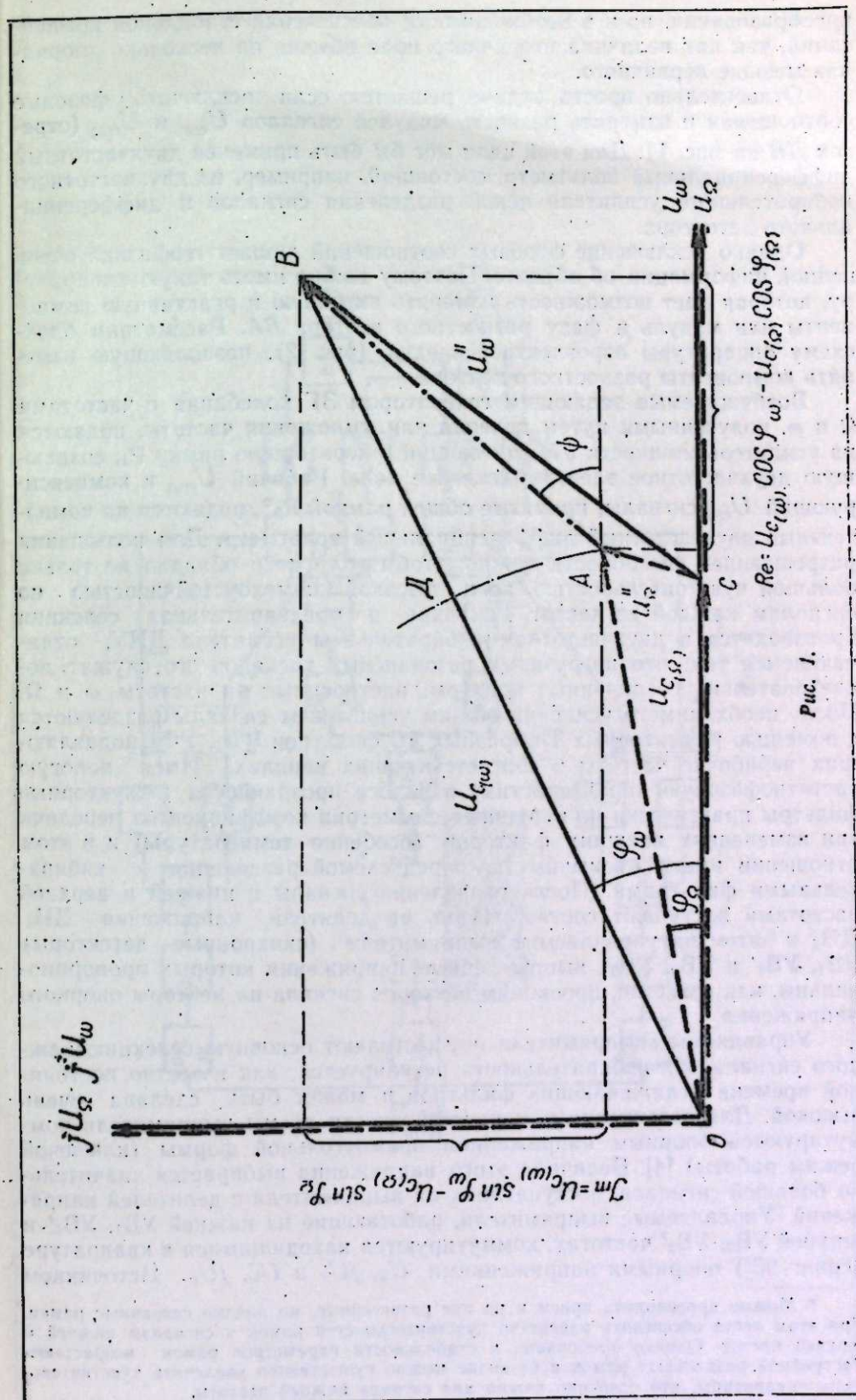
Если самолет или вертолет, оборудованный аппаратурой для двухчастотной аэроэлектроразведки, пролетает над рудным телом, то возникают аномальные поля и компенсация нарушается. Появляющийся сигнал практически равен сигналу вторичного поля рабочей частоты, так как вторичное поле нижней частоты очень мало. Поясним это векторной диаграммой рис. 1, на которой сигналы нормальных полей (над однородным полупространством) обеих частот — нижней Ω и верхней ω — совмещены с осью действительных и при компенсации равны одному и тому же отрезку OC . Неоднородность с повышенной проводимостью вызывает появление сигналов вторичных полей на обеих частотах, показанных соответственно векторами U_{Ω}'' и U_{ω}'' . Векторы сигналов суммарных полей равны $U_{C(\Omega)}$ и $U_{C(\omega)}$. Разностный вектор BA^* мало отличается от подлежащего измерению вектора вторичного поля U_{ω}'' . Поэтому измерение вектора U_{ω}'' можно заменить измерением разностного вектора BA .

При несколько ином выборе частот, когда вторичные поля нижней и верхней частот соизмеримы, разностный вектор уже не будет характеризовать чисто аномальный сигнал рабочей частоты. Зависимость его от частотных свойств различных геологических неоднородностей должна дать информацию, позволяющую классифицировать аномалии на рудные и безрудные. Естественно при этом, что с двухчастотным полем нельзя получить полную частотную характеристику неоднородности, поэтому не всегда удастся отделить рудные аномалии от безрудных.

Независимо от соображений, положенных в основу выбора частот в схеме двухчастотной аэроэлектроразведки, принципы построения генераторной и измерительной аппаратуры остаются одними и теми же, коль скоро измеряется разностный вектор BA (рис. 1).

Метрологические трудности, возникающие при разработке аппаратуры для двухчастотной съемки, состоят не только в различии частот рабочего и компенсирующего сигналов, исключая возможность измерения разностного вектора BA без предварительного частотного

* Этот вектор оказывается условным из-за различия угловых скоростей вращения векторных диаграмм сигналов нижней Ω и верхней ω частот.



преобразования, но и в необходимости обеспечения стабильной компенсации, так как величина вторичного поля обычно на несколько порядков меньше первичного.

Относительно просто задача решается, если исключить фазовые соотношения и измерять разность модулей сигналов $U_{c(\Omega)}$ и $U_{c(\omega)}$ (отрезок $ДВ$ на рис. 1). Для этой цели мог бы быть применен двухчастотный дифференциальный вольтметр, состоящий, например, из двухчастотного избирательного усилителя цепей разделения сигналов и дифференциального детектора.

Однако исключение фазовых соотношений лишает геофизика очень ценной информации об объекте. Поэтому важно иметь такую аппаратуру, которая дает возможность измерять активную и реактивную компоненты или модуль и фазу разностного вектора $ВА$. Рассмотрим блок-схему аппаратуры аэроэлектроразведки (рис. 2), позволяющую измерять компоненты разностного вектора.

Возбуждаемые задающим генератором ЗГ колебания с частотами Ω и ω , полученными путем деления или умножения частоты, подаются на усилитель мощности УМ, питающий генераторную рамку P_1 , создающую двухчастотное электромагнитное поле. Рабочий $U_{c(\omega)}$ и компенсирующий $U_{c(\Omega)}$ сигналы, принятые общей рамкой P_2^* , подаются на компонентный двухчастотный дифференциальный вольтметр. Для повышения разрешающей способности важно, чтобы вольтметр обладал не только большой чувствительностью, но и высокой помехоустойчивостью по сигналам каждой из частот. Усиление и предварительная селекция производятся в двухчастотном избирательном усилителе ДИУ, отличающемся тем, что нагрузками резонансных каскадов его служат последовательно соединенные контуры, настроенные на частоты ω и Ω . После необходимого усиления общим усилителем сигналы разделяются с помощью режекторных Т-образных LC фильтров $РФ_1$, $РФ_2$, подавляющих нерабочие частоты в соответствующих каналах. Имея пологую частотнофазовую характеристику в полосе прозрачности, режекторные фильтры практически не нарушают симметрии коэффициентов передачи при изменениях внешних факторов (особенно температуры) и в этом отношении имеют преимущество перед схемой разделения с избирательными фильтрами. После разделения сигналы с нижней и верхней частотами поступают соответственно на делители напряжения $ДН_1$, $ДН_2$ и затем на управляемые выпрямители (синхронные детекторы) $УВ_1$, $УВ_1'$ и $УВ_2$, $УВ_2'$, выпрямленные напряжения которых пропорциональны, как известно, проекциям векторов сигнала на векторы опорного напряжения.

Управляемые выпрямители осуществляют основную селекцию каждого сигнала. Их избирательность регулируется, как известно, постоянной времени сглаживающих фильтров и может быть сделана очень высокой. Для повышения помехоустойчивости схемы выпрямители коммутируются опорным напряжением прямоугольной формы (ключевой режим работы) [4]. Величина этого напряжения выбирается значительно большей сигналов; поступающих на выпрямители с делителей напряжений. Управляемые выпрямители, работающие на нижней $УВ_1$, $УВ_1'$ и верхней $УВ_2$, $УВ_2'$ частотах, коммутируются находящимися в квадратуре (сдвиг 90°) опорными напряжениями U_2 , jU_2 и U_ω , jU_ω . Источником

* Можно производить прием и на две разнесенные, но жестко связанные рамки. При этом легче обеспечить равенство чувствительностей рамок к сигналам нижней и верхней частот. Однако требования к стабильности параметров рамок возрастают. Настройкой отдельных рамок в резонанс можно существенно увеличить чувствительность аппаратуры, что особенно важно для сигнала нижней частоты.

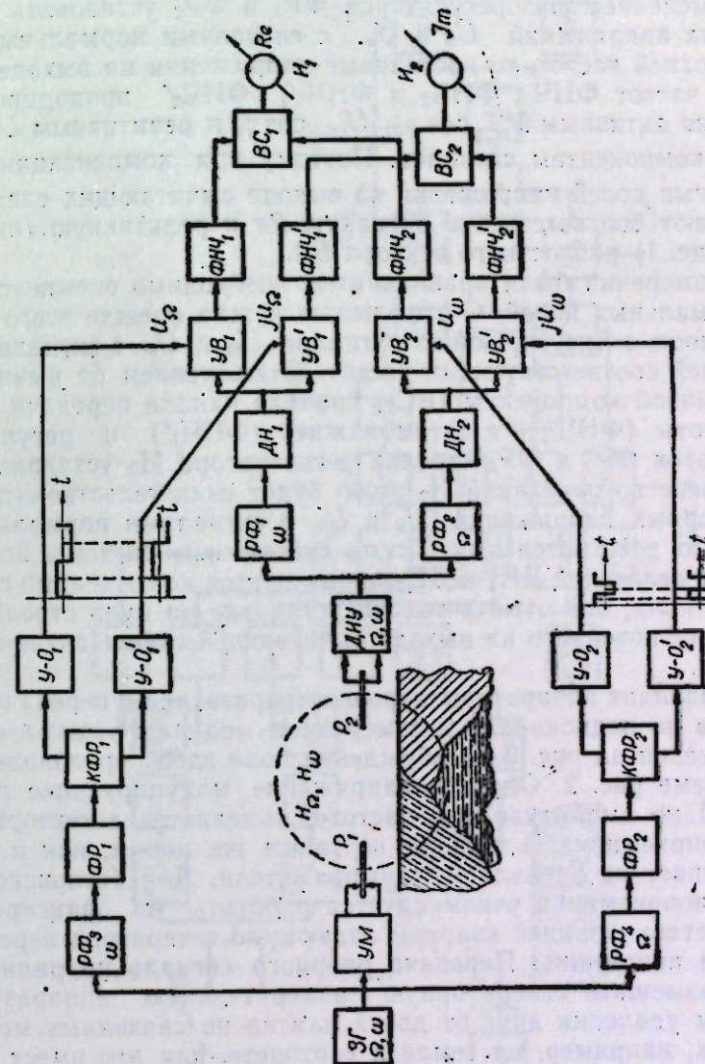


Рис. 2.

опорных напряжений служит задающий генератор ЗГ. После разделения режекторными фильтрами РФ₃, РФ₄ и расщепления по фазе в квадратурных фазорасщепителях КФР₁, КФР₂ на 90° опорные напряжения обеих частот формируются в усилителях-ограничителях в прямоугольные сигналы и подаются на управляемые выпрямители. Введенные в цепи опорных напряжений фазорегуляторы ФР₁, ФР₂ позволяют изменять их фазу и таким образом правильно совместить системы координат (см. рис. 1), в которых производится отсчет компонент сигналов нижней и верхней частот.

Если изменением фазорегуляторов ФР₁ и ФР₂ установить синфазность опорных напряжений U_2 и U_ω с сигналами нормальных полей нижней и верхней частот, то постоянные напряжения на выходе фильтров нижних частот ФНЧ₁, ФНЧ₂ и ФНЧ₁', ФНЧ₂' пропорциональны соответственно активным $U_{c(\omega)} \cos \varphi_{\omega}$, $U_{c(\omega)} \cos \varphi_{\omega}$ и реактивным $U_{c(\omega)} \sin \varphi_{\omega}$ компонентам сигналов. Поэтому при компенсации сигналов нормальных полей напряжения на выходе вычитающих схем ВС₁ и ВС₂ определяют соответственно активную Re и реактивную Im компоненты (см. рис. 1) разностного вектора BA .

Чтобы измерения были правильными, необходимо скомпенсировать сигналы нормальных полей. С этой целью нужно прежде всего установить синфазность коммутирующих сигналов U_2 и U_ω с сигналами нормальных полей соответствующих частот. Отключением от вычитающей схемы реактивной компоненты (ВС₂) сначала канала передачи сигнала верхней частоты (ФНЧ₂'), а затем нижней (ФНЧ₁') и регулировкой фазорегуляторов ФР₁ и ФР₂ стрелка регистратора I_2 устанавливается на нуль. Равенство показаний I_2 нулю будет свидетельствовать о совпадении опорных напряжений U_2 и U_ω с сигналами нормальных полей, т. е. ось действительных. После «установки» системы координат регулировкой делителей ДН₁ и ДН₂ производится компенсация сигналов нормального поля; она отмечается по установке на нуль стрелки регистратора I_1 , включенного на выходе вычитающей схемы активных компонент (ВС₁).

Второй вариант аппаратуры аэроразведки с передачей опорных сигналов по радиоканалу и измерением модуля и фазы разностного сигнала приведен на рис. 3. Возбуждение поля здесь производится также, как в схеме рис. 2. Опорное напряжение, модулирующее радиопередатчик РП по амплитуде или частоте, выделяется детекторной ступенью радиоприемника П и далее по таким же цепям, как и в схеме рис. 2, поступает на управляемые выпрямители. Для беспойсковой настройки радиоприемника рекомендуется работать на фиксированных частотах со стабилизацией кварцем задающего генератора передатчика и гетеродина приемника. Передача опорного сигнала по радиоканалу позволяет размещать генераторную измерительную аппаратуру на значительном удалении друг от друга или на не связанных между собой объектах, например, на земле и вертолете, как это имеет место в методе бесконечно длинного кабеля, или двух самолетов (вертолетов) в схеме индукции.

Основной измерительной схемы, представляющей собой полярный двухчастотный дифференциальный вольтметр, служат, как и в предыдущем случае, двухчастотный избирательный усилитель и управляемые выпрямители. Для получения результатов измерения в полярной системе вводится схема пересчета координат, включенная после ВС₁ и ВС₂. Принцип действия ее заключается в том, что постоянные напряжения, пропорциональные активной и реактивной компонентам измеряемого вектора, превращаются с помощью преобразователей ПР₁ и ПР₂ в пе-

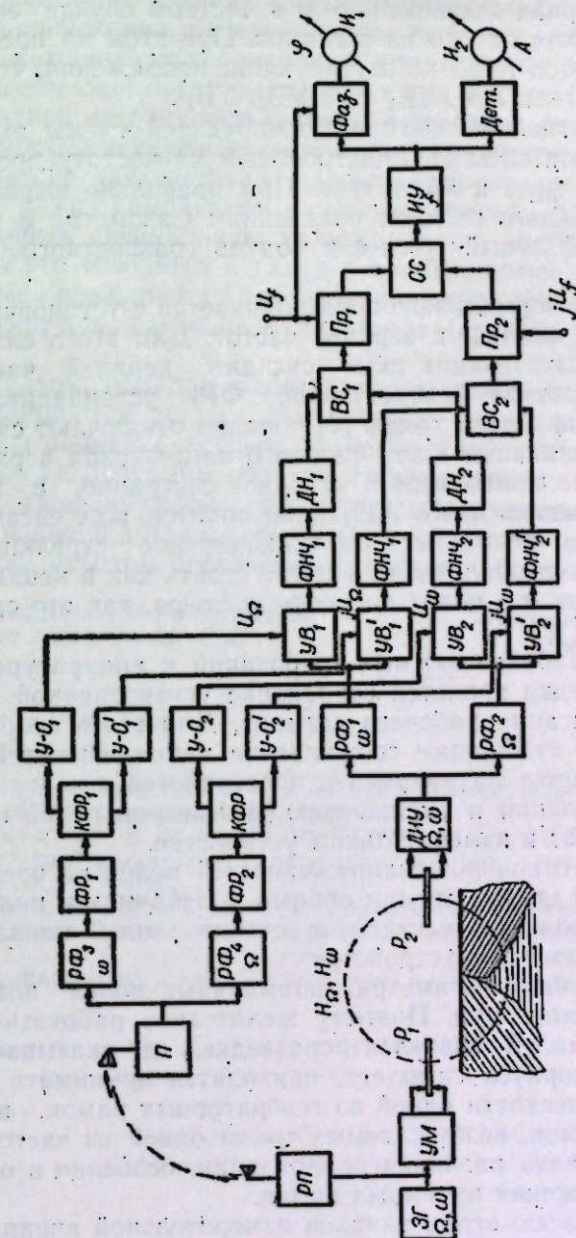


Рис. 3.

ременные напряжения вспомогательной частоты f , сдвинутые между собой на угол 90° . Сложенные в суммирующей схеме СС переменные напряжения дают сигнал частоты преобразования f , фазовый угол которого относительно напряжения U , равен фазовому углу ψ измеряемого вектора BA относительно оси действительных, а амплитуда пропорциональна модулю того же вектора. Частота преобразования f может быть выбрана произвольно и в частном случае ее можно принять равной частоте одного из сигналов. При этом на преобразователи PP_1 и PP_2 подаются те же коммутирующие напряжения, что и на управляемые выпрямители UB_1 , UB_1' или UB_2 , UB_2' .

Полезный сигнал на выходе суммирующей схемы выделяется избирательным усилителем ИУ, настроенным на частоту преобразования, и измеряется по фазе и амплитуде. При правильно выполненной компенсации нормального поля по показаниям фазометра ϕ и вольтметра А определяются фазовый угол ψ и модуль разностного вектора BA (см. рис. 1).

Компенсация нормального поля начинается с установки фазы опорных напряжений нижней и верхней частот. Для этого сначала отключают от обеих вычитающих схем сигналы верхней частоты (DN_2 , FN_2) и регулировкой фазорегулятора FR_1 устанавливают стрелку фазометра на нуль. Затем таким же образом отключают сигнал нижней частоты и устанавливают фазу опорного напряжения верхней частоты. После этого схема приводится в исходное состояние, и регулировкой делителей напряжения DN_1 , DN_2 производится компенсация сигналов нормального поля, отмечаемая по прохождению стрелки вольтметра через нуль. Делители напряжения могут стоять как в цепях переменных токов (рис. 2), так и в цепях постоянных токов, как это сделано в схеме рис. 3.

Одним из наиболее важных требований к аппаратуре двухчастотной электроразведки является сохранение установленной в нормальном поле компенсации рабочего сигнала. Для этого необходимо обеспечить не только стабильное соотношение напряженностей полей нижней и верхней частот во времени и пространстве, но и принять все меры по стабилизации и уменьшению асимметрии цепей передачи сигналов обеих частот в измерительном устройстве.

Постоянство отношения напряженностей полей во времени обеспечивается жесткой связью между обоими колебаниями, получаемой при делении или умножении частоты, и стабилизацией каналов передачи сигналов в генераторном устройстве*.

Пространственная асимметрия нормальных полей возникает при различии их поляризации. Поэтому желательно работать с неполяризованными полями. В аэроэлектроразведке, где сказывается влияние металлического корпуса самолета, приходится принимать специальные меры (поворот плоскости самолета, приходится принимать специальные дополнительные рамки, возбуждаемых током одной из частот) и по возможности уменьшать различия поляризации, особенно в области вероятного местоположения приемных рамок.

Уменьшение асимметрии каналов измерительной аппаратуры достигается следующими методами: 1) приемом и усилением обоих сигналов общими рамкой и усилителем, 2) применением в двухчастотном избирательном усилителе резонансных контуров с невысокой добротностью и уменьшением благодаря этому различия температурных изменений

* При работе с двумя генераторными рамками, возбуждающими порознь поля частот Ω и ω должно быть обеспечено постоянство относительного положения рамок.

коэффициентов передачи, 3) сосредоточением основной избирательности в управляемых выпрямителях и обеспечением тем самым высокой общей помехоустойчивости по каждой из частот, 4) выбором ключевого режима работы управляемых выпрямителей, при котором изменения затухания в каналах опорных напряжений почти не влияют на качество работы выпрямителей, 5) применением в цепях разделения сигналов режекторных фильтров, дающих малые амплитудно-фазовые погрешности в полосе пропускания, 6) правильным выбором общего усиления сигналов, при котором сползание нулей управляемых выпрямителей не вызывает существенной погрешности даже при минимальном сигнале, и, наконец, 7) полной идентичностью трактов передачи по обеим частотам.

Независимость компенсации от изменения геометрии системы позволяет применить при двухчастотной аэроэлектроразведке методом индукции вариант с двумя самолетами или вертолетами. При этом нет необходимости вводить специальную навигационную систему для ведения самолетов, как это требуется в схеме с вращающимся полем [1]. Двухчастотная съемка позволяет не только обнаружить аномальные зоны, но дает еще и некоторые сведения о характере (рудные, безрудные) аномалий.

Таким образом, обладая всеми достоинствами и возможностями схемы с вращающимся полем, двухчастотная аэроэлектроразведка в двухсамолетном варианте лишена ее недостатков и дает более полную информацию об исследуемом объекте. Это открывает для нее большие перспективы в аэроэлектроразведке методом индукции.

Есть все основания для применения двухчастотной съемки и в аэроэлектроразведке методом бесконечно длинного кабеля.

Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
10/IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Tornquist, Some practical results of airborne electromagnetic prospecting in Sweden Geophysical Prospecting, Y. VI, № 2, 1958.
2. Ф. М. Каменецкий, В. Ф. Коваленко, Ю. В. Якубовский, Двухчастотные измерения при индуктивной электроразведке. Изв. высш. уч. завед., Геология и разведка, № 7, 1957.
3. P. Lasfargues, Possibilités actuelles de l'application des techniques géophysiques à la recherche minière en mines métalliques. Chronique mines outre-mer, v. 25, № 252, 1957.
4. Л. Я. Мизюк, Электронні покажчики перемінної напруги. Гостехиздат, УССР, 1960.

М. П. ФАДДЕЕВ

ВОПРОСЫ ПОДОБИЯ
АЭРОДИНАМИЧЕСКИХ РУСЛОВЫХ МОДЕЛЕЙ

Работами Н. Е. Жуковского [1], М. А. Великанова [2], В. Н. Гончарова [3], В. М. Маккавеева [4] по вопросам гидравлики, динамики русловых потоков и моделирования руслового процесса созданы основы методики моделирования открытых русловых потоков на напорных аэродинамических моделях. В настоящее время подобное моделирование распространено широко. В частности, во ВНИИГе им. Веденева, в Московском и Сталинградском отделениях Гидропроекта, в ЦНИИЭВТе, ЛИИВТе, НИИВТе и других организациях было построено несколько десятков таких моделей разнообразных искусственных и естественных потоков. Несмотря на широкое практическое применение этого метода, некоторые вопросы остаются неясными.

В данной статье излагаются основные результаты наших исследований, направленных на уточнение методики, частично разработанной другими специалистами [5].

Общие основы методики

Движение капельных и газообразных жидкостей описывается одинаковыми уравнениями, отличающимися между собой лишь членом, учитывающим сжимаемость. Однако газы при движении со скоростями до 70 м/сек можно считать практически несжимаемыми [6].

Кроме того, для обеспечения подобия необходимо выполнение следующих требований [7—9]:

1. Модель должна быть геометрически подобна натурному потоку.
2. Краевые условия в модели должны быть выполнены таким образом, чтобы безразмерные краевые условия тождественно совпадали с такими же условиями природы.
3. Одноименные безразмерные параметры, входящие в дифференциальные уравнения, и краевые условия должны быть соответственно равны.

Требования геометрического подобия и сохранения характера эпюры скоростей на вертикали при переходе от открытого потока с глубиной H к модели с глубиной h (рис. 1) приводят к выводу, что рабочая часть модели, лежащая ниже геометрического места точек максимума скоростей на эпюрах, должна быть выполнена в масштабе высот $\alpha h = \frac{H}{h}$, равном горизонтальному масштабу αl , а отношение масштабов, или коэффициент геометрического искажения, для всей модели должно быть менее двух:

$$2 \geq K > 1, \quad \text{где } K = \frac{\alpha l}{\alpha h}.$$

Для обеспечения геометрического подобия необходимо также подобие свободной поверхности, изображаемой системой изогипс как для модели, так и для природы. Последнее обеспечивается при равенстве коэффициентов сопротивления для модельного и натурального потока как в целом, так и на любых коротких участках, включающих в себя сопротивление формы (сужения, расширения, повороты потока и т. п.).

Коэффициенты сопротивления таких участков изменяются по-разному при геометрическом искажении модели, и поэтому подобие свободной поверхности может быть получено на такой модели, нижняя часть которой не искажена.

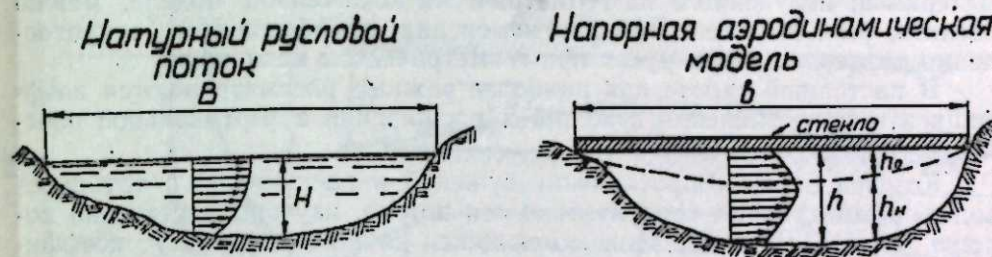


Рис. 1. Поперечное сечение натурального и модельного потока.

$$\alpha h = \frac{H}{h}, \quad \alpha l = \frac{B}{b}, \quad \alpha h_n = \frac{H}{h_n}, \quad \frac{\alpha h_n}{\alpha l} = 1$$

Для определения критериев подобия могут быть использованы уравнения О. Рейнольдса совместно с краевыми условиями. Используя обычную методику, получим следующие критерии подобия:

$$\frac{v_0 l_0}{\nu_0} = Re, \quad \frac{v_0^2}{g_0 l_0} = Fr, \quad \frac{\Delta p_0}{\rho_0 \cdot v_0^2} = E, \quad \frac{l_0 \cdot \omega_0}{v_0} = S, \quad \frac{\sigma_0}{v_0} = K,$$

где v_0 , ν_0 , l_0 , g_0 , Δp_0 , ρ_0 — масштабы скорости, вязкости, длины, ускорения силы тяжести, перепада давления и плотности, а ω_0 и σ_0 — масштабы частоты колебаний и среднеквадратичных отклонений скорости.

Критерий E может быть заменен гидравлическим коэффициентом сопротивления λ , а критерий нестационарности S и турбулентности K зависит от Re и шероховатости границ потока [2].

Число Фруда в виде $Fr = \frac{v^2}{gH}$, где H — пьезометрическая высота столба жидкости, характеризует степень бурности и является отношением кинетической энергии потока к потенциальной энергии в данном сечении.

Как показали наши исследования, число Фруда хотя и влияет на коэффициенты сопротивления, но это влияние не более 2—4% из-за наличия жестких границ напорного потока. При обтекании тел, помещенных в поток, влияние числа Fr становится существенным, что необходимо учитывать при измерении скоростей пневмометрической трубкой.

Таким образом, для напорного моделирования открытых русел основными определяющими критериями являются Re и λ .

Особенности моделирования на геометрически искаженных моделях

Основы методики, изложенные выше, дают возможность проектировать аэродинамические напорные модели с учетом влияния покровного стекла на распределение скоростей по вертикали. Однако преимущество напорных аэродинамических русловых моделей перед гидравлическими, заключающееся в малых размерах и меньшей трудоемкости изготовления, сохраняется главным образом для геометрически искаженных моделей, вследствие чего последние широко применяются в практике моделирования русел. Правильные выводы на основании материала, полученного на геометрически искаженной модели, можно сделать, если известен характер изменения коэффициентов сопротивления различных форм русла при геометрическом искажении.

В настоящей работе как наиболее важные рассматриваются коэффициенты сопротивления сужений и расширений в вертикальной плоскости (перекаты).

Коэффициенты сопротивления сужений и расширений в трубопроводах, симметричных относительно оси потока, изучены достаточно хорошо [10, 11]. Но применение имеющихся данных к расчету коэффициентов сопротивления ζ сужений и расширений модельного потока не обосновано вследствие их несимметричности относительно динамической оси потока. На величину коэффициентов сопротивления влияют также наличие или отсутствие свободной поверхности и род жидкости (капельная или газообразная).

Для определения зависимости ζ от этих условий было поставлено 115 опытов в открытом и напорном гидравлическом и напорном воздушном лотках. Для исследования была принята модель переката с напорным склоном $\frac{1}{45}$ и сливным $\frac{1}{18}$. В дальнейшем высота модели h изменялась, но отношение глубины перед перекатом H и на его гребне $H-h$ оставалось постоянным.

По данным опытов были построены графики зависимости ζ от числа Re и относительной толщины переливающегося слоя, характеризуемой коэффициентом

$$k_{cl} = \frac{H-h}{h}$$

Анализ данных показал, что коэффициенты сопротивления «переката» зависят от геометрического искажения и почти не зависят от рода жидкости, напорности или безнапорности движения (рис. 2).

При моделировании различных гидротехнических сооружений на напорных аэродинамических моделях необходимо соблюдать основные условия подобия, приведенные выше.

Наиболее затруднительными для моделирования на напорных моделях являются сооружения, через которые вода переливается: затопленные запруды, полузапруды и водосливы. Из этих сооружений лучше всего исследованы водосливы [12]. Используя данные этих исследований, можно теоретически вычислить форму свободной поверхности воды над сооружением и изготовить ее на напорной модели.

Наименее исследованными из затопленных сооружений остаются запруды и полузапруды, а также прорезы. Для изучения их гидравлического действия на поток автором были поставлены специальные опыты. Из них 50 было проведено в аэродинамическом лотке, выполненном в $\frac{1}{10}$ величины гидравлического лотка в ЛИИВТе, где были проведены

аналогичные опыты. В лотке устанавливались как одиночные затопленные полузапруды, так и системы из 2 и 3 полузапруд. Изучалось поле скоростей в нескольких поперечных створах по длине лотка и поле статического давления.

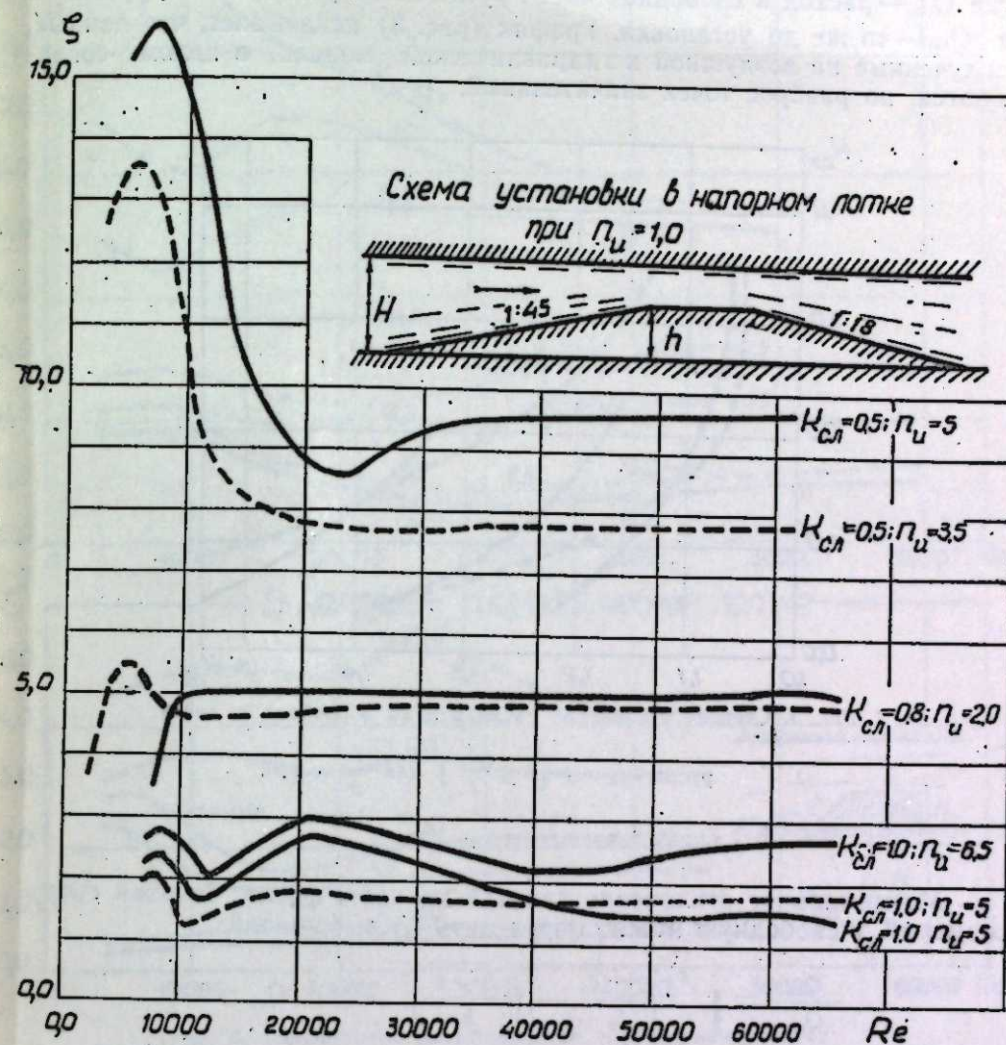


Рис. 2. Зависимость коэффициентов гидравлического сопротивления переката ζ от Re и условий движения (по опытам автора в гидравлическом лотке).
 Условные обозначения: — в напорном лотке, — в лотке со свободной поверхностью, η — коэффициент геометрического искажения.

Графики, построенные в результате исследований, показывают степень отклонения расхода в свободную часть русла в зависимости от коэффициента слоя $k_{cl} = \frac{H-h_c}{h_c}$ и положения створа по длине в системе полузапруд, характеризуемого отношением $\frac{S}{l}$,

где S — расстояние от створа первой полузапруды,
 l — длина полузапруды,
 h_c — высота сооружения,
 H — глубина потока.

Степень отклонения расхода характеризуется коэффициентом

$$k_{св} = \frac{Q_{св}}{Q'_{св}}$$

где $Q_{св}$ — расход в свободной части русла после установки сооружений, а $Q'_{св}$ — то же до установки. График (рис. 3) показывает, что данные, полученные на воздушной и гидравлической модели, в целом согласуются, но разброс точек значительный.

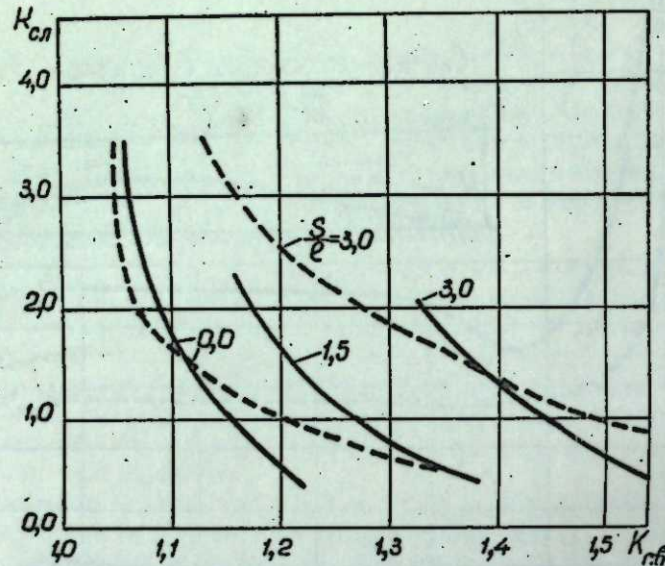


Рис. 3. Степень отклонения расхода воды в свободную часть

$$\text{русла } k_{св} = f\left(k_{ссл} \frac{S}{l}\right) \text{ для } \frac{l}{b} = 0, \text{ б.}$$

Условные обозначения: --- по опытам ЛНИВТА,
— по опытам автора.

Максимальное отклонение расхода из части русла, занятой сооружением, в свободную можно определить из выражений:

$$\frac{Q_c}{Q_{св}} = \sqrt{\left(\frac{\zeta_0}{\zeta_0 + \zeta_c}\right) \left(\frac{B-b}{b}\right)^2}, \quad Q_c + Q_{св} = Q,$$

где ζ_0 — коэффициент сопротивления расчетного участка русла, ζ_c — то же сооружения, B — ширина русла до установки сооружений, b — ширина свободного русла после установки сооружений, Q — полный расход, $Q_{св}$ — расход, протекающий на ширине b .

Учитывая эту возможность, нами были выполнены опыты с целью определения коэффициентов ζ_c геометрически подобных запруд с напорным откосом 1 : 1 и сливным от 1 : 1,5 до 1 : 2,5 при протекании воздуха и воды как в напорном, так и в открытом лотках. В результате этих опытов были построены графики $\zeta = f(k_{ссл}, Re)$, часть которых приводится на рис. 4.

Из графиков можно заключить, что для геометрически подобных воздушных и водных потоков коэффициенты сопротивлений для напорного и открытого потока различаются не очень существенно.

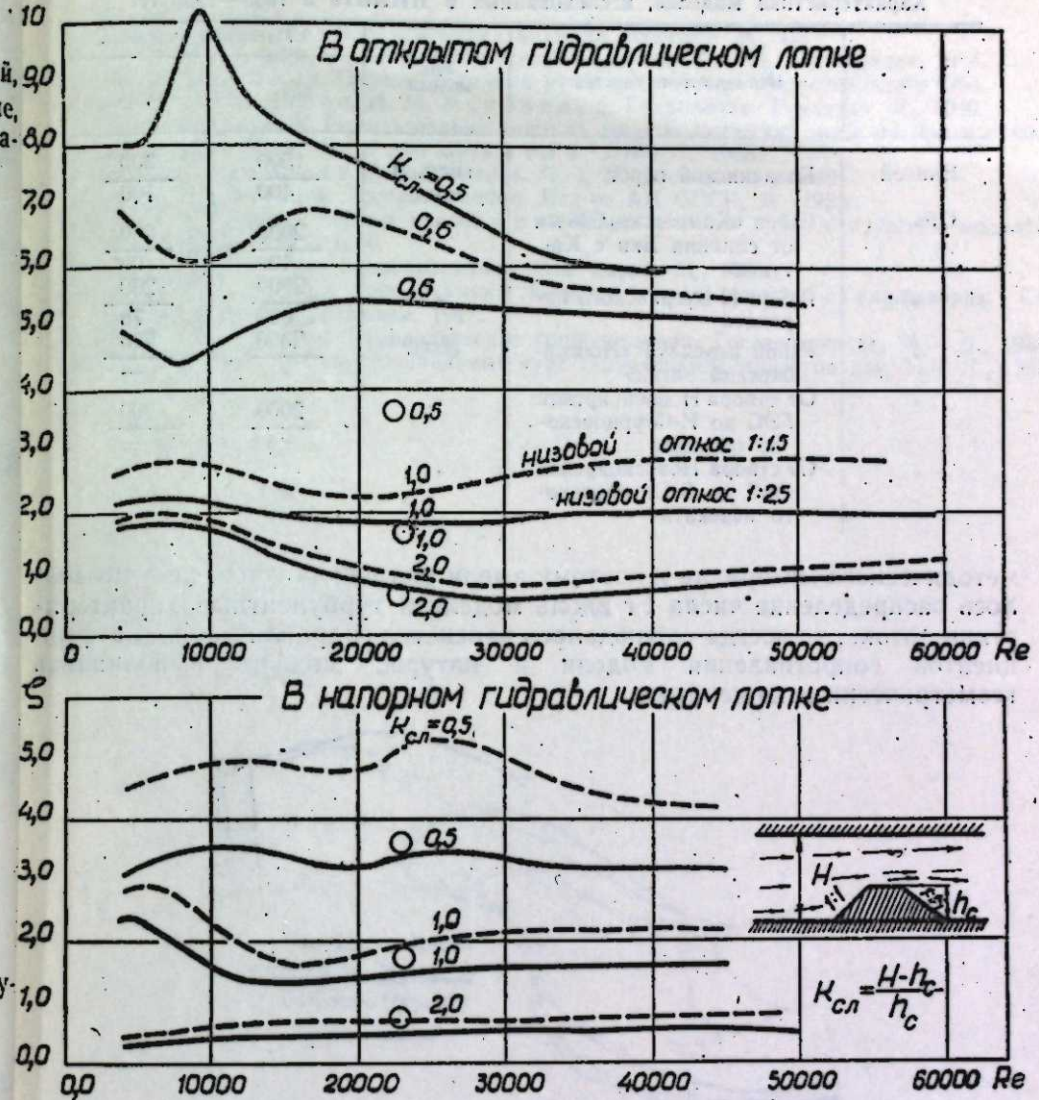


Рис. 4. Зависимость коэффициентов сопротивления затопленных запруд от числа Re при различных условиях (по опытам автора). Точками нанесены коэффициенты, полученные в воздушном лотке.

Сопоставление данных, полученных на аэродинамических моделях участков рек Оби и Енисея, с данными гидравлических моделей и природы

В гидротехнической лаборатории НИИВТА выполнялись с нашим участием исследования ряда участков Оби и Енисея параллельно на гидравлической и аэродинамической моделях. Наименование участков и масштабы моделей приводятся в таблице.

Все эти исследования были выполнены по запросам Обского и Енисейского бассейновых управлений речных путей и Новосибирского водоканалтреста. Исследования проводились параллельно с накоплением

Таблица

Характеристика моделей, исследованных в НИИВТе в 1956—1959 гг.

Река	Наименование участка	Вид модели	Масштабы моделей	
			возд.	гидр.
Енисей	Казачинский порог	гидр. и возд.	1500	300
			400	100
Обь	Район «Камешка», 696 км от слияния Бии с Катунью	"	2000	200
			400	100
	Район Н-Бугринского переката	"	2000	200
			600	75
	Район переката «Новосибирский затон»	возд.	2000	200
			—	—
От створа Новосибирской ГЭС до Н-Огурцовского переката	"	2000	200	
От створа Новосибирской ГЭС до В-Огурцовского переката	"	—	—	

методического материала и поэтому имели ряд недостатков: не учитывалось распределение числа Fg вдоль модели и турбулентные характеристики потока, не всегда соблюдалось равенство гидравлических коэффициентов сопротивления модели и природы, модели выполнялись геометрически искаженными.

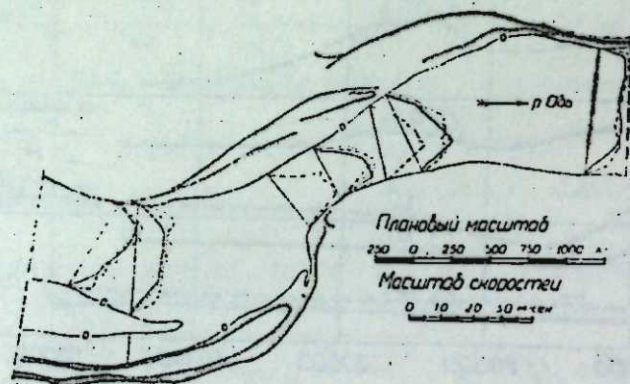


Рис. 5. Сравнение плановой кинематики, полученной на аэродинамической и гидравлической моделях участка р. Оби, с натурой.

Условные обозначения: ... эпюры поверхностных скоростей в натуре, — — — то же, на гидравлической модели, — — — то же, на напорной воздушной модели.

Но вследствие незначительной кривизны и однорукавности кинематическое поле (рис. 5) и продольный профиль водной поверхности совпадают с данными природы и гидравлических моделей с точностью, достаточной для практических целей. На моделях более сложных русел эти отклонения могут быть значительнее и появляется необходимость учитывать замечания, приведенные в настоящей статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Жуковский, О движении воды на повороте. М., 1914.
2. М. А. Великанов, Динамика русловых потоков. Т. I, II. Гостехиздат, 1954.
3. В. Н. Гончаров, Основы динамики русловых потоков. Гидротехиздат, 1954.
4. В. М. Маккавеев, И. М. Коновалов, Гидравлика. Речиздат, Л., 1940.
5. Н. П. Гиляров, Использование жестких аэродинамических моделей при исследовании рек. Руководство для БУПов МРФ; ЛИИВТ, 1956.
6. П. Я. Фабрикант, Аэродинамика. Ч. I, II. Гостехиздат, 1949.
7. М. В. Кирпичев, Теория подобия. Изд-во АН СССР, М., 1953.
8. А. П. Зегжда, Теория подобия и методика расчета гидротехнических моделей. Госстройиздат, М., 1938.
9. Л. Г. Эйгенсон, Моделирование. Сов. наука, М., 1952.
10. И. Е. Идельчик, Аэродинамика потока и потери напора в диффузорах. Сб. ЦАГИ, Промаэродинамика, 1947.
11. И. Е. Идельчик, Гидравлические сопротивления. Госэнергоиздат, М.—Л., 1954.
12. М. Д. Чертоусов, Специальный курс гидравлики. Госэнергоиздат, М.—Л., 1957.

А. А. ЗИНОВЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ПОГРУЖНОГО МОЛОТКА НА ВОЗДУШНО-ВОДЯНОЙ СМЕСИ

В горнорудной промышленности за последние годы получили широкое распространение бурильные машины с погружными молотками, позволившие резко повысить производительность бурения взрывных скважин при подземной добыче руд и на открытых разрабатках.

Почти во всех машинах этого типа, работающих в подземных условиях, для очистки скважин в процессе бурения используется воздушно-водяная смесь. Сущность этого метода заключается в том, что к сжатому воздуху, подводимому по ставу штанг к погружному молотку, добавляется некоторое количество воды. Смесь воздуха с водой, во-первых, служит рабочим телом (энергоносителем) для погружного молотка и, во-вторых, используется для смачивания пыли и частиц породы, образующихся при бурении, и для выноса их из скважин.

Применение воздушно-водяной смеси при бурении скважин было предложено сотрудниками Горно-геологического института Западно-Сибирского филиала АН СССР в 1954 г. (авторское свидетельство № 108651). В 1955 г. был создан бурильный агрегат БА-100, работающий на смеси. Эта машина получила высокую оценку горняков, в настоящее время она выпускается серийно несколькими заводами и используется на многих рудниках Советского Союза.

Бурение на воздушно-водяной смеси почти полностью вытеснило другие методы очистки скважин, как, например, непрерывную промывку отдельно подводимой водой или продувку сжатым воздухом с применением пылеулавливающей аппаратуры. Причины этого заключаются в том, что очистка скважин с помощью воздушно-водяной смеси дает большие преимущества: а) позволяет упростить конструкцию бурильных машин; б) повышает производительность за счет сокращения времени вспомогательных операций и уменьшения аварий со ставом; в) открывает возможность бурения скважин любого направления и большой глубины и г) самое главное, обеспечивает надежное подавление пыли, коренным образом решая задачу борьбы с опаснейшим профессиональным заболеванием — силикозом.

Сотрудники Института горного дела АН Казахской ССР в 1957 г. исследовали бурение на воздушно-водяной смеси с точки зрения подавления пыли в условиях Лениногорского рудника [1]. Полученные ими данные подтверждают, что смесь действительно является высокоэффективным средством пылеподавления: среднее значение запыленности воздуха в забое при работе погружного молотка на смеси было равно $0,8 \text{ мг/м}^3$, а во многих случаях наблюдались только следы пыли (санитарная норма для силикозоопасных рудников 2 мг/м^3 , а для остальных — 10 мг/м^3). «Мы даем столь высокую оценку этому способу потому, — пишут исследователи, — что нам не известны другие способы, конструк-

тивно даже более сложные, которые давали бы остаточную запыленность в пределах полученного нами значения».

Рабочий процесс погружного молотка при использовании воздушно-водяной смеси в качестве рабочего тела отличается рядом особенностей. Так как этот способ бурения получил широкое распространение в практике, появилась необходимость исследовать работу молотка на смеси и установить ее отличие от процесса работы на сжатом воздухе без примеси воды, который в настоящее время уже достаточно хорошо изучен.

Задачей данной работы было исследование влияния воздушно-водяной смеси на рабочий цикл погружного молотка и на его основные параметры, определяющие производительность бурения глубоких скважин. Кроме того, изучалось течение воздушно-водяной смеси по ставу штанг. Работы производились автором в Лаборатории бурения Института горного дела СО АН СССР.

Объектом исследования был погружной молоток М1900, серийно выпускаемый промышленностью для агрегата БА-100 и других бурильных машин (рис. 1).

При опытах использовались универсальный стенд для исследования пневматических молотков [2], устройство для получения воздушно-водяной смеси определенной концентрации [3], прибор для измерения работы удара методом шариковых отпечатков и обычные измерительные приборы — манометры, расходомеры, вибрационный частотомер и др. В конструкцию оптико-механических индикаторов универсального стенда были внесены изменения, обеспечивающие надежную работу на смеси. Для измерения длины хода ударника был разработан специальный прибор.

Рабочий процесс молотка регистрировался путем записи диаграмм давления в верхней и нижней полостях цилиндра (в координатах «давление — время»), а также диаграммы давления смеси у входа в молоток. Одновременно замерялась фактическая длина хода ударника. На основании этих материалов можно построить кривую движения ударника [4], а затем — индикаторные диаграммы в координатах «давление — путь» и получить достаточно полное представление о рабочем цикле машины.

Опыты проводились при рабочем давлении смеси $4,5$ и 6 кг/см^2 , расход воды, идущей на образование смеси, менялся в пределах от 0 до 30 л/мин . Для имитации работы в скважинах различного сечения молоток помещался в цилиндрические кожухи соответствующих размеров (при этом дополнительно записывались диаграммы давления внутри кожуха), либо работал без кожуха со свободным выхлопом в атмосферу. Все прочие условия опытов сохранялись постоянными.

На рис. 1 приводятся диаграммы рабочего процесса погружного молотка М1900 при номинальном давлении 5 кг/см^2 : сплошные линии изображают работу на сжатом воздухе без воды, штриховые — на смеси с расходом воды 15 л/мин (в обоих случаях машина работала в кожухе диаметром 105 мм).

Сопrotивление течению потока воздушно-водяной смеси как при впуске в рабочие полости цилиндра, так и при выхлопе значительно выше, чем сопротивление при течении сжатого воздуха. Прямыми следствиями этого являются следующие особенности рабочего цикла, наблюдаемые при работе молотка на смеси:

1. Во время обратного хода давление в нижней полости цилиндра меньше, чем при работе на воздухе.

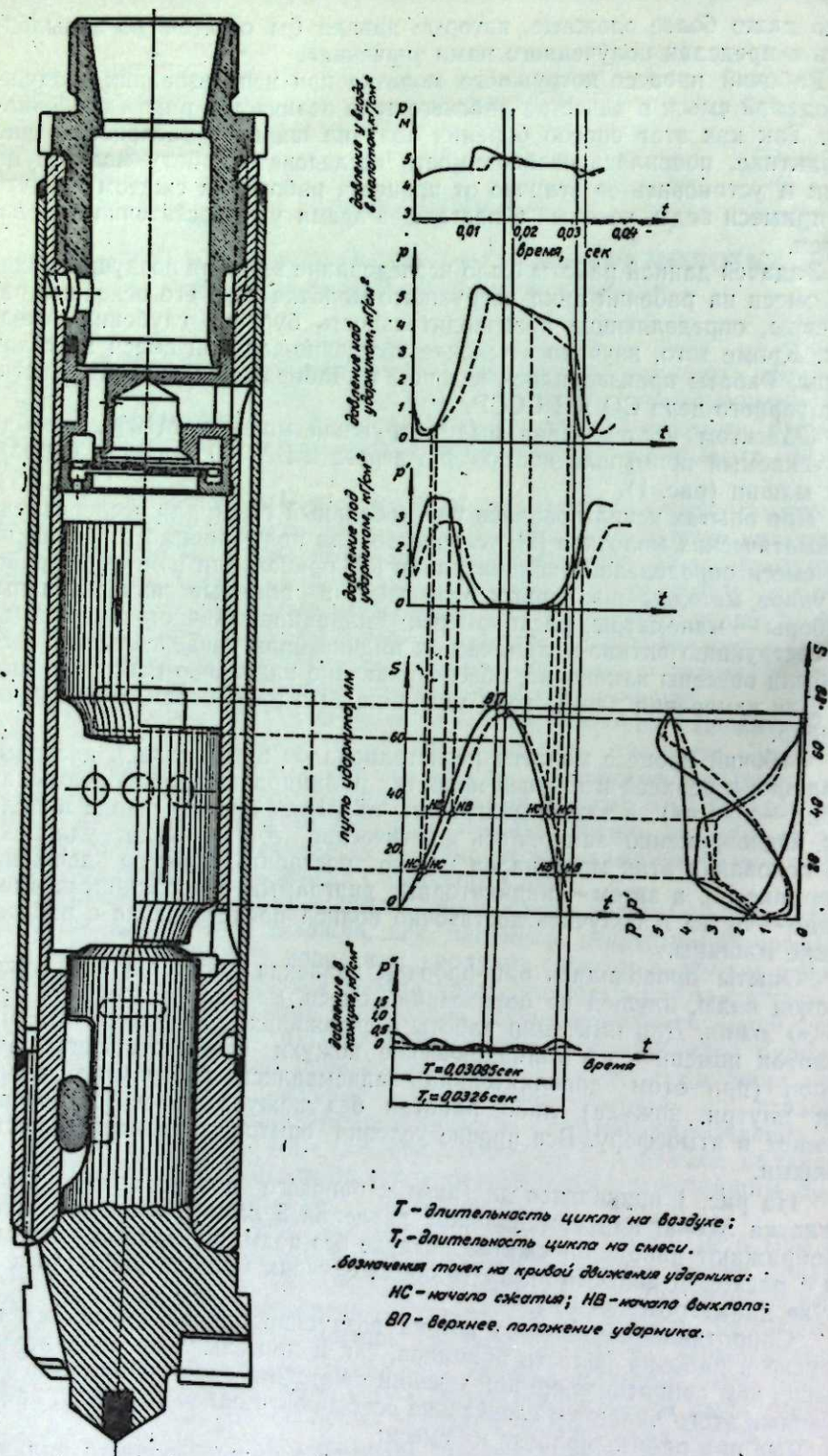


Рис. 1.

2. Длина хода ударника сокращается вследствие уменьшения импульса давления, действующего со стороны нижней полости.

3. Ухудшается выхлоп из верхней полости, и давление в ней к моменту начала сжатия оказывается более высоким. Несмотря на это, сжатие протекает менее интенсивно, так как ударник движется вверх с меньшей скоростью, чем при работе молотка на воздухе.

4. Максимальное давление в верхней полости несколько снижается и лишь немного превышает номинальное рабочее давление, т. е. уменьшается выталкивание из цилиндра сжимаемого в нем рабочего тела в связи с уменьшением интенсивности сжатия.

5. При прямом ходе давление в верхней полости падает более резко (как по времени, так и по пути), несмотря на меньшую скорость движения ударника, и к началу выхлопа оказывается значительно меньшим, чем при работе на воздухе. Закон падения давления во времени сохраняется приблизительно линейным.

6. При переходе от прямого к обратному ходу увеличивается запаздывание перекидки клапана.

7. На индикаторных диаграммах в координатах «давление — путь» значительно уменьшаются площади, определяющие работу газа как при прямом, так и при обратном ходе ударника. Работа единичного удара молотка понижается, а длительность цикла возрастает (падает частота ударов).

8. Диаграмма давления у входа в молоток имеет сглаженный характер по сравнению с работой на сжатом воздухе, так же как и диаграмма давления внутри кожуха.

Указанные отличия цикла молотка, работающего на воздушно-водяной смеси, от обычного цикла при работе на воздухе усиливаются с повышением концентрации воды в смеси. До определенного предела различие циклов носит только количественный характер, общая же картина рабочего процесса машины не меняется. Однако индикаторные диаграммы молотка М1900, записанные при расходе воды 25 л/мин, уже показывают нарушение стабильности работы — все циклы становятся разными. При дальнейшем повышении содержания воды в смеси неравномерная работа легко улавливается на слух и, наконец, машина отказывается работать. Нужно сказать, что этот предел в очень сильной степени зависит от конструкции молотка: например, погружной молоток ПУ-2 Ленингорского комбината и ИГД АН Каз. ССР, отличающийся малыми проходными сечениями в системе воздухораспределения, мог работать при расходе воды не более 8 л/мин [1], тогда как молоток М1900 при наших опытах продолжал работать на смеси с расходом воды 40 л/мин, хотя и очень неравномерно.

В практике нет необходимости вести бурение на смеси с большим количеством воды. Опыт эксплуатации агрегатов БА-100 показывает, что при бурении горных пород средней крепости вполне достаточно подавать воду в количестве 8—10 л/мин, а при работе с крепкими породами ее расход может быть уменьшен до 5 л/мин. Работу с расходом воды 15 л/мин, при котором были получены приведенные на рис. 1 диаграммы рабочего процесса, можно считать практически предельным случаем. При таком количестве воды и давлении воздуха 5 кг/см² к молотку М1900 подводится двухфазная воздушно-водяная смесь с объемным содержанием воды 1,5% (в весовом исчислении это составляет 62%).

При изменении концентрации смеси меняется рабочий цикл молотка, в связи с чем меняются и основные параметры машины.

Повышение концентрации воды приводит к значительному увеличению сопротивлений при движении смеси в подводящем тракте и ка-

наклад молотка, следовательно, объемный расход смеси сокращается. Это иллюстрирует рис. 2, где показано изменение расхода воздуха в зависимости от количества воды, добавляемой к нему для образования смеси, при работе молотка М1900 на различных давлениях. Нужно отметить, что при постоянном расходе воды ее влияние на относительный расход воздуха уменьшается по мере повышения рабочего давления. Расход воздуха при работе молотка на смеси с подачей воды 15 л/мин снижается при давлении входа 4 кг/см² на 21%, при 5 кг/см² на 23%, а при 6 кг/см² на 29% по сравнению с работой на сжатом воздухе без примеси воды. Проведение этого опыта, что при увеличении рабочего давления в пять раз абсолютная концентрация воздуха в смеси уменьшается в 1,5 раза, и концентрация воды в образующейся смеси уменьшается в 2,5 раза.

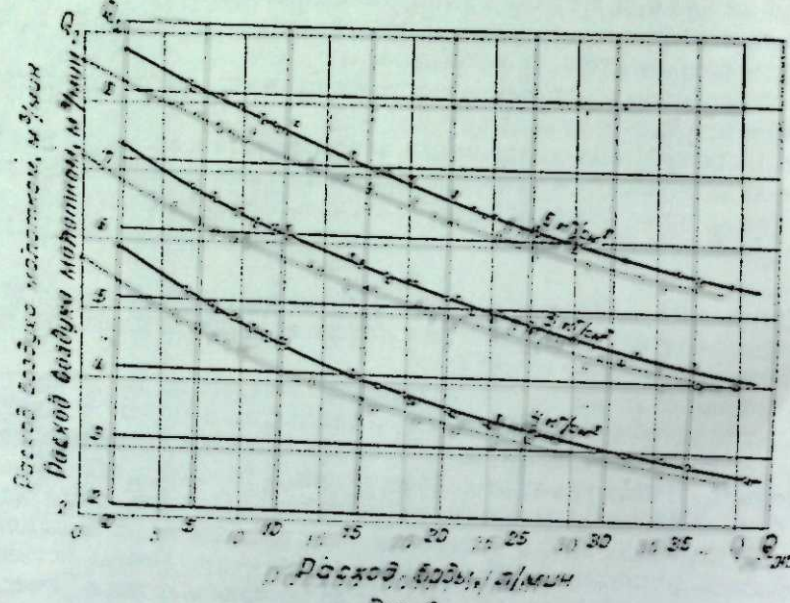


Рис. 2.

На рис. 3 приведены кривые изменения работы единичного удара, числа ударов и мощности погружного молотка М1900 в зависимости от количества воды в смеси (рабочее давление 5 кг/см², кожух диаметром 105 мм). На графике нанесены точки, полученные двумя способами: работа удара определялась по индикаторным диаграммам и замерялась методом шариковых отпечатков, а число ударов получалось из тех же диаграмм и измерялось с помощью вибрационного частотомера.

Рис. 2 и 3 позволяют сделать вывод, что при работе на смеси изменение ударной мощности молотка связано в основном с расходом воздуха, который при постоянном рабочем давлении зависит от концентрации смеси. При увеличении количества воды мощность машины падает почти прямо пропорционально уменьшению расхода воздуха. Этот вывод хорошо подтверждается также другими графиками, показывающими изменение работы единичного удара и мощности в зависимости от расхода воздуха для случаев работы молотка на воздухе и на смеси различного влагосодержания.

С уменьшением ударной мощности молотка снижается и скорость бурения. Кривые зависимости скорости бурения погружными молотками от количества воды в смеси, полученные сотрудниками Свердловского горного института в производственных условиях [5], подобны кривым изменения мощности и работы удара, приведенным на рис. 3 (количе-

ственное сопоставление показывает, что скорость бурения падает несколько быстрее, так как ее зависимость от работы удара не является линейной).

Сильно влияет на параметры ударного механизма величина рабочего давления энергоносителя. Рис. 4 показывает изменение работы единичного удара, числа ударов и мощности молотка М1900 в зависимости от рабочего давления для двух режимов: работы на сжатом воздухе и на воздушно-водяной смеси с расходом воды 15 л/мин. Степень изменения этих параметров при перемене давления можно считать практически одинаковой для обоих случаев. Повышение давления с 4 до 6 кг/см² увеличивает работу удара примерно на 50%, число ударов в минуту — почти на 20%, а ударная мощность — на 80%.

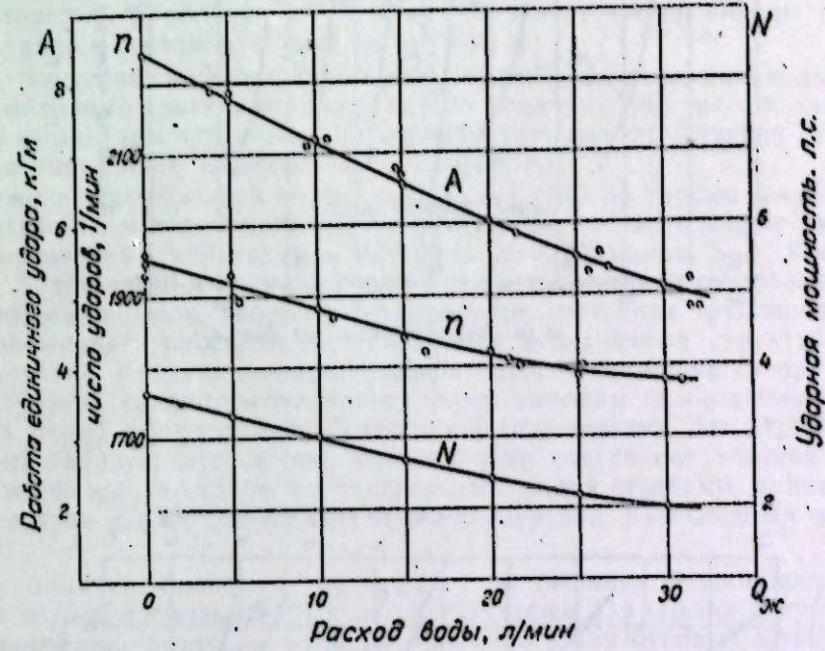


Рис. 3.

При бурении диаметр коронки по мере углубления скважины всегда уменьшается. Уменьшение кольцевого зазора между стенками скважины и корпусом погружного молотка затрудняет выхлоп из цилиндра, понижает мощность машины, а следовательно, и производительность бурения. Чтобы установить влияние повышенного сопротивления при выхлопе на рабочий процесс, были записаны индикаторные диаграммы и измерены основные параметры при свободном выхлопе в атмосферу и при работе молотка в цилиндрических кожухах с внутренним диаметром 110, 105, 100 и 95 мм (наружный диаметр корпуса машины 86 мм). Из кожуха смесь отводилась по трубе диаметром 100 мм в приемный резервуар, сообщающийся с атмосферой.

Графики рис. 5 показывают влияние диаметра кожуха на работу единичного удара, число ударов и мощность молотка при тех же режимах: без воды и при 15 л/мин (рабочее давление 5 кг/см²). Пока зазор между корпусом и кожухом сравнительно велик, параметры машины меняются мало, но при зазоре 4,5 мм (кожух диаметром 95 мм) они уже значительно понижаются. Рабочий процесс характеризуется увеличением длительности цикла при одновременном сокращении длины хода удар-

налах молотка, следовательно, объемный расход смеси сокращается. Это иллюстрируется рис. 2, где показано изменение расхода воздуха в зависимости от количества воды, добавляемой к нему для образования смеси, при работе молотка М1900 на различных давлениях. Нужно отметить, что при постоянном расходе воды ее влияние на относительный расход воздуха уменьшается по мере повышения рабочего давления. Расход воздуха при работе молотка на смеси с подачей воды 15 л/мин снижается при давлении у входа 4 кг/см² на 31%, при давлении 5 кг/см² — на 23%, а при 6 кг/см² — на 19% по сравнению с работой в сжатом воздухе без примеси воды. Происходит это потому, что при повышении рабочего давления значительно возрастает абсолютный расход воздуха, и концентрация воды в образующейся смеси уменьшается

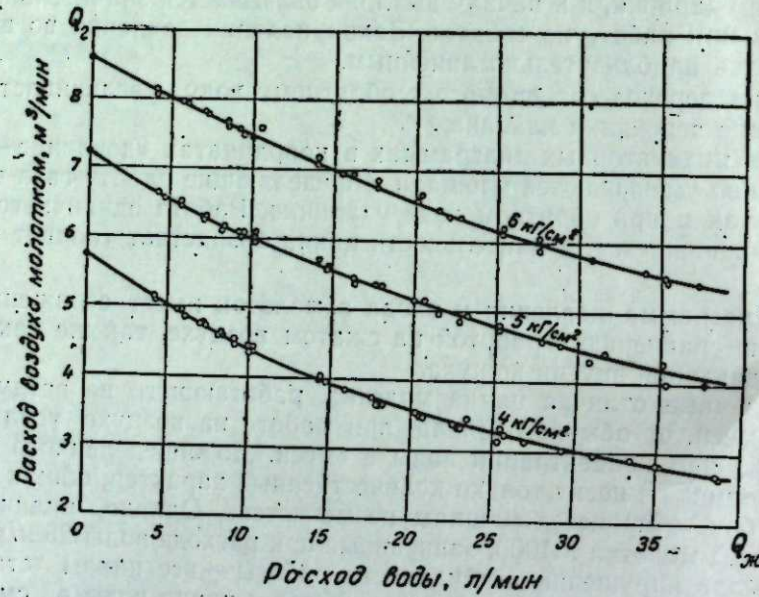


Рис. 2.

На рис. 3 приведены кривые изменения работы единичного удара числа ударов и мощности погружного молотка М1900 в зависимости от количества воды в смеси (рабочее давление 5 кг/см², кожух диаметром 105 мм). На графике нанесены точки, полученные двумя способами: работа удара определялась по индикаторным диаграммам и замерялась методом шариковых отпечатков, а число ударов получалось из тех же диаграмм и измерялось с помощью вибрационного частотомера. Рис. 2 и 3 позволяют сделать вывод, что при работе на смеси изменение ударной мощности молотка связано в основном с расходом воздуха, который при постоянном рабочем давлении зависит от концентрации смеси. При увеличении количества воды мощность машины падает почти прямо пропорционально уменьшению расхода воздуха. Этот вывод хорошо подтверждается также другими графиками, показывающими изменение работы единичного удара и мощности в зависимости от расхода воздуха для случаев работы молотка на воздухе и на смеси различного влагосодержания.

С уменьшением ударной мощности молотка снижается и скорость бурения. Кривые зависимости скорости бурения погружными молотками от количества воды в смеси, полученные сотрудниками Свердловского горного института в производственных условиях [5], подобны кривым изменения мощности и работы удара, приведенным на рис. 3 (количе-

ственное сопоставление показывает, что скорость бурения падает несколько быстрее, так как ее зависимость от работы удара не является линейной).

Сильно влияет на параметры ударного механизма величина рабочего давления энергоносителя. Рис. 4 показывает изменение работы единичного удара, числа ударов и мощности молотка М1900 в зависимости от рабочего давления для двух режимов: работы на сжатом воздухе и на воздушно-водяной смеси с расходом воды 15 л/мин. Степень изменения этих параметров при перемене давления можно считать практически одинаковой для обоих случаев. Повышение давления с 4 до 6 кг/см² увеличивает работу удара примерно на 50%, число ударов в минуту — почти на 20%, а ударная мощность — на 80%.

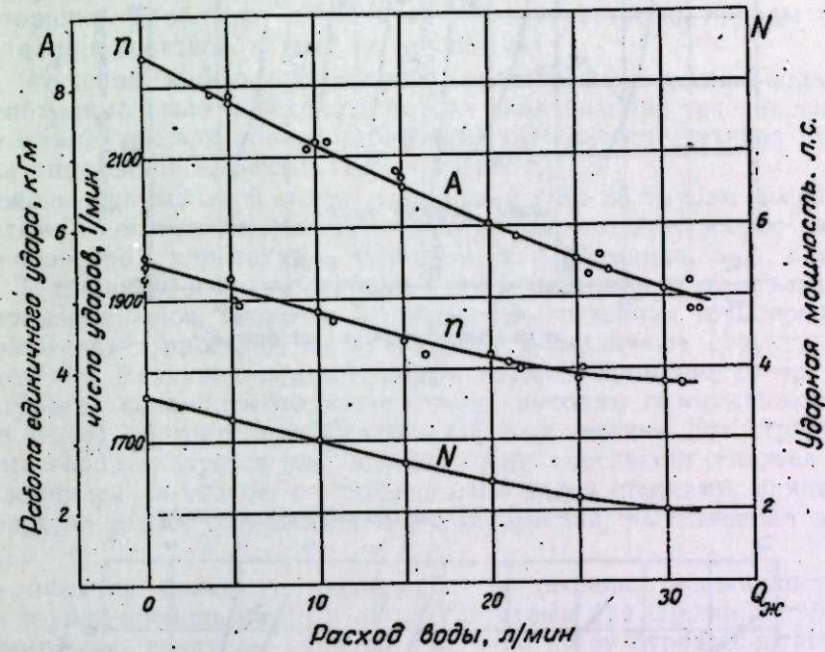


Рис. 3.

При бурении диаметр коронки по мере углубления скважины всегда уменьшается. Уменьшение кольцевого зазора между стенками скважины и корпусом погружного молотка затрудняет выхлоп из цилиндра, понижает мощность машины, а следовательно, и производительность бурения. Чтобы установить влияние повышенного сопротивления при выхлопе на рабочий процесс, были записаны индикаторные диаграммы и измерены основные параметры при свободном выхлопе в атмосферу и при работе молотка в цилиндрических кожухах с внутренним диаметром 110, 105, 100 и 95 мм (наружный диаметр корпуса машины 86 мм). Из кожуха смесь отводилась по трубе диаметром 100 мм в приемный резервуар, сообщающийся с атмосферой.

Графики рис. 5 показывают влияние диаметра кожуха на работу единичного удара, число ударов и мощность молотка при тех же режимах: без воды и при 15 л/мин (рабочее давление 5 кг/см²). Пока зазор между корпусом и кожухом сравнительно велик, параметры машины меняются мало, но при зазоре 4,5 мм (кожух диаметром 95 мм) они уже значительно понижаются. Рабочий процесс характеризуется увеличением длительности цикла при одновременном сокращении длины хода удар-

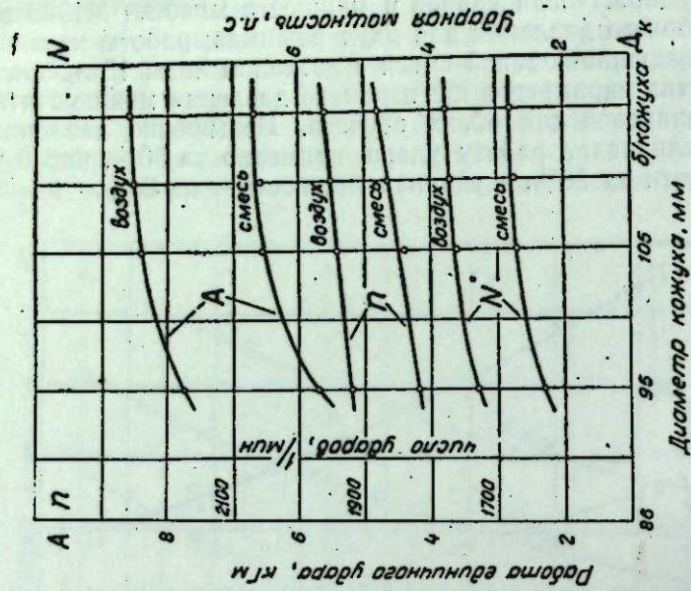


Рис. 5.

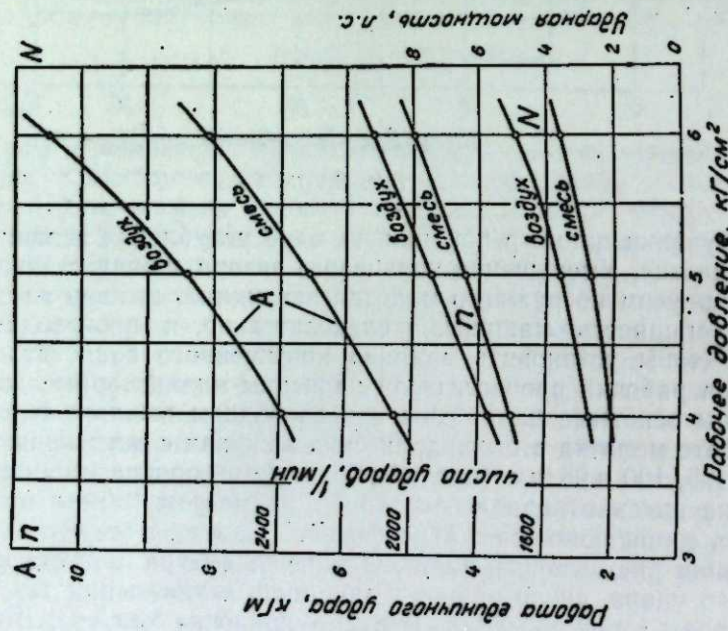


Рис. 4.

ника. Дальнейшее уменьшение кольцевого зазора приведет к сильному снижению мощности молотка, а затем сделает его работу невозможной.

Следует заметить, что при бурении глубоких скважин сопротивление выхлопу возрастает не только вследствие уменьшения диаметра скважины, но и за счет увеличения сопротивления движению обратного потока смеси на его пути до устья скважины. Существует мнение, что величина последнего сопротивления в очень сильной степени зависит от направления скважины и что именно этим объясняется значительное снижение скорости бурения глубоких скважин, направленных вниз [5]. Мы не можем согласиться с таким выводом, поскольку гидростатическое давление заполняющего скважину столба смеси и уносимого шлама очень невелико. Причина уменьшения скорости проходки при бурении вниз заключается в ухудшении очистки забоя, в связи с чем увеличивается вторичное дробление отделенных от массива частиц породы (это подтверждается составом шлама по крупности).

При изучении работы погружного молотка на воздушно-водяной смеси необходимо было определить потери давления при течении смеси по ставу штанг, так как давление рабочего тела непосредственно перед молотком определяет эффективность его работы.

Движению двухфазной смеси жидкости и газа по трубам посвящено довольно много исследований в связи с тем, что этот вопрос имеет большое значение в паротехнике. Работами А. А. Арманда, Б. К. Козлова, С. Г. Телетова [6] и др. установлено, что в зависимости от объемного газосодержания смеси, скорости ее движения, состояния трубопровода и его положения в пространстве наблюдаются различные структурные формы течения. Воздушно-водяной смеси, которая применяется при бурении глубоких скважин и отличается очень высоким газосодержанием (98,5% и выше), соответствует капельная форма течения. Эта структурная форма характеризуется тем, что ее основу составляет газовая фаза, движущаяся по трубе со смоченными водой стенками, причем в потоке воздуха также содержится мелкодисперсная, распыленная жидкость.

При наличии большого числа работ по течению газожидкостных смесей в трубах воспользоваться их результатами для оценки сопротивления движению воздушно-водяной смеси по ставу буровых штанг не представляется возможным, так как приводимые в этих работах эмпирические зависимости получены для условий, резко отличающихся от рассматриваемого нами случая. Поэтому были поставлены специальные эксперименты по определению потерь давления в ставе.

Став, полученный с рудника, где он использовался при бурении агрегатом БА-100, имел длину 22,8 м и состоял из 19 отдельных штанг. Штанги длиной 1,2 м представляли собой стальные трубы, на концах которых приварены наконечники с резьбой. Внутренний диаметр труб был равен 40 мм, отверстия в наконечниках сначала имели диаметр 28 мм, а затем были увеличены до 33 мм. Таким образом, став штанг в целом представлял составную трубу с большим количеством пережимов по сечению.

После става воздушно-водяная смесь через регулировочный вентиль и шланг вытекала в атмосферу. Перепад давления в ставе определялся по разности показаний двух образцовых манометров, которые тщательно тарировали перед началом и после окончания опытов. Замеры производились для нескольких постоянных значений расхода воздуха при различном количестве воды в смеси (расход воды менялся от 0 до 26 л/мин). У входа в став поддерживалось постоянное давление в 5 кг/см². Кроме того, были проделаны опыты, при которых к концу

става присоединялся погружной молоток М1900 и записывались диаграммы давления непосредственно перед работающим молотком.

Перепад давления в ставе в зависимости от количества содержащейся в смеси воды см. на рис. 6. Здесь сразу же обращают на внимание следующие важные обстоятельства: 1 — сопротивление движению смеси весьма сильно зависит от ее концентрации; 2 — в ставе диаметром отверстий в наконечниках 33 мм перепады давлений почти два раза меньше, чем в аналогичном ставе при диаметре отверстий 28 мм.

Отсюда ясно, что использование ставов с малыми проходными сечениями, которые иногда применяются на рудниках, совершенно недопустимо, особенно при работе на воздушно-водяной смеси.

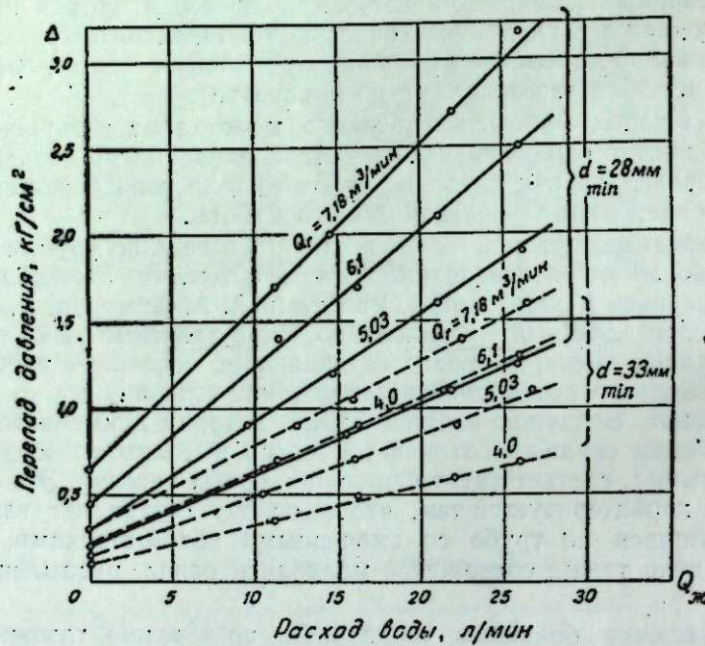


Рис. 6.

При дальнейшей обработке полученные экспериментальные данные были представлены в безразмерном виде. На рис. 7 по оси абсцисс отложена концентрация смеси (в виде отношения весовых расходов воды и смеси), а по оси ординат — отношение перепада давления при течении по ставу сжатого воздуха с расходом, равным расходу воздуха в данной смеси, к перепаду давления при движении смеси. В этих координатах точки, соответствующие различным расходам смеси и сжатого воздуха, а также разным сечениям става, достаточно удовлетворительно ложатся на одну общую кривую.

Расчет става для работы на воздухе может быть произведен по известным уравнениям газодинамики. При расчете става для работы на воздушно-водяной смеси следует вводить поправочный коэффициент к перепаду давления, взятый для заданной концентрации смеси на рис. 7.

Полученные при опытах материалы позволяют построить совместные графики работы погружного молотка и става штанг. Один из таких графиков, построенных в координатах «расход воздуха — давление рабочего тела у входа в молоток», приведен на рис. 8 (став с отверстиями в наконечниках диаметром 33 мм, давление при входе в став 5 кг/см², расход воды 10 л/мин). Семейство кривых, показывающих давление на

выходе для ставов различной длины, получено путем пересчета опытных данных по ставу длиной 22,8 м. Совмещенный график показывает давление рабочего тела перед молотком при любой длине става и, следовательно, позволяет определить мощность, развиваемую машиной при работе в различных условиях.

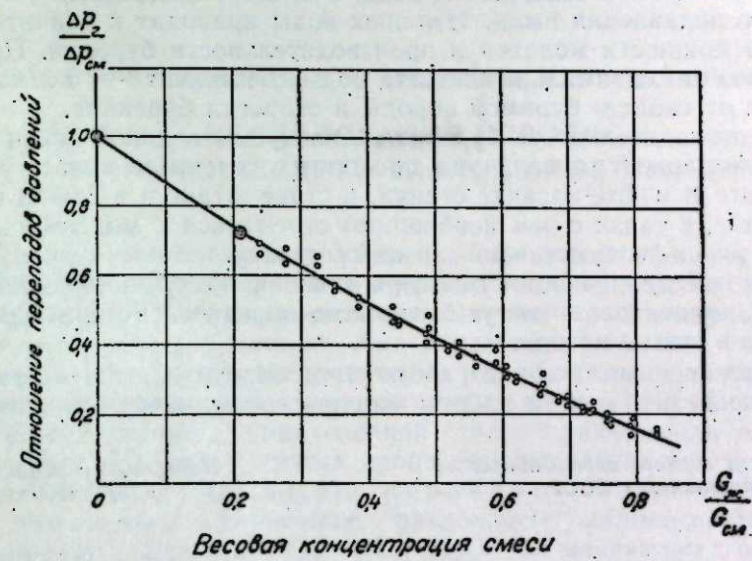


Рис. 7.

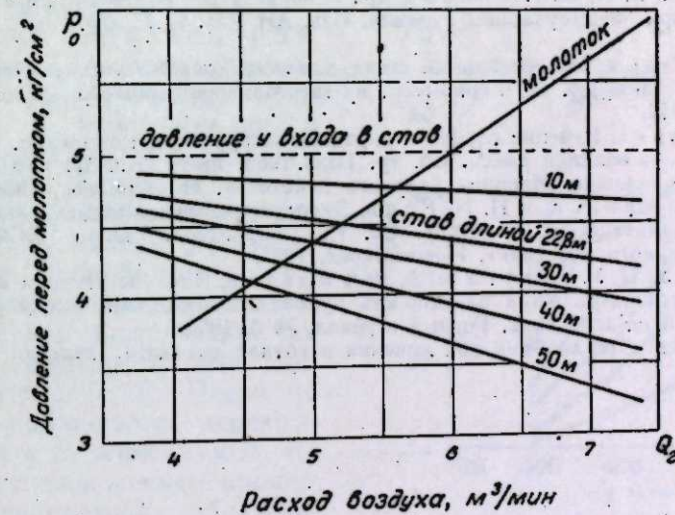


Рис. 8.

Выводы

1. Применение воздушно-водяной смеси при бурении глубоких скважин погружными молотками является самым простым и наиболее эффективным способом очистки скважин и подавления пыли.

2. При работе на смеси запыленность воздуха на рабочем месте бурильщика всегда может поддерживаться в пределах, допускаемых санитарными нормами.

3. Мощность погружного молотка при работе на смеси снижается в зависимости от содержания в ней воды. Например, при номинальном давлении 5 кг/см^2 работа единичного удара молотка М1900 при расходе воды 10 л/мин снижается на 15% по сравнению с работой на сжатом воздухе, число ударов падает на 3%, а ударная мощность — на 18%.

4. Минимальное содержание воды в смеси определяется условиями надежного подавления пыли. Излишек воды приводит к значительному снижению мощности молотка и производительности бурения. Практика показывает, что оптимальная подача воды составляет $5-10 \text{ л/мин}$ (в зависимости от свойств буримой породы и скорости бурения).

5. Производительность бурения на воздушно-водяной смеси в сильной степени зависит от величины проходных сечений в пульте управления, шланге и муфте-насадке станка, в ставе штанг и в самом погружном молотке, в связи с чем необходимо стремиться к максимально возможному расширению сечений по всему тракту.

6. Потери давления в ставе при течении воздушно-водяной смеси различной концентрации могут быть легко определены с помощью предложенного в статье метода.

7. Совмещенные графики работы погружного молотка и става позволяют определить режим работы машины в различных условиях.

Институт горного дела Сибирского
отделения АН СССР

Поступила в редакцию
9/IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Кекин, В. Н. Шиленков и др., К вопросу подавления пыли водо-воздушной смесью при пневмоударном бурении. Изв. АН Каз. ССР, сер. горн. дела, вып. (10), 1959.
2. Г. В. Родионов, Универсальный стенд для исследования пневматических машин ударного действия. Сб. тр. Горно-геол. ин-та «Машины ударного действия», Новосибирск, 1953.
3. А. А. Зиновьев, Бурение глубоких скважин погружными молотками, работающими на воздушно-водяной смеси. Сб. тр. Горно-геол. ин-та ЗСФАН СССР «Ударно-вращательное бурение. Машины ударного действия», Новосибирск, 1956.
4. Б. В. Суднишников и Н. Н. Есин, Экспериментальное исследование рабочего процесса пневматических молотков. Сб. тр. Горно-геол. ин-та ЗСФАН СССР «Машины ударного действия», Новосибирск, 1953.
5. В. Д. Легеза, Н. У. Туруга и А. В. Филатов, Влияние расхода воды, глубины и угла наклона скважины на скорость бурения погружными пневмоударниками. Изв. высш. учебн. заведений, Горный журнал, № 3, 1959.
6. Гидродинамика и теплообмен при кипении в котлах высокого давления. Изд-во АН СССР, 1955.

З. Б. ПЕЧКОВСКАЯ, З. С. СМУТКИНА, В. И. КАСАТОЧКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕЙ

Процесс термического разложения лежит в основе важнейших технологических схем переработки твердого топлива, поэтому всестороннее изучение этого явления представляет значительный интерес.

Термическое разложение угля в условиях подъема температуры характеризуется четырьмя максимумами на кривых скорости выделения летучих веществ в зависимости от температуры [1, 2]. Каждый максимум можно связать с определенной стадией разложения органической массы угля или рядом других процессов: выделение влаги, окклюдируемых газов (I максимум); первичное разложение — начало химического разложения, разложение наименее термостойких группировок, выделение CO , CO_2 , H_2O (II максимум); основная деструкция угольного вещества, выделение газообразных и жидких продуктов — смол (III максимум); вторичное разложение, связанное с дальнейшим преобразованием полукокса и переходом его в кокс, выделение водорода (IV максимум). Величина максимумов и их расположение по температуре зависят от природы угля, обработки его (измельчение, окисление, минеральные или органические добавки), скорости нагрева, давления и т. д. [1, 2]. Часто на кривых наблюдается перекрытие II и IV максимумов, что связано с наложением процессов, определяющих образование этих максимумов.

Доля летучих веществ, выделяющихся в начальный период разложения, будет различна главным образом в зависимости от природы угля, что связано с изменением в угле доли наименее термостойких группировок, а также от скорости нагрева. Влияние природы угля наглядно иллюстрируется рис. 1, где приведены кривые разложения углей различной степени метаморфизма в изотермических условиях, построенные по данным одного из авторов [3].

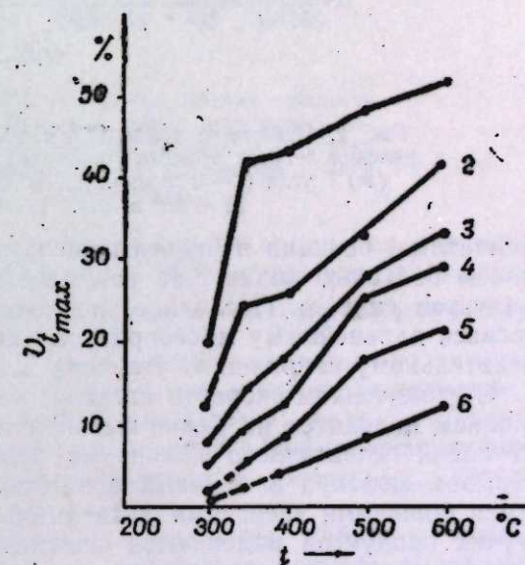


Рис. 1. Кривые зависимости максимального выхода летучих веществ из углей различной степени метаморфизма (1-Б; 2-Д; 3-Г; 4-Ж; 5-К; 6-ПС) от температуры термического разложения.

В ряде работ [4—6] показано, что процесс пиролиза ископаемых углей не может быть описан как единая реакция и представляет собой совокупность последовательных и параллельных реакций, имеющих различные кинетические характеристики.

На основе работ, проведенных ранее, а также исследования влияния скорости нагрева на «общий» выход летучих веществ [7, 8], о которых будет сказано ниже, были сделаны следующие выводы:

При небольших скоростях нагревания разложение угля характеризуется селективностью, т. е. последовательным протеканием реакций с различными значениями энергии активации. В результате такого процесса, сопряженного с быстрым обеднением угля деструктурирующими

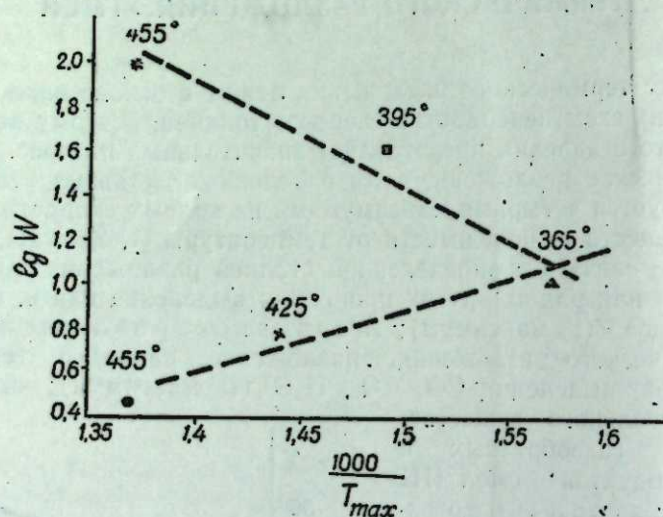


Рис. 2. Изменение температуры максимальной скорости выделения летучих веществ T_{max} с увеличением скорости нагрева (ω) угля (—•— 3° в мин.; —x— 6° в мин.; —▲— 12° в мин.; —■— 40° в мин.; —*— 100° в мин.).

элементами, реакции в парогазовой фазе должны протекать с образованием большого количества тяжелых высокомолекулярных нелетучих продуктов синтеза. Последние, задерживаясь в угольной массе и подвергаясь дальнейшему многократному пиролизу, будут приводить к дополнительному накоплению углерода в твердом остатке.

С увеличением скорости нагрева, когда топливо при разложении в основном находится на более высоком температурном уровне, происходит смена селективного механизма разложения менее селективным с разрывом молекул в боковых цепях по С—С связям, характеризующимся большими энергиями активации. Конечные группы в молекулах летучих продуктов наделяются основными деструктурирующими элементами, не успевшими уйти в начальные периоды нагрева и способствующими образованию менее обуглероженных летучих продуктов сравнительно невысокого молекулярного веса, в результате чего получаются большие выходы летучих веществ.

Проведенные нами исследования позволили проследить постепенное изменение механизма при изменении скоростей нагрева от 3 до 100° в мин. на примере газового угля [9].

Оказалось, что с увеличением скорости нагрева (ω) от 3 до 12° в мин. наблюдается снижение температуры максимальной газовой выделенности (T_{max}) (III максимум), а от 12 до 100° в мин. — повышение (рис. 2). Полученные результаты могут быть объяснены изменением механизма

процесса в зависимости от скорости нагрева. При малых скоростях нагрева полнее выделяются нестойкие группировки, содержащие деструктурирующие элементы. Остальная масса остается более термостойкой и разлагается при более высокой температуре. С увеличением скорости от 3 до 12° в мин. идет постепенное нарушение селективности, а следовательно, понижение температуры максимального газовой выделения. При скоростях выше 12° в мин. процесс теряет свою селективность. В данном случае имеет значение кинетический фактор, связанный с быстрым прохождением углем низких температур, в результате чего температура максимального газовой выделения возрастает.

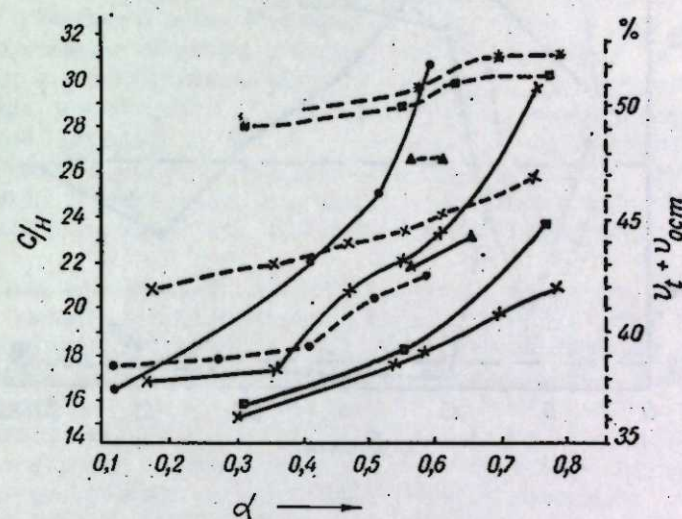


Рис. 3. Изменение «общего» выхода летучих веществ (—•—) из углей и отношения C/H в полученных полукоксах (—x—) с увеличением скорости нагрева (—•— 3° в мин.; —x— 6° в мин.; —▲— 12° в мин.; —■— 40° в мин.; —*— 100° в мин.).

С возрастанием скорости нагревания кривые изменения отношения содержания углерода к водороду в полукоксах в зависимости от степени разложения ($\alpha = \frac{v_t}{v_0}$) (где v_t — количество летучих веществ, выделенное из угля, прогретаемого с определенной скоростью до конечной температуры (по потере веса); v_0 — количество летучих, выделяемое из исходного угля при 900° С в течение 6 мин. в токе азота) становятся более пологими (рис. 3). Это отвечает меньшей степени диспропорционирования водорода между летучими и твердым остатками, которая связана с меньшей селективностью процесса.

Наблюдается также закономерное увеличение «общего» выхода летучих веществ $v_t + v_{ост}$ (где $v_{ост}$ — остаточные летучие, выделяемые из полукокса при 900° С в течение 6 мин. в токе азота), а также $v_{ост}$ в полукоксах (рис. 4), что также указывает на изменение механизма разложения по мере увеличения скорости нагрева.

По кинетическим характеристикам и молекулярному механизму процесса пиролиза при больших скоростях нагрева можно сравнить с высокотемпературным процессом разложения в изотермических условиях. В связи с этим интересно было проследить изменение суммарных выходов летучих $v_t + v_{ост}$ (где v_t — выход летучих веществ за время τ) при изотермическом разложении в зависимости от времени выдержки.

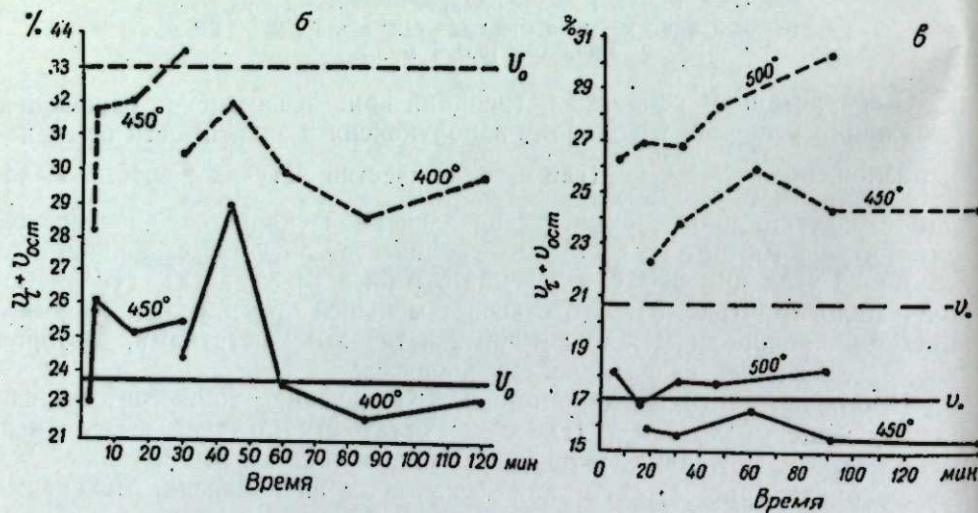
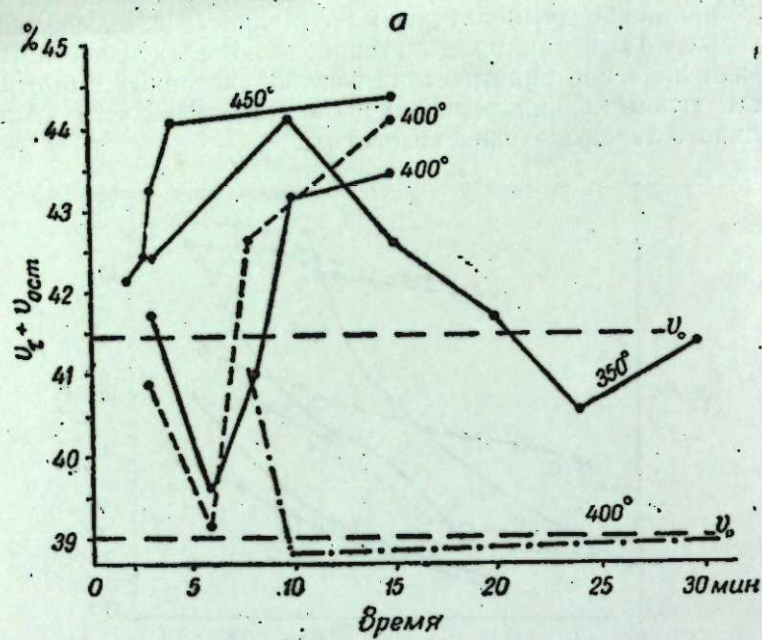


Рис. 4. Зависимость суммарного выхода летучих веществ от времени выдержки при изотермическом нагреве (а — Г уголь; б — К; в — ПС).
Условные обозначения: — 1-й метод определения $v_{ост}$; - - - 2-й метод определения $v_{ост}$; - · - · - газовой окисленный уголь.

Исследовались образцы обогащенной органической массы газового, коксового и паровичноспекающегося углей, подвергнутые термическому воздействию в изотермических условиях. Образцы термически обработанного угля были получены на гравиметрической установке, из которой возможно было дать характеристику степени разложения [3].

В твердых остатках разложения определялась влага (обычным стандартным методом) и «остаточные» летучие (двумя методами). По первому методу тигель с навеской образца 0,1 г вдвигался в муфель, предварительно нагретый до $900 \pm 20^\circ \text{C}$, и выдерживался при этой температуре в течение 6 мин. Разложение проходило в токе очищенного азота. Прокаленные образцы охлаждались в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивались. По второму методу определение «остаточных» летучих проводилось в кварцевой трубке, обогреваемой снаружи электропечью, нагретой до 900°C , в которую опускался кварцевый стаканчик с навеской образца и выдерживался при данной температуре в течение 6 мин. Затем электропечь быстро опускалась вниз, прокаленные образцы охлаждались в токе азота до комнатной температуры и взвешивались.

Сравнение результатов, полученных двумя методами, показало, что по первому из них получают более высокие значения, чем по второму, что можно объяснить взаимодействием угля с кислородом при охлаждении образцов. Поэтому за основу брались результаты, полученные по второму методу*.

Результаты исследований для трех марок угля представлены на рис. 4 (а — в), где показана зависимость $v_t + v_{ост}$ от времени выдержки при различных температурах изотермического разложения (пунктирные линии дают значения $v_t + v_{ост}$, где $v_{ост}$ определены по первому методу).

Данные приведенных рисунков, а также исследования в условиях подъема температур показали, что равенства v_0 и $v_t + v_{ост}$ не наблюдается, видна тенденция некоторого увеличения «общего» выхода летучих с увеличением температуры изотермического нагрева**.

Были проведены опыты с предварительно окисленным газовым углем. Окисление проводилось на воздухе при температуре $130-160^\circ \text{C}$ в течение 3 дней. Кривая суммарного выхода летучих $v_t + v_{ост}$ ($v_{ост}$ определено по первому методу) в этом случае располагается ниже, чем для неокисленного. Это можно объяснить уменьшением количества летучих веществ в угле ($v_0 = 37,8\%$) при окислении (выяснение причины уменьшения выхода летучих требует более детального изучения).

Наиболее характерной особенностью кривых «общего» выхода летучих веществ из углей исследуемых марок является возникновение минимума в определенный момент разложения.

При рассмотрении кривых скоростей разложения исследуемых нами различных по ряду метаморфизма углей и кривых изотермического разложения при длительных выдержках (см. рис. 1) можно отметить задержку выходов летучих веществ в интервале температур $350-$

* Авторы не ставили задачей проверку стандартной методики определения летучих веществ и не дают поэтому никаких рекомендаций. Однако полученные данные позволяют сделать вывод, что стандартный метод может давать «случайные» результаты, так как подсос кислорода при охлаждении образцов будет зависеть от техники выполнения стандарта.

** Выпадение некоторых кривых из общей закономерности можно связать с определенным состоянием угля на определенных стадиях его разложения, с изменением в нем количества экстрагируемых веществ, с изменением их термостойкости (см. ниже).

400°С*. Вероятнее всего предположить, что задержки в выделении летучих веществ во всех этих случаях связаны с одними и теми же процессами, протекающими в угле на определенных стадиях его разложения.

Сопоставление с результатами по экстракции прогретых с различной скоростью спекающихся углей в хлороформе [10—13] показало, что наибольшие выходы экстракта получились приблизительно в той же области (~400°С), где наблюдалось затухание процесса выделения летучих. Максимальный выход экстракта увеличивался со скоростью нагрева. Данные по выходам продуктов экстракции из спекающихся углей, прогреваемых в изотермических условиях при различных временах выдержки, показывают, что для каждой температуры (до 400°С) имеется определенный «уровень» этих экстрагируемых веществ, сохраняющийся при длительных выдержках. При всех температурах выше 400°С происходит быстрое уменьшение количества экстракта со временем выдержки, что указывает на меньшую стойкость экстрагируемых веществ при этих температурах.

При исследовании термического разложения ряда топлив — от торфа до тощего угля — со скоростью 2,5° в мин. рядом авторов [14, 15] установлено, что выход парообразных продуктов разложения, определенных непосредственно взвешиванием, всегда меньше выхода, подсчитанного по разности летучих, определенных стандартным методом в исходном и в соответствующих твердых остатках, и чем моложе топливо, тем больше эта разница. Авторы объясняют это последовательными реакциями уплотнения, которые при анализе твердых остатков дают более низкий выход летучих по сравнению с исходным их состоянием. Указывается, что количество продуктов уплотнения «твердых полимеров» в твердом остатке, полученном при той же скорости, увеличивается с температурой (до 400°С) для всех углей, затем понижается, а выше 600°С остается практически постоянным.

Можно утверждать, что при нагревании углей, наряду с процессами деструкции, протекают реакции синтеза. На степень протекания реакции деструкции и синтеза влияют как природа угля, так и условия проведения процесса, а именно, скорость нагрева (а следовательно, механизм разложения), внешнее давление, время пребывания летучих веществ в реакционной зоне, температура и т. д.

Изменяя условия, можно направлять процесс в сторону протекания тех или других реакций. Преобладание скорости нарастания синтетических продуктов над скоростью реакции деструкции может приводить в определенный момент к уменьшению выхода летучих веществ. Если продукты синтеза окажутся достаточно низкомолекулярными, они извлекаются экстракцией.

При термическом разложении углей средних стадий метаморфизма как показывает опыт, образуется сравнительно большое количество продуктов парогазового синтеза, переходящих в экстракт.

Угли на дальнейших стадиях метаморфизма при разложении образуют продукты синтеза в меньшем количестве в соответствии с меньшим выходом летучих.

Молодые каменные угли содержат большое количество кислорода и водорода, которые при термическом разложении играют газифицирующую роль. В результате образуется меньшая доля задерживающихся в угле продуктов синтеза при сравнительно большом выходе летучих

* В зависимости от природы угля задержка в выходах летучих веществ в отдельных методах эксперимента может не проявляться (например, уголь ПС, рис. 2).

веществ. Не исключена возможность, что часть продуктов парогазового синтеза для молодых углей обладает более высокомолекулярной природой, вследствие чего они не переходят в экстракт*.

Для каждого данного момента, если исходить из величин, рассматриваемых нами, материальный баланс процесса термического разложения угля может быть записан в следующем виде:

$$Q_t + m_t + n_t = 100 - v_t,$$

где Q_t — первичный твердый продукт разложения в полукоксе;
 $n_t + m_t$ — тяжелые продукты парогазового синтеза;
 n_t — экстрагируемая их часть;
 v_t — выход летучих для данной температуры или времени разложения.

После второй прокалки при определении так называемых «остаточных» летучих $v_{ост}$ в полукоксе (при 900°С)

$$Q_{ост} + C = 100 - (v_t + v_{ост}),$$

где $Q_{ост}$ — обуглероженный первичный твердый продукт разложения;
 C — вторичный углерод, образующийся при пиролизе тяжелых продуктов синтеза ($m_t + n_t$).

Изменения n_t (по данным исследования выходов экстрактов) с увеличением скорости нагрева угля зависят от соотношения удельных скоростей реакции разложения и синтеза, которые определяются условиями пиролиза.

Как показало настоящее исследование, наблюдается возрастание «общего» выхода летучих веществ ($v_t + v_{ост}$) с увеличением скорости нагрева угля в условиях равномерного подъема температуры, а также с увеличением температуры в изотермических условиях разложения.

В нашем исследовании не фиксируются количества продуктов парогазового синтеза. Нагревание образцов полукокса при 900°С (для определения остаточных летучих) приводит к вторичному пиролизу этих продуктов с образованием летучих («остаточных») и вторичного углерода. Однако должна существовать определенная координация между $v_{ост}$ и выходом экстрагируемых веществ.

Изменение доли $v_{ост}$ в «общем» выходе летучих веществ из углей с метаморфизмом, а также со скоростью нагрева, по-видимому, косвенно отражает изменение спекаемости углей.

Имеется основание для предположения, что спекание определяется главным образом растворимой и переходящей в экстракт частью тяжелых продуктов парогазового синтеза. По своему составу эта часть продуктов синтеза, по-видимому, представляет собой смолы типа асфальтенов и карбенов.

Согласно разрабатываемым представлениям, общая физическая картина образования монолитного и механически прочного кокса в процессе пиролиза углей может быть кратко представлена в следующем виде [8].

В начальной стадии пиролиза частицы основной органической массы угля благодаря термической деструкции переходят в жидкотекучее состояние так называемого метапласта [16, 17] с выделением летучих v_t . В парогазовой фазе одновременно протекают процессы пирогенетического синтеза при взаимодействии весьма реакционноспособных первичных летучих продуктов. Тяжелая часть продуктов синтеза ($m_t + n_t$) в условиях коксования задерживается в угольной массе и образует

* Возникновение таких продуктов в молодых углях может быть связано с большим количеством функциональных групп, обуславливающих реакции конденсации.

жидкостные прослойки между частицами. Совокупность частиц метастапласта, жидкостных прослоек смолы и неплавких частиц составляет так называемую пластическую массу угля, образованием которой определяется спекание и монолитность кокса.

Давление выделяющихся газов (так называемое давление вспучивания), эффекты смачивания жидкими продуктами синтеза и деформации угольных частиц, временно находящихся в состоянии метастапласта, обеспечивают большую поверхность и плотность контактов между частицами. Полукок, образующийся на дальнейших стадиях первичного разложения, представляет собой систему обуглероженных частиц, связанных между собой пленками углеродистых продуктов многократного пиролиза прослоек дегтя (продуктов синтеза). Переход полукокса в кокс и его упрочнение определяются процессом вторичного разложения, сопряженного с дальнейшим глубоким преобразованием химических связей как в объемах угольной частицы и углеродистой прослойки, так и на их границах.

В условиях молекулярных контактов это приводит к возникновению и росту пространственной сетки прочных химических связей по всему объему отдельности кокса, которая определяет высокополимерную природу углеродистого вещества кокса. Согласно описанной картине пиролиза, спекание является физико-химическим процессом, характеризующимся взаимодействием разлагающегося угольного вещества с образующейся в результате парогазового синтеза жидкой фазой, затвердевающей при обуглероживании на дальнейших стадиях пиролиза.

Выводы

1. «Общий» выход летучих веществ зависит от скорости нагрева или температуры изотермического нагрева.
2. Влияние скорости нагрева (или T°) на выход летучих веществ при пиролизе угля связано с изменением механизма термического разложения.
3. Смещение температуры максимального газовыделения при изменении скорости нагревания зависит также от изменения механизма разложения и от кинетических характеристик угля.
4. Так называемые «остаточные» летучие в углях также зависят от скорости нагревания и механизма термического разложения и поэтому не могут быть использованы для характеристики процесса разложения угля.
5. Задержка выходов летучих веществ на определенных стадиях разложения углей связана с процессами, приводящими к образованию нелетучих продуктов синтеза, часть которых, однако, может переходить в экстракт.
6. Полученные данные представляют интерес с точки зрения теории коксообразования.

Институт горючих ископаемых
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
12/1 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Касаточкин, З. Б. Печковская и др., Исследование молекулярной структуры, физических свойств и механизма термического разложения органического вещества ископаемых твердых топлив. Научн. отчет лабор. ФХМИ. Фонд ИГИ АН СССР, 1956.
2. З. Б. Печковская, Исследование влияния минеральных добавок на кинетику термического разложения углей. Тр. ИГИ АН СССР, т. 8, 1959.

3. З. С. Смуткина, Физико-химическое исследование термического разложения ископаемых углей. Канд. дисс., 1958.
4. Е. А. Шапатина, В. В. Калужный, З. Ф. Чуханов, Скорость процесса выделения летучих веществ при термическом разложении органической массы топлива. ДАН СССР, т. 72, 2, 1950.
5. З. Ф. Чуханов, Основы теории термической переработки топлив. Изв. АН СССР, ОТН, 8, 1954.
6. А. П. Кашуричев, З. Ф. Чуханов, Влияние скорости нагревания топливных частиц на процесс термического разложения их. ДАН СССР, т. 101, 1, 1955.
7. В. И. Касаточкин, З. С. Смуткина, Кинетика термического разложения и структурные превращения ископаемых углей. ДАН СССР, т. 113, 6, 1957; Химия и технология топлив и масел, 5, 1957; Тр. ИГИ АН СССР, т. 8, 1959.
8. В. И. Касаточкин, Г. Г. Петров, З. С. Смуткина, З. Б. Печковская, Физико-химическая природа коксования углей. ДАН СССР, т. 125, 4, 1959.
9. В. И. Касаточкин, З. Б. Печковская, Исследование молекулярной структуры и физико-химических свойств органического вещества твердых топлив. Научн. отчет лабор. ФХМИ, фонд ИГИ АН СССР, 1958.
10. I. G. C. Dryden, K. S. Pankhurst, Plastic Softening of Coking Coals on Heating. Fuel, 3, 1955.
11. W. Hertog, N. Berkowitz, Formation of Chloroform — Soluble Material in Coking Coal. Fuel, 3, 1958.
12. J. Nađziakiewicz, Kinetics of Fluidity of Coal a. the Chloroform—Soluble Extract. Fuel, 3, 1958.
13. I. R. Oxley, G. I. Pitt, Rates of Reaction in the carbonisation Process. Fuel, 1, 1958.
14. А. П. Кашуричев, Основные пути управления процессом термической переработки топлив. Автореф. канд. дисс. М., 1959.
15. З. Ф. Чуханов, А. П. Кашуричев, О механизме термического разложения топлива и основных факторах, влияющих на него. Научн. отчет лабор. энерготехнологич. использован. топлив. ЭНИН АН СССР, 1956.
16. В. И. Касаточкин, Строение карбонизованных веществ. Изв. АН СССР, ОТН, 10, 1953.
17. D. W. Van Krevelen, Neue Ansichten in die Verkokung—Vorgänge. Brennstoff—Chemie, 7/8, 1956.

И. А. ЯВОРСКИЙ

ОБ УЧАСТИИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОР ПРИ ОКИСЛЕНИИ И ГОРЕНИИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

При анализе кинетики горения твердого топлива обычно принимается, что вся поверхность материала одинаково доступна для реагирующего вещества [1]. Для пористых материалов это означает, что каждый участок поверхности пор и трещин так же хорошо доступен для реагирующего вещества, как и любой участок внешней поверхности. Такая упрощенная схема удобна для расчетов, но в ряде случаев она не соответствует истинной картине процесса. Это относится в первую очередь к материалам, имеющим большую долю пор и трещин, размер которых меньше длины свободного пути реагирующих молекул. К таким материалам относятся абсолютное большинство ископаемых углей. Проведенные нами исследования металлургического кокса, углей различной степени метаморфизма и петрографических составляющих газового угля [2] показали, что средний размер пор на один порядок больше длины свободного пути реагирующих молекул (O_2 , CO_2 , H_2O) только в металлургическом коксе. В итатском буром угле и фюзене газового угля средний размер пор примерно одинаков с длиной свободного пути реагирующих молекул. Аналогичные данные получены и другими авторами [3, 4].

Скорость проникновения реагирующего газа в поры такого размера очень мала, так как не только отсутствует необходимое пространство для свободных колебаний реагирующих молекул, но и минимальное расстояние для газообмена. По всей вероятности, в материалах газового угля типа витрена и кларена определенное количество пор имеет размеры, сопоставимые с длиной свободного пути реагирующих молекул, а часть пор имеет промежуточные размеры.

В соответствии с этим общая поверхность пористого материала может быть выражена следующей зависимостью:

$$S_{об} = F + S_1 + S_2 + S_3, \quad (1)$$

где F — внешняя поверхность частицы;

S_1 — поверхность пор, полностью доступных для реагирования, у которых диаметр больше длины свободного пути молекул реагирующих газов ($d > l$);

S_2 — поверхность переходных пор, диаметр которых значительно больше двух диаметров наибольших молекул реагирующих газов, но меньше длины их свободного пути ($l > d > 2\Delta_{max}$);

S_3 — поверхность пор, практически недоступных для реагирования. Сюда относятся все поры, у которых диаметр близок к двойному диаметру реагирующих молекул, а также часть поверхности более крупных пор, имеющих сужения такого же размера и расположенных в глубине от него.

Из изложенного следует, что поверхности S_1 , S_2 , S_3 могут перераспределяться в зависимости от диаметра и длины свободного пути реагирующих молекул.

В поверхность переходных пор S_2 входят поры, очень слабо доступные для реагирующих газов и практически полностью доступные в соответствии со степенью их стесненности для конкретного газа или пара. Существенное влияние на занятость поверхности пор такого размера оказывает фактор времени. При бесконечно большом промежутке времени практически поверхность всех пор, имеющих размер более двух диаметров молекул реагирующих газов, будет доступной. В ограниченные промежутки времени, сопоставимые с временем сжигания топлива в энергетических установках, до части поверхности сравнительно малых пор реагирующий газ не успеет дойти.

Исходя из этого, в общем случае поверхность переходных пор S_2 может быть представлена как состоящая из двух частей, одна из которых полностью доступна для реагирования — S_1' , а вторая полностью недоступна — S_3 , т. е.

$$S_2 = S_1' + S_3. \quad (2)$$

Тогда максимальная поверхность реагирования при чисто кинетическом режиме процесса (роль диффузионного торможения ничтожно мала) может быть выражена в следующем виде:

$$S_p^{max} = F + S_1 + S_1'. \quad (3)$$

Это указывает, что только часть общей поверхности пор может участвовать в реагировании, т. е.

$$S_p \leq S_{об}. \quad (4)$$

Различие между реагирующей и общей поверхностью будет тем меньше, чем крупнее поры, т. е. чем меньше количество малодоступных для реагирования пор.

Согласно данным М. А. Давыдовой и Г. М. Плавник [3], объем пор, имеющих диаметр больше длины свободного пути реагирующих молекул газа, при горении составляет от 78% для углей марки Д до 96% для антрацита. Этим величинам, согласно нашей обработке, соответствует 45,8 и 78,6% общей поверхности всех пор. Остальную часть объема составляют переходные поры с радиусом 50—70 Å. Поры меньшего размера не были измерены вследствие особенностей методики, примененной указанными авторами.

Исследованиями М. М. Дубинина и сотрудников [5] на примере активных углей установлена возможность существования большого количества микропор, размер которых сопоставим с размером реагирующих молекул. При этом имеют место отклонения от среднего радиуса только в 1,2—1,5 раза для каждой из групп пор (крупные, переходные и микропоры).

Рассматривая с этой точки зрения наши опытные данные [2], нетрудно установить, что кокс, итатский бурый уголь и фюзен газового угля обладают очень малым количеством пор, недоступных для реагирования. Это подтверждается тем, что общая удельная поверхность не зависит от размера частиц (до величин, у которых внешняя поверхность составляет заметную долю от общей).

Отличительной особенностью продвижения молекул газа в очень тонких порах ($d < l$) является частое их соударение со стенками пор. Чем меньше диаметр поры, тем чаще это имеет место и приводит к замедлению продвижения реагирующей молекулы в глубину. Поэтому за одина-

ковый промежуток времени в крупных порах реагирующие газы могут быстрее достигнуть всех участков поверхности, чем в более мелких. В подобного размера порах скорость продвижения молекул реагирующего газа, по Б. В. Канторовичу [6], изменяется пропорционально диаметру пор.

Одной из характерных особенностей ископаемых углей является их способность взаимодействовать с кислородом с момента добычи из залежи. Активность подобных процессов зависит как от структуры и свойств самого угольного вещества, так и от особенностей внешней среды. В области сравнительно невысоких температур преобладают физические и физико-химические процессы адсорбции, которые подчиняются общей теории сорбционных процессов и характеризуются резким колебанием веса ископаемого угля [7—9].

Исходя из общих теоретических основ адсорбции [10—13], можно полагать, что в процессе разогрева в порах угля с различной интенсивностью идут последовательно или одновременно процессы физической и активированной адсорбции и хемосорбции, а в отдельных случаях и термического разложения угля.

Все процессы взаимодействия с кислородом идут на доступной для реагирования поверхности, величина которой в долях от общей составит

$$\omega = \frac{S_p^{\max}}{S_{об}} \quad (5)$$

Тогда недоступная для реагирования кислорода поверхность следующая:

$$\omega_3 = 1 - \omega = 1 - \frac{S_p^{\max}}{S_{об}} \quad (6)$$

Принятая методика выражения поверхности в долях от общей позволяет анализировать процессы без учета возможного изменения их абсолютной величины в процессе реагирования.

До поступления окислителя вся поверхность складывается из доступной для реагирования кислорода (ω) и недоступной (ω_3):

$$\omega + \omega_3 = 1. \quad (7)$$

С момента поступления окислителя свободная поверхность постепенно занимает адсорбированными молекулами до установления динамического равновесия. В таком случае вся поверхность распределяется следующим образом:

$$(\omega - \omega_2) + \omega_2 + \omega_3 = 1, \quad (8)$$

где ω_2 — доля реагирующей поверхности, занятой адсорбированными молекулами.

Для случая, когда адсорбция сильна [12], в конечном счете вся реагирующая поверхность может оказаться полностью занятой адсорбированными молекулами. Тогда

$$\omega_2 = \omega = \frac{S_p^{\max}}{S_{об}} \quad (9)$$

Характер изменения реагирующей поверхности, согласно кинетической теории газов [12], определяется соотношением числа молекул газа, ударяющихся о поверхность в единицу времени и адсорбирующихся на ней (неупругие столкновения), к общему числу ударов. Абсолютная величина этого соотношения зависит от температуры, давления, размеров молекул реагирующих газов, состояния и степени доступности поверхности и других факторов.

Применительно к ископаемым углям характер распределения поверхностей при разогреве в окислительной (воздушной) среде представлен на рис. 1. Предусматривается, что угольное вещество непрерывно повышает температуру по линейной зависимости во времени, что дает возможность принимать абсциссу в качестве координаты как времени, так, в определенном масштабе, и температуры. В нижней части графика за ординату принята относительная поверхность в долях от общей. На верхнем графике изображен типовой суммарный процесс изменения веса, впервые установленный В. Ф. Орешко [7].

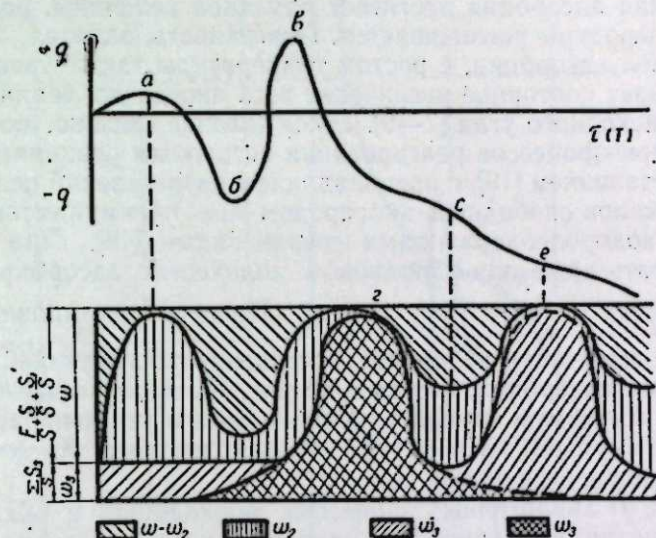


Рис. 1. Типовые схемы перераспределения внутренних поверхностей пор и изменение веса в процессе непрерывного нагрева угля.

ω — реагирующая поверхность, ω_2 — часть реагирующей поверхности, занятой адсорбированными молекулами, ω_3 — поверхность, недоступная для реагирования кислорода, ω_3' — поверхность, занятая продуктами термического разложения.

Качественная сторона перераспределения внутренних поверхностей в процессе разогрева ископаемых углей в окислительной среде в общем виде может быть представлена следующим образом.

С момента поступления угля в окислительную среду начинается адсорбция и увеличение поверхности, занятой адсорбированными молекулами кислорода, что сопровождается увеличением веса угля. В области низких температур максимальная величина увеличения веса 8—9% достигается через 12—13 суток [14], а для некоторых углей и через более продолжительный период [15]. С повышением температуры процесс адсорбции кислорода активизируется; что характеризуется увеличением поверхности, занятой адсорбированным кислородом, и дальнейшим ростом веса угля. Согласно данным В. Г. Зашквара [16], при повышении температуры с 20 до 80° количество адсорбированного кислорода углем увеличивается в 4 раза. К моменту достижения такой температуры, когда практически вся реагирующая поверхность занята адсорбированными молекулами или отсутствуют участки поверхности, на которой возможна дальнейшая адсорбция, вес угля достигает первого максимума (точка а на рис. 1). Преобладание физической адсорбции кислорода ископаемыми углями имеет место только до 20° [16]. При дальнейшем повышении температуры уменьшается поверхность, занятая продуктами адсорбции,

снижается вес угля. В области более высоких температур с заметной интенсивностью одновременно идет и активированная адсорбция, что подтверждается невозможностью десорбции всего поглощенного кислорода в вакууме при той же температуре [16]. При температуре 100—150° продукты десорбции содержат до 50% окислов углерода и водорода [17]. С ростом температуры количество этих продуктов увеличивается [18].

При температуре, соответствующей минимуму веса угля (точка б на рис. 1), поверхность, занятая адсорбированными молекулами, также становится наименьшей, но не равной нулю, так как к этому моменту активированная адсорбция достигает заметной величины, роль которой с ростом температуры увеличивается. Поверхность, занятая продуктами активированной адсорбции, с ростом температуры также увеличивается, что обеспечивает повторное увеличение веса иногда до величин, превышающих вес исходного угля [7—9]. Такое явление связано, по-видимому, с прохождением процессов реагирования по цепным реакциям с выжженным разветвлением [19], с преобладанием разветвлений цепей и замещением радикалов свободным кислородом при преимущественном реагировании с водородсодержащими соединениями [18]. При этом вес будет возрастать даже при одинаковом количестве адсорбированных и десорбированных молекул ($\omega_2 = \frac{\omega}{2}$). Процесс реагирования резко

ускоряется, и наступает вторичное насыщение реагирующей поверхности продуктами адсорбции, (точка в на рис. 1). Этому моменту соответствует второй максимум кривой изменения веса и наибольшая величина ω_2 . При более высокой температуре происходит быстрая десорбция и резкое уменьшение веса угля и ω_2 .

В отличие от аналогичных процессов, проходящих в области более низких температур, уменьшение ω_2 сопровождается увеличением ω_3 . Такое явление связано с тем, что в процессе дальнейшего непрерывного повышения температуры термически слабых участков цепей макромолекул становится настолько много, что подводимый кислород перестает справляться с их разрушением вначале в мелких порах, относящихся к поверхности S_2 , а затем и в сравнительно крупных. Поэтому постепенное заполнение пор продуктами термического разложения становится неизбежным. Роль кислорода снижается и за счет падения его концентрации вследствие разбавления газовой смеси продуктами термического разложения и появления заметного диффузионного торможения из-за быстрого роста скорости химических реакций с кислородом. В связи с этим поверхность ω_3 возрастает, а в период бурного выделения летучих (у топлив с высоким содержанием летучих веществ) практически все поры заполняются продуктами термического разложения и поверхность ω_3 достигает максимального значения.

В том случае, когда угольное вещество содержит небольшое количество летучих веществ, реагирование внутри пор продолжается. Установившееся динамическое равновесие постепенно изменяется не только за счет перераспределения поверхностей реагирования и изменения температуры, но и концентрации кислорода в порах вследствие появления диффузионного торможения. Процессы активированной адсорбции заменяются необратимыми процессами хемосорбции.

На рис. 2 представлены опытные кривые скорости изменения веса газового угля от температуры при скорости повышения 15 град/мин в воздушной и инертной средах.

Анализ этих кривых в сопоставлении с кривой изменения веса при разогреве угля в окислительной среде (рис. 1) показывает, что первый максимум скорости изменения веса соответствует точке перегиба участка

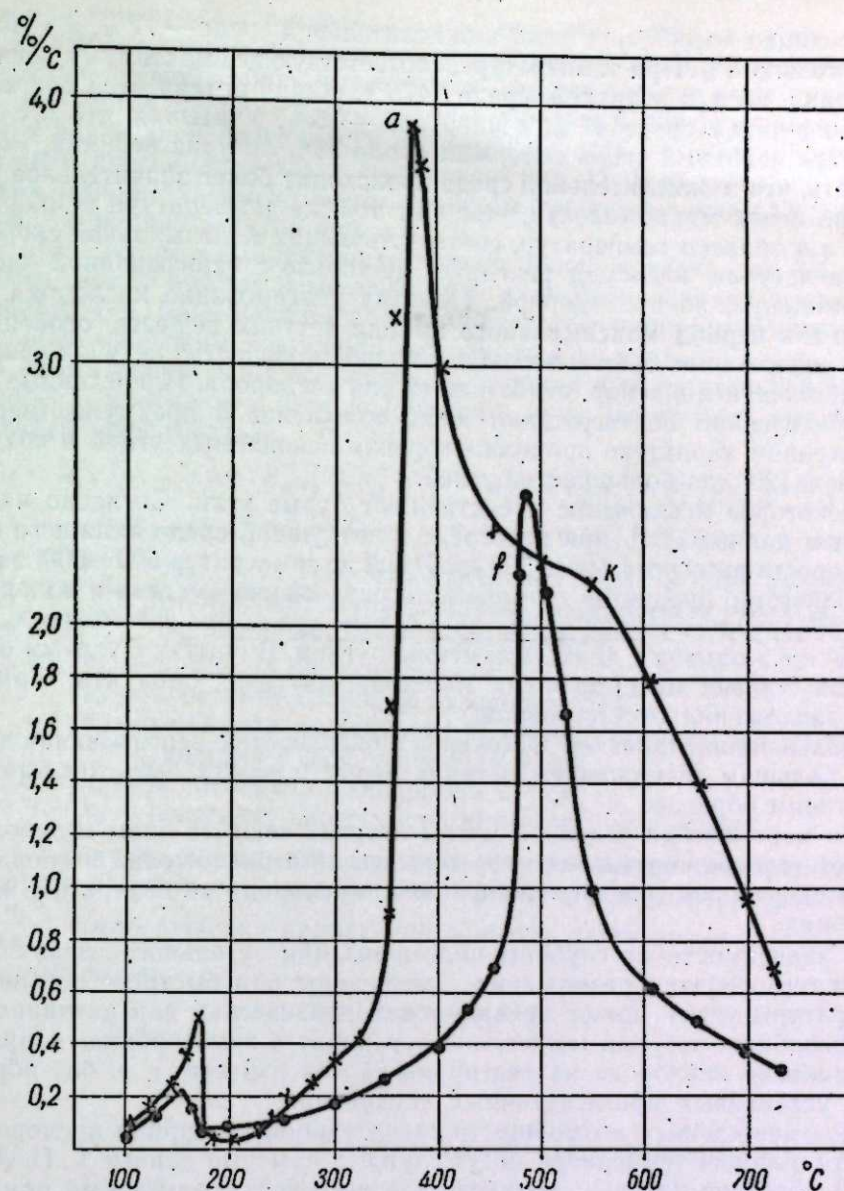


Рис. 2. Скорость изменения веса угля марки Г при разогреве частиц размером 0,25—0,5 мм со скоростью 15 град/мин.
o — разогрев в среде азота, x — воздушная среда.

кривой а—б на рис. 1, а минимум — точке б. Второму максимуму скорости изменения веса при разогреве в воздушной среде (точка а на рис. 2) соответствует точка перегиба участка кривой б—в рис. 1. В момент максимальной занятости реагирующей поверхности (точка г на рис. 1) достигается скорость изменения веса за счет термического разложения, одинаковая (точка f на рис. 2) или близкая к скорости изменения веса в воздушной среде. Пересечение кривых в точке f подтверждает возможность резкого ограничения доступа кислорода при разогреве в воздушной среде угля с высоким содержанием летучих веществ.

Как видно из рис. 2, наибольшая скорость изменения веса угля наступает в воздушной среде при более низких температурах, чем в инертной. Для приведенных на рис. 2 условий опыта этой температуре соответ-

стствует общая потеря веса угля в окислительной среде — 17%, а в инертной — только 5%. При температуре, соответствующей максимуму скорости изменения веса в инертной среде (475°), общая потеря веса составляла в воздушной среде 47%, в инертной — 15%. Учитывая, что исследованный исходный уголь содержал около 36% летучих веществ, можно полагать, что в окислительной среде происходит более значительное укорочение цепей макромолекул, чем при той же температуре в инертной среде, а в области температур, соответствующих максимальной скорости выхода летучих, кислород реагирует не только с периферийной частью макромолекул, но и с ядерной. Поэтому реагирование кислорода возможно и в период максимального выхода летучих веществ, особенно в углях, содержащих сравнительно небольшое количество летучих веществ или небольшую долю пор, недоступных для кислорода. Приведенные данные убедительно подтверждают наше положение о преимущественном гетерогенном характере процессов горения ископаемых углей в воздушной среде [20] для большинства углей.

Некоторые исключения представляют бурые угли. Согласно нашим опытным данным [21], при разогреве в воздушной среде кипящего слоя при скорости разогрева более 500 град/мин до температур 500—600° заметное количество продуктов термического разложения (метана и водорода) было обнаружено только в опытах с бурым углем при ничтожно малом количестве в опытах с длиннопламенным углем. В опытах с углями более высокой степени метаморфизма в отходящих газах продукты термического разложения отсутствовали.

Дальнейший характер изменения поверхностей реагирования в углях с большим содержанием летучих веществ может быть представлен следующим образом.

По мере выхода основной массы летучих веществ поры освобождаются от газообразных продуктов термического разложения и снова являются условия для проникновения кислорода во внутрь пор и его адсорбции.

В зависимости от глубины полимеризации угольного вещества в период термического разложения (медленное или быстрое повышение температуры угля) может превалировать физическая или активированная адсорбция, которая постепенно переходит в хемосорбцию и прямое реагирование кислорода на реагирующей поверхности, т. е. без образования устойчивых промежуточных соединений.

Подтверждением возможности значительной адсорбции кислорода в области высоких температур могут служить опытные данные Г. П. Алаева [22], согласно которым полукокс газового угля, полученный при скорости нагрева 5 град/мин и температуре 800°, адсорбирует до 50% кислорода, подводимого в опытах для горения. При этом кривая адсорбции полукокса имеет при 530° максимум, соответствующий поглощению 42% подводимого O₂, а при 620° — минимум при поглощении 23% O₂. Кривая адсорбции O₂ полукоксом, полученным при скорости нагрева 500—1000 град/мин, имеет только один максимум при 680° при поглощении 55% O₂ (опыты проводились в области температур 400—750°).

Проведенная Г. П. Алаевым [22] обработка опытных данных Н. А. Каржавиной [23] показала, что и электродные угли также способны адсорбировать заметное количество кислорода в области температур выше 600° С.

Моменту наибольшей адсорбции после выхода основной массы летучих веществ соответствует точка перегиба кривой удлинения веса (точка с, рис. 1) и, по-видимому, точка k на рис. 2. В области повышенных температур скорость химических реакций возрастает настолько, что кон-

центрация кислорода у поверхности реагирования резко снижается сначала в самых малых порах, а затем и в более крупных. В соответствии со степенью диффузионного торможения процесс переходит из кинетической режимной области в переходную, а затем и диффузионную, где влияние внутренней поверхности на интенсивность окислительного процесса практически отсутствует (точка e на рис. 1). В области еще более высоких температур имеют место процессы восстановления CO₂ до CO, которые также идут внутри пор.

В этом случае ω₂ характеризует долю общей поверхности, на которой имеют место восстановительные процессы. В области очень высоких температур (~1800—2000° С) восстановительные процессы переходят в диффузионный режим и ω₂ снова уменьшается до нуля.

В самом общем виде все процессы, идущие в окислительной среде, связанные с изменением веса ископаемого угля, могут быть выражены следующей зависимостью:

$$q = k_1 c (\omega - \omega_2) - k_2 \omega_2 + k_1' c (\omega - \omega_2) - k_2' \omega_2 - k_3 (1 - \omega) + k_4 c (\omega - \omega_2) - k_5 \omega_2 + k_4 c_4 (\omega - \omega_2) - k_5 \omega_2, \quad (10)$$

где k_1, k_1', k_2, k_2' — константа скорости изменения веса за счет адсорбции физической, активированной до выхода и после выхода основной массы летучих веществ;

k_3, k_4, k_5 — то же, за счет десорбции;

k_4 — константа скорости адсорбции CO₂;

k_5 — константа десорбции CO после химического взаимодействия CO₂ с углеродом угля;

c и c_4 — концентрация кислорода и CO₂;

k_3 — константа скорости термического разложения.

В тех случаях, когда скорость процесса изменяется пропорционально скорости занятия или освобождения реакционной поверхности, т. е. $q \sim \frac{d\omega_2}{d\tau}$, после решения приведенного выше уравнения и разделения переменных имеем

$$\frac{d\omega_2}{1 - \frac{B}{A}\omega_2} = Ad\tau, \quad (11)$$

где

$$A = (k_1 + k_1' + k_2) c \omega + k_4 c_4 \omega - (1 - \omega) k_3, \quad (12)$$

$$B = (k_1 + k_1' + k_2) c + k_2 + k_2' + k_3 + k_4 c_4. \quad (13)$$

Анализ полученного уравнения с учетом значений скоростей реакции k показывает, что не все процессы идут с одинаковой интенсивностью во всем температурном диапазоне, что связано с большим различием энергий активаций и теплот адсорбции процессов. Например, в области температур до выделения основной массы летучих веществ процессы высокотемпературной адсорбции и десорбции, как идущие с высокой энергией активации, не оказывают заметного влияния на ход процесса и можно принять:

$$k_1 \approx 0, k_2 \approx 0, k_4 \approx 0 \text{ и } k_5 \approx 0,$$

тогда

$$A_1 = (k_1 + k_1') c \omega - (1 - \omega) k_3 \quad (14)$$

$$B_1 = (k_1 + k_1') c + k_2 + k_2'. \quad (15)$$

В области высоких температур процессы физической и активированной адсорбции оказывают незначительное влияние вследствие слабой зависимости от температуры процессов, обладающих низкой энергией активации.

В подобных случаях

$$A_2 = (k_1 c + k_4 c_4) \omega - (1 - \omega) k_3 \quad (16)$$

и

$$B_2 = k_1' c + k_2' + k_3 + k_4 c_4 \quad (17)$$

Для стационарных условий в области температур, где отсутствует заметное наложение одного вида адсорбции на другой, можно получить при $\omega = 1$ типичное уравнение Лангмюра:

$$\omega_2 = \frac{ac}{1 + ac},$$

где $a = \frac{k_1}{k_2}$ — коэффициент адсорбции.

В том случае, когда процессы идут настолько интенсивно, что не происходит заметного накопления уголь-кислородных и других комплексов, поверхность, занятая адсорбированными молекулами, будет всегда составлять половину реагирующей. Тогда уравнение (10) превращается в более простое кинетическое уравнение. В общем виде с учетом изменения веса за счет термического разложения в недоступных для кислорода порах

$$q = (K_1 c + K_1' c + K_1'' c) \omega + K_4 c_4 \omega - k_3 (1 - \omega), \quad (18)$$

где

$$K_1 c = \frac{k_1 c - k_2}{2}; K_1' c = \frac{k_1' c - k_2'}{2}; K_1'' c = \frac{k_1'' c - k_2''}{2}; K_4 c_4 = \frac{k_4 c_4 - k_5}{2}$$

представляют собой произведение константы скорости соответствующих типов реакций на концентрацию реагирующего газа, из которых согласно рис. 1, параллельно могут проходить только K_1 и K_1' или K_1 и K_1'' . Процессы термического разложения (k_3) могут проходить почти во всем температурном диапазоне процесса горения за исключением процессов преимущественного восстановления CO_2 до CO при очень высоких температурах. При этом в зависимости от особенностей исходного топлива и его характеристики каждый из процессов может проходить не по одному, а нескольким типам реакций параллельно или последовательно. Кроме того, в процессе реагирования кислорода и воздействия температуры изменяется количество и размер пор, что приводит в отдельных случаях к заметному изменению и доли реагирующей поверхности и общей скорости процесса. Однако все это не меняет общей картины процесса и указывает на необходимость проведения более широких исследований для выявления в первую очередь наиболее перспективных режимов применительно к топочной технике.

Выводы

1. Показано, что для пористых материалов типа ископаемых углей общая поверхность всегда больше реагирующей. При этом абсолютная величина последней зависит от длины свободного пути и величины молекул реагирующих газов.

2. Предложена типовая схема изменения реагирующей поверхности ископаемых углей в процессе повышения их температуры с учетом влияния летучих веществ и адсорбционных процессов.

3. Дано общее математическое выражение скорости изменения веса угольного вещества при окислении и горении с учетом адсорбционных процессов и термического разложения и его решение в общем виде.

Транспортно-энергетический институт
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
16/II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
2. И. А. Яворский, Об установлении закономерностей изменения реагирующей поверхности при кинетическом режиме горения ископаемых углей и их петрографических составляющих. Изв. АН СССР, ОТН, сер. металл. и топл., № 3, 1959.
3. М. А. Давыдова, Г. М. Плавник, Исследование субмикроструктуры кузбасских углей методом рассеяния рентгеновских лучей. Изв. АН СССР, ОТН, сер. металл и топл., № 5, 1959.
4. В. И. Касаточкин, Некоторые вопросы физико-химии углеобразовательного процесса. Генезис твердых горючих ископаемых. Изд-во АН СССР, М., 1959.
5. М. М. Дубинин, Адсорбция газов и паров и структура адсорбентов. Докл. на XIII Междунар. конгр. теорет. и прикл. химии. Изд-во АН СССР, М., 1953.
6. Б. В. Канторович, Основы теории горения и газификации твердых топлив. Изд-во АН СССР, М., 1958.
7. В. Ф. Орешко, Окисление ископаемых углей. Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 1949.
8. В. Ф. Орешко, Изучение процесса окисления ископаемых углей. Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1949.
9. В. Ф. Орешко, О связи между склонностью углей к окислению и их физико-химической природой. Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 1958.
10. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники. Госхимиздат, М., 1932.
11. Д. В. Мак-Бэн, Сорбция газов и паров твердыми телами. Госхимиздат, М., 1934.
12. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии. Госхимиздат, 1959.
13. Я. Х. де-Бур, Явления адсорбции. Катализ и некоторые вопросы теории и технологии органических реакций. Изд-во иностр. лит., М., 1959.
14. В. С. Крым, С. И. Семенов и Хин, Химия процессов окисления углей. Ст. II. Хим. тв. топл., т. VIII, вып. 9, 1937.
15. G. R. Jone, Fuel Journal of fuel Science, vol. 29, № 7, 1950.
16. В. С. Зашквар, Организация хранения коксуемых углей. Metallurgizdat, Харьков, 1959.
17. Л. Н. Берман, Е. И. Каган, Изучение окисляемости углей при разных температурах. Хим. тв. топл., т. V, вып. 2, 1934.
18. И. А. Яворский, Результаты исследования особенностей горения в кинетической области натуральных углей и отдельных петрографических составляющих. Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1957.
19. Н. И. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958.
20. И. А. Яворский, Особенности разогрева натуральных углей и пути интенсификации их воспламенения при факельно-слоевом сжигании. Вопросы топочной техники, вып. VIII, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1959.
21. И. А. Яворский, Исследование процессов разогрева, бертинирования и низкотемпературного горения типичных марок углей Сибири при разогреве в псевдоожженном слое. Сб. Вопросы энерготехнологического использования топлив Сибири. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1960.
22. Г. П. Алеев, Условия формирования коксового остатка каменных углей и его реакционная способность. Сб. Вопросы топочной техники, вып. VIII, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1959.
23. Н. А. Каржавина, Изучение процесса горения углерода в слое. Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1951.

А. Н. КИРГИНЦЕВ

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ

Регулярные растворы предполагают осуществление трех условий:

1. Энтропия смешения регулярного раствора равна энтропии смешения идеального раствора.

2. Нет дальнедействующих сил между молекулами.

3. Координационное число z не зависит от состава раствора.

Последнее условие означает правильное расположение молекул в растворе, т. е. существование в растворе решетки, в узлах которой находятся молекулы, составляющие раствор. Однако часть этих узлов будет не занята. Если молекулы, образующие раствор, обладают близкими размерами, то незанятые узлы решетки являются вакансиями, по Шоттки. В данной работе будут рассмотрены свойства бинарного регулярного раствора с наличием вакансий, поскольку обычная трактовка регулярных растворов не затрагивает этот вопрос.

Как было показано ранее, в бинарном растворе существуют вакансии двух сортов [1]. Вакансии первого сорта возникают при обмене молекул первого сорта между поверхностью и раствором. Число этих вакансий в растворе обозначим через N_{10} . Вакансии второго сорта возникают при обмене молекул второго сорта между поверхностью и раствором. Их число в растворе обозначим через N_{20} . Если мы рассмотрим равновесие вакансий с поверхностью, то получим

$$N_{10} = k_{10} \cdot N_1, \quad (1)$$

$$N_{20} = k_{20} \cdot N_2, \quad (2)$$

где N_1 и N_2 — число молекул первого и второго сорта в растворе; k_{10} и k_{20} — некоторые постоянные величины [1].

Выделим в растворе какую-либо молекулу первого сорта. Если молекулы и вакансии в растворе расположены хаотично, беспорядочно, то из z мест, окружающих выделенную нами молекулу,

$z \cdot \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_{10} + N_{20}}$ мест будет занято молекулами первого сорта,

$z \cdot \frac{N_2}{N_1 + N_2 + N_{10} + N_{20}}$ мест будет занято молекулами второго сорта,

$z \cdot \frac{N_{10}}{N_1 + N_2 + N_{10} + N_{20}}$ мест будет занято вакансиями первого сорта.

$z \cdot \frac{N_{20}}{N_1 + N_2 + N_{10} + N_{20}}$ мест будет занято вакансиями второго сорта.

Обозначим через ϵ_{11} энергию, приходящуюся на одну молекулу первого сорта, если выбранная нами молекула окружена только молекулами первого сорта, а через ϵ_{12} , ϵ_{13} , ϵ_{14} — соответствующие энергии, если

выбранная нами молекула окружена только молекулами второго сорта, вакансиями первого сорта или только вакансиями второго сорта. Эти величины означают энергию связи молекулы первого сорта с молекулой первого сорта, молекулы первого сорта с молекулой второго сорта, молекулы первого сорта с вакансией первого сорта и молекулы первого сорта с вакансией второго сорта. Средняя энергия связей выбранной нами молекулы первого сорта будет равна

$$\epsilon_1 = \frac{1}{z} \cdot \left(\epsilon_{11} \cdot z \cdot \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_{10} + N_{20}} + \right. \\ \left. + \epsilon_{12} \cdot z \cdot \frac{N_2}{N_1 + N_2 + N_{10} + N_{20}} + \epsilon_{13} \cdot z \cdot \frac{N_{10}}{N_1 + N_2 + N_{10} + N_{20}} + \right. \\ \left. + \epsilon_{14} \cdot z \cdot \frac{N_{20}}{N_1 + N_2 + N_{10} + N_{20}} \right) \quad (3)$$

или с учетом (1) и (2)

$$\epsilon_1 = (\epsilon_{11} + \epsilon_{13} \cdot k_{10}) \cdot \frac{x_1}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})} + \\ + (\epsilon_{12} + \epsilon_{14} \cdot k_{20}) \cdot \frac{x_2}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})}, \quad (4)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли первого и второго компонентов в растворе. Если мы теперь выберем молекулу второго сорта и проведем такие же вычисления, то получим

$$\epsilon_2 = (\epsilon_{22} + \epsilon_{24} \cdot k_{20}) \cdot \frac{x_2}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})} + \\ + (\epsilon_{21} + \epsilon_{23} \cdot k_{10}) \cdot \frac{x_1}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})}, \quad (5)$$

где коэффициенты перед первым и вторым членами правой части полностью аналогичны коэффициентам в уравнении (4), так как молекулы первого и второго сорта равноправны. Для вакансий первого и второго сорта будем иметь

$$\epsilon_3 = \epsilon_{31} \cdot k_{10} \cdot \frac{x_1}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})} + \\ + \epsilon_{32} \cdot k_{20} \cdot \frac{x_2}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})}, \quad (6)$$

$$\epsilon_4 = \epsilon_{41} \cdot k_{10} \cdot \frac{x_1}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})} + \\ + \epsilon_{42} \cdot k_{20} \cdot \frac{x_2}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})}, \quad (7)$$

где ϵ_{31} , ϵ_{32} и ϵ_{41} , ϵ_{42} — энергия связей вакансии первого сорта с молекулой первого и второго сорта и вакансии второго сорта с молекулой первого и второго сорта. Сравнивая (6) и (7) с (4) и (5), видим, что последние выражения проще. Это понятно, поскольку энергия связи вакансии с вакансией независимо от сорта равна нулю.

Вся энергия раствора в расчете на весь раствор будет равна

$$E = N \cdot \frac{1}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})} (\epsilon_1 \cdot x_1 + \epsilon_2 \cdot x_2 + \\ + \epsilon_3 \cdot k_{10} \cdot x_1 + \epsilon_4 \cdot k_{20} \cdot x_2), \quad (8)$$

где N — число узлов решетки в растворе. Это число включает молекулы

первого и второго сорта, а также вакансии обоих сортов. Последнее уравнение можно переписать в таком виде:

$$E = (N_1 + N_2) \cdot (\varepsilon_1 \cdot x_1 + \varepsilon_2 \cdot x_2 + \varepsilon_3 \cdot k_{10} \cdot x_1 + \varepsilon_4 \cdot k_{20} \cdot x_2). \quad (9)$$

Подставляя (4)–(7) в (9), получим

$$E = \frac{N_1 + N_2}{x_1(1+k_{10}) + x_2(1+k_{20})} \cdot (q_1 \cdot x_1^2 + q_2 \cdot x_2^2 + q_{12} \cdot x_1 \cdot x_2), \quad (10)$$

где

$$q_1 = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{13} \cdot k_{10} + \varepsilon_{31} \cdot k_{10}^2, \quad (11)$$

$$q_2 = \varepsilon_{22} + \varepsilon_{24} \cdot k_{20} + \varepsilon_{42} \cdot k_{20}^2, \quad (12)$$

$$q_{12} = \varepsilon_{12} + \varepsilon_{14} \cdot k_{20} + \varepsilon_{32} \cdot k_{10} \cdot k_{20} + \varepsilon_{21} + \varepsilon_{23} \cdot k_{10} + \varepsilon_{41} \cdot k_{10} \cdot k_{20}. \quad (13)$$

При $x_1 \rightarrow 1$ и $x_2 \rightarrow 0$ из (10) имеем

$$E_1 = N_1 \cdot \frac{1}{1+k_{10}} \cdot q_1. \quad (14)$$

При $x_2 \rightarrow 1$ и $x_1 \rightarrow 0$

$$E_2 = N_2 \cdot \frac{1}{1+k_{20}} \cdot q_2. \quad (15)$$

Следовательно, величины $\frac{1}{1+k_{10}} \cdot q_1$ и $\frac{1}{1+k_{20}} \cdot q_2$ означают энергию чистых первого и второго компонентов, отнесенную к одной молекуле, а величины E_1 и E_2 — эти же энергии, но отнесенные к числу N_1 и N_2 молекул первого и второго сорта. Уравнения (14) и (15) можно получить при непосредственном рассмотрении чистых первого и второго компонентов. Перепишем уравнение (10) в таком виде:

$$E = N_1 \cdot \frac{1}{1+k_{10}} \cdot q_1 + N_2 \cdot \frac{1}{1+k_{20}} \cdot q_2 + \left(q_{12} - q_1 \cdot r - q_2 \cdot \frac{1}{r} \right) \cdot \frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 \cdot (1+k_{10}) + N_2 \cdot (1+k_{20})}, \quad (16)$$

где

$$r = \frac{1+k_{20}}{1+k_{10}}. \quad (17)$$

Свободная энергия раствора

$$F = E - TS, \quad (18)$$

а энтропия регулярного раствора

$$S = N_1 \cdot S_{10} + N_2 \cdot S_{20} - N_1 \cdot \ln x_1 - N_2 \cdot \ln x_2, \quad (19)$$

где S_{10} и S_{20} — энтропии чистых первого и второго компонентов. Дифференцирование свободной энергии по числу молей первого и второго компонентов дает нам выражение для химических потенциалов этих компонентов. Проведя дифференцирование, из (19), (18) и (16) находим

$$\mu_1 = \mu_{10} + RT \cdot k_1 \cdot \frac{x_2^2}{(x_1 + r x_2)^2} + RT \cdot \ln x_1, \quad (20)$$

$$\mu_2 = \mu_{20} + RT \cdot k_2 \cdot \frac{x_1^2}{\left(x_2 + \frac{1}{r} x_1\right)^2} + RT \cdot \ln x_2, \quad (21)$$

где μ_{10} и μ_{20} — химические потенциалы молекул первого и второго сорта в чистых компонентах, а

$$k_1 = \frac{1}{RT} \cdot N \cdot \left(q_{12} - q_1 \cdot r - q_2 \cdot \frac{1}{r} \right) \cdot r \cdot \frac{1}{1+k_{10}}, \quad (22)$$

$$k_2 = \frac{1}{RT} \cdot N \cdot \left(q_{12} - q_1 \cdot r - q_2 \cdot \frac{1}{r} \right) \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{1+k_{20}}. \quad (23)$$

В уравнениях (22) и (23) N означает число Авогадро. Из (19) и (21) получаем следующие выражения для коэффициентов активности компонентов:

$$\ln \gamma_1 = k_1 \cdot \frac{x_2^2}{(x_1 + r x_2)^2}, \quad (24)$$

$$\ln \gamma_2 = k_2 \cdot \frac{x_1^2}{\left(x_2 + \frac{1}{r} x_1\right)^2}. \quad (25)$$

Между коэффициентами k_1 и k_2 , что легко видеть из (22) и (23), существует простое соотношение

$$k_1 = k_2 \cdot r^3. \quad (26)$$

Уравнения (24) и (25) совпадают с уравнениями Ван-Лаара (см. [2]). Следовательно, учет вакансий в теории регулярных растворов приводит к уравнениям Ван-Лаара, которые были выведены с помощью уравнения состояния Ван-дер-Ваальса для бинарных смесей. Отметим, что особенностью уравнения состояния Ван-дер-Ваальса является учет собственного объема частицы в фазе, причем и в случае конденсированной фазы (жидкости) собственный объем частиц меньше всего объема фазы. В нашей трактовке также учитывается, что собственный объем частиц раствора меньше всего объема раствора и разность между этими величинами равна объему вакансий. Поэтому физическая сущность допущений в выводе Ван-Лаара и в нашем одинакова, что и привело к одним и тем же уравнениям.

В работе [3] были получены уравнения для коэффициентов активности бинарного раствора:

$$\frac{1}{\gamma_1} = b_{11} \cdot (x_1 + \beta_{12} x_2), \quad (27)$$

$$\frac{1}{\gamma_2} = b_{22} (x_2 + \beta_{21} \cdot x_1), \quad (28)$$

где

$$\beta_{12} = \exp(k_{12} \cdot x_1 \cdot x_2), \quad (29)$$

$$\beta_{21} = \exp(k_{21} \cdot x_1 \cdot x_2), \quad (30)$$

а величины b_{11} и b_{22} определяются из свойств регулярного раствора. В работе [3] эти величины были определены из свойств регулярного раствора без учета вакансий. Если мы примем во внимание выводы этой работы (т. е. если учтем влияние вакансий на свойства регулярного раствора), то нужно положить

$$\ln b_{11} = -k_1 \cdot \frac{x_2^2}{(x_1 + r x_2)^2}, \quad (31)$$

$$\ln b_{22} = -k_2 \cdot \frac{x_1^2}{\left(x_2 + \frac{1}{r} x_1\right)^2}. \quad (32)$$

Рассмотрим два случая. В первом случае пусть соблюдается соотношение (26). Во втором случае соотношение (26) не соблюдается.

Для бинарного раствора справедливо соотношение Гиббса-Дюгема

$$x_1 \cdot \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \cdot \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0. \quad (33)$$

Из (27) — (32) получаем

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = - \frac{2k_1 x_2}{(x_1 + r x_2)^3} - \frac{1 - \beta_{12} + \beta_{12} \cdot k_{12} \cdot x_2 (x_2 - x_1)}{x_1 + \beta_{12} \cdot x_2}, \quad (34)$$

$$\frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = \frac{2k_2 \frac{1}{r} x_1}{(x_1 + r x_2)^3} + \frac{1 - \beta_{21} + \beta_{21} \cdot k_{21} \cdot x_1 (x_1 - x_2)}{x_2 + \beta_{21} \cdot x_1}. \quad (35)$$

Подставляя (34) и (35) в (33), находим

$$\begin{aligned} & \frac{2k_1}{(x_1 + r x_2)^3} + \frac{\frac{1 - \beta_{12}}{x_2} + \beta_{12} \cdot k_{12} (x_2 - x_1)}{x_1 + \beta_{12} \cdot x_2} = \\ & = \frac{2k_2 \frac{1}{r}}{(x_1 + r x_2)^3} + \frac{\frac{1 - \beta_{21}}{x_1} + \beta_{21} \cdot k_{21} (x_1 - x_2)}{x_2 + \beta_{21} \cdot x_1}. \end{aligned} \quad (36)$$

Если $x_2 \rightarrow 0$, $x_1 \rightarrow 1$, то

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left| \frac{1 - \beta_{12}}{x_2} \right| = -k_{12} \quad (37)$$

и

$$2k_1 - 2k_{12} = 2k_2 \frac{1}{r} + k_{21}. \quad (38)$$

Если $x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 1$, то

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left| \frac{1 - \beta_{21}}{x_1} \right| = -k_{21} \quad (39)$$

и

$$2k_1 \frac{1}{r^3} + k_{12} = 2k_2 \frac{1}{r^3} - 2k_{21}. \quad (40)$$

Подставляя (38) в (40), находим

$$k_{12} - k_{21} = 2 \left(k_1 - k_2 \frac{1}{r} \right) \left(1 + \frac{1}{r^3} \right). \quad (41)$$

В первом случае выполняется соотношение (26). Учитывая это обстоятельство, из (41) получаем

$$k_{12} - k_{21} = 2 \cdot k_1 \cdot (1 - r^2) \left(1 + \frac{1}{r^3} \right). \quad (42)$$

Во втором случае выражение (41) не упрощается.

Уравнения (27) и (28) с учетом проведенных преобразований запишем в таком виде:

$$\ln \gamma_1 = k_1 \cdot \frac{x_2^2}{(x_1 + r x_2)^2} - \ln (x_1 + \beta_{12} \cdot x_2), \quad (43)$$

$$\ln \gamma_2 = k_2 \cdot \frac{x_1^2}{\left(x_2 + \frac{1}{r} x_1 \right)^2} - \ln (x_2 + \beta_{21} \cdot x_1), \quad (44)$$

где величины β_{12} и β_{21} определяются выражениями (29) и (30).

Обращаясь к выражениям (41) и (42), видим, что в рассматриваемом нами случае $\beta_{12} \neq \beta_{21}$, как это имело место в работе [3], где мы определяли величины b_{11} и b_{22} из свойств регулярного раствора без учета вакансий. Отметим, что при значениях, отличных от единицы, уравнения (44) и (45) не сводятся к уравнениям Маргулеса.

Рассмотренный выше вывод уравнений Ван-Лаара применим как к твердым, так и к жидким растворам неэлектролитов. Однако в твердых телах число равновесных вакансий очень мало по сравнению с общим числом узлов решетки. Поэтому в твердых растворах величина r будет близка к единице, и уравнения Ван-Лаара переходят в обычные уравнения теории регулярных растворов. В жидких же телах число вакансий может быть заметным по сравнению с числом молекул, составляющих эти тела. Поэтому в жидких растворах величина r может заметно отличаться от единицы, и применение уравнений Ван-Лаара здесь вполне обосновано.

Выводы

1. Дан вывод уравнений Ван-Лаара в рамках допущений теории регулярных растворов.

2. Показано, что уравнения Ван-Лаара в случае твердых растворов переходят в обычные уравнения теории регулярных растворов.

3. Проведен вывод уравнений для коэффициентов активности бинарных растворов неэлектролитов с учетом различимости положений молекул на основе уравнений Ван-Лаара (уравнения (43) и (44)).

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
18/II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Киргинцев, Применение молекулярно-кинетического метода к теории бинарных растворов неэлектролитов. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 7, 1960.
2. Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов. ГОНТИ, М., 1938.
3. А. Н. Киргинцев, Влияние флуктуаций на коэффициент активности бинарных неэлектролитов вдали от критической температуры растворения. ЖФХ, 33, 813 (1959).

Н. И. ВИЛУТИС, Н. А. РЕШЕТНИКОВ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ГИДРООКИСЯМИ И БРОМИДАМИ
НАТРИЯ И ЛИТИЯ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ**

Исследование щелочно-солевых расплавов позволило одному из авторов этой статьи сделать ряд интересных выводов в отношении смещения щелочно-солевых равновесий, комплексообразования, образования твердых растворов и т. д. Оказалось, например, что введение щелочи усиливает комплексообразование [1] и в случае солей кислородных кислот получают двойные соединения, которые мы отнесли к кислотным солям высших ортокислот [2].

Представляет несомненный интерес выяснить, могут ли образовываться двойные соединения в щелочно-галогенидных системах, а также насколько они прочны и устойчивы при прибавлении третьего компонента.

Обзор литературных данных достаточно убедительно показывает, что особой склонности к комплексообразованию в расплавах галогениды не проявляют, если только поляризующее действие катионов рассматриваемой пары солей не очень сильно различается.

Нами исследованы следующие тройные взаимные щелочно-галогенидные системы 1) Li, Na || OH, Br, 2) Na, K || OH, Cl и 3) Na, Li || OH, Cl*. В данной работе представлена тройная взаимная система Li, Na || OH, Br.

Методика

Исследования проводились визуально-политермическим методом, описанным ранее в ряде статей. Мы внесли лишь небольшие изменения в связи с тем, что работа со щелочами требовала их защиты от углекислоты и влаги [5].

Двойная система LiOH — NaOH, а также ряд тройных точек были изучены термографически на пирометре Н. С. Курнакова с простой и дифференциальной записью кривых охлаждения и нагревания. Реактивы применялись марки ХЧ (LiBr и NaBr), щелочи — «pro anal.» или «puriss.» (Мерк).

Для обезвоживания щелочи подвергались четырехчасовому нагреванию при 450—500° в серебряных тиглях, помещенных в защитные муфты из кварца, куда подавался непрерывный ток очищенного от CO₂ и воды азота. Температуры плавления препаратов нами определены следующие: гидроокись лития — 477°, гидроокись натрия — 321° ± 1°, бромид лития — 552° и бромид натрия — 746°.

* Система Na, K || OH, Br исследована Г. М. Унжаковым [3], система Li, K || OH, Cl — Г. М. Унжаковым [4], система Li, K || OH, Br — Н. А. Решетниковым, Г. М. Унжаковым [3].

Экспериментальная часть

Двойные системы

1) LiBr — NaBr (табл. 1, рис. 1). Ранее, чем мы, эту систему исследовал Келлнер [6]; он обнаружил непрерывный ряд твердых растворов с минимумом 525° (80 мол. % бромида лития). Наши определения подтверждают исследования Келлнера, но для минимума мы нашли температуру 522°.

Таблица 1

№ № п. п.	Двойные системы					
	LiBr—NaBr		LiOH—LiBr		NaOH—NaBr	
	NaBr, мол. %	темпер. выделен. первых кри- сталлов, °С	LiBr, мол. %	темпер. выделен. первых кри- сталлов, °С	NaBr, мол. %	темпер. выделен. первых кон- сталлов, °С
1	0	552	0	477	0	321
2	4,5	544	1,9	474	2,0	314
3	7,5	538	6,7	453	4,0	301
4	15,5	525	10,7	430	6,9	288
5	20,0	522	14,7	408	9,6	278
6	24,2	522	20,3	362	13,6	264
7	30,6	530	23,3	334	16,6	254
8	37,6	550	25,8	310	18,3	258
9	43,6	571	28,9	282	20,0	266
10	51,5	597	32,0	286	20,5	268
11	56,1	615	35,0	285	22,5	278
12	65,2	642	37,0	278	25,0	288
13	70,2	657	39,9	267	26,0	290
14	75,2	673	42,3	257	28,0	312
15	79,2	685	47,5	251	28,3	312
16	100,0	746	50,5	253	29,4	321
17			53,1	254	30,7	346
18			55,9	272	32,9	376
19	минимум 20 мол. % NaBr		57,7	287	36,0	407
20			58,8	311	38,0	431
21	при 522°		63,5	340	41,1	456
22			70,3	402	43,9	482
23			75,8	444	51,0	528
24			83,5	492	61,0	604
25			93,4	538	68,0	631
26			100,0	552	75,0	660
27						

Точка перес.
28 мол. % LiBr
минимум 251°

1) Точки пересечения
4,5 мол. % NaBr, 299°
2) 16,5 мол. % NaBr, 251°
3) 27,5 мол. % NaBr, 291°

Примечание. В таблице в целях сокращения выпущен ряд точек.

2) LiOH — LiBr (табл. 1, рис. 2). Система была исследована Скарпа [7]. По Скарпа, в системе образуется двойное соединение вероятного состава 3LiOH · LiBr. Соединение плавится с разложением; переходная точка состава 35 % бромида лития имеет температуру 310°. Эвтектической точке отвечают t = 275° и состав 45 мол. % гидроокиси лития.

Мы не смогли подтвердить выводов Скарпа. По нашим данным, конгруэнтно плавящееся при 287° соединение состава 2LiOH · LiBr с гидроокисью лития образует эвтектику с температурой 280° и составом 28,0 мол. % бромида лития. Со вторым компонентом — бромидом лития — двойное соединение, по-видимому, образует твердые растворы с минимумом при 251° (около 48 мол. % бромида лития). В ближайшее

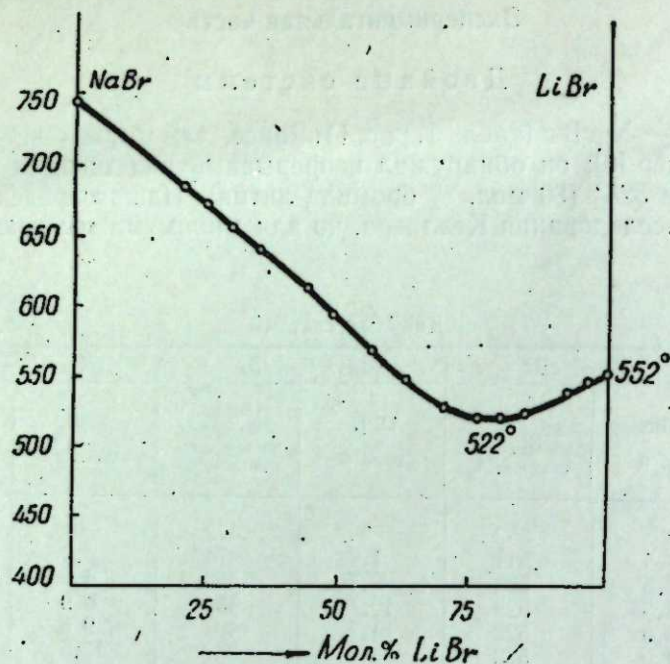


Рис. 1. Двойная система LiBr — NaBr.

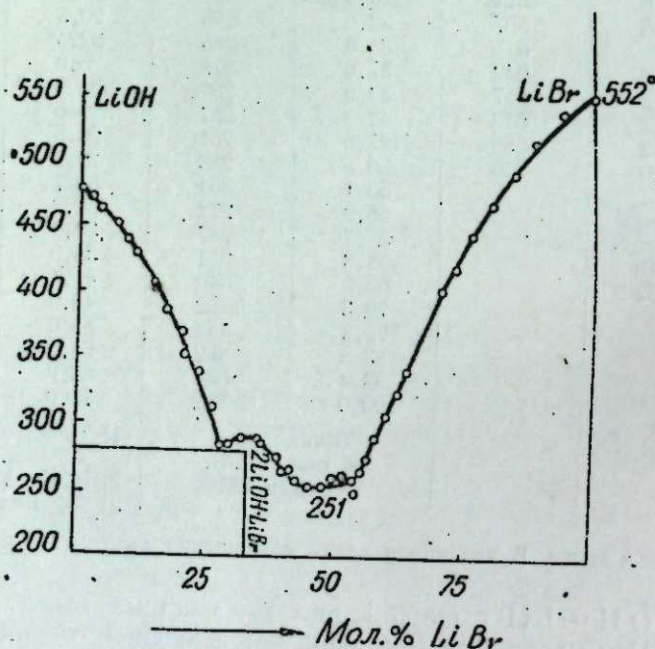


Рис. 2. Двойная система LiOH — LiBr.

время эта система, как и несколько других щелочно-галогенидных систем, будет нами более подробно исследована методами термографического и рентгенофазового анализа.

3) NaOH — NaBr (табл. 1, рис. 3). Эта система, как и предыдущая, была также исследована Скарпа [8]. Автором система интерпретирована как эвтектическая: эвтектике при 260° отвечает состав 20 мол. % бромид натрия. Твердые растворы не обнаружены.

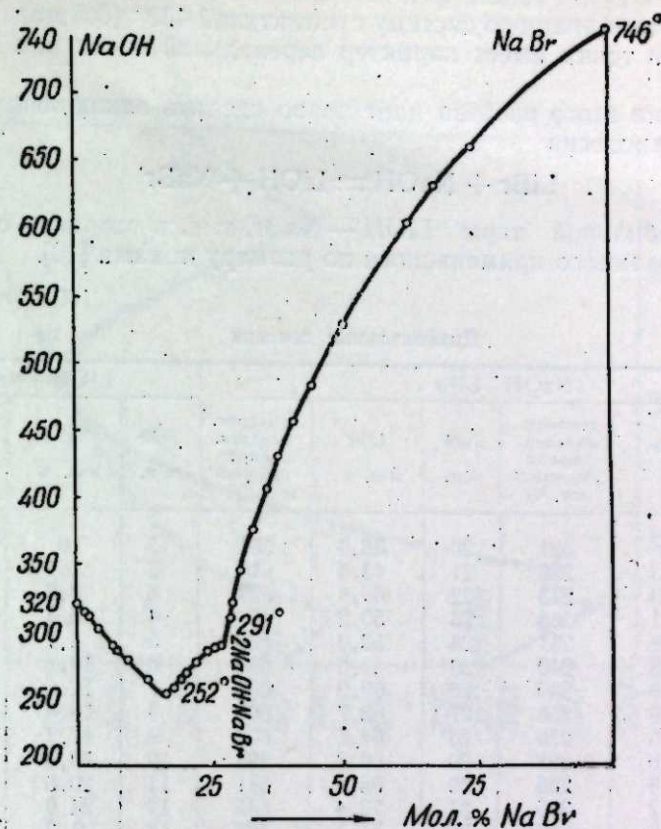
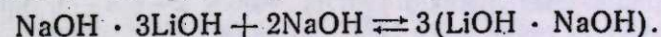


Рис. 3. Двойная система NaOH — NaBr.

По нашим данным, в системе образуется двойное соединение вероятного состава $2\text{NaOH} \cdot \text{NaBr}$, инконгруэнтно плавящееся при 291°. С гидроксидом натрия оно дает эвтектику состава 16,5 мол. % NaBr; плавящуюся при 252°. Перитектической точке отвечает состав 27,5 мол. % бромида натрия и $t = 291^\circ$.

Конечно, состав соединения должен быть установлен более точно иными методами, в частности химическим анализом полученной фазы. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят нам дать более подробный анализ описываемой системы.

4) LiOH — NaOH (рис. 4). Система ранее исследовалась одним из авторов статьи [9] методом термографии. Из диаграммы видно, что в системе имеет место образование двойных соединений: $\text{NaOH} \cdot 3\text{LiOH}$ и $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$, — которое получается по реакции:



Первое соединение существует в двух модификациях: $\alpha\text{-NaOH} \cdot 3\text{LiOH}$ и $\beta\text{-NaOH} \cdot 3\text{LiOH}$. Оба компонента системы образуют твердые растворы с довольно большими пределами насыщения (например, ~ 25 мол. % NaOH со стороны LiOH*). Более подробно система описана ранее [9].

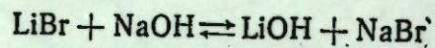
Диагональные сечения

Сечение LiOH — NaBr (табл. 2; рис. 5) является стабильной диагональю квадрата взаимной системы Li, Na || OH, Br. Оно представ-

* Концентрация аналитическая.

ляет собой квазибинарную систему с эвтектикой 433° (9,5 мол. % NaBr). Эвтектическая точка имеет характер перевальной точки ван Рейна в Алькемаде.

Диаграмма этого разреза дает право сделать заключение о резком смещении равновесия



в сторону стабильной пары LiOH — NaBr, т. е. в сторону соединения LiOH, образованного наименьшими по размеру ионами [10].

Таблица 2

NaOH — LiBr						LiOH — NaBr		
№№ п/п	LiBr, мол. %	температ. выделен. первых кристаллов, °С	№№ п.п.	LiBr, мол. %	температ. выделен. первых кристаллов, °С	№№ п.п.	NaBr, мол. %	температ. выделен. первых кристаллов, °С
1.	0	321	20	38,8	581	1	0	477
2	3,3	288	21	43,4	615	2	1,1	471
3	6,3	273	22	46,8	628	3	3,2	463
4	8,1	255	23	50,2	636	4	5,7	451
5	8,8	251	24	53,0	635	5	8,1	439
6	9,8	240	25	59,6	630	6	10,9	451
7	11,8	240	26	60,0	624	7	12,8	480
8	13,8	256	27	63,7	604	8	14,4	501
9	15,6	270	28	64,7	602	9	17,2	524
10	17,6	268	29	66,2	592	10	19,0	536
11	19,3	286	30	66,9	581	11	20,6	549
12	20,2	315	31	73,4	535	12	24,0	562
13	21,0	337	32	77,1	497	13	31,7	594
14	22,9	369	33	80,2	479	14	43,8	625
15	25,5	420	34	82,3	464	15	58,8	658
16	27,7	450	35	83,8	459	16	100,0	746
17	29,8	478	36	85,2	468			
18	31,0	495	37	87,5	483			
19	34,5	540	38	100,0	552			

Точки пересечения: 2 мол. % LiBr, 299°;
10,5 мол. % LiBr, 235°;
18,5 мол. % LiBr, 266°;
83,5 мол. % LiBr, 455°.

Точка перес. ветв.
9,5 мол. % NaBr, 433°

Сечение NaOH — LiBr (табл. 2, рис. 5) — нестабильная диагональ квадрата взаимной системы. Диаграмма представлена пятью парно пересекающимися ветвями в соответствии с количеством полей кристаллизации через которые проходит данный разрез. Точка 1-я относится к кривой выделения α -NaOH, точки 2—6-я — к кривой выделения β -NaOH, точки 7—10-я принадлежат ветви выделения $2\text{NaOH} \cdot \text{NaBr}$, точки 11—34-я определяют ветвь кристаллизации NaBr, и, наконец, точки 35—38-я определяют ветвь кристаллизации LiBr.

Внутренние разрезы

Для построения поверхности ликвидуса необходимо изучение политермических сечений диаграммы. Всего изучено 27 разрезов. Численные данные сведены в табл. 3.* Большая часть разрезов позволя...

* В целях сокращения статьи графический материал, относящийся к внутренним разрезам, не приводится. В таблице часть точек выпущена.

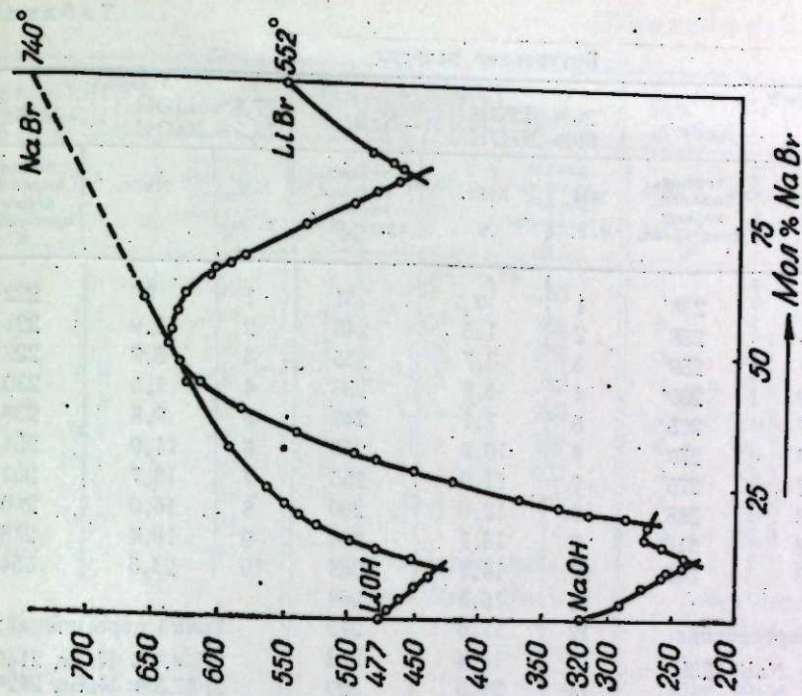


Рис. 5. Диагональные сечения квадрата взаимной системы Li, NaOH, Br.

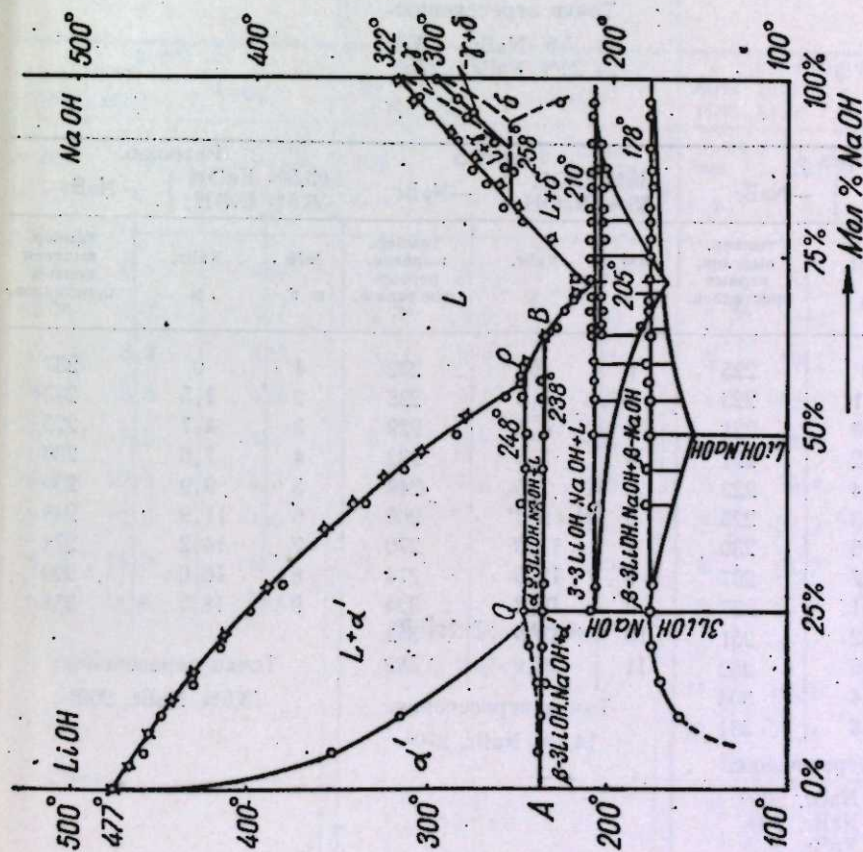


Рис. 4. Двойная система LiOH — NaOH. X — точки, полученные визуаль-политермическим методом, O — точки, полученные термографическим методом.

Таблица

Внутренние разрезы

Разрез 1 10% LiOH } 90% NaOH } —NaBr			Разрез 2 20% LiOH } 80% NaOH } —NaBr			Разрез 3 27,5% LiOH } 72,5% NaOH } —NaBr		
№№ п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	238	1	0	251	1	0	222
2	6,6	258	2	1,5	243	2	1,6	221
3	12,1	259	3	3,7	235	3	6,9	220
4	14,0	260	4	5,8	236	4	7,5	230
5	16,7	265	5	7,7	249	5	9,8	238
6	19,3	270	6	10,0	255	6	11,9	254
7	21,2	275	7	11,0	255	7	13,7	261
8	23,3	288	8	12,0	260	8	16,0	260
9	24,8	310	9	13,7	264	9	18,4	278
10	27,3	345	10	14,9	268	10	23,3	354
			11	16,5	269			
			12	17,6	272			
			13	18,4	272			
			14	21,3	320			
			15	23,7	352			
Точки пересечения: 1) 9,5% NaBr, 239° 2) 22,5% NaBr, 280°			Точки пересечения: 1) 5% NaBr, 230° 2) 20% NaBr, 275°			Точки пересечения: 1) 4,5% NaBr, 214° 2) 17,5% NaBr, 262°		
Разрез 4 32% LiOH } 68% NaOH } —NaBr			Разрез 5 35% LiOH } 65% NaOH } —NaBr			Разрез 6 63,5% NaOH } 36,5% LiOH } —NaBr		
№№ п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	225	1	0	232	1	0	237
2	1,1	223	2	1,8	228	2	1,5	233
3	2,0	221	3	4,5	229	3	4,7	225
4	3,2	221	4	5,6	232	4	7,6	238
5	4,4	222	5	7,6	248	5	9,9	239
6	6,3	226	6	9,3	260	6	11,9	248
7	7,6	230	7	11,3	270	7	14,2	278
8	9,7	237	8	13,5	274	8	16,6	320
9	12,1	257	9	16,3	324	9	18,5	358
10	14,2	261	10	18,0	351			
11	17,6	262	11	20,0	382			
12	19,4	308						
13	21,3	331						
Точки пересечения: 1) 4% NaBr, 220° 2) 10% NaBr, 239° 3) 18% NaBr, 262°			Точки пересечения: 14,5% NaBr, 270°			Точки пересечения: 13,5% NaBr, 260°		

Продолжение табл. 3

Разрез 7 39,5% LiOH } 60,5% NaOH } —NaBr			Разрез 8 55% NaOH } 45% LiOH } —NaBr			Разрез 9 55% LiOH } 45% NaOH } —NaBr		
№ № п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№ № п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№ № п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	246	1	0	263	1	0	318
2	1,1	244	2	3,0	266	2	2,1	319
3	3,2	240	3	6,6	266	3	6,1	322
4	4,9	238	4	9,8	266	4	9,2	323
5	7,2	236	5	13,1	266	5	11,9	322
6	9,1	235	6	15,4	305	6	14,7	350
7	10,2	247	7	17,1	331	7	17,3	401
8	12,1	257	8	18,4	342	8	20,2	436
9	15,2	274				9	24,3	479
10	16,6	317						
Точки пересечения: 1) 9% NaBr, 231° 2) 14,5% NaBr, 262°			Точка пересечения 14% NaBr, 266°			Точка пересечения 13,5% NaBr, 322°		
Разрез 10 85% LiOH } 15% NaOH } —NaBr			Разрез 11 92% LiOH } 8% LiBr } —NaBr			Разрез 12 90% LiOH } 10% LiBr } —NaOH		
№ № п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№ № п. п.	NaBr, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№ № п. п.	NaOH, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	439	1	0	448	1	0	432
2	1,7	437	2	1,0	442	2	45,4	342
3	3,8	435	3	2,9	431	3	49,1	322
4	5,5	428	4	3,3	427	4	52,9	292
5	8,5	422	5	5,4	423	5	56,2	268
6	10,4	422	6	6,2	442	6	59,4	246
7	12,6	460	7	7,9	463	7	61,2	242
8	14,3	480	8	8,9	480	8	63,7	231
9	15,8	489				9	65,7	228
						10	67,7	222
						11	69,4	218
						12	74,8	214
Точки пересечения: 10% NaBr, 416°			Точка пересечения 5% NaBr, 418°			Точки пересечения: 1) 57,5% NaOH, 2:0° 2) 63,5% NaOH, 230° 3) 68% NaOH, 2:0°		

Продолжение табл. 3

Разрез 13 80% LiOH } —NaOH 20% LiBr }			Разрез 14 65% LiOH } —NaOH 35% LiBr }			Разрез 17 50% LiOH } —NaOH 50% LiBr }		
№№ п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	367	1	0	282	1	0	251
2	2,3	378	2	1,2	295	2	1,1	248
3	3,9	424	3	1,9	312	3	3,4	243
4	6,4	472	4	5,0	422	4	6,5	413
5	10,5	505	5	8,9	498	5	10,1	490
6	17,9	522	6	17,1	557	6	21,1	581
7	23,0	507	7	23,6	568	7	24,6	592
8	31,2	455	8	30,5	550	8	28,2	598
9	35,6	418	9	40,6	502	9	34,1	590
10	40,8	373	10	44,9	466	10	38,8	574
11	46,5	343	11	53,4	381	11	44,6	538
12	50,0	325	12	57,4	318	12	49,8	498
13	56,9	279	13	60,7	285	13	53,6	468
14	59,9	255	14	63,2	263	14	59,1	425
15	61,1	248	15	66,4	248	15	62,2	389
16	63,1	239	16	67,7	246	16	66,0	329
17	65,4	228	17	69,2	243	17	68,8	298
18	67,5	229	18	73,0	239	18	71,7	257
19	72,3	226	19	75,6	237	19	73,0	251
20	74,8	225	20	77,5	236	20	75,1	250
21	77,8	233	21	80,6	233	21	76,3	253
22	81,3	229	22	82,5	233	22	78,5	249
			23	85,3	247	23	82,5	240
			24	90,5	273	24	87,0	248
						25	89,2	263

Точки пересечения:
1) 2,5% NaOH, 373°
2) 43% NaOH, 356°
3) 60,5% NaOH, 20°
4) 65% NaOH, 228°
5) 77,5% NaOH, 222°

Точки пересечения:
1) 1,2% NaOH, 280°
2) 59% NaOH, 230°
3) 63,5% NaOH, 248°
4) 71,5% NaOH, 238°
5) 82% NaOH, 230°

Точки пересечения:
1) 4% NaOH, 241°
2) 70% NaOH, 262°
3) 74% NaOH, 248°
4) 85,5% NaOH, 232°

Разрез 15 62% LiOH } —NaBr 38% LiBr }			Разрез 16 51% LiOH } —NaOH 46% LiBr }			Разрез 18 48% LiOH } —NaBr 52% LiBr }		
№№ п. п.	NaBr, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	NaBr, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	277	1	0	250	1	0	252
2	0,5	274	2	1,2	243	2	0,66	250
3	1,5	270	3	3,5	342	3	1,3	257
4	2,9	342	4	4,9	400	4	2,0	266
5	4,3	395	5	6,9	447	5	3,1	315
6	5,1	424				6	4,0	343

Точка пересечения:
2% NaBr, 268°

Точка пересечения:
2,5% NaOH, 241°

Точка пересечения:
1,5% NaBr, 251°

Продолжение табл. 3

Разрез 19 45% LiOH } —NaOH 55% LiBr }			Разрез 20 40% LiOH } —NaOH 60% LiBr }			Разрез 21 35% LiOH } —NaOH 65% LiBr }		
№ № п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C	№ № п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C	№ № п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	260	1	0	316	1	0	252
2	0,65	259	2	3,0	314	2	1,9	332
3	1,8	255	3	5,3	364	3	3,7	332
4	2,4	286	4	7,3	416	4	6,2	370
5	2,8	309	5	10,2	435	5	7,3	392
6	3,5	332				6	8,5	412
						7	9,6	432
						8	53,0	569
						9	58,4	510
						10	63,8	443
						11	67,3	388
						12	69,7	365
						13	72,3	320
						14	74,6	274
						15	77,6	270
						16	80,0	270

Точка пересечения:
2,5% NaOH, 292°

Точка пересечения:
2% NaOH, 254°

Точки пересечения:
1) 3,5% NaOH, 325°
2) 7,5% NaOH, 262°

Разрез 22 25% LiOH } —NaOH 75% LiBr }			Разрез 23 85% LiBr } —NaOH 15% NaBr }			Разрез 24 80% LiBr } —NaOH 20% NaBr }		
№ № п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C	№ № п. п.	NaOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C	№ № п. п.	LiOH, %	температ. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	434	1	0	524	1	0	522
2	1,4	418	2	7,3	496	2	2,8	504
3	2,1	414	3	10,9	498	3	5,2	497
4	5,3	390	4	17,5	536	4	7,1	498
5	6,4	384	5	20,4	552	5	11,2	520
6	8,3	397	6	23,7	571	6	14,1	544
7	9,6	411				7	16,4	560
8	11,7	440						
9	12,0	440						
10	14,6	485						
11	16,8	513						
12	21,0	554						

Точка пересечения:
9% NaOH, 490°

Точка пересечения:
7% NaOH, 378°

7 Известия № 9

Окончание табл. 3

Разрез 25 83% NaOH } —LiOH 17% NaBr }			Разрез 26 90% NaOH } —LiOH 10% NaBr }			Разрез 27 98,5% NaOH } —LiOH 2,5% NaBr }		
№№ п. п.	LiOH, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	LiOH, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C	№№ п. п.	LiOH, %	темпер. выделен. первых кристаллов, °C
1	0	254	1	0	276	1	0	310
2	9,4	255	2	4,5	260	2	20,9	237
3	19,0	260	3	9,2	245	3	24,5	228
4	22,5	261	4	11,5	236	4	27,4	216
5	24,3	262	5	14,8	235	5	29,7	216
6	26,4	258	6	17,7	239	6	34,4	229
7	30,8	250	7	22,9	240	7	36,6	237
8	32,8	251	8	28,0	237			
9	35,2	250	9	32,2	221			
10	38,1	262	10	37,0	248			
11	42,3	284	11	41,7	277			

Точки пересечения:
1) 28,5% LiOH, 240°
2) 35,0% LiOH, 244°

Точки пересечения:
1) 12% LiOH, 234°
2) 32,5% LiOH, 220°

Точка пересечения
28% LiOH, 212°

достаточно четко ограничить поля кристаллизации отдельных фаз и таким образом построить диаграмму состояния тройной взаимной системы Li, Na || OH, Br (рис. 6). Температуры и составы тройных

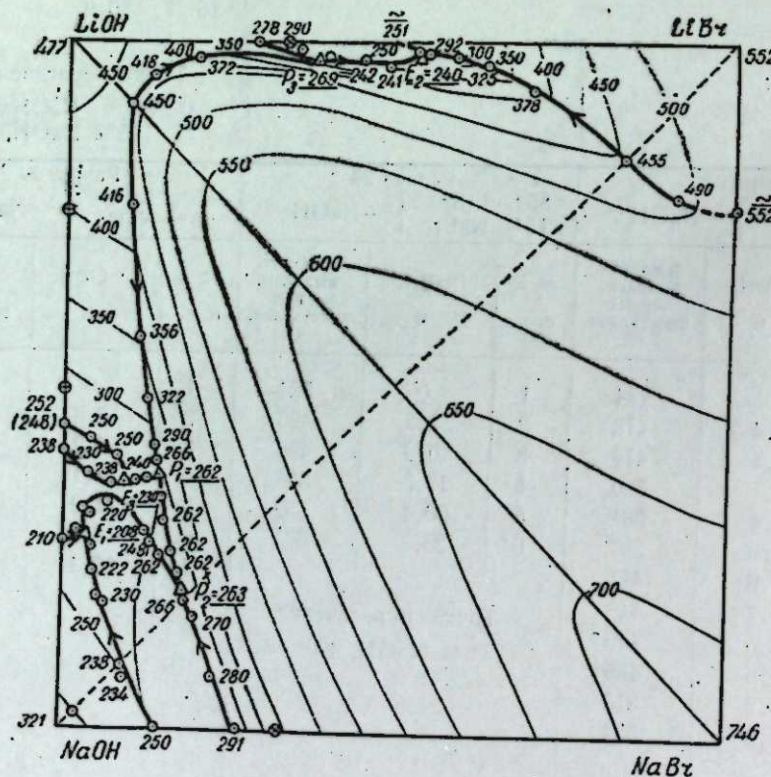


Рис. 6. Диаграмма состояния тройной взаимной системы Li, Na || OH, Br.

точек в системе уточнены путем проектирования линий совместной кристаллизации на стороны квадрата взаимной системы.

Наибольшая площадь квадрата принадлежит полям кристаллизации чистых компонентов системы: NaBr (79,5%), LiOH (7,2%), LiBr (6,0%) и NaOH (2,2%); последнее поле расчленяется на поле α -модификации щелочи натрия (0,15%) и поле β -модификации. Общая площадь квадрата, принадлежащая полям соединений, составляет всего около 5,1%. На модели данной взаимной системы (рис. 7) поле бромида натрия представлено довольно высоким хребтом, круто спускающимся в стороны двойных систем LiOH—NaOH и LiOH—LiBr. Поле NaBr оттесняет поля двойных соединений, образующихся в приведенных выше системах, к соответствующим сторонам квадрата и тем самым сокращает их размеры. Поля кристаллизации сходятся в 6 тройных точках, из которых 3 являются эвтектическими.

В табл. 4 указаны состав и температуры этих точек.

Таблица 4

Состав и температура инвариантных точек

№ п. п.	Обозначение на квадрате	Температура, °C	Состав, мол. %
1	P_1	262	37 % LiOH; 14 % NaBr; 49 % NaOH
2	P_2	263	195 % LiOH; 185 % NaBr; 62 % NaOH
3	P_3	269	2,5 % NaBr; 62,5 % LiOH; 35 % LiOH
4	E_1	208	3,5 % NaBr; 27,5 % LiOH; 69 % NaOH
5	E_2	240	2,5 % NaBr; 47 % LiOH; 50,5 % LiBr
6	E_3	230	8,5 % NaBr; 36 % LiOH; 55,5 % NaOH

Система LiOH—NaBr—LiBr при триангуляции очень легко разбивается на две вторичных системы; и состав равновесных фаз в точках E_2 и P_3 легко определяется.

Выполнение триангуляции системы LiOH—NaBr—NaOH (рис. 6) на основании полученных данных вызвало определенные трудности. Видимо, поле, начинающееся на стороне квадрата LiOH—NaOH между точками 210—238°, внутри квадрата неоднородно и распадается на два поля: поле β -3LiOH·NaOH и замкнутое внутреннее поле, которое может принадлежать, в частности, инконгруэнтно плавящемуся тройному соединению. В пользу такого предположения свидетельствует различный ход изотерм в данном поле.

На этой же стороне квадрата для переходной точки указаны две температуры: 248 и 252°. Первая из них определена термографическим, вторая — визуально-политермическим методом, поэтому она несколько выше первой. Так как все точки площади квадрата определялись также визуально, то закономерный ход спада температур у соответствующей кривой не нарушается.

Вид стабильной диагонали квадрата (рис. 5) и диаграммы состояния системы Li, Na || OH, Br свидетельствует о резком сдвиге равно-



Рис. 7. Модель тройной взаимной системы Li, Na || OH, Br.

весьма в сторону образования щелочи из малых по размерам ионов, т. е. LiOH. Мы уже имели случай отметить, что смещение равновесий во взаимных системах будет тем значительнее, чем больше разница в суммах энергий кристаллических решеток пар компонентов, стоящих по обе стороны уравнения реакции обмена [10]. В согласии с классификацией А. Г. Бергмана и Н. С. Домбровской [11], описываемая взаимная система должна быть также отнесена к классу необратимых взаимных систем, так как «условный» тепловой эффект в данном случае равен $17,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Выводы

1. Методами термографического и визуально-политермического анализа исследована тройная взаимная система Li, Na || OH, Br.
2. В системе достаточно ярко выражено комплексообразование. Не исключена возможность образования в системе инкогруэнтно плавящегося тройного соединения. Установление факта его образования требует весьма подробного изучения небольшого участка диаграммы взаимной системы, прилегающего к стороне квадрата LiOH — NaOH.
3. Равновесие в изученной системе, как и следовало ожидать на основании величины «условного» теплового эффекта и разности в суммах энергий кристаллических решеток двух взаимных пар солей, резко сдвинуто в сторону стабильной пары компонентов LiOH — NaBr.

Иркутский медицинский институт

Поступила в редакцию
12/1 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Решетников, Н. И. Вилутис. ЖНХ, 3, вып. 2, 366 (1958).
2. Н. А. Решетников. Изв. Физ.-хим. научн.-иссл. ин-та при Иркутском ун-те, 4, вып. 1, 3 (1959).
3. Н. А. Решетников, Г. М. Унжаков. Изв. Физ.-хим. научн.-иссл. ин-та при Иркутском ун-те, 2, вып. 1, 23 (1953).
4. Г. М. Унжаков. ДАН СССР, 87, № 5, 791 (1952).
5. А. Г. Бергман, Н. А. Решетников. Изв. сект. физ.-хим. анализа, 25, 208 (1954).
6. G. Kellner Z. An. Chem., 99, 144 (1917).
7. G. Scahra. Att. Linc, 24 (II), 479 (1915).
8. G. Scahra. Att. Linc, 24 (I), 958 (1915).
9. Н. А. Решетников, Г. М. Унжаков. ЖНХ, 3, вып. 6, 1433 (1958).
10. Н. А. Решетников. Изв. Физ.-хим. научн.-иссл. ин-та при Иркутском ун-те, 2, вып. 1, 17 (1953).
11. А. Г. Бергман, Н. С. Домбровская. ЖРХО, 61, вып. 8, 1451 (1929).

Р. А. ЧУПАХИНА, Н. А. СКОРИК, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИЛОНА Б И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В последнее время редкоземельные элементы находят разнообразное практическое применение, и в связи с этим ведется интенсивная исследовательская работа по их получению в чистом виде. Старые классические методы разделения редкоземельных элементов утрачивают свое былое значение и уступают новейшим, более эффективным методам.

За последние годы успехи, достигнутые в области химии комплексных соединений редкоземельных элементов, позволили многим исследователям [1—3] использовать склонность к комплексообразованию для разделения.

Но самое широкое применение нашел метод разделения редкоземельных элементов при помощи ионообменивающих синтетических смол с использованием сильных комплексообразующих агентов. Таким сильным комплексообразующим агентом является этилендиаминтетрауксусная кислота, которая считается одним из лучших комплексонатов [4]. Еще Шварценбах указывал на способность этилендиаминтетрауксусной кислоты давать с редкоземельными элементами комплексные соединения, а Марш и Викери использовали это свойство указанной кислоты для разделения редкоземельных элементов (см. [3]).

Этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Enta) довольно сильная и образует ряд солей. Комплексные соединения ее с трехзарядными катионами образуются по уравнению $Me^{3+} + H_2Enta^{2-} = MeEnta^- + 2H^+$. Прочность комплексных соединений выражается обычно их константой стабильности.

Значения показателей констант стабильности для редкоземельных и других элементов с этилендиаминтетрауксусной кислотой следующие:

Ион	pK	Ион	pK
La ³⁺	15,30	Mn ²⁺	13,47
Ce ³⁺	16,05	Fe ²⁺	14,22
Pr ³⁺	16,55	Co ²⁺	16,10
Nd ³⁺	16,75	Ni ²⁺	18,45
Sm ³⁺	17,2	Cu ²⁺	18,38
Gd ³⁺	17,2	Zn ²⁺	16,25
Dy ³⁺	17,75	Cd ²⁺	16,48
Y ³⁺	18,00	Pb ²⁺	18,2
Er ³⁺	18,15	Mg ²⁺	8,69
Yb ³⁺	18,70	Ca ²⁺	10,59

Разницу в стабильности комплексов отдельных редкоземельных элементов с этилендиаминтетрауксусной кислотой можно использовать для их разделения на ионообменных смолах, что и предпринято в настоящей работе.

Экспериментальная часть

Разделение смеси La, Pr, Nd производилось на колонках, заполненных слоем (75×0,5 см) смолы КУ-2 в аммонийной форме с величиной зерен 0,25—0,5 мм, при использовании в качестве элюента растворов магниевого, цинкового, кадмиевого и ртутного комплексов H_4Enta в 1,5% растворе ацетата аммония при различных pH .

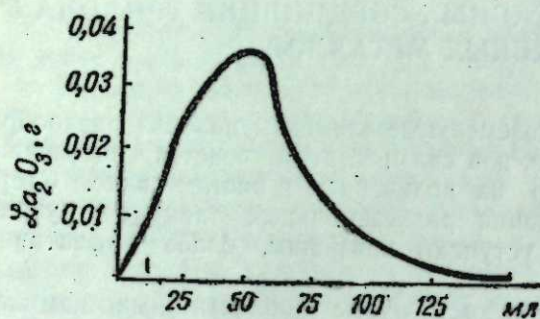
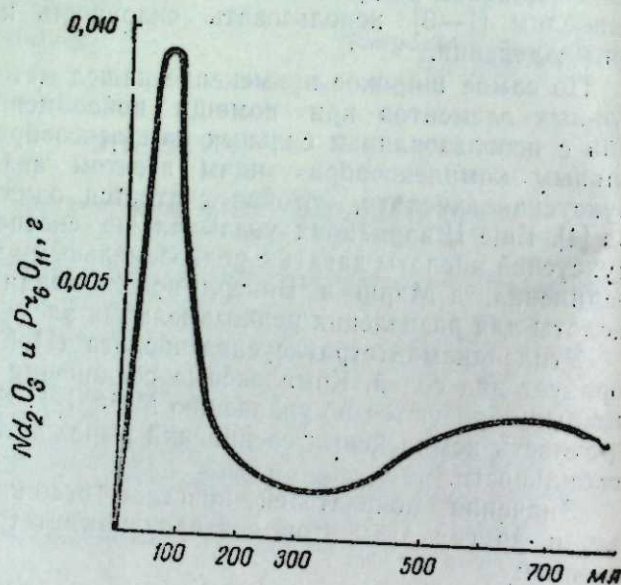


Рис. 1. Элюирование иона лантана раствором магниевого комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты. Скорость элюирования 10 мл/час, $pH = 5,4$.

Рис. 2. Элюирование дицима 1% раствором цинкового комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты при $pH = 4,08$.



Для получения элюирующего раствора 0,5 или 0,1% раствор H_4Enta смешивают со стехиометрическим количеством окиси (или хлоридов) Zn, Mg, Cd и Hg, суспензию (в случае окиси) подогревают до 60°, прибавляют уксусную кислоту с таким расчетом, чтобы получить ее 1,5% раствор. Затем нейтрализуют раствором аммиака до определенной pH при контроле ламповым потенциометром ЛП-5 со стеклянным электродом.

Операция элюирования. Смолу, которой заполняются колонки, предварительно обрабатывают соляной кислотой (1 : 3), затем для перевода в аммонийную форму подвергают действию 15% раствора хлористого аммония, нейтрализованного аммиаком, и промывают

дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор смеси хлоридов La, Pr, Nd ($La_2O_3 — 0,1361$ г, $Pr_2O_3 — 0,1419$ г, $Nd_2O_3 — 0,1443$ г), по 10 мл каждого, медленно пропускают через колонки; катионы при этом адсорбируются в верхней части слоя смолы, после чего колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Разделение проводится элюирующим раствором со скоростью потока 10 мл/час.

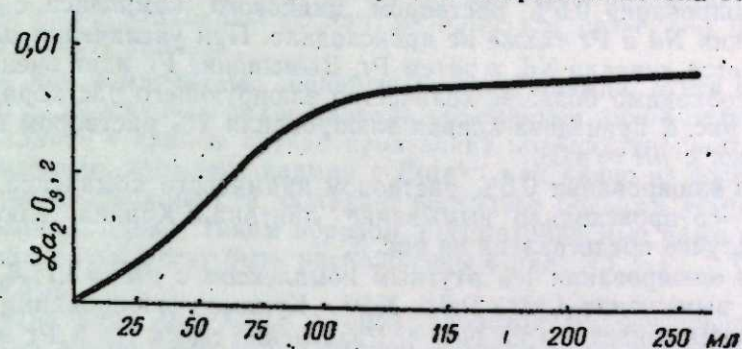


Рис. 3. Элюирование иона лантана 0,5% раствором кадмиевого комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты при $pH = 5$.

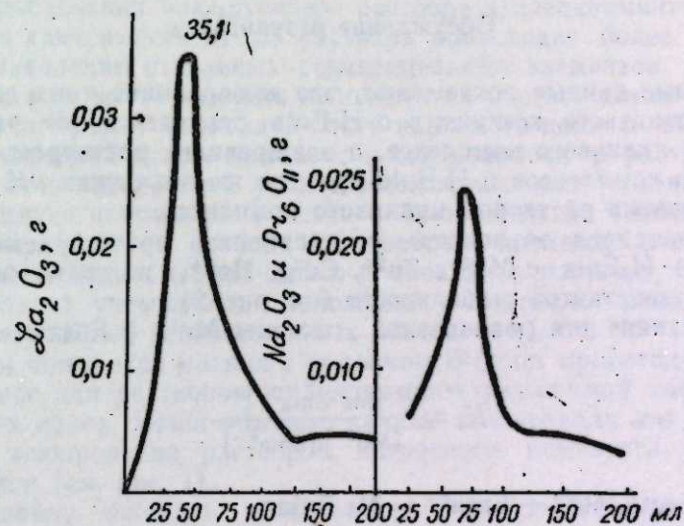


Рис. 4. Элюирование ионов лантана, празеодима, неодиима 1% раствором ртутного комплекса.

Определение содержания редкоземельных элементов в растворах. Раствор элюента, протекающий через колонку, собирают в виде отдельных фракций по 50 или 25 мл и анализируют на содержание окислов редкоземельных элементов. Прежде чем выделить редкоземельные элементы из раствора, предварительно удаляют ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Осаждение Zn^{2+} проводят сероводородом в уксусной среде и нагретых растворах. Кадмий и ртуть также удаляют сероводородом. Отделение кадмия и ртути полное. Предварительного отделения магния не проводят, а редкоземельные элементы сразу осаждают щавелевой кислотой. Контроль за ходом разделения проводится по окраске прокаленных окислов и по кривым элюирования.

Отделение La от Pr и Nd. Используя различную устойчивость комплексов H_4Enta с Mg, Zn, Cd, Hg и La, мы провели элюирование

La^{3+} раствором комплекса H_4Enta с Mg при $\text{pH} = 5,4$. Скорость элюирования 10 мл/час. Данные опыта представлены на рис. 1. На основе этих данных можно сделать заключение, что растворы магниевого комплекса вымывают La^{3+} и не задерживают его элюирование.

При элюировании 0,5 и 1% раствором цинкового комплекса H_4Enta с $\text{pH} = 2,92; 4; 5; 6$ нам не удалось обнаружить вымывания лантана. При элюировании 0,5% раствором цинкового комплекса с $\text{pH} = 2,9$ извлечения Nd и Pr также не происходило. При увеличении pH до 4,2 вымывается сначала Nd , а затем Pr . Вымывание Pr идет очень медленно, и необходимо большое количество элюирующего раствора (рис. 2).

На рис. 2 приведена кривая элюирования 1% раствором цинкового комплекса с $\text{pH} = 4,08$.

При элюировании 0,5% раствором кадмиевого комплекса с H_4Enta при $\text{pH} = 5$ происходило вымывание лантана. Кривая элюирования в этом случае представлена на рис. 3.

При элюировании 1% ртутным комплексом с $\text{pH} = 3,1; 4,1; 5$ происходит вымывание La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} . Кривые элюирования ртутным комплексом приведены на рис. 4. Разделение смеси Nd и Pr элюированием раствором ртутного комплекса становится заметным при снижении pH раствора до 3,1.

Обсуждение результатов

Опытные данные показывают, что элюирование иона лантана раствором магниевого комплекса с H_4Enta отличается от элюирования раствором цинкового комплекса, а элюирование раствором кадмиевого и ртутного комплексов с H_4Enta при тех же значениях pH отличается от элюирования раствором цинкового комплекса.

Эти различия объяснимы, если сравнить прочность комплексных соединений H_4Enta с Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , которая определяется обычно их константой стабильности (см. рис. 2).

Последняя для равновесной системы $\text{Me}^{2+} + \text{Enta}^{4-} = \text{Me Enta}^{2-}$ имеет вид

$$K_1 = \frac{[\text{Me Enta}^{2-}]}{[\text{Me}^{2+}] [\text{Enta}^{4-}]}$$

а для системы $\text{Me}^{3+} + \text{Enta}^{4-} = \text{Me Enta}^{-}$

$$K_2 = \frac{[\text{Me Enta}^{-}]}{[\text{Me}^{3+}] [\text{Enta}^{4-}]}$$

равновесие обменной реакции $\text{Me Enta}^{2-} + \text{Me}^{3+} = \text{Me Enta}^{-} + \text{Me}^{2+}$ определяется выражением

$$K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{Me}^{2+}] [\text{Me Enta}^{-}]}{[\text{Me}^{3+}] [\text{Me Enta}^{2-}]}$$

где K_1 и K_2 — константы стабильности ацидокомплексов соответственно Me^{2+} и Me^{3+} . Это имеет место для равновесных комплексов, образование которых протекает быстро. Однако известен ряд комплексных соединений, реакция образования и диссоциация которых протекают очень медленно, что придает им кажущуюся большую устойчивость.

Устойчивость образующихся комплексов зависит не только от размера иона, но и от поляризационных характеристик. Ионы двухвалентного магния должны давать менее устойчивые ацидокомплексы по сравнению с двухвалентными ионами цинка, кадмия и ртути, у которых деформируемость сверху вниз по периодической системе, т. е. от Zn^{2+} к Hg^{2+} , значительно увеличивается, одновременно возрастает дополнительный поляризационный эффект, который тем резче, чем больше деформируемость аниона.

Так как комплексные соединения цинка, кадмия, ртути с комплексом Б содержат в качестве адденда объемистый анион Enta^{4-} , то следует ожидать в данном случае проявления поляризационного эффекта. Действительно, комплекс кадмия с Enta^{4-} , как видно из сопоставления показателей стабильности, обладает несколько большей устойчивостью, чем комплекс цинка. Таким образом, рассматриваемые нами комплексы по устойчивости могут быть расположены в ряд: $\text{Nd} > \text{Pr} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{La} > \text{Mg}$.

Взятая нами смола, на которой происходило поглощение редкоземельных ионов, относится к смолам с функциональной группой SO_3H . Эти смолы отличаются значительным родством с редкоземельными элементами и довольно хорошо хроматографируют их ионы. Если редкоземельные ионы адсорбировать в верхней части колонки со смолой КУ-2, то при пропускании элюирующего раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты в зависимости от pH раствора происходит более или менее острое разделение отдельных редкоземельных элементов. В этом случае, когда в качестве элюента используется раствор комплексов трилона Б, интенсивность вымывания того или иного иона и абсорбция на смоле внутренней сферы комплекса, находящегося в растворе, будут зависеть от относительной устойчивости комплексов с трилоном Б обменивающихся ионов и их родства с ионообменной смолой КУ-2. Последнее определяется свободной энергией процесса взаимодействия определенной ионообменной смолы с ионами из раствора.

Исходя из упомянутых положений, следовало ожидать, что при элюировании ионов редкоземельных элементов (La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+}) раствором комплекса магния с трилоном Б будет происходить обычное, характерное для растворов этилендиаминтетрауксусной кислоты вымывание этих ионов. Наши опытные данные подтвердили это предположение. При элюировании раствором магниевого комплекса ион лантана вымывается (см. рис. 1).

Следовало ожидать несколько другое поведение растворов комплексов двухвалентных ионов цинка и кадмия, так как величины их констант стабильности занимают промежуточное положение между празеодимом и лантаном. Можно было полагать, что элюирование этими растворами смеси лантана, празеодима и неодима приведет при каких-либо значениях pH раствора к раздельному вымыванию соответственно неодима и празеодима и не затронет адсорбированного на смоле лантана.

Полученные данные показывают, что при элюировании 0,5% раствором цинкового комплекса H_4Enta в области $\text{pH} = 2,92-4,62$ вымывания лантана, адсорбированного на смоле, не наблюдалось. В то же время 0,5% раствор цинкового комплекса при $\text{pH} 4,62$ вымывает празеодим с неодимом. Более резкое разделение этих элементов имеет место при применении 1% раствора цинкового комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой.

Так как лантан не вымывается раствором цинкового комплекса, то это явление можно использовать для аналитического отделения от пра-

зеодима и неодима. Растворы кадмиевого комплекса с трилоном Б (рис. 3 и 5) энергично вымывают все опробованные редкоземельные элементы. Это явление противоречит высказанным предположениям и приведенным данным. Одновременно на основе полученных экспериментальных результатов следует сделать заключение, что для двухвалентного иона кадмия характерно большое родство с смолой КУ-2 или при взаимодействии его с этилендиаминтетрауксусной кислотой не появляется дополнительный поляризационный эффект, который стабилизирует комплекс кадмия по сравнению с комплексом Zn^{2+} . Последнее подтверждает экспериментальные данные с ртутным комплексом этилендиаминтетрауксусной кислоты.

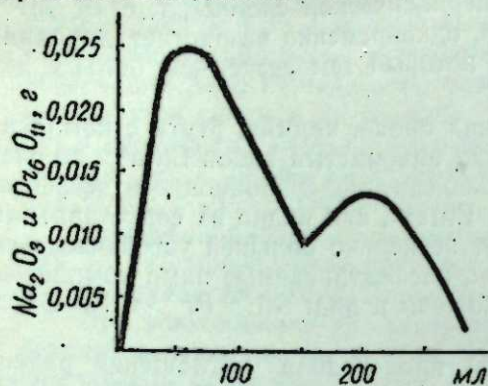


Рис. 5. Элюирование смеси Nd и Pr 1% раствором кадмиевого комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты при $pH = 4,13$.

Ртутный комплекс по отношению к редкоземельным элементам ведет себя аналогично кадмиевому.

Выводы

1. Проведено сравнительное элюирование лантана, празеодима и неодима на смоле КУ-2 (в аммонийной форме) растворами комплексов магния, цинка, кадмия, ртути с этилендиаминтетрауксусной кислотой.

2. Элюированием 1% раствором комплекса Zn^{2+} с $Enta^{4-}$ при $pH = 4,1$ лантана, празеодима, неодима, адсорбированных на смоле КУ-2, достигается полное отделение лантана от Pr и Nd и эффективное разделение Pr с Nd.

3. Эффективность разделения лантана, празеодима и неодима растворами комплексов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} с этилендиаминтетрауксусной кислотой уменьшается от Zn к Hg, т. е. с увеличением ионного радиуса элемента.

ЛИТЕРАТУРА

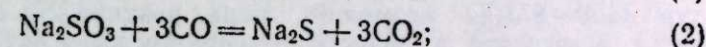
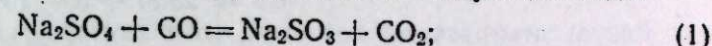
1. J. K. Marsh. J. Chem. Soc., 577 (1950); 1337 (1951).
2. K. C. Vickery. J. Chem. Soc., 2058 (1950).
3. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева. Усп. химии, 24, вып. 3, 260—274 (1955).
4. Р. Пришибл, Комплексоны в химическом анализе. Изд-во иностр. лит., М., 1955.

А. А. ФОТИЕВ

О ПОВЕДЕНИИ СУЛЬФИТА НАТРИЯ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ УГЛЕМ

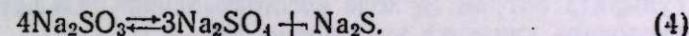
В соответствии с принципом последовательности превращения восстановления сульфата натрия углеродом до сульфида натрия должно проходить ступенчато, через промежуточное соединение — сульфит натрия.

Принимая во внимание выводы некоторых исследователей [1, 2], указывающих на существенную роль окиси углерода, процесс восстановления сульфата натрия можно представить в следующем виде:



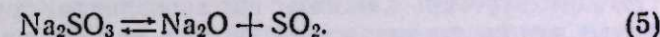
Ряд исследователей [3, 4] придает большое значение сульфиту натрия при восстановительном спекании сульфат-глиноземных шихт. При восстановлении сульфата натрия в присутствии воздуха в продуктах содержится некоторое количество сульфита натрия [5, 6]. Образование сульфита натрия В. П. Ильинский, Г. Я. Тарасов и О. Я. Калани [7] относят как за счет неполноты восстановления сульфата натрия углем, так и за счет взаимодействия сульфата с сульфидом натрия.

С другой стороны, из литературы известно [8], что сульфит натрия при высоких температурах неустойчив и разлагается с образованием сульфида и сульфата натрия:



Ю. П. Никольская также считает, что «сульфит натрия, являющийся первой ступенью в ряде продуктов восстановления сульфата натрия, распадается при высоких температурах до известного предела, соответствующего составу равновесия» ([3], стр. 31).

Изучение степени разложения сульфита натрия в зависимости от температуры показало, что до 900° протекает только реакция [4], а выше 900° сульфит натрия начинает диссоциировать по реакции [4]:



При температуре 1100° в течение 2 часов количество выделившегося сернистого газа достигает 3,12%, а при 1200° — 18,3%. Некоторые авторы [5] объясняют образование сульфита натрия в продуктах восстановления сульфата натрия окислением сульфидной серы в атмосфере воздуха.

Следовательно, восстановление сульфата натрия углеродом может протекать по схеме реакций 1, 2 и 3 или 1, 4 и 3 и, возможно, при совместном участии реакций 2 и 4.

Представляется интересным сопоставить вероятность протекания указанных реакций в рассматриваемой системе $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{C}$ с помощью термодинамического расчета. Сделать это тем более целесообразно, что термодинамическая характеристика этой системы изучена недостаточно.

Расчет изменений изобарно-изотермических потенциалов реакций 2, 4 и 5, а также возможных реакций:

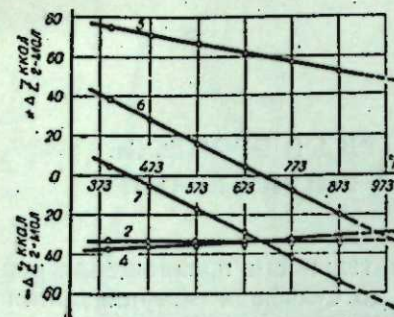
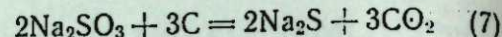
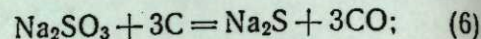


Рис. 1. Изменение изобарно-изотермических потенциалов основных реакций системы $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{C}$ при различных температурах.

представлен на рис. 1. Он проведен с помощью приближенных энтропийных уравнений по данным [9—11]. Ввиду отсутствия в литературе данных по температурной зависимости теплоемкости для сульфита натрия, последняя рассчитана по методу, предложенному Н. А. Ландия [12], и имеет следующий вид:

$$C_p = 28,87 + 5,4 \cdot 10^{-3} T \quad (298-873^\circ \text{K}).$$

Результаты расчетов показали, что в изученном интервале температур (400—873°K) возможны лишь реакции 2 и 4. Реакция 7 становится возможной в области температур выше 423°K, а реакция 6 — выше 673°K. Реакция термической диссоциации сульфита натрия 5 в изученном интервале температур маловероятна, что полностью согласуется с имеющимися экспериментальными данными [4].

Кривые изменений изобарно-изотермических потенциалов реакций 2 и 4 в температурном интервале 573—773°K близки друг к другу, т. е. эти реакции протекают почти с одинаковой (в пределах точности расчетов) термодинамической возможностью.

Описанные расчеты и выводы характеризуют, разумеется, только термодинамическую сторону протекания отдельных реакций и не учитывают влияния на эти реакции таких факторов, как кристаллообразование, площади поверхности контакта, скорости диффузии и т. д.

Для выяснения существенной роли восстановления и разложения сульфита натрия (в ходе восстановления сульфата натрия углем) исследована кинетика этих процессов.

В данной работе использован метод изучения степени восстановления и разложения сульфита натрия, фиксирующий состояние процесса в атмосфере чистого инертного газа в определенные промежутки времени, начиная от некоторого исходного состояния. Исходным сырьем служили сульфит натрия, содержащий $\text{Na}_2\text{SO}_3 - 96,8\%$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 2,8\%$; Na_2O , Na_2S и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — следы (фракция — $0,2 + 0,1 \text{ мм}$) и древесный (сосновый) уголь — $\text{C} - 96,8\%$; $\text{A} - 1,8\%$ (фракция — $0,4 + 0,2 \text{ мм}$).

Для изучения кинетики восстановления сульфита натрия твердым углеродом составляли смесь, исходя из соотношения 3,5 моля углерода на 1 моль сульфита натрия. Опыты проводили с навесками 1 г в токе очищенного от кислорода и углекислоты азота при его скорости 3,5 л/час. Температурные отклонения регулирующего потенциометра не превышали $\pm 5^\circ$. В твердом остатке определяли содержание сульфида, сульфита и тиосульфата натрия йодометрически и сульфата натрия — весовым методом. Газовая фаза йодометрически анализировалась на содержание сернистого газа. Результаты некоторых опытов, показывающие зависимость состава фаз от изменения температуры и продолжительности

эксперимента при восстановлении сульфита натрия твердым углеродом, представлены в таблице.

Таблица
Распределение серы в продуктах восстановления сульфита натрия углеродом

Продолжительность, мин.	Содержание серы				
	в твердой фазе, %				в газообразной фазе, %
	SO_3^{2-}	S^{2-}	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	
	температура 400°				
60	—	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
	температура 500°				
51	99,0	0,9	н. о.	—	следы
60	84,9	4,0	—	0,6	0,5
	температура 550°				
15	99,3	следы	н. о.	—	—
20	97,1	—	—	—	—
31	78,5	20,4	—	1,1	0,6
45	56,0	42,3	—	1,3	0,8
	температура 600°				
5	99,8	—	н. о.	—	—
2	90,1	8,3	н. о.	0,3	следы
8	54,0	—	—	1,2	—
10	26,7	71,7	н. о.	1,1	0,7
15	14,5	80,3	0,7	1,4	0,8
18	2,9	90,6	н. о.	1,3	1,0
40	1,6	97,0	0,5	—	1,2
	температура 700°				
2	5,3	84,5	6,6	1,3	0,5
5	3,4	85,9	6,6	1,2	0,8
10	1,8	90,2	4,3	1,5	1,0
15	0,8	96,8	н. о.	1,1	1,1

Как видно из приведенных данных, восстановление сульфита натрия проходит в основном до сульфида натрия. Появление незначительных количеств тиосульфатной серы можно отнести за счет окисления сульфидной серы в растворе в ходе анализа [13]. Выделение же сернистого газа незначительно (не более 1,0—1,2%) и связано, по-видимому, с побочными вторичными реакциями [4]. Из результатов анализа сульфатной серы (после пересчета) следует, что до температуры 700° процесс разложения сульфита натрия по реакции 4 практически отсутствует. При температуре 700° незначительная часть сульфита натрия разлагается на сульфат и сульфид натрия. С увеличением продолжительности эксперимента (до 15 мин.) при данной температуре сульфат натрия полностью восстанавливается. Однако скорость восстановления сульфатной серы, как это видно из данных таблицы, значительно меньше скорости восстановления сульфитной серы.

Восстановление сульфита натрия начинается в температурном интервале 400—500°, т. е. при более низкой температуре, чем восстановление сульфата натрия (700—750°) [14, 15]. Выше температуры 600° взаимодействие протекает с максимальной скоростью (рис. 2 и 3).

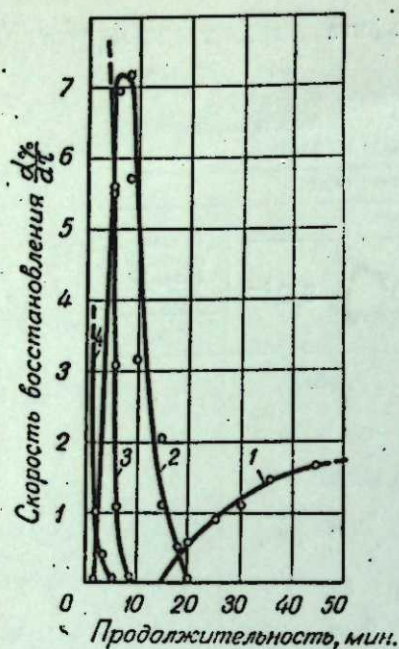


Рис. 2. Зависимость скорости восстановления сульфита натрия углем от продолжительности эксперимента.

Температуры, °С: 1—550, 2—600, 3—650, 4—700.

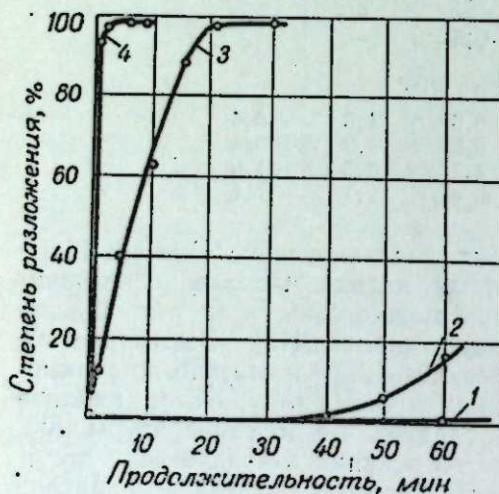


Рис. 4. Зависимость степени разложения сульфита натрия на сульфат и сульфид натрия от продолжительности эксперимента.

Температуры, °С: 1—520, 2—630, 3—700, 4—760.

Восстановление сульфита натрия углем носит автокаталитический топохимический характер.

Результаты исследования процесса разложения (диспропорциони-

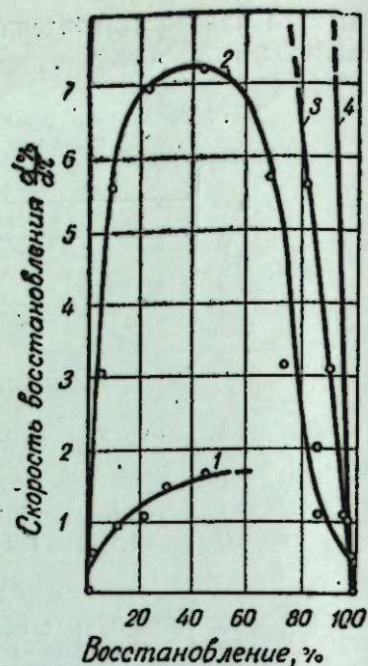


Рис. 3. Зависимость скорости восстановления сульфита натрия углем от степени восстановления.

Температуры, °С: 1—550, 2—600, 3—650, 4—700.

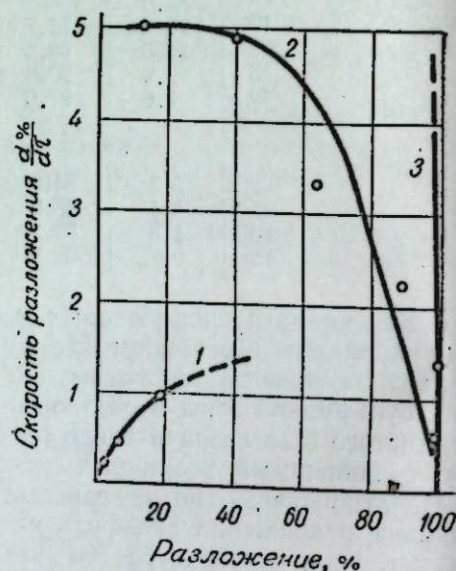


Рис. 5. Зависимость скорости разложения сульфита натрия на сульфат и сульфид натрия от степени разложения.

Температуры, °С: 1—630, 2—700, 3—760.

рования) сульфита натрия полностью согласуются с литературными данными [4,8]. При температуре 630° наблюдается период индукции, в течение которого скорость разложения мала (рис. 4, 5). Начиная с температуры 700° и выше, процесс проходит с максимальной скоростью. Из ния сульфита натрия углем (рис. 3) легко заметить, что восстановление сульфита натрия до сульфида натрия протекает с большей скоростью, чем его разложение.

В то же время скорость восстановления сульфита натрия углем при прочих равных условиях значительно больше скорости восстановления сульфата натрия (рис. 6). Это подтверждает ранее сделанный вывод.

Следовательно, скорость реакции 2 больше скорости реакции 1. Так, восстановление сульфита натрия углеродом при температуре 700° проходит с большой скоростью, в то время как скорость восстановления сульфата натрия при этой температуре незначительна. Этим объясняется отсутствие сульфитной серы в твердой фазе, которое было отмечено при изучении кинетики процесса восстановления сульфата натрия углеродом в инертной атмосфере.

Образование же сульфита натрия в продуктах восстановления в присутствии воздуха можно, очевидно, объяснить частичным окислением сульфидной серы при низких температурах кислородом воздуха, что согласуется с мнением А. И. Горбанева и В. Я. Николиной [5].

Выводы

- 1) Сделан термодинамический расчет возможных реакций в системе $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{C}$.
- 2) Изучена кинетика восстановления сульфита натрия твердым углеродом и разложения сульфита натрия на сульфат и сульфид натрия.
- 3) Скорость процесса восстановления сульфита натрия углем больше скорости разложения сульфита натрия и восстановления сульфата натрия.

Уральский филиал АН СССР

Поступила в редакцию
12/1 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников, М. Н. Некрич, О механизме восстановления сульфатов углеродом в твердой фазе. Хим. промышл., № 7, 1955.
2. А. М. Гинстлинг, О механизме реакций в смесях твердых веществ. ЖПХ, т. XXX, № 3, 1952.

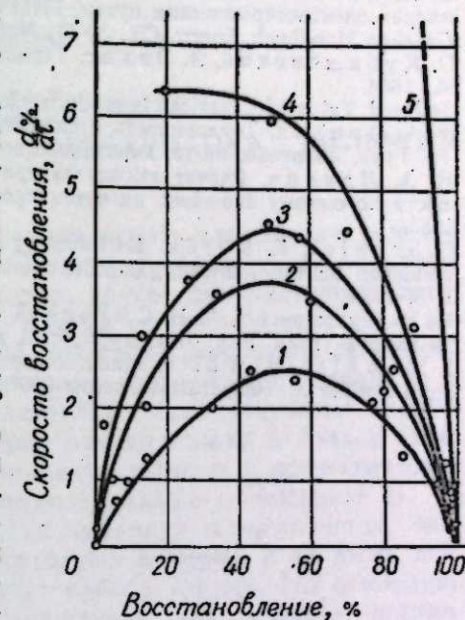


Рис. 6. Зависимость скорости восстановления сульфата натрия углем от степени восстановления.

Температуры, °С: 1—740, 2—760, 3—800, 4—850, 5—900.

3. Ю. П. Никольская, Типы реакций, направленных на образование алюмината натрия в процессе спекания при получении глинозема сульфатным способом. Тр. Хим.-мет. ин-та ЗСФАН СССР, вып. 1 (химич.), Новосибирск, 1949.
4. И. С. Лилеев, Р. Г. Розентрер, О химизме спекания сульфат-глиноземных шихт. Тр. Хим.-мет. ин-та ЗСФАН СССР, Новосибирск, 1949.
5. А. И. Горбанев, В. Я. Николина, Сульфат натрия. Госхимиздат, М., 1954.
6. С. К. Чирков, Восстановление сульфата натрия углем. ЖПХ, № 6, т. XV, 1938.
7. В. П. Ильинский, Г. Я. Тарасов и О. Я. Калани, Получение сернистого натрия электротермическим путем. ГИПХ, вып. 16, 1932.
8. Gmelins Handbuch Anorg. Ch., № 21, Naturium, 1928.
9. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии. Изд-во иностр. лит., М., 1954.
10. Selected Values of Chemical thermodynamik properties, vol. 1, Washington, 1952.
11. Н. А. Ландия, Теплоемкость и энтропия твердого безводного сернистого натрия. Тр. Груз. политехн. ин-та, юбилейный сб., Тбилиси, 1948.
12. Н. А. Ландия, Расчет высокотемпературных теплоемкостей неорганических веществ по одному значению низкотемпературной теплоемкости. ЖФХ, 27, № 5, 624, 1953.
13. E. Schulek, E. Kögös, Bestimmung des Sulfidschwefels neben verschieden Gebundenen Schwefel in anorganischen Verbindungen. Acta Chimica acad. Sde. hungar. T. 3, 1953.
14. П. П. Будников, А. Н. Сыроев, К изучению реакций восстановления сульфата натрия углем. Укр. хим. журн., т. 3, кн. 2, 1928.
15. I. M. White, H. White, Manufacture of Sodium Sulfide; Sodium Sulfate to Sodium Sulfide at Temperatures below 800° C. Ind. Eng.; vol. 28, № 2, 1936.

И. И. БРЕХМАН

НОВОЕ ЛЕКАРСТВЕННОЕ РАСТЕНИЕ ИЗ СЕМЕЙСТВА АРАЛИЕВЫХ — ЭЛЕУТЕРОКОКК КОЛЮЧИЙ

В Китае и Корее очень давно начали искать заменители редкого и дорогого дикорастущего женьшеня. Наряду с развитием культуры женьшеня, делались попытки использовать другие дикорастущие растения со сходным лечебным действием. Как ни странно, родственные виды из семейства аралиевых, к которому относится женьшень, до самого недавнего времени почти не использовались в восточной медицине и в настоящее время применяются сравнительно мало. Изучение некоторых растений семейства аралиевых было начато только в начале пятидесяти годов Всесоюзным институтом лекарственных и ароматических растений (ВИЛАР). Появились некоторые данные о заманихе [1, 2], свидетельствующие о том, что настойка заманихи малотоксична, оказывает возбуждающее действие на животных в норме и на фоне действия спотворных, а также стимулирует работу сердца. На основании этих данных заманиха была рекомендована для лечения постинфекционных астений, различных астенических состояний и гипотонии. Настойка листьев и коры ствола калопонакса и экстракт листьев аралии маньчжурской влияют на гематологические показатели реактивности организма кролика (влияние на молочный лейкоцитоз и эндотоксинную лейкопению) аналогично препаратам корня женьшеня [3].

Настоящее сообщение посвящено результатам фармакологического изучения элеутерококка, относящегося, как и женьшень, к семейству аралиевых (*Araliaceae*):

Eleutherococcus senticosus Rupr. et Maxim. (свободногодник колючий) в народе называется диким перцем, или нетронником. Он представляет собой кустарник до 2, редко 4—5 м высотой. Растет в смешанных и хвойных горных лесах, как в глуши, так и по опушкам, образуя небольшие заросли и группы. Встречается на всей территории Приморского и в юго-восточной части Хабаровского краев. Запасы элеутерококка весьма велики, по крайней мере, значительно больше, чем всех других аралиевых на советском Дальнем Востоке.

По результатам полуколичественного химического определения преобладающей группой соединений в различных частях элеутерококка являются соединения глюкозидного характера, которых больше всего в корне и листьях. Однако и ствол элеутерококка содержит подобные соединения. В элеутерококке нет алкалоидов и сапонинов (последним он отличается от всех других аралиевых), и содержится небольшое количество эфирных масел. Таким образом, в первом приближении элеутерококк и женьшень принципиально сходны по химическому составу.

Результаты сравнительного фармакологического изучения корней женьшеня и элеутерококка

Прежде всего необходимо точно установить, что же наиболее характерно для фармакологического действия корня женьшеня. Вкратце можно отметить, что женьшень является малотоксичным средством обладающим стимулирующим и тонизирующим действием. Он стимулирует функцию некоторых желез внутренней секреции, улучшает протекание основных корковых процессов и повышает сопротивляемость организма к неблагоприятным воздействиям. Из фармакодинамических эффектов заслуживает внимания способность препаратов женьшеня снижать уровень артериального давления в острых опытах на животных. Исходя из этих предпосылок, фармакологическое действие элеутерококка исследовалось прежде всего в указанных направлениях; параллельно для получения объективных сравнительных данных всегда ставились опыты с корнем женьшеня.

Токсичность, определяемая по летальной дозе для 50% белых мышей, у препаратов женьшеня и элеутерококка оказалась весьма близкой. Так, DL_{50} для жидкого экстракта женьшеня оказалась равной 16,5 г/кг, а для жидкого экстракта корня элеутерококка 14,5 г/кг (учет гибели мышей через сутки после введения препаратов). Белые мыши совершенно безболезненно переносили и продолжительные введения значительных доз элеутерококка. Двенадцати взрослым мышам жидкий экстракт корня элеутерококка вводился через день по 0,1 мл/20 г что составляет 5 г/кг. При этом все мыши остались живы, и их средний вес к концу наблюдения был несколько выше среднего веса 13 контрольных мышей. Неполовозрелые мыши также хорошо переносят введение через день 5 г/кг жидкого экстракта корня элеутерококка. Таким образом, жидкий экстракт корня элеутерококка, как и жидкий экстракт корня женьшеня, обладает весьма малой токсичностью как при однократном, так и при длительных введениях животным.

Влияние жидкого экстракта корня элеутерококка на дыхание и артериальное давление было исследовано в острых опытах на кошках под эфирным наркозом. Оказалось что действие исследуемого препарата полностью совпадает с эффектом жидкого экстракта корня женьшеня. Наблюдалось характерное снижение артериального давления с быстрым возвращением к норме.

Антигипнотическое действие женьшеня и элеутерококка изучалось в опытах на белых мышах, которым подкожно вводился мидинал по 0,15 мг/г. Сразу после введения мидинала внутрибрюшинно вводились исследуемые препараты или физиологический раствор (контроль). В контрольных опытах сон наступал в среднем через $60 \pm 8,8$ мин. и продолжался в среднем $139 \pm 13,5$ мин. Исследуемые препараты не изменяли времени наступления сна, но значительно сократили его продолжительность, жидкий экстракт корня женьшеня — до $78 \pm 15,2$ мин., а жидкий экстракт корня элеутерококка — до $35 \pm 8,5$ мин. Разница между каждым из этих результатов и контрольными данными достоверна. Антигипнотическое действие женьшеня и элеутерококка оказалось примерно одинаковым.

Стимулирующее действие препаратов корня элеутерококка изучалось на животных в опытах с повторным плаванием белых мышей и на людях в опытах с корректурным тестом по таблице Анфимова. Опыты первой серии проводились по разработанной в лаборатории методике [4], по которой мыши дважды плавают в теплой воде

нагрузкой до полного утомления — до и через час после введения исследуемых препаратов (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные данные о стимулирующем действии различных препаратов элеутерококка и жидкого экстракта женьшеня (опыты с повторным плаванием белых мышей)

Препараты	Дозы мг/20 г	Количество опытов	Средние данные о продолжительности второго плавания по отношению к первому, % М + m	Абсолютный показатель точности разницы при сравнении с соответствующим контролем, Р	Увеличение средней продолжительности плавания по сравнению с соответствующим контролем, %
Контроль (вода)	0,1	54	$28,4 \pm 2,6$		100
Контроль (20% спирт)	0,1	14	$28,3 \pm 3,3$		100
Жидкий экстракт корня элеутерококка	0,1	27	$43,0 \pm 4,9$	0,006	152
Элеутерозид (неогаленовый препарат корня элеутерококка)	0,1	21	$49,0 \pm 7,2$	0,007	172
Жидкий экстракт листьев элеутерококка	0,1	29	$46,0 \pm 6,2$	0,009	162
Жидкий экстракт корня женьшеня (культивированного)	0,1	39	$44,0 \pm 5,2$	0,006	155

В контрольных опытах с водой и 20% спиртом были получены близкие результаты — продолжительность второго плавания составила около 29% продолжительности первого плавания, что совпадает с результатами опытов предыдущих лет [4—6]. Из исследованных препаратов наиболее сильным стимулирующим действием обладает элеутерозид — неогаленовый препарат из корня элеутерококка, увеличивший продолжительность плавания по сравнению с контролем на 72%. Затем идут введенные в той же дозе жидкие экстракты листьев (+62%) и корня (+52%) элеутерококка. Все эти результаты достоверны, так как Р меньше 0,05. Жидкий экстракт культивированного (супутинского) корня женьшеня оказал приблизительно такое же действие, как и жидкий экстракт корня элеутерококка. Во всех опытах препараты вводились мышам в желудок при помощи специального зонда.

Опыты по изучению влияния элеутерококка и женьшеня на умственную работоспособность были проведены в нашей лаборатории П. П. Голиковым с корректурным тестом по таблице Анфимова.

Корректурная работа повторялась дважды: первый раз до и второй раз через 1 час после дачи препаратов. При сравнении результатов опытов, в которых испытуемые принимали 20 мл 3% экстрактивных веществ корня женьшеня, с контрольными опытами (прием 20 мл 20% спирта) оказалось, что женьшень почти не увеличивает количество прокорректированных знаков, но заметно уменьшает процент ошибок. В отличие от этого корень элеутерококка в равной дозе совсем не сокра-

щает процент ошибок, но значительно больше, чем женьшень, увеличивает количество прокорректированных знаков.

Влияние на функцию некоторых желез внутренней секреции, в особенности на половые железы, является весьма важной стороной фармакологического действия препаратов корня женьшеня, имеющей прямое отношение к механизму действия данного средства. Помимо установленного ранее стимулирующего действия женьшеня на функцию половых желез [5, 7—9], появились данные о влиянии женьшеня на гипофиз и кору надпочечников [10, 11]. В этих направлениях прежде всего и представлялось интересным изучить действие препаратов элеутерококка.

Гонадотропное действие элеутерококка изучалось на неполовозрелых белых мышях (самках) методом вагинальных мазков. Для опыта брались самки весом 7—8 г. Через две недели после начала введения препаратов было начато ежедневное взятие вагинальных мазков, в которых определялись стадии течки. Учитывалось количество мышей, у которых наступила течка в течение месяца от начала введения препаратов, и соотношение различных периодов вагинального цикла у контрольных и подопытных мышей. Тридцать самок были разделены на три равные группы: мышам контрольной группы через день в желудок вводилось 0,05 мл 2% спирта; второй и третьей группам — соответственно равное количество 10% жидкого экстракта корней женьшеня или элеутерококка. Опыты проводились в осенний период 1958 г.

Таблица 2

Влияние женьшеня и элеутерококка на половое созревание неполовозрелых самок белых мышей

Условия опыта	Кол-во мышей в группе	Кол-во мышей, у которых началась течка за период наблюдения	В среднем на одну мышь в днях с начала взятия мазков			
			предтечка	течка	послетечка	покой
Контроль	10	5	1,4 (7%)	3,6 (18%)	0,6 (3%)	14,4 (72%)
Женьшень	10	8	1,6 (8%)	6,6 (33%)	1,0 (5%)	10,8 (54%)
Элеутерококк	10	9	3,0 (15%)	5,6 (28%)	1,4 (7%)	10,0 (50%)

Как видно из полученных результатов (табл. 2), в контрольной группе за период наблюдения течка началась у 5 самок, в женьшеневой группе — у 8, а у мышей, которым вводился элеутерококк, — у 9. С момента начала вагинального цикла в контрольной группе (в среднем на одну мышь) приходилось 3,6 (18%) дней течки, а в подопытных значительно больше: женьшеня — 6,6 (33%) дней, элеутерококка — 5,6 (28%) дней. Продолжительность покоя дает обратную картину: в контроле женьшенем (10,8 дня) и элеутерококком (10,0 дней), чем в опытах с течки и послетечки в контроле также менее продолжительны, чем у подопытных мышей. Результаты этих опытов свидетельствуют о том, что корень элеутерококка обладает гонадотропным действием, приближающимся по силе к гонадотропному действию корня женьшеня.

Антидиуретическое действие препаратов женьшеня является показателем влияния их на функцию передней доли гипофиза. Это действие используется в нашей лаборатории для биологической оценки [12] и биологической стандартизации [13] различных препаратов женьшеня. Оказалось, что препараты элеутерококка также обладают антидиуретическим действием. Из табл. 3 видно, что антидиуретическим действием обладают не только корни женьшеня и элеутерококка, но и другие части этих растений, хотя и в меньшей степени. Данные табл. 3 о содержании глюкозидов в различных частях растения (определение по реакции Либерман) большей частью совпадают с данными о биологической активности этих частей, выраженной в пиуитриновых единицах действия (ПЕД). Эти результаты, а также данные о стимулирующем действии листьев элеутерококка (см. табл. 1) делают перспективным изучение не только корня, но и других частей женьшеня.

Таблица 3
Антидиуретическая активность (ПЕД) различных частей женьшеня и элеутерококка

Части растения		Активность в ПЕД	
		женьшень	элеутерококк
Корень	Кора	1000—2000	1250 ++++
	Древесина		1760 +++
Ствол	Кора	480	800 ++
	Древесина		460 +
Листья		540	52 ++++

Примечание. Крестиками обозначено количество глюкозидов по результатам полуколичественного определения.

Антигипергликемическое действие женьшеня известно из экспериментальных данных о способности его препаратов снижать искусственно повышенный уровень сахара крови (опыты на животных и клинические наблюдения лечебного действия при диабете людей [5]). Влияние элеутерококка на повышенный уровень сахара крови было изучено на кроликах, у которых гипергликемия вызывалась подкожным введением адреналина (1 : 1000) по 0,1 мл/кг. В 10 контрольных опытах (введение 1 мл/кг 20% спирта) была получена выраженная гипергликемия (табл. 4, а). Жидкий экстракт элеутерококка вводился сразу после адреналина подкожно по 1 мл/кг. Из средних данных 10 опытов с элеутерококком видно, что гипергликемия не достигает уровня контрольных опытов.

В опытах на здоровых людях гипергликемия вызывалась дачей внутрь 100 г сахара в стакане воды. В контроле заметная гипергликемия наблюдалась только через час после приема сахара. Жидкий экстракт элеутерококка, принятый в количестве 2 мл вместе с сахаром, почти полностью снял подъем сахарной кривой в течение первого часа и к исходу третьего часа снизил сахар крови ниже исходного уровня

Таблица 4

Влияние жидкого экстракта корня элеутерококка на уровень сахара крови при адреналиновой гипергликемии у кроликов и алиментарной (сахарной) гипергликемии у здоровых людей

Условия опытов	Колич. опытов	Уровень сахара крови в % к исходному		
		через 1 час	через 2 часа	через 3 часа
а) Адреналиновая гипергликемия у кроликов				
Контроль	10	190	182	150
Жидкий экстракт корня элеутерококка 1 мл/кг	10	173	159	122
б) Алиментарная (сахарная) гипергликемия у здоровых людей				
Контроль	10	139 ± 11,0 %	107 ± 6,6 %	90 ± 7,3 %
2 мл жидкого экстракта корня элеутерококка	10	104 ± 5,5 %	94 ± 4,7 %	77 ± 4,4 %
2 мл жидкого экстракта корня женьшеня	10	124 ± 16,5 %	105 ± 5,5 %	83 ± 5,1 %

на 23%. Разница между показателями по первому часу достоверна ($P=0,01$); она близка к достоверной и по третьему часу (табл. 4, б). Действие равной дозы жидкого экстракта корня женьшеня, как видно из приведенных средних данных, оказывается слабее.

Повышение сопротивляемости организма к неблагоприятным воздействиям

Повышение сопротивляемости организма к неблагоприятным воздействиям является одним из весьма важных свойств препаратов корня женьшеня. Известны факты повышения женьшенем сопротивляемости организма животных к действию агентов, вызывающих воспалительную реакцию, лейкоцитоз и лейкопению, кислородное голодание и кислородную интоксикацию, при отравлении тетраэтилсвинцом и трикрезилфосфатом, бензолом и фенилгидразином. Получены данные о профилактическом и лечебном действии женьшеня при лучевой болезни. Важно было выяснить наличие подобных свойств у препаратов корня элеутерококка.

Защитное действие женьшеня проявляется и в таком сравнительно простом случае — при отравлении лягушки гиталеном [10]. В этом отношении среди большого количества препаратов женьшень несколько уступает только дибазолу. Проведенные нами исследования показали, что корень элеутерококка также обладает защитным действием в аналогичных условиях опытов.

Защитное действие женьшеня и элеутерококка сравнивалось также в опытах на мышях, подвергавшихся воздействию ускорения (голова — таз) в специальной центрифуге. В два противоположных стакана центрифуги помещались мыши одинакового веса. Одной за час

до опыта вводился водный раствор исследуемого препарата, а второй — равное количество воды. На 15 сек. включалась центрифуга, которая приблизительно через 5—7 сек. развивала около 1000 оборотов в минуту. После остановки центрифуги мыши извлекались из стаканов и учитывалось время наступления нормальной позы и поведения мышей. В каждом случае определялась разница (в сек.) этого показателя в опыте и контроле. Дозы, давшие оптимальный эффект, для женьшеня и элеутерококка оказались близкими: 0,017 мл/20 г жидкого экстракта корня женьшеня дает разницу в 41 сек., а 0,020 мл/20 г корня элеутерококка — 47 сек. (средние данные для опытов с указанными дозами достоверны). Меньшие или большие дозы препаратов дают значительно меньшие показатели.

Первые попытки использовать женьшень для лечения экспериментальной лучевой болезни оказались обнадеживающими. Было установлено, что при введении женьшеня рентгеновская лейкопения у облученных кроликов развивается на двое суток позже, чем у контрольных [14]. Лечебное действие жидкого экстракта женьшеня при лучевой болезни изучалось в опытах на белых мышях [15]. В наших опытах [16] было отмечено благоприятное действие профилактического введения препарата женьшеня при экспериментальной лучевой болезни у белых мышей.

По другим данным [17], женьшень повышает выносливость облученных мышей к воздействию окиси углерода и цианистого калия.

С нашей точки зрения общим недостатком экспериментальной терапии патологических процессов (в том числе и лучевой болезни) является неадекватность течения этих процессов у животных и людей. Патологический процесс у человека протекает на фоне психофизического напряжения (нагрузки). Такой нагрузки нет у подопытных животных. Отсюда явилась мысль создать напряжение у подопытных животных воздействием ускорений и усложнить этой нагрузкой течение лучевой болезни. В наших опытах нагрузка создавалась вращением мышей в центрифуге. Оказалось, что это воздействие утяжеляет течение лучевой болезни у белых мышей [18].

Опыты были поставлены на белых мышях (самцах) весом 18—22 г из одного питомника. Подопытные и контрольные животные содержались в одинаковых условиях и находились под наблюдением в течение двух недель до облучения и более месяца после облучения. Облучение животных производилось однократно дозой в 400 р на аппарате РУМ-3: напряжение 180 кв, сила тока 10 мА, расстояние от фокуса трубки до поверхности тела мышей 30 см, фильтр 0,5 мм Al и 1 мм Si, мощность дозы 40 р/мин. После облучения 2 раза в неделю мыши подвергались вращению в центрифуге (400—500 оборотов в мин.) в течение 15 сек. Всего в течение месяца подобному воздействию мыши подвергались 9 раз.

75 белых мышей были разделены на 3 равные группы. Введение препаратов было начато через сутки после облучения и производилось внутривенно через день в продолжение месяца: первой группе (контрольная) — 0,1 мл физиологического раствора на 20 г веса мыши; второй — 0,1 мл/20 г 10% раствора жидкого экстракта корня женьшеня (корни пятилетнего женьшеня, выращенного на плантации Супутинского заповедника Дальневосточного филиала СО АН СССР); третьей — 0,1 мл/20 г 10% раствора жидкого экстракта корня элеутерококка. Для характеристики степени тяжести лучевой болезни были использованы следующие показатели: выживаемость белых мышей в течение 30 суток, продолжительность жизни белых мышей, погибших после облучения, и

Таблица 4

Влияние жидкого экстракта корня элеутерококка на уровень сахара крови при адреналиновой гипергликемии у кроликов и алиментарной (сахарной) гипергликемии у здоровых людей

Условия опытов	Колич. опытов	Уровень сахара крови в % к исходному		
		через 1 час	через 2 часа	через 3 часа
а) Адреналиновая гипергликемия у кроликов				
Контроль	10	190	182	150
Жидкий экстракт корня элеутерококка 1 мл/кг	10	173	159	122
б) Алиментарная (сахарная) гипергликемия у здоровых людей				
Контроль	10	139 ± 11,0 %	107 ± 6,6 %	90 ± 7,3 %
2 мл жидкого экстракта корня элеутерококка :	10	104 ± 5,5 %	94 ± 4,7 %	77 ± 4,4 %
2 мл жидкого экстракта корня женьшеня	10	124 ± 16,5 %	105 ± 5,5 %	83 ± 5,1 %

на 23%. Разница между показателями по первому часу достоверна ($P=0,01$); она близка к достоверной и по третьему часу (табл. 4, б). Действие равной дозы жидкого экстракта корня женьшеня, как видно из приведенных средних данных, оказывается слабее.

Повышение сопротивляемости организма к неблагоприятным воздействиям

Повышение сопротивляемости организма к неблагоприятным воздействиям является одним из весьма важных свойств препаратов корня женьшеня. Известны факты повышения женьшенем сопротивляемости организма животных к действию агентов, вызывающих воспалительную реакцию, лейкопению, кислородное голодание и кислородную интоксикацию, при отравлении тетраэтилсвинцом и трикрезилфосфатом, бензолом и фенолгидразином. Получены данные о профилактическом и лечебном действии женьшеня при лучевой болезни. Важно было выяснить наличие подобных свойств у препаратов корня элеутерококка.

Защитное действие женьшеня проявляется и в таком сравнительно простом случае — при отравлении лягушки гиталеном [10]. В этом отношении среди большого количества препаратов женьшень несколько уступает только дибазолу. Проведенные нами исследования показали, что корень элеутерококка также обладает защитным действием в аналогичных условиях опытов.

Защитное действие женьшеня и элеутерококка сравнивалось также в опытах на мышях, подвергавшихся воздействию ускорения (голова — таз) в специальной центрифуге. В два противоположных стакана центрифуги помещались мыши одинакового веса. Одной за час

до опыта вводился водный раствор исследуемого препарата, а второй — равное количество воды. На 15 сек. включалась центрифуга, которая приблизительно через 5—7 сек. развивала около 1000 оборотов в минуту. После остановки центрифуги мыши извлекались из стаканов и учитывалось время наступления нормальной позы и поведения мышей. В каждом случае определялась разница (в сек.) этого показателя в опыте и контроле. Дозы, давшие оптимальный эффект, для женьшеня и элеутерококка оказались близкими: 0,017 мл/20 г жидкого экстракта корня женьшеня дает разницу в 41 сек., а 0,020 мл/20 г корня элеутерококка — 47 сек. (средние данные для опытов с указанными дозами достоверны). Меньшие или большие дозы препаратов дают значительно меньшие показатели.

Первые попытки использовать женьшень для лечения экспериментальной лучевой болезни оказались обнадеживающими. Было установлено, что при введении женьшеня рентгеновская лейкопения у облученных кроликов развивается на двое суток позже, чем у контрольных [14]. Лечебное действие жидкого экстракта женьшеня при лучевой болезни изучалось в опытах на белых мышях [15]. В наших опытах [16] было отмечено благоприятное действие профилактического введения препарата женьшеня при экспериментальной лучевой болезни у белых мышей.

По другим данным [17], женьшень повышает выносливость облученных мышей к воздействию окиси углерода и цианистого калия. С нашей точки зрения общим недостатком экспериментальной терапии патологических процессов (в том числе и лучевой болезни) является неадекватность течения этих процессов у животных и людей. Патологический процесс у человека протекает на фоне психофизического напряжения (нагрузки). Такой нагрузки нет у подопытных животных. Отсюда явилась мысль создать напряжение у подопытных животных воздействием ускорений и усложнить этой нагрузкой течение лучевой болезни. В наших опытах нагрузка создавалась вращением мышей в центрифуге. Оказалось, что это воздействие утяжеляет течение лучевой болезни у белых мышей [18].

Опыты были поставлены на белых мышях (самцах) весом 18—22 г из одного питомника. Подопытные и контрольные животные содержались в одинаковых условиях и находились под наблюдением в течение двух недель до облучения и более месяца после облучения. Облучение животных производилось однократно дозой в 400 p на аппарате РУМ-3: напряжение 180 кв, сила тока 10 mA, расстояние от фокуса трубки до поверхности тела мышей 30 см, фильтр 0,5 мм Al и 1 мм Si, мощность дозы 40 p/мин. После облучения 2 раза в неделю мыши подвергались вращению в центрифуге (400—500 оборотов в мин.) в течение 15 сек. Всего в течение месяца подобному воздействию мыши подвергались 9 раз.

75 белых мышей были разделены на 3 равные группы. Введение препаратов было начато через сутки после облучения и производилось внутривенно через день в продолжение месяца: первой группе (контрольная) — 0,1 мл физиологического раствора на 20 г веса мыши; второй — 0,1 мл/20 г 10% раствора жидкого экстракта корня женьшеня (корни пятилетнего женьшеня, выращенного на плантации Супутинского заповедника Дальневосточного филиала СО АН СССР); третьей — 0,1 мл/20 г 10% раствора жидкого экстракта корня элеутерококка. Для характеристики степени тяжести лучевой болезни были использованы следующие показатели: выживаемость белых мышей в течение 30 суток, продолжительность жизни белых мышей, погибших после облучения, и

вес подопытных мышей. Исследование проводилось в два приема, причем в обеих сериях были получены одинаковые результаты.

Как видно из полученных результатов, суммированных в табл. 5, из 25 мышей контрольной группы в живых осталось только 4 (выживаемость 16%). Между тем, от большой дозы рентгенового облучения

Таблица 5

Сравнительные данные о лечебном и профилактическом действии женьшеня и элеутерококка при лучевой болезни белых мышей

Условия опытов	Контроль	Корень женьшеня	Корень элеутерококка
Введение препаратов после облучения мышей (400 p) в течение месяца (один раз в 4 дня мыши подвергались воздействию ускорения при вращении в центрифуге)	Выживаемость		
	16 %	40 %	76 %
Введение препаратов после облучения мышей (650 p) в течение месяца	Продолжительность жизни		
	13 дней	16 дней	19 дней
Облучение мышей (560 p) после профилактического введения препаратов в течение 15 дней	Выживаемость		
	45 %	59 %	75 %

(500 p) без какого-либо отягощающего воздействия погибает только 58% мышей [16]. Это различие можно объяснить дополнительным воздействием перегрузок, возникающих при вращении в центрифуге. Действительно, специально поставленные опыты показали, что одно только периодическое (2 раза в неделю) вращение в центрифуге без облучения приводит в течение месяца к гибели 40% мышей. На таком весьма неблагоприятном фоне отчетливо выявилось лечебное действие исследуемых препаратов. При введении женьшеня из 25 мышей осталось в живых 10, а при введении элеутерококка осталось в живых 19 мышей. Выживаемость — соответственно 40% и 76%; продолжительность жизни погибших в течение месяца мышей составила в контрольной группе 11,5 дня, а в подопытных соответственно 14,6 дня (женьшень) и 18,3 (элеутерококк). Оставшиеся в живых контрольные мыши к концу срока наблюдения весили 15,8 г, леченные женьшенем — 20,6 г и элеутерококком — 18,2 г.

При рассмотрении всех полученных данных становится очевидным, что лечебное действие женьшеня и элеутерококка сказывается не в период первичных реакций и не в скрытый период, а в период разгара лучевой болезни. Следует отметить, что лечебное действие женьшеня при сочетании влияния рентгеновых лучей и перегрузки оказалось сильнее, чем при одном только облучении мышей.

Чтобы убедиться в лечебном действии элеутерококка при более тяжелой форме лучевой болезни, не отягощенной вращением в центрифуге, была поставлена специальная серия опытов, в которой облучение проводилось при дозе в 650 p. В этих условиях погибли все контрольные мыши, выживаемость подопытных животных составила всего 10%. Тем не менее лечебное действие элеутерококка сказывалось в увеличении срока жизни подопытных мышей. Последние жили 19 дней, а контрольные — 13 дней. Приблизительно в аналогичных условиях опыта (по нашим прежним данным) продолжительность жизни мышей, леченных женьшенем, составила 16 дней (табл. 5).

В заключение следует подчеркнуть, что лечение лучевой болезни белых мышей проводилось нами только женьшенем и элеутерококком.

Профилактическое действие исследуемых препаратов изучалось при лучевой болезни белых мышей, облученных дозой 560 p. Препараты вводились через день в течение 15 дней до облучения. Как видно из данных табл. 5, выживаемость после профилактического введения элеутерококка (75%) и женьшеня (59%) большая, чем в контрольных опытах.

В следующей серии опытов у мышей, облученных дозой 400 p, после профилактического введения в течение месяца исследуемых препаратов ежедневно в течение полутора месяцев брались мазки для определения вагинального цикла. На фоне неуклонного падения этого показателя в контрольных опытах, в опытах с женьшенем и элеутерококком наблюдается увеличение продолжительности течки, начинающееся через 15 или 30 дней. Эти данные являются еще одним доказательством в пользу того, что профилактическое введение женьшеня делает организм более устойчивым к действию рентгеновых лучей. В данном случае женьшень и элеутерококк повысили устойчивость нервно-гормональной системы, обеспечивающей функцию половых желез.

Выводы

1. Элеутерококк является доступным и дешевым лекарственным сырьем; по химическому составу сходен с женьшенем.
2. Сравнительное изучение показало большое сходство фармакологического действия препаратов женьшеня и элеутерококка, которое характеризуется малой токсичностью, понижением артериального давления в остром опыте, антигипнотическим, стимулирующим и гонотропным действием, а также способностью снижать искусственно повышенный уровень сахара крови.
3. Жидкий экстракт корней элеутерококка повышает сопротивляемость организма животных к неблагоприятным воздействиям (интоксикации, перегрузки) и обладает защитным действием при острой лучевой болезни.
4. Полученные данные дают основание рекомендовать жидкий экстракт элеутерококка для широких клинических испытаний.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
13/XI 1959.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Д. Седова, Аннотация о лекарственных средствах, вып. VII. Настойка заманихи (*Tinctura rhizomatis et radices Echinopanax elati*), Медгиз, 1958.
2. А. Д. Турова, Новые лекарственные средства из растений. Изд-во «Знаше», М., 1955.
3. Н. К. Фруентов, О влиянии некоторых препаратов из растений семейства аралиевых на гематологические показатели реактивности организма. Матер. к изуч. женьшеня и лимонника, вып. 3, Л., 1958.
4. И. И. Брехман, Сравнительная оценка стимулирующего действия различных образцов и препаратов корня женьшеня. Матер. к изуч. стимулирующих и тонизирующих средств корня женьшеня и лимонника, вып. 1, Владивосток, 1951.
5. И. И. Брехман, Женьшень. Медгиз, 1957.
6. М. А. Гриневич, Опыт биологической оценки действия различных препаратов корня женьшеня. Матер. к изуч. женьшеня и лимонника, вып. 2, М.—Л., 1955.
7. Ж. И. Абрамов, К вопросу о гонотропной активности женьшеня. Матер. к изуч. женьшеня и лимонника, вып. 3, Л., 1958.
8. Я. З. Гинзбург, Влияние женьшеня на половые железы. Матер. к изуч. женьшеня и лимонника, вып. 3, Л., 1958.

9. Я. З. Гинзбург, Влияние женьшеня на функции половых желез. Автореф. канд. дисс., ВМОЛА, Л., 1959.
10. М. А. Розин, Материалы о механизмах лекарственного повышения сопротивляемости живого организма. Тез. докл. конф. по проблеме приспособительных реакций и методам повышения сопротивляемости организма к неблагоприятным воздействиям, Л., 1958.
11. М. А. Розин, Ю. Н. Шелемеха, Материалы о механизмах лекарственного неспецифического повышения выносливости животных к неблагоприятным внешним воздействиям (тез. докл.). Проблема механизмов фармакологических реакций. Тез. Всес. совещ. в г. Риге 26—29 июня 1957. Изд-во АН Латв. ССР, 1957.
12. М. А. Гриневич, Опыт биологической оценки действия различных препаратов корня женьшеня. Сообщ. 2. Обзор методов. Матер. к изуч. женьшеня и лимонника, вып. 3, Л., 1958.
13. И. И. Брехман, М. А. Гриневич, Метод биологической стандартизации препаратов корня женьшеня. Аптечное дело, 6, 1959.
14. Н. К. Фруентов, Понижение чувствительности организма к болезнетворному раздражению под влиянием женьшеня. ВММА, Л., 1956.
15. В. И. Соколов, Защитная роль женьшеня и фенамина при лучевых поражениях. Тез. докл. науч. конф. Военно-медицинской ордена Ленина Академии им. С. М. Кирова, 27—29 марта 1957 г., Л., 1957.
16. И. И. Брехман, А. И. Хахам, Л. И. Оскотский, Течение и исход лучевой болезни у белых мышей при профилактическом и лечебном применении жидкого экстракта женьшеня. Матер. к изуч. женьшеня и лимонника, вып. 3, Л., 1958.
17. Хои-Ген-ы, Влияние женьшеня на резистентность мышей к воздействию токсических веществ в период реконвалесценции острой лучевой болезни. Тез. докл. конф. по проблеме приспособительных реакций и методам повышения сопротивляемости организма к неблагоприятным воздействиям, Л., 1958.
18. И. И. Брехман, Л. И. Оскотский, А. И. Хахам, Действие некоторых препаратов из растений семейства араллиевых при экспериментальной лучевой болезни. Медицинская радиология, № 2, 1960.

Ф. Т. СУХЕНКО

ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИЕ ФЕРМЕНТЫ РЖАВОГО И ПУШИСТОГО МИКРОСПОРИУМОВ

Сообщение 2

Влияние некоторых веществ и температуры

В данном сообщении излагаются результаты наших дальнейших исследований свойств протениаз микроспорумов. Приводятся данные о влиянии на активность этих ферментов температуры и некоторых веществ, которые, как предполагалось, будут тормозить их действие. Нам представляется, что выяснение влияния этих факторов даст некоторое представление о природе и качестве протениаз дерматофитов, а следовательно, о их биологии и биохимии. Возможно, наши данные дадут кожно-венерологам ключ к отысканию средств и мер борьбы с этими организмами — возбудителями кожных заболеваний.

Влияние катионов на активность протениаз микроспорумов

В предыдущем сообщении [1] нами показано, что цистеин и сероводород активируют протениазы ржавого микроспорума. Одновременно замечено, что присутствие смеси фосфатов натрия и калия (фосфатный буфер) также повышает, хотя и в небольшой степени, скорость расщепления желатинны ферментами этого гриба.

Известно, что кроме веществ, повышающих активность протениаз, имеются и такие, которые угнетают их действие. Так, Кребс [2] нашел, что ионы меди, серебра, золота, цинка, кадмия и ртути задерживают действие папаина на 50%, Шонбек (см. [3]) также показал, что действие папаина задерживается на 50% ионами цинка и кадмия, но при значительно большей концентрации этих металлов, чем в опытах Кребса. По данным Михаэлиса и Штерна [4], соли цинка, марганца и ртути задерживают расщепление желатинны продажными препаратами трипсина, причем величина задержки увеличивается с повышением концентрации прибавленной соли. Штерн [5], пользуясь нефелометрическим методом и применяя забуференные среды, установил, что ионы железа и марганца активируют расщепление тканевых белков катептической протениазой, тогда как ионы ртути и меди в концентрации 0,1 мг/мл при тех же условиях тормозят этот процесс. Холден [3] приводит много литературных данных о влиянии различных веществ на активность протениаз. Таким образом, из уже давно опубликованных данных видно, что катионы некоторых металлов влияют на действие протениаз: либо повышают, либо понижают их активность по отношению к различным белкам.

Использование более усовершенствованных методов исследования и получение ферментов в кристаллическом виде имели большое значение

для выяснения их природы, а также позволили более точно выяснить влияние многих веществ на активность протеиназ.

Недавно опубликованы работы, также касающиеся влияния катионов на активность протеиназ. Так, С. Е. Бреслер и Н. А. Розенцвейг [6] изучали влияние сернокислых солей цинка, магния, никеля, железа, кобальта, марганца и хрома на активность кристаллического диализованного трипсина при его действии на сывороточный альбумин. Они нашли, что только магний и хром производят активирующее действие, максимум активирования фермента имел место при 0,0005 м концентрации хрома и 0,003 м концентрации соли магния. Все остальные металлы оказались недейственными. Эти авторы показали, что активирующее действие магния и хрома на трипсин состоит в том, что они вступают в соединение с ферментным белком и образуют при этом металлопротеид, обладающий каталитическим действием. Этими же авторами найдено, что химотрипсин является также металлопротеидом, содержащим магний.

Грин и Нейрат [7] считают, что активный и неактивный трипсин соединяется с ионами кальция. Они установили, что ионы Ca^{++} , Co^{++} , Cd^{++} и Mn^{++} увеличивают активность трипсина, тогда как ионы Cu^{++} , Hg^{++} и Ag^{+} тормозят действие этого фермента. Эти авторы считают, что тормозящее действие названных катионов является частично обратимым, т. е. может быть частично снято каким-либо секвестрирующим агентом. При обработке папаина двуххлористой ртутью Киммел и Смит [8] получили кристаллический папаинат ртути. Этот препарат содержал 12-атом ртути на 2 моля папаина и был энзиматически неактивным. Его активность полностью восстанавливалась в присутствии цистеина и металлсвязывающего вещества — версена (этилендиаминтетраацетата). Таким образом, из опубликованных в последние годы данных видно, что катионы двухвалентных металлов могут соединяться с ферментными белками, при этом в одном случае, например, при соединении трипсина с магнием или хромом и химотрипсина с магнием, образуются активные формы фермента, а в другом, как при соединении папаина с ртутью, — неактивная форма.

Нет сомнения в том, что последние литературные данные полнее, чем старые, отображают влияние металлов на активность ферментов. Однако и в последнее время разными авторами получены неоднозначные результаты, например, о влиянии ионов кобальта, кадмия и марганца на трипсин.

Все указанные исследования касаются главным образом протеиназ желудочно-кишечного тракта и папаина. О протеиназах дерматофитов, насколько нам известно, данных очень мало. Исходя из этого, мы считали нужным поставить опыты для изучения влияния некоторых веществ, главным образом катионов, на активность протеолитических ферментов микроспорумов и этим хотя бы в какой-то мере подойти к выяснению вопроса о том, к какой группе протеиназ относятся или ближе всего стоят протеиназы этих организмов. Кроме того, имелось в виду выяснить, отличаются ли протеиназы микроспорумов от подобных ферментов других дерматофитов, таких, как ахорион Шонлейна и фиолетовый трихофитон грибов, изучаемых в нашей лаборатории.

В качестве объекта исследования взяты два штамма (КК и С) ржавого микроспорума (*Microsporium ferrugineum*) и один штамм (штамм I) пушистого микроспорума (*Microsporium lanosum*). Грибы выращивали на глюкозо-пептонной среде в условиях лаборатории в период года, наиболее благоприятный для их развития (посев 20 и 23 марта). Ферментные экстракты готовили из 63-дневного мицелия таким же способом,

как и в предыдущих опытах [1], с тем лишь различием, что вместо фосфатного буфера брали воду в количестве 25 мл на 1 г воздушно-сухой грибницы. Субстратом служила дважды переосажденная из спирта желатина.

В качестве предполагаемых ингибиторов протеиназ использовали $AgNO_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2$, $NaNO_3$ и формальдегид. Эти вещества прибавляли к экстрактам из грибницы за 1—1,5 часа до начала опыта из расчета, чтобы конечная их концентрация в реакционных смесях была равна 10^{-3} М.

Реакционные смеси состояли из 5 частей примерно 5% водного раствора желатины, подщелоченного до определенного pH, и 1 части экстракта из грибницы соответствующего гриба. Пробы инкубировали при 36° . Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние ингибиторов на расщепление желатины ферментами микроспорумов

Пробы	Общий азот, мг %	Остаточный азот, мг %			Азот аминокислот, мг %			pH реакционных смесей	
		время действия фермента, часы						в начале опыта	в конце опыта
		0	24	48	0	24	48		
Опыт 37. Ржавый микроспорум (штамм КК)									
Без ингибитора	605	231	590	598	17	28	50	6,34	6,17
С кипяченным экстрактом	599	236	—	289	18	—	21	6,33	6,19
$AgNO_3$	605	228	253	315	15	15	22	6,28	6,81
$HgCl_2$	601	222	249	310	14	13	19	—	—
$CuCl_2$	612	215	271	359	15	14	23	—	—
$CdCl_2$	601	231	513	563	16	17	32	6,21	6,05
$CoCl_2$	601	215	565	596	16	22	45	6,14	6,17
$HCOH$	601	229	571	578	18	22	42	6,26	6,10
$NaNO_2$	603	227	585	598	—	—	—	6,33	6,21
Опыт 38. Ржавый микроспорум (штамм С)									
Без ингибитора	606	188	582	597	15	45	62	6,44	6,14
С кипяченным экстрактом	626	192	—	197	15	—	17	6,40	6,24
$AgNO_3$	610	180	302	368	17	18	20	6,24	6,19
$HgCl_2$	621	183	255	272	13	15	15	—	—
$CuCl_2$	614	181	338	422	14	21	22	—	—
$CdCl_2$	617	181	570	582	15	25	27	6,17	6,00
$CoCl_2$	612	187	581	594	14	36	57	6,17	5,93
$HCOH$	610	180	575	577	15	31	37	6,22	5,62
$HgCl_2+T^*$	614	180	260	255	17	17	18	—	—
Опыт 39. Пушистый микроспорум (штамм I)									
Без ингибитора	599	185	435	555	16	25	36	6,38	6,00
С кипяченным экстрактом	608	189	—	245	15	—	14	6,41	5,93
$AgNO_3$	589	190	223	283	15	—	17	6,24	6,03
$HgCl_2$	594	180	180	245	15	14	14	—	—
$CuCl_2$	599	186	226	301	15	15	17	—	—
$CdCl_2$	601	189	374	507	15	19	20	6,21	5,93
$CoCl_2$	585	182	429	535	15	22	28	6,22	5,89
$HCOH$	594	185	350	508	15	17	24	6,12	5,63
$NaNO_2$	616	190	423	555	—	—	—	6,43	6,00

* T — триптофан.

При рассмотрении данных табл. 1 обращает на себя внимание прежде всего то, что протеолитическая активность экстрактов из грибкиц обоих штаммов ржавого микроспорума значительно выше, чем пушистого микроспорума. Так, в присутствии экстрактов первых двух грибов в течение 24 часов расщепилось 94,2—96,0% взятого количества желатина до веществ, не осаждающихся трихлоруксусной кислотой, в присутствии же экстрактов из мицелия третьего гриба гидролизовалось ее только 60,4%. Так как грибы выращивались в одинаковых условиях, то можно сказать, что по отношению к желатине протеиназная активность экстрактов, а следовательно, и мицелия пушистого микроспорума ниже таковой мицелия ржавого микроспорума.

Если считать, что накопление в реакционных смесях аминокислот происходит главным образом при расщеплении полипептидов, то на основании полученных в пробах без ингибитора данных можно сказать, что не только протеиназная, но и пептидазная активность ржавого микроспорума выше, чем пушистого микроспорума.

Данные табл. 1 убедительно свидетельствуют о том, что ионы серебра, ртути и меди резко тормозят расщепление желатинны протеолитическими ферментами всех трех взятых нами микроспорумов. Тормозящее действие их отражается как на образовании веществ, не осаждающихся трихлоруксусной кислотой (конечная концентрация 10%), так и аминокислот. Среди этих трех элементов наибольшее тормозящее действие оказывают ионы ртути, а наименьшее — ионы меди; ионы серебра занимают промежуточное положение между ионами ртути и меди при их действии на протеиназы штамма С ржавого и пушистого микроспорумов. На ферменты же штамма КК ржавого микроспорума катионы ртути и серебра оказывают одинаковое и притом сильное тормозящее действие. Так, если количество расщепленного до полипептидов белка в пробах без ингибитора принять за 100, то, как это видно из данных табл. 2, в присутствии ионов ртути расщепилось его от нуля (в пробе с ферментом пушистого микроспорума) до 17,4% (в пробе с ферментом штамма С ржавого микроспорума); в присутствии катионов серебра от 6,6 (в пробе с ферментом из мицелия штамма КК ржавого микроспорума) до 29,7% (в пробе с ферментом из мицелия штамма С этого же гриба). В случае иона меди для обоих штаммов ржавого микроспорума расщепление желатинны соответственно было равно 14,6 и 38,4%, а для пушистого микроспорума 16,0%.

Ионы кадмия также тормозят расщепление желатинны протеиназами изучаемых нами грибов, но в значительно меньшей степени, чем катионы серебра, ртути и меди. Тормозящее действие этого элемента в пробах с экстрактами из грибкицы штамма КК ржавого микроспорума и пушистого микроспорума выражено в большей степени, чем в пробе с экстрактами из мицелия штамма С ржавого микроспорума. Так, в пробах с ферментами первых двух грибов гидролиз этого белка составлял, по сравнению с гидролизом в пробах без ингибитора, соответственно 79,3 и 74,3%; в пробах с протеиназами штамма С ржавого микроспорума он был равен 94,6%.

Ионы кобальта, в отличие от катионов других взятых нами металлов, не влияли на скорость гидролиза желатинны протеиназами микроспорумов. Нарастание остаточного азота и азота аминокислот в реакционных смесях в присутствии этого иона почти такое же, как и в контрольных пробах: максимальная разница в количестве остаточного азота была около 5%.

Что касается влияния формальдегида на процесс расщепления желатинны ферментами грибов, то оказалось, что тормозящее его дей-

ствие ясно выражено (около 30%) только в опыте с экстрактами из грибкицы пушистого микроспорума; в опытах же с экстрактами из мицелия ржавого микроспорума эффект торможения в зависимости от штамма равнялся 3,0—7,0%.

Присутствие в реакционных смесях азотисто-кислого натрия также незначительно (на 6—9%) снижало протеолиз желатинны ферментами микроспорумов.

Параллельно с нами сотрудник нашей кафедры О. Л. Семовских изучала действие указанных веществ на протеолитические ферменты ахориона Шонлейна. Так как она пользовалась той же, что и мы, методикой, то полученные ею и нами результаты легко сравнимы и дают возможность судить о влиянии одних и тех же химических соединений на ферментные системы двух различных видов грибов. Полученные О. Л. Семовских данные (неопубликованные) после пересчета наряду с нашими приводим в табл. 2.

Таблица 2
Инактивирование ферментов микроспорумов и ахориона Шонлейна добавками различных веществ

Пробы	Расщепилось желатинны (%) за 24 часа по сравнению с расщеплением ее в контроле, принятым за 100				
	ржавый микроспорум		пушистый микроспорум	ахорион Шонлейна	
	штамм КК	штамм С		опыт 1	опыт 2
Контроль (без добавки)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
AgNO ₃	6,8	30,1	13,9	56,7	—
HgCl ₂	7,4	17,4	0,0	40,7	44,1
HgNO ₃	—	—	—	50,0	—
CuCl ₂	14,6	38,4	16,0	57,5	—
CdCl ₂	79,3	94,6	74,3	—	—
CoCl ₂	94,4	98,4	101,4	—	—
HCON	95,2	97,3	66,8	—	93,4
NaN ₂ O	93,8	—	90,5	—	92,0

Данные табл. 2 показывают, что ионы серебра, ртути и меди угнетают процесс расщепления желатинны протеолитическими ферментами ахориона Шонлейна, но в значительно меньшей степени, чем микроспорумов. Следовательно, действие этих катионов на ферменты обоих видов грибов качественно одинаково (в смысле наличия угнетения), но наблюдается достаточно большое количественное различие величин эффекта торможения. Так как концентрация ингибиторов в обоих случаях была одинакова и ферментативная активность применявшихся экстрактов, как и содержание в реакционных смесях желатинны были также близки между собой (в опытах О. Л. Семовских в контрольной пробе количество общего азота было равно 591,9 мг%; остаточного азота в нулевое время — 114,8 мг%, а через 24 часа — 557,5 мг%; данные наших опытов см. в табл. 1), то есть основание считать, что различный количественный эффект торможения протеолиза указанными ионами металлов связан с неодинаковой природой протеиназ микроспорумов и ахориона.

В предыдущем сообщении [1] мы уже высказали некоторые соображения о природе ферментов этих грибов. Тем не менее в связи с вновь полученными результатами считаем необходимым еще раз остановиться на этом вопросе и привести ряд литературных данных. Киммел и Смит [8], изучая влияние различных веществ на расщепление бензонл-*l*-аргининамида папанном, нашли, что цистеин заметно повышает активность

этого фермента, но полная активность его наблюдается только в присутствии металлсвязывающего вещества — версена. Однако одним версеном папаин не активируется. Эти наблюдения подтверждают наличие в молекуле энзима сульфгидрильных групп. Пользуясь системой ионо-обменных смол, Финкл и Смит [9] изолировали восстановленный папаин, растворы которого были активны без добавления активаторов, но активность их быстро падала в отсутствие восстанавливающего и челейтирующего агентов. Восстановленный папаин присоединял один ион ртути на моль протенина и реагировал с р-хлормеркурибензоатом, но с меньшим количеством, чем один эквивалент. Однако при некоторых условиях такой папаин реагирует с 6 молями р-хлормеркурибензоата или р-хлормеркурибензолсульфата. Исходя из этого, авторы считают, что папаин содержит больше чем одну сульфгидрильную группу и может не содержать дисульфидных мостиков.

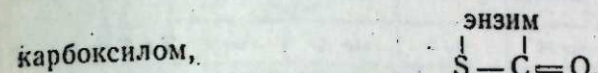
Стокелл и Смит [10] считают, что сульфгидрильная группа является абсолютно необходимой для энзиматического действия папаина и играет основную роль в образовании энзим-субстратного комплекса. Однако, изучая кинетику гидролиза бензоил-*l*-аргининамида папаином, они пришли к заключению о наличии в активном центре энзима двух групп, участвующих в образовании указанного комплекса. Этими группами являются ионизированная β -карбоксовая и неионизированная сульфгидрильная. Используя другие субстраты, Смит, Чавр и Паркер [11] также пришли к выводу, что взаимодействие папаина с субстратом осуществляется при участии двух групп: карбоксовой и сульфгидрильной. Смит и Паркер [12] считают, что одна и та же карбоксовая группа вовлекается как в образование, так и в распад энзим-субстратного комплекса. Смит [13] приводит доказательства того, что взгляды о наличии в молекуле папаина свободных тиоловых групп не согласуются с термодинамическими, кинетическими и химическими соображениями, и высказывает новую мысль, согласно которой содержащиеся в активном центре папаина сульфгидрильная и карбоксовая группы связаны между собой и образуют высокоэнергетическую внутримолекулярную тиолово-эфирную связь.

Давно считают, что трипсин не относится к сульфгидрильным ферментам [14]. Имеются работы и последних лет, показывающие, что трипсин не активируется восстанавливающими веществами, имеющими SH-группы, хотя он содержит S—S-группы. Об этом говорят данные Лайнера [15], показавшего, что в пробах без мочевины протеолитическая активность трипсина снижалась в присутствии цистеина всего на 2% и в присутствии сернистого натрия на 5%, но в пробах с 8-молярной мочевиной его активность падала соответственно на 89,6 и 92,8%. То же явление, выраженное в несколько большей степени, имело место и в присутствии меркаптоэтанола и некоторых других веществ. Изучая влияние концентрации и времени действия меркаптоэтанола, автор пришел к заключению, что в молекуле трипсина имеются три дисульфидных связи, восстановление которых ведет к потере его активности. Полное исчезновение активности фермента совпадает с разрывом одной дисульфидной связи и, следовательно, с появлением двух SH-групп на моль трипсина. В 8-молярном растворе мочевины трипсин сохраняет свою энзиматическую активность, но быстро инактивируется низкими концентрациями цистеина (0,005 M), который в отсутствие мочевины не влияет на активность трипсина. Пользуясь амперометрической методикой, Картер [16] в молекуле трипсина обнаружил 6 дисульфидных групп.

Таким образом, литературные данные показывают, что два фермента могут отличаться друг от друга, кроме прочих признаков, различным

количеством и главное — состоянием содержащих серу групп. Наличие восстановленных сульфгидрильных групп или образованных ими с карбоксилем внутримолекулярных тиолово-эфирных связей, по Смицу [13], характеризует активную форму папаина. Для трипсина характерно наличие дисульфидных групп, а восстановление последних и появление свободных SH-групп влечет за собой инактивирование этого энзима.

Приведенные литературные данные и результаты наших опытов по влиянию солей тяжелых металлов на расщепление желатин протенинами грибов подтверждают высказанное нами ранее [1] соображение о том, что протеолитические ферменты микроспорумов близки к папаину и катепсину. Надо полагать, что каталитическая активность ферментов этих грибов обуславливается главным образом сульфгидрильными группами, находящимися в свободном состоянии (SH) или же в состоянии внутримолекулярного, тиоэфирного (по Смицу [13]), соединения с



Если принять, что ионы тяжелых металлов могут реагировать не только с тиогруппами, но и с кислотными группами ферментов, то становится ясным, почему ионы серебра, ртути и меди так резко снижают активность протенина микроспорумов.

Так как на протениназы ахориона Шонлейна ионы тяжелых металлов оказывают меньшее тормозящее действие, чем на протениназы микроспорумов, а цистеином и сероводородом они не активируются, то можно думать, что в их молекуле, как у трипсина, свободные сульфгидрильные группы отсутствуют и не они, а какие-то другие обуславливают ферментативные их свойства.

Влияние температуры на активность протенина

Влияние температуры на расщепление белков протеолитическими ферментами было предметом многих исследований. Данные по этому вопросу широко известны [3]. Установлено, что при повышении температуры в пределах от нуля примерно до 50° скорость ферментативного гидролиза белков увеличивается. А. В. Благовещенским и Н. А. Кудряшовой [17], кроме того, было показано, что при одинаковых температурных условиях скорость расщепления белков зависит как от природы самого белка, так и от природы фермента. Все исследования по этому вопросу производились с протенинами животных, растений и некоторых плесневых грибов.

Влияние температуры на расщепление белков ферментами дерматофитов, в том числе и микроспорумов, насколько нам известно, не исследовалось. Такие исследования были нам необходимы как для узко практических целей, т. е. для того, чтобы знать, при каких температурных условиях проводить дальнейшие опыты по изучению свойств протенина микроспорумов, так и для того, чтобы выяснить, не обладают ли ферменты этих грибов какими-либо приспособительными свойствами, отличными от свойств протенина других организмов.

С этой целью нами было поставлено несколько опытов по расщеплению желатин экстрактами из грибницы ржавого микроспорума при различных температурах. В каждом опыте температурные условия изменялись в пределах от 27 до 47° с интервалами в 5°. Опытные смеси состояли из 5 объемов раствора желатин, приготовленного на 1/15 M фосфатном буфере с pH, изменяющимся в отдельных опытах от 6,94 до 7,07, и 1 объема экстракта из воздушно-сухой грибницы. Ферменты из

грибницы экстрагировали 25—30-кратным количеством (вес/объем) того же фосфатного буфера, который применяли для приготовления раствора желатины. В опыте 16 использовали желатину ленинградского завода, которую перед опытом переосадили из водного раствора спиртом и затем высушивали на воздухе. В остальных опытах использовали продажные препараты желатины. В опытах 9 и 9а в качестве антисептика применяли тимол, а в остальных — толуол.

Следует отметить, что в пробах, находящихся при температуре 42 и 47°, тимол испарялся и частично оседал на стенках горлышка колб. Кроме того, при этих температурах он оказывал какое-то действие на составные части реакционных смесей, по-видимому, на ферменты, вследствие чего через несколько часов после начала опыта в них появлялась муть. Эти две опытные пробы были изъяты из опытов и в дальнейшем тимол не применялся. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры на расщепление желатины ферментами ржавого микроспорума

Время действия фермента, час.	Азот, мг %														
	общий				остаточный				аминокислот						
	при температуре °С														
	27	32	37	42	47	27	32	37	42	47	27	32	37	42	47

Опыт 9 (без активатора)

0	597	589	587	—	—	116	132	126	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	158	192	207	—	—	24,5	25,2	27,3	—	—
24	—	—	—	—	—	252	284	306	—	—	25,2	24,5	25,2	—	—
49	—	—	—	—	—	281	342	408	—	—	28,0	24,5	28,0	—	—

Опыт 9а (активатор Na₂S)

0	601	602	601	—	—	119	134	120	—	—	22,4	23,1	22,4	—	—
6	—	—	—	—	—	333	384	409	—	—	23,1	25,6	25,6	—	—
24	—	—	—	—	—	405	530	542	—	—	29,4	32,2	32,8	—	—
49	—	—	—	—	—	458	595	602	—	—	29,4	33,6	37,2	—	—

Опыт 10 (без активатора)

0	439	449	440	440	442	124	122	124	127	124	21,3	18,6	19,6	21,3	21,3
6	—	—	—	—	—	158	163	204	211	225	21,3	21,3	23,2	22,6	23,9
24	—	—	—	—	—	210	236	275	347	347	22,6	23,9	26,6	28,0	28,0

Опыт 16 (без активатора)

0	560	558	573	566	580	117	117	124	121	124	12,0	12,8	12,3	12,6	12,8
6	—	—	—	—	—	142	149	181	180	198	19,6	17,5	15,4	15,4	15,4
24	—	—	—	—	—	159	206	211	248	250	19,6	17,2	16,8	17,0	17,5
48	—	—	—	—	—	185	234	254	286	306	19,6	17,2	16,4	16,8	16,8

Из табл. 3 видно, что при всех взятых нами значениях температуры в реакционных смесях происходит накопление главным образом остаточного азота; азот аминокислот нарастает крайне медленно. Отсюда следует, что в пределах взятых нами температур желатина расщепляется ферментами гриба главным образом до полипептидов; аминокислоты при этом образуются в очень небольших количествах. Последнее подтверждается данными не только табл. 3, но и табл. 4, где показано нарастание в реакционных смесях количества карбоксильных групп (опыт 16), определяемых титрованием их щелочью с равным и десятикратным количеством спирта.

Несмотря на то, что в отдельных опытах применялись экстракты различной активности и разная желатина, из табл. 3 видно, что с повы-

шением температуры скорость разложения желатины протеиназами гриба увеличивается и при 47° достигает максимума. Однако при повышении температуры с 42 до 47° нарастание скорости гидролиза очень небольшое и значительно меньшее, чем при повышении ее с 27 до 42°. Такое различие в нарастании скорости расщепления желатины при этих интервалах температур может быть объяснено тем, что при температуре 42° и выше, по-видимому, происходит температурное инактивирование ферментов в большей степени, чем при более низких температурах.

Таблица 4

Нарастание аминокислот при расщеплении желатины ферментами микроспорума при различных температурах

Температура, °С	Пошло мл 1/20 Е-КОН на титрование 5 мл реакционной смеси						прирост за 24 час.
	с равным объемом спирта		с десятикратным объемом		общее количество щелочи		
	0 час.	24 час.	0 час.	24 час.	0 час.	24 час.	
27	2,39	2,85	0,67	0,82	3,06	3,67	0,61
32	2,43	2,95	0,70	0,78	3,13	3,73	0,60
37	2,56	2,99	0,72	0,87	3,28	3,86	0,56
42	2,54	3,10	0,72	0,86	3,26	3,96	0,70
47	2,52	3,10	0,72	0,85	3,24	3,95	0,72

Следует несколько подробнее остановиться на данных опытов 9 и 9а (табл. 3). В этих опытах все условия были тождественными — был взят один и тот же раствор желатины и один и тот же экстракт из грибницы, опыты проводили одновременно. Разница заключалась в том, что в опыте 9а применяли экстракт, к которому за час до начала опыта прибавляли сернистый натрий. Сравнивая данные этих двух опытов, можно видеть, что в опыте с активатором средняя скорость расщепления желатины в течение 49 часов была в два раза большей, чем в опыте без активатора. Так, в опыте 9а за указанное время гидролиз желатины достигал 70,3% при температуре 27°, 98,3% — при 32° и 100,0% — при 37°, а в опыте 9 — соответственно 34,3%; 49,9%; 61,1%.

Еще большее, чем указано выше, различие в скорости гидролиза белка имело место в первые 6 часов опыта. В течение этого времени процент расщепления желатины в опыте с активатором был (в зависимости от температуры) в 3,4—5,1 раза больше, чем в опыте без активатора. При этом оказалось, что отношение количества разложившейся желатины (выраженное в процентах) в опыте с активатором к ее количеству, разложившемуся в опыте без активатора, с повышением температуры уменьшается. Так, это отношение при температуре 27° было равно 5,1; при 32° — 4,7 и при 37° — 3,4. Снижение указанного отношения с повышением температуры дает основание высказать предположение, что активированные сернистым натрием протеолитические ферменты гриба более чувствительны к воздействию температуры, чем неактивированные; иначе говоря, активированные ферменты инактивируются быстрее, чем неактивированные.

Если считать, что активирование протеиназ сероводородом и другими восстановителями связано с увеличением количества сульфгидрильных групп, а инактивирование — с уменьшением их количества в молекуле фермента, то наблюдавшееся нами явление, т. е. увеличение скорости инактивирования активированных протеиназ гриба с повышением температуры, становится понятным и закономерным, так как окисление сульфгидрильных групп и превращение их в дисульфидные с повышением температуры должно ускоряться.

А. В. Благовещенский в учение о ферментах ввел новое понятие «качество ферментов». Под качеством ферментов он понимает способность снижать энергию активации катализируемых ими реакций. Качество ферментов может быть охарактеризовано термическими коэффициентами Вант-Гоффа Q_{10} и Аррениуса μ или же количеством молекул вещества, участвующего в катализуемой ферментной реакции, которое переводится данным ферментом в активное состояние. Количество активированных молекул может быть вычислено на основании уравнения Максвелла-Больцмана:

$$N_{\text{акт}} = Ne^{-\frac{E}{RT}}$$

где $N_{\text{акт}}$ — количество активированных молекул, N — число Авогадро ($6,06 \cdot 10^{23}$), R — газовая постоянная (1,986), T — абсолютная температура и E — энергия активации, соответствующая коэффициенту Аррениуса.

Для выражения качества ферментов А. В. Благовещенский [18] предложил пользоваться показателем активности $pN_{\text{акт}}$, представляющим собой логарифм числа $pN_{\text{акт}}$, который при $\mu = 0$ будет равен 23,7825.

Чтобы иметь суждение о качестве протенназ микроспорума, мы вычислили по данным табл. 5 коэффициенты Вант-Гоффа и Аррениуса и показатель А. В. Благовещенского.

Константы скорости расщепления желатины протенназами гриба вычисляли по формуле мономолекулярной реакции

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

где a — количество общего азота в 100 мл реакционной смеси в мг, x — количество остаточного азота в мг, обнаруженное в том же объеме реакционной смеси через определенные промежутки времени после начала опыта; t — время в часах. Результаты вычислений показаны в табл. 5.

Данные табл. 5 показывают, что величины скорости расщепления желатины, несмотря на значительное колебание их от опыта к опыту, с течением времени уменьшаются, а с повышением температуры увеличиваются.

Следует отметить, что величины констант скорости реакции, а также соответствующие им термические коэффициенты, вычисленные для 24 и особенно для 49 часов и 32 и 37° в опыте 9а, по-видимому, не отображают действительно совершающегося в реакционной смеси процесса. Об этом говорит то, что величины констант скорости реакции для 49 часов выше, чем для 24 часов, а коэффициент Вант-Гоффа для 49 часов слишком велик (5,08). Объясняется это тем, что вследствие высокой протеолитической активности экстракта в реакционных смесях к указанному времени оставалось небольшое количество неразложенной желатины. Так, уже через 6 часов после начала опыта в реакционной смеси при 32° ее осталось 46,6%, а в пробе, инкубированной при 37°, — 40%. Из этого следует, что при высокой активности ферментных растворов необходимо более часто, чем делали мы, производить замеры распада белка, а продолжительность опыта должна быть не больше того времени, в течение которого гидролизует максимум 50—60% взятого субстрата. Из данных опыта 9а также вытекает, что термические коэффициенты, полученные для 49 часов, в этом опыте принимать в расчет не следует.

Для опытов 10 и 16 мы вычислили термические коэффициенты для трех интервалов температур: 27—37°, 32—42° и 37—47°. Полученные

Таблица 5

Время действия фермента, час	Константы скорости реакции					Коэффициент Вант-Гоффа Q_{10}			Коэффициент Аррениуса μ кал.			$pN_{\text{акт}}$		
	$K_{27} \cdot 10^{-3}$	$K_{32} \cdot 10^3$	$K_{37} \cdot 10^3$	$K_{49} \cdot 10^3$	$K_{49} \cdot 10^3$	27—37°	32—42°	37—47°	27—37°	32—42°	37—47°	27—37°	32—42°	37—47°
6	15,23	23,45	32,21	—	—	2,05	Опыт 9 (без активатора)	—	13300	—	—	14,87	—	—
24	18,86	16,86	20,64	—	—	1,49	—	7400	—	—	—	18,84	—	—
49	8,57	12,55	19,31	—	—	2,25	—	15000	—	—	—	13,73	—	—
Среднее	12,55	17,62	24,09	—	—	1,92	—	12100	—	—	—	15,67	—	—
6	97,84	127,34	153,08	—	—	1,57	Опыт 9а (активатор)	8300	—	—	—	18,22	—	—
24	37,52	78,04	84,60	—	—	2,25	—	15000	—	—	—	13,67	—	—
49	24,80	85,78	126,06	—	—	5,08	—	—	—	—	—	—	—	—
Среднее	50,80	97,72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	19,04	22,33	48,67	52,08	63,70	2,55	Опыт 10 (без активатора)	17300	16200	5300	—	11,19	15,61	20,23
24	13,29	17,87	27,09	50,60	50,37	2,04	—	13200	19900	11300	—	14,94	9,45	16,12
Среднее	15,66	20,10	37,88	51,34	57,03	2,42	—	16300	17900	8300	—	12,86	11,70	18,35
6	9,68	12,56	22,63	23,71	29,51	2,34	Опыт 16 (без активатора)	15600	12100	5200	—	13,33	15,68	20,30
24	4,15	8,46	9,56	14,04	13,48	2,30	—	15400	9700	6800	—	13,46	17,28	19,23
49	3,48	6,43	7,13	9,66	10,62	2,05	—	13300	7700	7900	—	14,87	18,62	18,49
Среднее	5,77	9,15	13,11	15,80	17,87	2,27	—	15200	10100	6200	—	13,60	14,81	19,63

результаты показывают, что с повышением температуры коэффициенты Вант-Гоффа и Аррениуса уменьшаются, а показатель А. В. Благовещенского ($pN_{\text{акт}}$) увеличивается. Так, среднее значение Q для 27—37° для опыта 10 равно 2,42, а для опыта 16—2,27, тогда как для интервала 37—47° этот показатель соответственно равен 1,51 и 1,37; среднее значение коэффициента Аррениуса для интервала 27—37° для тех же опытов соответственно равно 15200 и 16300 кал, а для 37—47°—6200 и 8100 кал. Среднее значение показателя А. В. Благовещенского для интервала 27—37° в опыте 10 равно 12,86 и в опыте 16—13,60, а для интервала 37—47° оно равно соответственно 18,35 и 19,69.

Наши данные для константы скорости расщепления желатины ферментами микроспорумов согласуются с указаниями А. В. Благовещенского и Н. А. Кудряшовой [17] о том, что скорость реакции протеолиза является величиной, гораздо более изменчивой, чем термические коэффициенты, и меняется при самых незначительных изменениях условий опыта.

По нашим данным, коэффициенты Вант-Гоффа и Аррениуса действительно более стабильны, чем константы скорости реакции для определенного десятиградусного интервала. Однако и величины этих коэффициентов также изменяются с изменениями условий опыта.

Из приведенных выше данных для термических коэффициентов и показателя Благовещенского можно заключить, что качество протеиназ микроспорума с повышением температуры от 27 до 47° повышается, и для сравнения качества протеиназ различных организмов необходимо проводить опыты при одинаковых температурных условиях, в противном случае можно прийти к неправильным выводам.

А. В. Благовещенский и Н. А. Кудряшова [17] установили, что значение термических коэффициентов зависит от природы белка и от природы фермента. Для расщепления желатины папаином в интервале 25—35° они нашли $Q_{10} = 1,51$ и $\mu = 7500$ кал, а для расщепления протеиназой *Phaseolus aureus* глиадины коэффициент Вант-Гоффа оказался равным 3,72 и коэффициент Аррениуса — 14500 кал (интервал температур 18—34°); при этих же условиях для гидролиза фазеолина эти коэффициенты были соответственно равны 2,32 и 9500.

Сравнивая полученные нами для 27—37° значения коэффициентов Вант-Гоффа и Аррениуса с значениями, полученными названными выше авторами, можно видеть, что качество протеиназ микроспорума ниже такового папаина и близко к протеиназе *Phaseolus aureus* при расщеплении ею глиадины.

Выводы

Изучалось влияние температуры и катионов серебра, ртути, кадмия и кобальта, а также формальдегида и азотистокислого натрия на активность протеиназ двух штаммов (КК и С) ржавого микроспорума (*Microsporium ferrugineum*) и пушистого микроспорума (*Microsporium lanosum*).

Установлено, что ионы Ag^+ , Hg^{++} и Cu^{++} , взятые в 10^{-3} М, очень сильно угнетают гидролизующее желатину действие протеиназ обоих видов микроспорумов. Однако активность протеиназ штамма С ржавого микроспорума снижается меньше, чем протеиназ двух других грибов.

Ионы кадмия также снижают активность протеиназ микроспорумов, но значительно меньше, чем ионы Ag^+ , Hg^{++} и Cu^{++} . Кобальт, в отличие от других взятых нами металлов, не тормозит протеолиз желатины ферментами изучаемых грибов.

Формальдегид практически не снижает активность протеолитических ферментов микроспорумов. Анион азотистой кислоты снижает (на 31%) активность протеиназ пушистого микроспорума и не влияет на ферменты ржавого микроспорума.

Подтверждается высказанное нами ранее предположение о том, что протеолитические ферменты микроспорумов близки к таким ферментам, как папаин и катепсин, и отличаются от протеиназ ахорнона Шонлейна.

Активность протеиназ ржавого микроспорума увеличивается с повышением температуры от 27 до 47°. Качество ферментов этого гриба довольно высокое, но несколько ниже, чем папаина. Наиболее удобной характеристикой качества протеиназ грибов надо считать показатель А. В. Благовещенского.

Новосибирский медицинский институт

Поступила в редакцию
6/II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Т. Сухенко, Протеолитические ферменты ржавого и пушистого микроспорумов. Сообщение I. Влияние цистенна, сероводорода, фосфатов и pH. Изв. СО АН СССР, № 8, 1960.
2. H. A. Krebs, Versuche über die proteolytische Wirkung des Papains. Biochem. Zeitschr., Bd. 200, s. 289, 1930.
3. Дж. Б. С. Холден, Энзимы. Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
4. L. Michaelis, K. L. Stern. Über den Einfluss von Schwermetallen und Metallkomplexen auf proteolytische Vorgänge. Biochem. Zeitschr., Bd. 240, s. 192, 1931.
5. K. G. Stern, Über die autolytische Wirksamkeit der tierischen Gewebsproteinase und ihre Beeinflussung durch Schwermetalle. Biochem. Zeitschr., Bd. 234, s. 116, 1931.
6. С. Е. Бреслер, Н. А. Розенцвейг, Протеолитические ферменты — металлопротеиды. Биохимия, т. 16, вып. 1, стр. 84—94, 1951.
7. N. M. Green, H. Neurath, The effects of divalent cations of Trypsin. Jour. Biol. Chem., vol. 204, p. 379—390, 1953.
8. J. R. Kimmel, E. L. Smith, Crystalline papain. I. Preparation, specificity and activation. J. Biol. Chem., vol. 207, № 2, p. 515—531, 1954.
9. B. J. Finkle, E. L. Smith, Crystalline papain: number and reactivity of the thiolgroup; Chromatographic behavior. Jour. Biol. Chem., vol. 230, № 2, p. 669—690, 1958.
10. A. Stockell, E. L. Smith, Kinetic of Papain Action. I. Hydrolysis of Benzoyl-L-argininamide. Jour. Biol. Chem., vol. 227, № 1, p. 1—26, 1957.
11. E. L. Smith, V. J. Charve, M. J. Parker, Kinetic of Papain Action. II. Effect of pH on Hydrolysis of three substrates. Jour. Biol. Chem., vol. 230, № 1, p. 283—293, 1958.
12. E. L. Smith, M. Z. Parker, Kinetic of papain Action. III. Hydrolysis of Benzoyl-L-arginine ethyl ester, vol. 233, № 6, p. 1387—1391, 1958.
13. E. L. Smith, Active site of Papain, and Covalent «High-Energy» bonds of Papains. Jour. Bul. Chem. vol. 233, № 6, p. 1392—1397, 1958.
14. М. Л. Беленький, В. И. Розенгарт, О влиянии ядов на тиоловые ферментные системы клетки. Успехи совр. биол., т. 28, вып. 3 (6), стр. 387—399, 1949.
15. I. E. Liener, The Essentiality of the disulfide linkages in Trypsin, Jour. Biol. Chem., vol. 225, № 2, p. 1061—1069, 1957.
16. J. R. Carter, Amperometric titration of Disulfide and Sulfhydryl. in Proteins in 8 M urea, Jour. Biol. Chem., vol. 234, № 7, p. 1705—1710, 1959.
17. А. В. Благовещенский, Н. А. Кудряшова, Термические коэффициенты расщепления белков протеолитическими ферментами. Биохимия, т. 9, вып. 5, стр. 248—255, 1944.
18. А. В. Благовещенский, Количественное выражение качества ферментов. ДАН СССР, т. 70, № 1, стр. 65—67, 1950.

И. И. КИКНАДЗЕ

СОДЕРЖАНИЕ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ РНК В ХРОМОСОМАХ

В настоящее время упрочилось мнение о том, что хромосомы растительных и животных клеток на определенных стадиях митотического и мейотического циклов содержат, кроме ДНК, также РНК. Подобное утверждение основано на результатах как биохимических, так и цитохимических исследований. В частности, Мирскому и Рису [1, 2] удалось определить наличие РНК в изолированных из клеток хромосомах. По данным этих авторов, РНК в хромосомах связана с так называемым остаточным белком (белок негистонного типа), т. е. входит в состав основных структурных компонентов хромосомы.

Цитохимическими исследованиями рибонуклеиновой кислоты в хромосомах охвачен широкий круг объектов. Изучались хромосомы половых клеток [3—13], клеток различных тканей животных [14—19], клеток высших растений [5, 20—22]. В большинстве указанных работ для выявления РНК использовались цветные реакции в сочетании с переваривающим действием фермента (рибонуклеазы или дезоксирибонуклеазы). Результаты исследований в значительной мере совпадают, указывая на то, что хромосомы на определенных стадиях митотического цикла (поздняя профазы, метафазы, анафазы) могут содержать значительные количества РНК. К концу митоза (в телофазе) содержание РНК в хромосомах уменьшается вплоть до полного исчезновения. Кауфман с сотрудниками [20, 21] на основании серьезных исследований ряда объектов (клетки кончиков корня лука, лилии, слюнные железы дрозофилы) делает общее заключение о том, что «хромосомы высших растений и животных содержат значительные количества нуклеиновых кислот рибозного типа» ([20], стр. 814).

Однако, как показали работы советских исследователей [14, 15], подобная закономерность не всегда имеет место. На количественное содержание РНК в хромосомах в значительной мере влияет принадлежность клетки к определенной ткани, специфика тканевого обмена.

Шимамура и Ото [22] не обнаружили РНК в хромосомах в период деления клеток кончика корня лука и цветочных почек традесканции.

Таким образом, вопрос о закономерности наличия РНК в хромосомах в период деления нельзя считать окончательно решенным. Но, как видно из приведенных выше исследований, для большинства случаев характерно, что в противоположность ДНК, присутствующей в хромосомах всегда в строго определенных количествах, РНК хромосом испытывает значительные колебания в зависимости от фазы митоза или мейоза. В одних стадиях она может почти не присутствовать в хромосомах (интерфаза, телофаза), в других содержание ее резко возрастает (метафаза, анафаза). По мнению Риса [5], РНК и негистонная фракция протенинов в хромосоме особенно метаболически активны и их абсолютное содержание в хромосомах изменяется прямо пропорционально в отношении к клеточной активности. Свифт, Ребран, Реш и Вудард [25] обнаружили ко-

лебания в содержании РНК в хромосомах, также как в ядрышке и цитоплазме во время клеточного роста. Следовательно, исследование динамики РНК хромосом при делении и функционировании клетки дает возможность изучения хромосомальной активности. В связи с этим особый интерес представляет изучение локализации РНК в основных хромосомальных структурах. Таких исследований РНК в основных еще крайне мало, и они проведены в основном на гигантских хромосомных железах «ламповых щетках» рептилий и земноводных и на хромосомах

Додсон [24], исследуя «ламповые щетки» ооцитов саламандры, установил, что эти хромосомы содержат РНК и находится она в боковых петлях. Но в «ламповых щетках» ооцитов акулы ему не удалось обнаружить РНК. Пайнтер и Тейлор [25] также отрицают наличие РНК в боковых петлях хромосом ооцитов жабы. Однако в ряде детальных цитохимических исследований последнего времени подтверждается факт присутствия РНК в боковых петлях «ламповых щеток» [8, 9, 26, 27]. По данным Фик, Пейвана и Браше, ДНК хромосом лягушки в период большого роста не испытывает активного обмена, РНК же, напротив, является очень метаболической.

Для изучения локализации РНК в хромосомах слюнных желез двукрылых были применены самые разнообразные методы исследования: окраска основными красителями в сочетании с рибонуклеазой [20, 21, 28—32], фотографирование в ультрафиолетовых лучах [33—36], автордиография [27, 37—41]. Результаты этих работ в значительной мере совпадают, указывая на то, что диски хромосом могут содержать не только ДНК, но и РНК. По данным Касперсона [53], присутствие РНК отличает гетерохроматические участки. Эту РНК Шульц [35] рассматривает как продукт деятельности гетерохроматина. Присутствие РНК обнаружено также и в хромоцентре [34, 42]. Ядрышковый организатор, по-видимому, также содержит РНК [35, 43]. Пейван и Брейер [30], Радкин и Вуд [41] установили, что образование пуфов и колец Бальбиани сопровождается увеличением РНК в этих районах хромосомы. Таким образом, РНК, по-видимому, входит в состав основных структурных элементов хромосомы и морфологические изменения участков хромосомы сопровождаются изменениями в содержании РНК. В заключение следует сделать следующие общие выводы. Многочисленными исследованиями установлено, что РНК является важным химическим компонентом хромосомы у большинства растительных и животных клеток. Ее количественные изменения могут служить показателем метаболической активности хромосом. Однако конкретные условия, обуславливающие динамику РНК хромосом, еще далеко не выяснены. В этом направлении сделаны только первые шаги [23] и дальнейшие наблюдения, несомненно, желательны. Необходимы дополнительные исследования еще и потому, что все острее встает вопрос о локализации РНК в структурных элементах хромосомы в связи с той важной ролью, которая придается нуклеиновым кислотам в обмене веществ клетки и в явлениях наследственности. Входит ли РНК в состав матрикса, имеется ли она в хромономе, хромомерах, в каких составных частях хромосомы происходит накопление РНК во время митоза — все эти и другие вопросы до сих пор остаются в значительной мере открытыми.

Мы попытались продолжить линию детального морфологического исследования локализации отдельных химических веществ в структурных элементах хромосомы. Сообщаемые в настоящей статье данные представляют результат первого этапа работы, посвященного изучению содержания и расположения в хромосомах РНК.

Материал и методика

В работе были изучены женские половые клетки представителей двух различных групп животных: ракообразных (*Cyclops viridis*, *C. insignis*, *C. strenuus*, *Gammarus locusta*) и многощетинковых червей (*Phyllodoce maculata*).

ДНК выявлялась с помощью реакции Фельгена (методика обычная: гидролиз 10 мин. при 60° в 1 N HCl, окраска в реактиве Шиффа 3 часа). Для обнаружения РНК использовалась окраска метиловым зеленым с пиронином в сочетании с обработкой кристаллической рибонуклеазой (1—3 часа при 37°). Использовался этот краситель также по обычной прописи: окраска 20 мин., споласкивание в воде, быстрая проводка через спирты. Однако нужно заметить, что выдерживание препаратов в спиртах после окраски может быть и длительным (по 30 мин. в каждом спирте) без заметных изменений в интенсивности окраски. Для удачной окраски необходимо, по-видимому, соблюдение некоторых предосторожностей при заливке материала и расправлении срезов. Важно не перегревать материал при заливке в парафин (вредно влияет температура около 60°; на это же указывали Шимамура и Ото [22]), а также не расплавлять срезы на слишком горячем пламени спиртовки. На расплавленных участках среза ядра и хромосомы вместо сине-зеленого приобретают красный цвет. Возможно, при высоких температурах происходит деполимеризация ДНК.

Исследуемый материал фиксировался по Карну и Навашину.

Результаты

При окраске метиловым зеленым с пиронином зародышевых пузырьков закончивших рост ооцитов циклопов получается следующая обычная картина (рис., 1): ядрышко интенсивно красное, кариоплазма почти бесцветна, хромосомы сине-зеленые. Но бросается в глаза одна особенность, заключающаяся в том, что вокруг бивалентов отчетливо выявляется розовый «чехол». Этот «чехол», по-видимому, одевает каждую гомологичную хромосому в отдельности, хотя в ряде случаев пиронинофилия редуцированной щели бывает слабо заметна. «Чехол» имеет вид сплошного, гомогенного (а не зернистого) футляра, края которого часто как бы размыты или шерстисты. После обработки рибонуклеазой пиронинофилия «чехла» исчезает, но остается его «тень», представляющая собой, вероятно, белковый компонент нуклеопротенда.

Лежащие внутри «чехла» хроматиды спирально закручены. Их цвет несколько изменяется после обработки рибонуклеазой — становится более зеленым, так что можно полагать, что какая-то часть РНК содержится и в самих хроматидах, но скорее всего это изменение окраски зависит от присутствия или отсутствия «чехла».

Подобная картина выявляется как в ооцитах *C. viridis*, так и в ооцитах *C. insignis* и *C. strenuus*, но наиболее отчетливо она выступает у *C. viridis* в связи с тем, что его половые элементы крупнее, чем у других видов циклопов.

Наличие пиронинофильного вещества в области хромосом можно обнаружить и на более ранних стадиях развития зародышевого пузырька (рис., 2). В области хромоцентров наблюдается скопление пиронинофильной зернистости. Но в оогониях и самых молодых ооцитах хромосомы имеют чистый сине-зеленый цвет; РНК в них или около них не обнаруживается. То же выступает в позднем диакинезе и на стадии метафазы первого деления созревания (рис., 8).

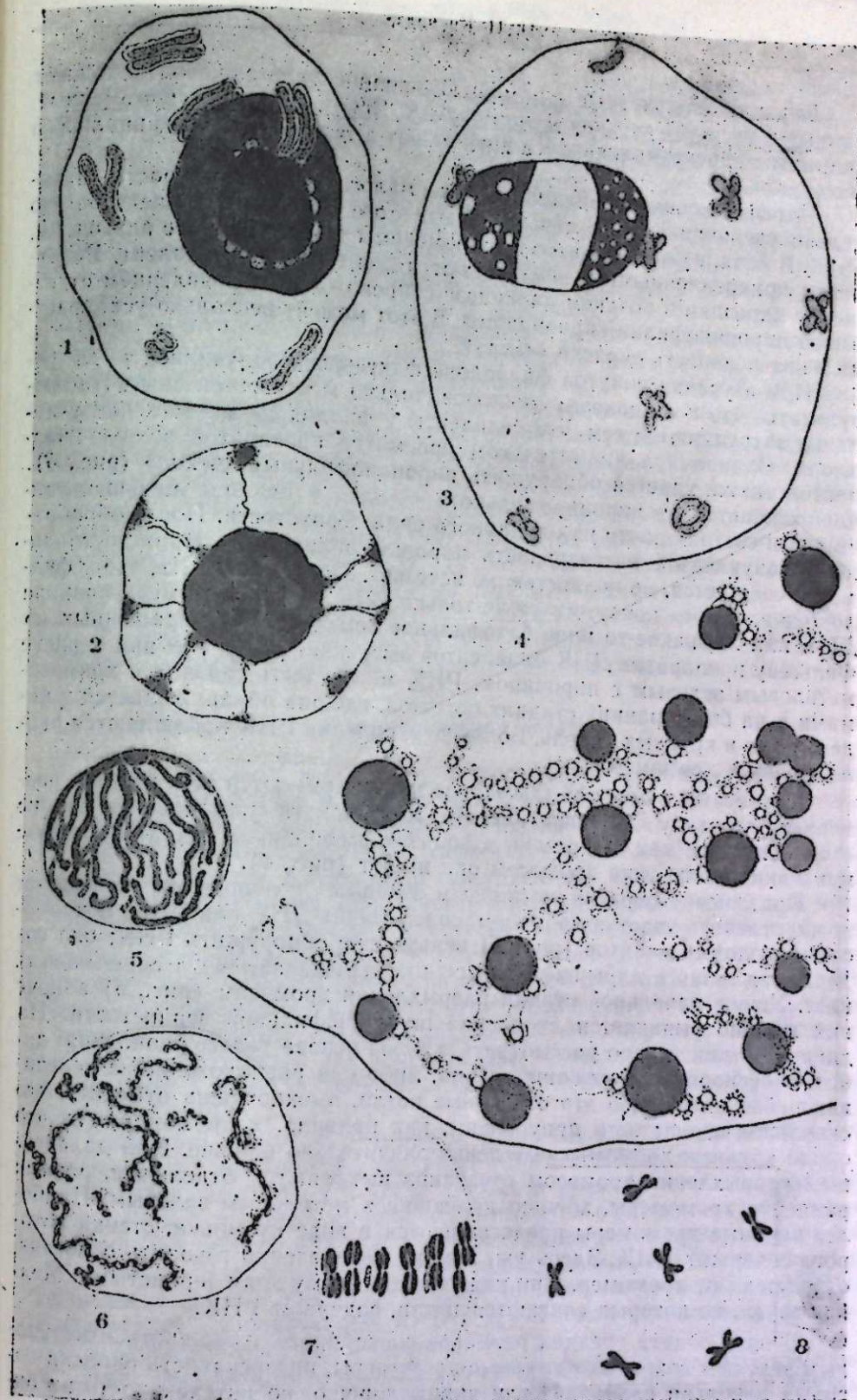


Рис. Локализация РНК в хромосомах.

1, 2, 8 — *Cyclops viridis*. 1 — ядро ооцита, закончившего рост. 2 — ядро ооцита в конце малого роста. 8 — метафаза первого деления созревания; 3 — *Phyllodoce maculata*. Ядро ооцита в конце большого роста; 4, 7 — *Gammarus locusta*; 4, 6 — ядра ооцитов на разных стадиях роста; 7 — метафаза первого деления созревания. (Фиксация по Карну, окраска метиловым зеленым с пиронином. Рисунки сделаны с помощью рисовального аппарата при увеличении об. 90× ок. 10 на уровне рабочего стола).

Картины, полученные с помощью реакции Фельгена, подтверждают данные о наличии «чехла» в хромосомах. Ясно видно, что хромомерные, спирально перекручивающиеся нити лежат в толще фельгенотрицального материала.

Ядрышко ооцитов циклопа в ходе малого и большого роста значительно увеличивается. В течение всего этого периода оно очень богато РНК. В начале роста ооцитов все хромосомы тесно связаны с ядрышком, затем прикрепленными к нему остаются два или один бивалент. Разрушение ядрышка в позднем диакинезе сопровождается появлением отчетливой пиронинофилии карิโอплазмы. В этот момент несколько усиливается и интенсивность окраски «чехла».

При изучении ооцитов филлодоце фактически получились те же результаты, что и на ооцитах циклопов, только менее отчетливые. Наблюдения затрудняются тем, что биваленты у филлодоце меньше, чем у циклопа. Однако при внимательном просмотре препаратов вокруг бивалентов также удается обнаружить пиронинофильный «чехол» (рис., 3). Он отличается от пиронинофильного ряда зернистости. После обработки рибонуклеазой интенсивность пиронинофилии этой зернистости заметно снижается, но полностью не исчезает. Можно полагать, что у филлодоце в «чехле» присутствует не только РНК, но и деполимеризованная ДНК или же какое-то иное базофильное вещество. На окрашенных по Фельгену препаратах ДНК бивалентов выступает резче, чем при окраске метиловым зеленым с пиронином. РНК может быть связана с хромосомами и на более ранних стадиях оогенеза, где она обнаруживается в виде мелких и крупных капель. Большие скопления РНК наблюдаются около крупных хромомер.

Хромосомы в ооцитах гаммаруса характеризуются тем, что они развиваются по типу «ламповых щеток». Конечно, эти «ламповые щетки» не столь типичны, как, например, в ооцитах амфибий, но все характерные признаки такого типа хромосом они имеют (рис., 4).

Применение окраски метиловым зеленым с пиронином позволяет легко отличить участки хромосом, содержащих ДНК или РНК. В хромосомах молодых ооцитов (рис., 5) нельзя еще обнаружить РНК; она содержится лишь в ядрышке. Хромосомы окрашиваются в сине-зеленый цвет. Уже в начальной стадии разрыхления хромосом (рис., 6) вокруг них хорошо выявляется скопление пиронинофильной зернистости. На данной стадии трудно рассмотреть, какова основа такого скопления: либо это беспорядочно лежащие зерна, либо они расположены на перевивающейся нити, либо это отдельные петли. Можно лишь отметить, что скопления зернистости приурочены, как правило, к хромомерам и что около крупных хромомер скопления значительно больше. При дальнейшем разрыхлении хромосом отчетливо выявляются отдельные, разных размеров хромомеры, хорошо красящиеся метиловым зеленым. Наиболее крупные хромомеры представляются в виде пузырька, стенки которого содержат ДНК. Здесь уже можно определенно говорить о петлях, отходящих от хромомер. Они кажутся по своему ходу зернистыми. Мелкие зерна, из которых слагаются петли, содержат РНК.

В ядре ооцита средних размеров способность окрашиваться метиловым зеленым сохраняют крупные хромомеры, интенсивность окраски которых довольно слабая. Петли видны хорошо, но интенсивность их окраски также мала. На рис., 4 изображено ядро выросшего ооцита. Хромомеры в этот момент обогащаются ДНК. Они имеют крупные размеры и совершенно правильную шаровидную форму. На этой стадии лучше всего можно рассмотреть боковые петли. Они по-прежнему представля-

ются зернистыми при окраске пиронином. По-видимому, пиронинофильная зернистость характерна и для хромомер, так как в ряде случаев удается видеть на нити, соединяющей хромомеры, такую зернистость. Зародышевый пузырек на данной стадии отличается тем, что имеет диффузную розовую окраску, снимаемую обработкой рибонуклеазой. В ходе роста ооцитов гаммаруса появляется большое количество ядрышек. Создается впечатление, что почти все ядрышки оказываются связанными с хромосомами и только в поздних стадиях развития ооцита они отходят от хромосом к периферии. Смещение ядрышек к ядерной оболочке может происходить отчасти и под влиянием фиксации.

При подготовке к делению созревания петли становятся менее заметными и затем исчезают, как и ядрышки. В ядре теперь можно обнаружить лишь следы РНК, иногда она совсем не выявляется. Хромосомы в прометафазе собираются в клубок, внутри и около которого можно видеть отдельные капли разной интенсивности окраски (пиронинофилии). Эти капли РНК представляют либо остатки ядрышка, либо остатки петель, либо просто продукты синтетической деятельности хромосом. Куда исчезает ядерная РНК, мы пока не можем сказать, так как увеличения содержания ее в цитоплазме в этот момент не наблюдается. В веретене деления создания можно отметить лишь следы РНК (рис., 7). Хромосомы в этот момент имеют обычный сине-зеленый цвет.

Применение реакции Фельгена к ядрам на стадии, изображаемой на рис., 4, позволяет отчетливо выявить хромомеры, которые и при данной обработке имеют вид пузырьков, стенки которых содержат ДНК.

Обсуждение результатов

Основной вывод, к которому можно прийти, обобщая имеющийся материал, заключается в том, что хромосомы половых клеток изучаемых животных на определенных стадиях развития содержат значительное количество РНК. Это заключение согласуется с уже приводившимися выше данными Браше, Кауфмана с сотрудниками, Якобсона и Вебба и др. Однако, в дополнение к большинству полученных ранее сведений, которые лишь свидетельствовали о присутствии РНК в хромосомах и не определяли ее точной локализации, в данном случае удается обнаружить нахождение ее в хромосомах ооцитов циклопа и филлодоце в виде особого «чехла», окружающего биваленты. Этот «чехол» имеет оформленный вид в поздней дипломе, причем у циклопа он формируется раньше, чем у филлодоце. Возможно, что наблюдаемые у молодых ооцитов зерна и капли РНК в области хромомер имеют отношение к развивающемуся позднее «чехлу».

Хромосомы ооцитов гаммаруса, принимающие в диплотенной стадии вид «ламповых щеток», содержат РНК в боковых петлях.

Следует отметить, что наши данные о времени появления обнаружимой РНК в хромосомах ооцитов гаммаруса отличаются от данных Додсона [24], полученных при изучении «ламповых щеток» саламандры. По Додсону, РНК в боковых петлях хромосом можно обнаружить только на очень поздних стадиях развития (ооцит размером 1020 и 1030 μ). У гаммаруса же присутствие РНК в хромосомах отчетливо выявляется уже в период малого роста ооцитов.

При сравнении диплотенных хромосом циклопа с «ламповыми щетками» гаммаруса напрашивается мысль об аналогии «чехла» и боковых петель. Может быть, эти два образования являются выражением одного и того же процесса активной деятельности хромосом в период роста ооцитов. Только в «ламповых щетках», на долю которых падает, вероят-

но, большая функциональная нагрузка, это образование соответственно и более развито, получая свое оформление уже не в виде диффузного «чехла», а в виде сформированных петель. Кроме того, хромосомы гаммаруса в диплотенной стадии испытывают большее растяжение, чем хромосомы циклопа и филлодоце, что тоже может определять вид «чехла».

РНК, находящаяся в хромосомах, может иметь два пути происхождения: либо она выделяется самими хромосомами, либо происходит от разрушающегося ядрышка. На основании наших данных можно склониться к первому предположению, т. е. к тому, что РНК может выделяться самими хромосомами. Об этом свидетельствует, во-первых, тот факт, что РНК в хромосомах имеется уже задолго до распада ядрышек. Во-вторых, при изучении «ламповых щеток» гаммаруса удается с определенностью выявить РНК в интерхромомерных участках хромомемы. Так как РНК способна к самовоспроизведению, то вероятно и то, что при определенных условиях, складывающихся во время роста ооцита, происходит размножение частичек РНК, имеющих в хромосоме, их накопление. Кроме того, если полагать, что почти все многочисленные ядрышки в ядре ооцита гаммаруса связаны с хромосомами, то, возможно, они и выделяются ими. Никаких морфологических картин, говорящих о переходе РНК из ядрышка в хромосому, за исключением момента разрушения ядрышка, наблюдать не удалось. В отмечаемом же случае окраска «чехла» бивалентов циклопа становится интенсивней при разрушении ядрышка, но здесь РНК ядрышка просто присоединяется к уже имеющейся РНК хромосом.

Естественно, встает еще один вопрос: какое отношение имеют об-суждаемые в данной статье образования к матриксу? Додсон считает, что боковые петли «ламповых щеток» не могут относиться к матриксу, исходя из самого понятия матрикса, рассматриваемого обычно как инертный материал. Боковые петли, содержащие РНК, являются, по Додсону, трофохроматином, осуществляя функцию синтеза РНК, энзимов и других важных для развития яйца веществ. Судя и по нашим наблюдениям, РНК, находящую в хромосомах ооцитов, вероятно, нельзя отнести к матриксу потому, что, как известно, матрикс находит наибольшее свое развитие в метафазе, а «чехол» хромосом циклопа и боковые петли «ламповых щеток» как раз в метафазе исчезают. Здесь следует вспомнить, однако, что в большинстве цитируемых выше работ, как правило, наибольшее количество РНК в хромосомах указывается для метафазы (соматические и сперматогонные митозы). В этом вопросе наши данные отличаются от имеющихся в литературе: хромосомы первого деления созревания ооцитов в метафазе не обнаруживают присутствия РНК. Но, может быть, в данном случае сказывается своеобразие исследуемого материала.

Выводы:

1. При цитохимическом исследовании ооцитов *Cyclops viridis*, *C. insignis*, *C. strenuus*, *Gammarus locusta*, *Phyllodoce maculata* удается обнаружить в хромосомах на определенных стадиях развития ооцита (малый и большой рост) наличие значительного количества РНК, что свидетельствует о высокой функциональной активности хромосом в эти периоды.
2. В бивалентах *Cyclops* и *Phyllodoce* РНК выявляется в виде осредоточивается в боковых петлях.
3. Хромосомы *Cyclops* и *Gammarus* в прометафазе и метафазе не содержат РНК.

4. В обсуждении проводится аналогия между «чехлом» бивалентов циклопа и филлодоце и боковыми петлями хромосом гаммаруса как од-нотипными образованиями.

Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
27/XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mirsky, H. Ris, The chemical composition of isolated chromosomes. J. Gen. Physiol., 31, 7—18 (1947).
2. A. Mirsky, H. Ris, Variable and constant components of Chromosomes. Nature, 169, 666—667 (1949).
3. J. Brachet, La détection histochemique des acides pentosenucléiques. C. R. Soc. Biol., 133, 88—90 (1940).
4. J. Brachet, La détection histochemique et le microdosage des acides pentosenucléiques. Enzymologia, 10, 87—96 (1941).
5. H. Ris, The composition of chromosomes during mitosis and meiosis. Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 12, 161—164 (1947).
6. J. A. Serra, Composition of chromonemata and matrix and the role of nucleoproteins in mitosis and meiosis. Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 12, 192—210 (1949).
7. E. Battaglia, P. Omodeo, Ricerche istochimiche sugli acidi nucleici nella spermatogenesi dei Lumbricidi. Caryologia, 2, 1—12 (1949).
8. J. G. Gall, Problems of structure and function in amphibian oocyte nucleus. Symp. Soc. Exp. Biol., 9, 358 (1956).
9. J. G. Gall, Lampbrush chromosomes from oocyte nuclei of the newt. J. Morph., 94, 283—353 (1954).
10. W. R. Duryee, Chromosomal physiology in relation to nuclear structure. Ann. N. Y. Acad. Sci., 50, 920—953 (1950).
11. S. Ohno, W. D. Kaplan, R. Kinoshita, Concentration RNA on the heteropycnotic XY-bivalent of the rat. Exp. Cell Res., 11, 520—526 (1956).
12. G. Montalenti, Consideration sul determinismo della meiosi. Atti della Acc. Naz. del Lincei, Ser. 8, 5, 466—469 (1948).
13. П. В. Макаров, Исследование процесса гаметогенеза у лошадиной аскариды в связи с проблемой редукционного деления. Журн. общей биол., 17, 185—207 (1956).
14. Л. Б. Левинсон, З. П. Капарская, Содержание рибонуклеиновой кислоты в клетке во время деления. ДАН СССР, 58, 2067—2070 (1947).
15. Л. Б. Левинсон, Н. Д. Лагова, Взаимоотношение нуклеиновых кислот при митозе в процессе развития организма. ДАН СССР, 65, 547—550 (1949).
16. Г. И. Роскин, К вопросу об обмене веществ между ядром и цитоплазмой во время митоза. ДАН СССР, 69, 585—587 (1949).
17. W. Jacobson, M. Webb, The two types of nucleic acid during mitosis. J. Physiol., 112, 2P. 1951.
18. W. Jacobson, M. Webb, The two types of nucleoproteins during mitosis. Exp. Cell Res., 3, 163—174 (1952).
19. R. Cowden, RNA distribution in chromosomes during mitosis and meiosis. Proc. X. Intern. Congr. Gen., Montreal, 1958.
20. B. P. Kaufmann, M. Mc Donald, H. Gay, Enzymatic degradation of ribonucleoproteins of chromosomes, nucleoli and cytoplasm. Nature, 162, 814—815 (1948).
21. B. P. Kaufmann, M. Mc Donald, H. Gay, The ribonucleic acid content of chromosomes. Genetics, 33, 615 (1948).
22. T. Shimamura, T. Oto, Cytochemical studies on the mitotic spindle and the phragmoplast of plant cells. Exp. Cell Res., 11, 346—361 (1956).
23. H. Swift, E. M. Rasch, Nucleoproteins in Drosophila polytene chromosomes. J. Histochem. Cytochem., 2, 456—457 (1954).
24. E. O. Dodson, A morphological and biochemical study of lampbrush chromosomes of Vertebrates. Publ. Univ. California in Zoology, 53, 281—314 (1948).
25. T. S. Painter, A. N. Taylor, Nucleic acid storage in the toad-egg. Proc. Nat. Ac. Sci., 28, 311 (1942).
26. H. Ris, Chromosome structure. In Symp. on The Chemical Basis of Heredity Baltimore (1957).
27. A. Ficq, C. Pavan, J. Brachet, Metabolic activity of chromosomes. Exp. Cell Res., 17, 844—849 (1959).
28. B. P. Kaufmann, H. Gay, M. Mc Donald, Enzymatic degradation of ribonucleoproteins. Amer. J. Bot., 38, 268—275 (1951).

29. B. P. Kaufmann, N. K. Das, The role of ribonucleoproteins in the production of mitotic abnormalities. *Chromosoma*, 7, 19—38 (1955).
30. C. Pavan, M. E. Breuer, Differences in nuclei acid content of the loci in polytene chromosomes of *Rhynchosciara angelae* according to tissues and larval stages. *Symp. Cell Secr., Belo Horizonte*, 90—99 (1955).
31. M. Alfert, Composition and structure of giant chromosomes. *Int. Rev. Cytol.*, 3, 131—164 (1954).
32. J. Masson, La sécrétion nucléolaire des chromosomes géants chez le Chironomide (*Chironomus plumosus*). *C. R. AC. Sci.*, 246, 3108—3109 (1958).
33. T. Caspersson, Studien über den Eiweissumsatz der Zelle. *Naturwiss.*, 29, 33—43 (1941).
34. T. Caspersson, Cell growth and cell function. N. Y., 1950.
35. J. Schultz, The nature of heterochromatin. *Cold Spring Harbor Symp. Quant Biol.*, 12, 179—191 (1949).
36. H. Swift, E. M. Rasch, Nucleoproteins in *Drosophila* polytene chromosomes. *J. Histochem. Cytochem.*, 2, 456—457 (1954).
37. H. Pelc, A. Howard, Metabolic activity of the chromosomes salivary gland in *Diptera*. *Exp. Cell Res.*, 10, 549—552 (1956).
38. I. Gross, Incorporation of phosphorus-32 into salivary-type chromosomes which exhibit «puffs». *Nature*, 180, 440 (1957).
39. J. Taylor, R. Mc. Master, M. Caluy, Autoradiographic study of incorporation of P-32 into ribonucleic acid at the intracellular level. *Exp. Cell Res.*, 9, 460—473 (1955).
40. R. Mc. Master-Kaye, J. Taylor, Evidence for two metabolically distinct types of ribonucleic acid in chromatin and nucleoli. *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 5—12 (1958).
41. T. G. Rudkin, P. S. Woods, Incorporation of H-3 cytidine and H-3 thymidine into giant chromosomes of *Drosophila* during puff formation. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 45, 997—1003 (1959).
42. S. Leshner, Studies on the larval salivary gland of *Drosophila*. 1. The nucleic acids. *Exp. Cell Res.*, 2, 577—585 (1951).
43. H. Shich, Bau und Funktion der Nucleolen. *Experientia*, 12, 7—14 (1956).

Г. И. ПОПОВСКАЯ

ФИТОПЛАНКТОН ЗАЛИВА ПРОВАЛ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Фитопланктон залива Провал, или Дубининского сора, как и других соров Байкала, изучен крайне слабо. Некоторые сведения о нем мы находим в работе К. И. Мейера [1], в которой автор на основе анализа двух сетяных проб, взятых в июле 1925 г., отмечает для залива около 30 форм водорослей и указывает на обильное развитие видов *Anabaena*, *Asterionella gracillima*, *Melosira italica*, причем последнюю форму выделяет как характерную для Провала.

Выяснение систематического состава и динамики биомассы фитопланктона Провала необходимо для решения вопроса формирования фитопланктона Селенгинского мелководья, детальное изучение которого проводится Байкальской лимнологической станцией с 1958 г.

Настоящая работа подводит итог круглогодичных наблюдений за развитием фитопланктона залива Провал.

Материал и методика исследования

Исследование фитопланктона Провала охватывает период с июня 1958 по июнь 1959 г., в течение которого собрана 151 проба, из них 106 отстойных и 45 сетяных. Постоянно пробы брались в следующих пунктах: против дер. Оймур, в центре залива, против мыса Черная Колка, в Обломовской прорве. В некоторых случаях для сравнения пробы отбирались против дельтовых протоков Селенги, впадающих в Провал, и у о. Б. Сахалин (см. рис.). В зимний период пробы отбирались только против Оймура. Сбор материала производился 2—3 раза в месяц морским опрокидывающимся батометром с поверхностного и придонного слоев и сетью Цеппелин из шелкового газа № 70. Пробы обрабатывались по общепринятой методике. Все руководящие виды планктонных водорослей считали по клеткам. Биомасса водорослей определялась путем умножения численности клеток на их объем. Вычисление объема отдельных форм производилось путем расчета, согласно инструкции ВНИРО [2]. При этом удельный вес планктонных водорослей условно принимался за единицу и объем организмов переводился на вес. Обычно измеряли 50—100 клеток каждого вида. Для массовых форм водорослей в период их интенсивной вегетации делали по 500—1000 измерений.

Краткие физико-географические данные

Как известно, залив Провал образовался зимой 1862 г. в результате сильного землетрясения. Он расположен на восточном берегу Байкала, между дельтой р. Селенги, коренным берегом Байкала и низкой песчаной косой, состоящей из длинных островов, разделенных проливами-прорвами, и занимает около 200 км². Через эти прорвы залив сообщается с водами открытого Байкала. Самая крупная из прорв — Обломовская, ши-

риной до 5 км. В залив Провал впадает северная (Кударинская) группа дельтовых проток р. Селенги. Средняя глубина залива 2 м [3], максимальная — 7,5 м [4].

Грунты различных участков залива неодинаковые. В центральной части преобладают илистые, вдоль почти всей береговой линии — песчаные грунты, в остальных местах — заиленные пески. Против дер. Оймур илистые грунты состоят из частичек торфа, вымываемых из торфяных отложений [5].

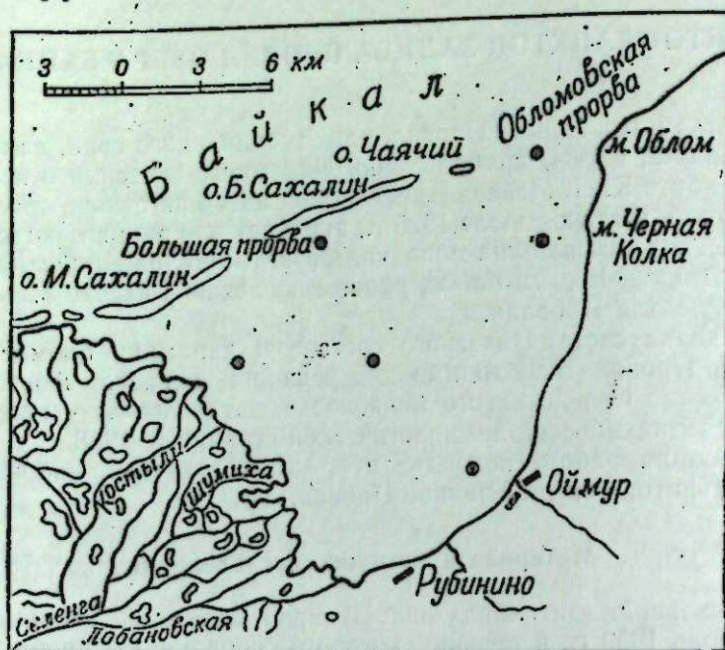


Рис. Схема залива Провал.
● Места отбора проб.

Высшая водная растительность развита главным образом в придельтовой и южной частях залива и состоит из кубышки, рдестов, пузырчатки, урути, роголистника, ежеголовки и др. В центральных районах залива высшие водные растения представлены скудно или совсем отсутствуют [5, 6].

Прозрачность воды во внутренней части залива колеблется от 40 до 80 см; в центре и ближе к Обломовской прорве прозрачность увеличивается до 1,5 м, так как сюда часто нагоняются ветрами чистые байкальские воды.

По химическому составу вода залива Провал резко отличается от байкальской и определяется в основном химизмом поступающих в него селенгинских вод. Для воды залива Провал характерно высокое содержание кремния и органического вещества. Газовый режим благоприятен. Содержание кислорода летом близко к нормальному насыщению, свободная углекислота содержится в очень небольших количествах. Зимой процент насыщения воды кислородом остается довольно высоким [7].

Видовой состав фитопланктона

Видовой состав фитопланктона залива Провал носит смешанный характер и состоит из водорослей, выносимых Селенгой, байкальских водорослей и видов, характерных для самого сора.

В настоящее время можно наметить три группы водорослей, слагающих фитопланктон залива Провал.

К первой группе байкальских водорослей, представленной главным образом в ранневесенний период, относятся *Melosira baicalensis*, *M. islandica* subsp. *helvetica*, *Cyclotella baicalensis*, *C. minuta*, *Peridinium baicalense*, *Dinobryon cylindricum*.

Вторая группа водорослей присуща как дельтовым протокам Селенги, так и заливу Провал. Массовыми формами этой группы являются *Stephanodiscus hantzschii*, *Cyclotella* sp., *Nitzschia acicularis*, *Anabaena verrucosa* f. *major*, *Dictyosphaerium pulchellum*, *Ankistrodesmus pseudomirabilis*, *Actinastrum hantzschii* var. *gracile*.

К третьей группе водорослей, характерной для залива, относятся *Melasira italica*, *Asterionella formosa*, *Stephanodiscus tenuis* subsp. *radiolaria*, *Anabaena lemmermannii*, *A. hassalii*, *A. spiroides*, *Aphanizomenon flos-aquae*. Эти водоросли характерны для летнего периода, исключение составляет *Stephanodiscus tenuis*, максимальное развитие которого отмечено в осеннее время.

Таблица 1
Распределение видов планктонных водорослей в заливе Провал по основным систематическим группам в сезонном аспекте

Группы водорослей	Всего видов	Оймур		Черная Колка		Обломов. прорва		Оймур		Черная Колка		Обломов. прорва		Оймур
		весна	лето	осень	зима	весна	лето	осень	зима					
										Оймур	Центр	Черная Колка	Обломов. прорва	
<i>Cyanophyta</i>	22	1	2	—	7	15	16	13	—	—	1	—	—	—
<i>Chrysophyta</i>	6	2	2	—	4	5	3	—	—	1	—	—	—	1
<i>Bacillariophyta</i>	27	13	11	12	14	19	16	15	9	10	9	10	4	4
<i>Pirrophyta</i>	3	1	—	—	1	1	2	1	—	—	—	—	—	1
<i>Euglenophyta</i>	2	—	—	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—
<i>Chlorophyta, Volvocales</i>	3	1	1	1	2	3	3	1	—	—	—	—	—	—
<i>Chlorophyta, Protococcales</i>	53	8	12	4	35	26	35	24	4	4	8	2	1	1
<i>Chlorophyta, Ulotrichales</i>	1	—	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—
<i>Chlorophyta, Desmidiiales</i>	7	—	—	—	3	5	—	1	—	—	—	—	—	—
Итого	124	26	28	17	67	75	78	60	13	15	18	12	7	7

За исследованный период в фитопланктоне залива Провал обнаружено 124 формы водорослей. Доминирующими группами по числу видов оказались протококковые, диатомовые и сине-зеленые (соответственно 53, 27 и 22 формы). Число видов других систематических групп невелико. Из табл. 1 видно, что наибольшее количество видов водорослей приходится на летний период. Главная роль в создании видовой разнообразия фитопланктона принадлежит протококковым, диатомовым и сине-зеленым водорослям, в меньшей степени — золотистым и десмидиевым. Весной и осенью видовой состав фитопланктона слагается преимущественно из протококковых и диатомовых водорослей. В зимний период жизнь фитопланктона замирает и его видовой состав очень беден. Сроки вегетации всех обнаруженных водорослей представлены в приложении.

Сезонная динамика биомассы и численности фитопланктона

Весна (март — май). Развитие фитопланктона начинается еще подо льдом в первой декаде марта, когда встречаются единичные экземпляры холодолюбивых байкальских водорослей: *Melosira baicalensis*,

M. islandica subsp. *helvetica*, *Cyclotella baicalensis*, *Peridinium baicalense*, *Dinobryon cylindricum*.

Перечисленные виды характерны в этот период и для Селенгинского мелководья Байкала [8]. В середине — конце марта их численность в заливе увеличивается и биомасса превышает 200 мг/м³. Холодолюбивые байкальские водоросли недолго присутствуют в заливе и уже в апреле сменяются такими видами, как *Stephanodiscus hantzschii*, *Cyclotella* sp., *Nitzschia acicularis*, которые свойственны как дельтовым протокам Селенги, так и заливу Провал. Однако их интенсивное развитие начинается в Провале только в мае. Количество фитопланктона возрастает в основном за счет трех указанных выше видов диатомовых. Общая биомасса планктонных водорослей в мае в различных участках залива колеблется от 167 до 295 мг/м³, численность — от 543 тыс. до 1321 тыс. клеток в литре. Таким образом, в течение всей весны фитопланктон носит резко выраженный диатомовый характер (см. табл. 2).

Лето (июнь — август). Биологическое лето в Провале начинается значительно раньше, чем в других участках Байкала. Вследствие мелководности залива вода быстро прогревается, и уже в июне температура поверхностного слоя достигает 17—18°С и на этом уровне держится до сентября.

Таблица 2

Среднемесячная численность и биомасса основных групп водорослей в поверхностном слое залива Провал в 1958—1959 гг.
(в числителе — тыс. клеток в литре, в знаменателе — биомасса в мг/м³)

Водоросли	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI
1,5 км от дер. Оймур													
Протококковые	173	590	167	202	0,6	0,7	0	0	0	0	0	15	430
	13	47	16	14,8	0,12	0,1	0	0	0	0	0	3	46
Диатомовые	1033	985	729	558	58,3	722	73	1,5	1,6	27	23	1085	630
	410	274,4	148,1	292	55,1	739,6	51	0,2	0,2	113,5	9,5	266,5	217
Сине-зеленые	1342	1025	818	127	0	0	0	0	0	0	0	0	33
	200,4	190	128	42	0	0	0	0	0	0	0	0	2,1
Золотистые	0	35	0	0	0	0	1,4	0	0	3,9	0	15	0
		30,5					1,8			5,8		13,1	
Итого	2548	2635	1714	887	58,9	722,7	74,4	1,5	1,6	30,9	23	1115	1093
	623,4	541,9	292,1	348,8	55,22	739,7	52,8	0,2	0,2	119,3	9,5	282,6	265,1
Против мыса Черная Колка													
Протококковые	16	219	114	128	14	1,8						19	44
	1,9	11,4	7,9	6,5	0,8	0,36						3,8	11,5
Диатомовые	397	1406	520	465	390,8	127						1302	234
	132	360,6	89	185	245	76,3						209	46
Сине-зеленые	3828	3815	1143	39	0							0	41
	344	630	322	5,5								0	8,9
Золотистые	0	0	0	0	0	0						0	0
Итого	4241	5440	1777	632	404,8	128,8						1321	319
	477,9	1002	418,9	197,1	245,8	76,66						212,8	66,4

Окончание табл. 2

Водоросли	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI
Центр залива													
Протококковые	110	71	7,4	12	12							25	60
	2,6	10,6	2,4	2,3	1,7							3,4	10,7
Диатомовые	570	721	99	155	581							1018	434
	261	177	53	52,5	518							290,7	150
Сине-зеленые	470	293	429	78,5	0							0,5	99
	78,4	43,5	70	21	0							0,1	22
Золотистые	25		8	5,5	0,1							1	32
	22		6,8	2,2	0,1							0,8	29
Итого	1175	1085	543,4	251	593,1							1044,5	625
	364	231,1	132,2	78	519,8							295	211,7
Обломовская прорва													
Протококковые		48,8	125	72	5	3						12	64
		7,8	13	4	1,0	0,5						2,2	15,3
Диатомовые		1219	278	217	59	82						531	284
		316	68	113	42	146						165	77,2
Сине-зеленые		0	755	144	0	0						0	
		0	134	46,4	0	0						0	84
Золотистые		0	0	0	0	0						0	64
Итого		1267,8	1158	433	64	85						543	432
		323,8	215	163,4	43	146,5						167,2	156,5

Численность и биомасса в летний период создаются главным образом диатомовыми, сине-зелеными и отчасти протококковыми водорослями. Роль остальных групп крайне незначительна. Фитопланктон придонного слоя в основных чертах сходен с поверхностным. Конкретные данные о количестве фитопланктона в заливе по группам водорослей в поверхностном слое представлены в табл. 2.

Из диатомовых особенно бурно развивается *Stephanodiscus hantzschii*, *Cyclotella* sp., *Nitzschia acicularis*, интенсивное развитие которых характерно и для дельтовых протоков Селенги, когда в период летнего максимума их численность достигает около 2 млн. клеток в литре [9]. Количественное распределение этих трех доминантных видов в заливе неравномерно, и наибольшая их концентрация обнаружена во внутренних участках Провала, находящихся под большим влиянием селенгинских вод (табл. 3).

Кроме прупнировки водорослей, слагающейся из *Stephanodiscus hantzschii*, *Cyclotella* sp., *Nitzschia acicularis*, в первой декаде июля образует вспышку *Melosira italica* — одна из характерных форм залива. Наибольшее количественное развитие этой водоросли отмечено против мыса Черная Колка, где ее численность превышала 2 млн. клеток в литре, а биомасса достигала 500 мг/м³. Вспышка *Melosira italica* в заливе была непродолжительной и захватила только июль. В последующие месяцы эта диатомея встречалась в небольших количествах.

Asterionella gracillima, *A. formosa*, *Melosira distans*, *Synedra ulna* var. *danica*, *S. acus* var. *radians*, *Cyclotella minuta*, *Melosira granulata*, *M. granulata* var. *angustissima* и другие присутствуют как примесь к массовым формам и не образуют высокой численности.

Таблица 3

Численность и биомасса *Stephanodiscus hantzschii*, *Cyclotella* sp., *Nitzschia acicularis* в заливе Провал летом 1958 г. (в числителе — численность в тыс. клеток в литре, в знаменателе — биомасса в мг/м³)

Место исследования	VI	VII	VIII
Против дельтовых проток р. Селенги	—	1593	1180
	—	292	180
Против дер. Оймур	920	863	699
	299	237	114
Центр залива	450	390	122
	162	54	21
Против мыса Черная Колка	144	279	462
	44	52	66
Обломовская прорва	—	30	177
	—	4	28

Второй группой, слагающей фитопланктон залива в летний период, являются сине-зеленые водоросли. Их интенсивное развитие происходит с июня по август. К массовым формам, образующим «цветение» воды в заливе, принадлежат *Anabaena lemmermannii*, *A. hassalii*, *Aphanizomenon flos-aquae*. Другие виды сине-зеленых водорослей, такие, как *Anabaena verrucosa* f. *major*, *A. scheremetieva*, *A. spiroides*, встречаются в значительно меньшем количестве. Максимум развития сине-зеленых водорослей отмечен в июле против Черной Колки, где их численность составляла 3815 тыс. клеток в литре, а биомасса — 630 мг/м³. В центральной части и особенно в Обломовской прорве во весь период вегетации сине-зеленые развивались в несколько меньшем количестве (см. табл. 2).

Роль группы протококковых в общей биомассе, несмотря на видовое разнообразие, невелика. Численность протококковых создается в основном такими видами, как *Ankistrodesmus pseudomirabilis*, *Dictyosphaerium pulchellum*, *Actinastrum hantzschii* var. *gracile*, видами рода *Scenedesmus*, которые распространены по всему заливу с преобладанием против дер. Оймур и мыса Черной Колки. Золотистые водоросли играют весьма скромную роль в фитопланктоне залива и представлены летом такими видами, как *Dinobryon elegans*, *D. sociale*, *D. divergens*. Немногочисленные виды десмидиевых, вольвоксовых, эвгленовых и улотриковых водорослей встречаются в течение всего года единичными экземплярами.

Общая численность фитопланктона залива Провал в течение летнего периода в поверхностном слое воды колебалась в различных участках залива от 543,4 тыс. до 5440 тыс. клеток в литре, а биомасса — от 132,2 до 1002 мг/м³. В придонном слое численность колебалась в пределах от 198 тыс. до 1353 тыс. клеток в литре, а биомасса — от 51 до 525 мг/м³. Принимая во внимание, что основными группами, создающими численность и биомассу фитопланктона летом, являются группы сине-зеленых и

диатомовых водорослей, можно охарактеризовать фитопланктон в этот период как сине-зелено-диатомовый.

Осень (сентябрь — ноябрь). Понижение температуры воды до 13—14°С наблюдается в первой половине сентября. Резкое охлаждение воды до 6—4°С происходит в конце сентября — начале октября. В конце октября температура воды не превышала 2°С. В ноябре залив покрывается льдом. В фитопланктоне происходят значительные изменения. Теплолюбивые летние виды почти полностью прекращают вегетацию. Интенсивно вегетирует в осенний период *Asterionella formosa*. Эта водоросль встречается во все сезоны года, кроме зимы. Однако максимальное развитие *Asterionella formosa* наблюдалось в сентябре, когда она была распространена по всему заливу с преобладанием во внутренних участках. Так, против Оймура ее численность составляла 233 тыс. клеток в литре. В октябре — ноябре фитопланктон представлен преимущественно одним видом — *Stephanodiscus tenuis* ssp. *radiolaria*, недавно описанным А. П. Скабичевским [10] для планктона Иртыша. Впервые в большом количестве эта водоросль появилась в первой половине октября в центральной части залива. Ее численность в это время была равна 360 тыс. клеток в литре, а биомасса составляла 372 мг/м³. Во второй половине октября и в ноябре количество *Stephanodiscus tenuis* ssp. *radiolaria* продолжает увеличиваться по всему заливу. Ее максимальная численность (721 тыс. клеток в литре) и биомасса (739 мг/м³) были отмечены в ноябре во внутренней части залива (против Оймура).

В зимний период (декабрь — февраль), в связи с мощным ледяным покровом, достигающим 1,5 м, плотным слоем снега 15—20 см толщиной, а следовательно, значительным ослаблением интенсивности проникновения света, жизнь фитопланктона почти полностью прекращается. В декабре фитопланктон представляет собой остатки летне-осенней вегетации, когда в небольших количествах встречаются *Stephanodiscus tenuis* ssp. *radiolaria*, *S. hantzschii*, а также вновь появляются в незначительных количествах *Peridinium baicalense*, *Peridinium* sp. В январе и феврале фитопланктон еще беднее и состоит из единичных экземпляров двух последних видов.

Сравнивая залив Провал с другими заливами Байкала (Баргузинским, Чивыркуйским, заливом Мухор в Малом Море, фитопланктон которых изучался А. П. Скабичевским, В. Н. Яснитским, О. М. Кожовой [11—14]), нужно отметить, что залив Провал более богат, чем перечисленные заливы, и по флористическому составу и по численности водорослей. Произвести сравнительную оценку фитопланктона залива Провал с фитопланктоном других мелких участков Байкала — сорами — не представляется возможным, так как последние изучены крайне слабо и по ним отсутствуют количественные данные.

Выводы

1. За период исследований в фитопланктоне залива Провал обнаружено 124 формы водорослей. Доминирующими группами по числу видов оказались протококковые, диатомовые и сине-зеленые (соответственно 53, 27 и 22 формы водорослей). Число видов других систематических групп невелико.

2. На фитопланктон залива большое влияние оказывают дельтовые протоки р. Селенги, впадающие в Провал. Из 124 форм водорослей, обнаруженных в заливе, 81 форма встречается в дельтовых протоках р. Селенги. Массовые формы водорослей (*Stephanodiscus hantzschii*, *Cy-*

Водоросли	Сроки вегетации											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
*106. <i>S. acuminatus</i> (Lagerh) Chod.												
*107. <i>S. acuminatus</i> var. <i>biseriatus</i> Reinh.												
108. <i>S. acuminatus</i> var. <i>elongatus</i> Smith.												
*109. <i>S. bijugatus</i> (Turp) Kütz.												
*110. <i>S. arcuatus</i> Lemm.												
*111. <i>S. arcuatus</i> var. <i>platidiscus</i> Smith.												
*112. <i>S. quadricauda</i> (Turp) Breb.												
*113. <i>S. quadricauda</i> var. <i>abundans</i> Kirchn.												
114. <i>Micractinium bornhemien- se</i> (Conrod) Korschik.												
115. <i>M. quadrisetum</i> (Lemm) G. S. Smith.												
116. <i>Elakatothrix lacustris</i> Korschik.												
Chlorophyta, Ulotrichales												
*117. <i>Binuclearia</i> sp.												
Chlorophyta, Desmidiates												
*118. <i>Closterium prorum</i> Breb.												
*119. <i>C. leiblenii</i> Kütz.												
*120. <i>C. moniliferum</i> (Bory) Ehrenb.												
*121. <i>C. kutzingii</i> Breb.												
*122. <i>C. sp.</i>												
*123. <i>Cosmarium</i> sp.												
*124. <i>Staurastrum</i> sp.												

Примечание. Звездочкой отмечены водоросли, обнаруженные в зал. Прова и дельтовых протоках р. Селенги.

Л. А. ИВЛИЕВ, Д. Г. КОНОНОВ

ЛИСТВЕННИЧНАЯ МУХА (*Hylemia laricicola* Karl) — МАССОВЫЙ ВРЕДИТЕЛЬ СЕМЯН ЛИСТВЕННИЦЫ НА КАМЧАТКЕ

В лесах Камчатки лиственничная муха наносит огромный вред, являясь одной из главных причин неудовлетворительного состояния естественного возобновления лиственницы даурской. Вредоносность лиственничной мухи в последние годы так возросла, что отпала даже возможность сбора семян лиственницы для ее искусственного возобновления.

Лиственничная муха (*Hylemia laricicola* Karl), как вредитель семян лиственницы, впервые была отмечена Зейтнером в Австрии и описана Карлем, который первоначально назвал ее *Chortophila laricicola* Karl. Сведения о вредителе в СССР ограничиваются работой Е. В. Зоной [1], проводившей свои исследования в лиственничниках Прибайкалья. Краткие данные по биологии лиственничной мухи, заимствованные у Е. В. Зоной, проводятся Д. Н. Фроловым [2], И. А. Костиным [3], изучавшим вредителя в горных лесах Казахстана, и в справочной литературе [4].

До последнего времени, судя по опубликованным данным, восточной границей распространения этого вида считалась Восточная Сибирь. Нахождение нами вредителя на Камчатке расширяет представление о его ареале. Есть основания утверждать, что лиственничная муха повсеместно распространена и в лиственничниках материковой части Дальнего Востока* и в сопредельных районах Китая.

Подробное морфологическое описание вредителя приводится Е. В. Зоной [1], поэтому мы ограничимся лишь краткой характеристикой его биологии, экологии и хозяйственного значения в своеобразных условиях Камчатки**.

Биология. Лет мухи в условиях Камчатки сильно растянут. Судя по возрасту найденных нами в июне личинок мухи, он начинается с последней декады мая и продолжается до первых чисел июля. Откладка яиц происходит с первых чисел июня, но массовый характер принимает лишь со второй декады этого месяца и до начала июля. Отдельные свежотложенные яйца вредителя удавалось находить до 10 июля. Самки мухи откладывают яйца под чешуйки молодых, только что завязавших шишек лиственницы. В одну шишку откладывается 1—2, реже 3, очень редко 4 яйца. В естественных условиях отрождение личинок из яиц происходит на 10—15-й день. Вышедшие из яиц личинки сразу же начинают питаться и через 5—6 дней, достигнув 3 мм в длину, первый раз линяют.

* В. Н. Любарской (ДВФ АН СССР) были обнаружены личинки лиственничной мухи в партии семян, доставленных из Хабаровского края. В 1959 г. нами выявлено сильное заражение этим вредителем шишек лиственницы в Амурской области.
** Размеры имаго лиственничной мухи в работе Е. В. Зоной [1] и других исследователей отсутствуют; по данным наших измерений, длина тела взрослого насекомого составляет от 2,6 до 3,4 мм, размах крыльев 5,3—7,4 мм.

Вторая линька происходит через неделю после первой, к этому времени длина личинки составляет около 5 мм. Личинки последнего возраста усиленно питаются в течение целого месяца и к моменту ухода на зимовку имеют длину от 6 до 8 мм. Уход личинок из шишек начинается с последних чисел июля и продолжается до третьей декады августа. Личинки, соевый характер он имеет в течение первой половины августа. Личинки, выползая из-под чешуек шишки, падают с крон на землю и углубляются в верхний слой подстилки, где вскоре превращаются в ложнококон. Залегание подавляющего большинства ложнококонов лиственничной мухи в подстилке наблюдалось на глубине 1—3 см. Глубже 4 см ложнококоны встречались крайне редко. Закончившиеся в подстилке личинки в продолжение почти 9 месяцев находятся в состоянии зимней диапаузы. Окукливание личинок происходит лишь весной следующего года. Таким образом, общая продолжительность развития лиственничной мухи составляет в условиях Камчатки 1 год (табл. 1).

Таблица 1

Схема развития лиственничной мухи

Год	Стадии развития по месяцам					
	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь—март
Первый			+	+	+	+
			—	—	—	—
Второй	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
			○	○	○	
			+	+		
						⊖
						⊖
						⊖
						⊖
						⊖
						⊖
						⊖

Условные обозначения: «+» — взрослое насекомое, «—» — стадия яйца, «←→» — личинка, «⊖» — закончившаяся личинка, «○» — куколка, «—» — период наибольшего вреда.

Шишки лиственницы, поврежденные личинками мухи, не имеют наружных признаков отличия от здоровых. Развитие личинок в шишках происходит в основном за счет семян; значительно реже ими повреждается внутренняя часть чешушки.

Личинки первого возраста питаются молодыми семенами лиственницы, делая при этом небольшое отверстие. Развитие личинки до момента первой линьки происходит за счет одного семечка. Перелинявшая личинка ест также мало и лишь в конце своего возрастного развития перебирается на соседнее семечко. Наибольший вред причиняют личинки в третьем, последнем возрасте, особенно перед уходом на зимовку. Прodelьвая спиралевидный ход внутри шишки, взрослая личинка уничтожает большую часть семян, повреждая при этом крылышки, а иногда даже нижнюю часть покровных чешуек шишки. Одна личинка мухи способна уничтожить в шишке до 75—80% семян. При этом неповрежденными остаются недоразвитые семена в верхней части шишки и несколько семечек у ее основания. По сообщению директора Средне-Камчатского лесхоза Е. И. Кравченко, всхожесть таких семян не превышает 10%. При поселении в одной шишке 2—3 личинок непораженных семян в ней практически не сохраняется. По данным наших исследований, в 1958—1959 гг. частота встречаемости в поврежденных шишках одной личинки составляла 68,0%, двух — 26,3% и трех — 5,7%*.

Наряду с лиственничной мухой семена и шишки лиственницы даурской в условиях Камчатки повреждались и другими вредителями, из которых наибольшего внимания заслуживают семяед *Eurytoma* sp., шишковая листовертка *Laspeyresia* sp. и еловая огневка *Dioryctria abietella* F. Ущерб, причиняемый этими вредителями, в различных районах Камчатки не был одинаков, однако чаще эти виды лишь сопутствовали лиственничной мухе. Характер повреждений, наносимых этими вредителями, показан на рис. 1.

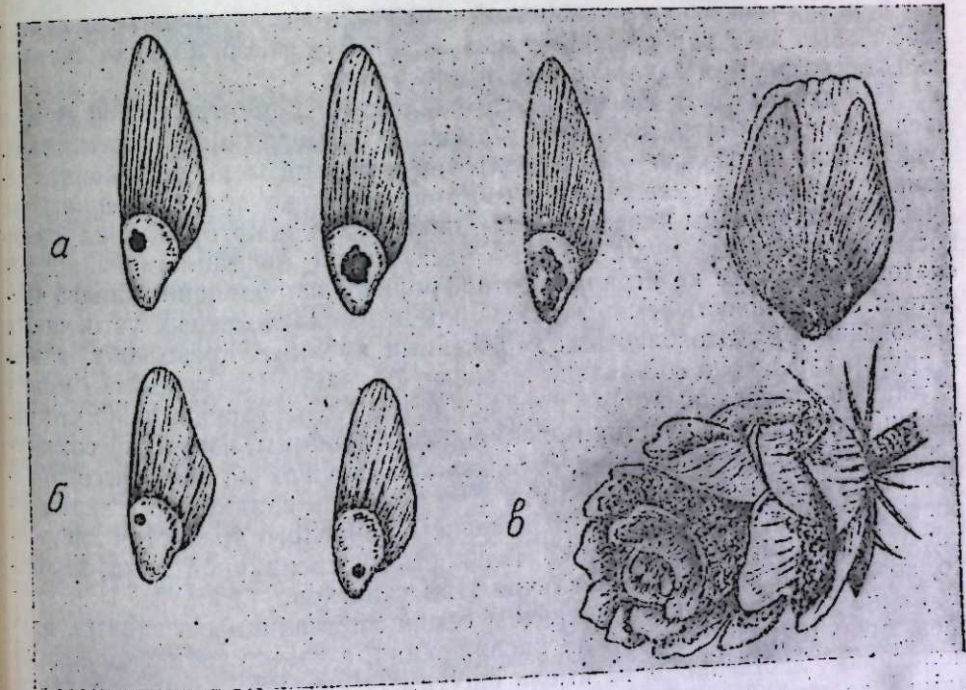


Рис. 1. Семена и шишки лиственницы, поврежденные: а — личинками лиственничной мухи; б — семяедом; в — гусеницами листовертки.

* При анализе большого количества зараженных шишек отмечено несколько случаев нахождения в одной шишке четырех, чаще разновозрастных, личинок лиственничной мухи.

Экология вредителя. В 1957, 1958 и 1959 гг. лиственничная муха имела массовый характер распространения по всей долине р. Камчатки и ее притока Еловки. Учет зараженности шишек и семян даурской лиственницы, проведенный нами в 1958 г. в различных районах полуострова Камчатки, показывает, насколько серьезен вред, наносимый лиственничной мухой (табл. 2).

Таблица
Зараженность шишек и семян лиственницы лиственничной мухой и другими вредителями

Район наблюдения	Число анализируемых деревьев	Средний процент зараженности шишек			Средний процент зараженности семян		
		лиственничной мухой	другими вредителями семян	всеми вредителями	лиственничной мухой	другими вредителями семян	всеми вредителями
Милюково, ур. Кирганик	10	88,1	0,7	88,1	82,7	0,6	83,3
Окр. пос. Долиновки	5	95,0	3,5	95,3	88,2	1,6	89,8
Окр. пос. Шапино	20	98,2	4,7	98,4	76,1	8,0	84,1
Окр. пос. Лазо	22	99,8	6,2	99,9	86,8	1,9	88,8
Окр. пос. Козыревска	50	96,1	14,1	97,3	74,3	8,6	82,9
Окр. Козыревского совхоза	5	98,1	12,0	99,6	82,3	3,1	89,4
Окр. пос. Ключи	5	82,1	20,8	92,1	72,3	11,8	84,4
Р. Еловка	28	62,6	46,5	94,1	52,6	35,8	88,4
Окр. оз. Каменское	5	87,6	36,6	90,9	53,3	20,7	80,1

В целях выяснения стацональной избирательности вредителя нами в 1958 г. был взят ряд сравнительных моделей в различных по составу, полноте, возрасту и захламленности древостоях.

Результаты учета показали, что численность лиственничной мухи и вред, наносимый ею в этот период в чистых и смешанных насаждениях существенно не различались. Вредителем в равной мере поражались семена в чистых и в смешанных древостоях и только при снижении доли участия лиственницы менее единицы наблюдался некоторый спад активности лиственничной мухи. Полнота насаждений, по данным наших исследований, также не играла заметной роли в распределении запаса вредителя. Зараженность семян лиственницы не имела заметных устойчивых отклонений в высокополнотных изреженных рубками древостоях, в том и другом случае она составляла не менее 75—80%. Исключением может служить обследованный нами в окрестностях Козыревска только что начавший плодоносить участок молодняка лиственницы, имеющий сомкнутость полога, равную единице. Зараженность шишек на этом высокополнотном участке молодняка была на 28% ниже по сравнению с зараженностью примыкающего к нему изреженного взрослого древостоя лиственницы. В данном случае на избирательность лиственничной мухи, вероятно, повлияло и возрастное различие этих участков.

В целом зараженность шишек и семян лиственницы в спелых, преобладающих и средневозрастных насаждениях, а также среднеполнотных молодняках лиственницы не имела ощутимых различий. Обследованные нами в долине Камчатки лиственничники имели различную, но чаще высокую естественную и искусственную захламленность старым валежом, буреломом, ветровалом, оставленными на лесосеках порубочными остатками и дровяной древесиной. По мнению Е. В. Зоной [1], степень захламленности явилась одной из главных причин, определившей распространение лиственничной мухи и интенсивность вреда, наносимого ею в

светлохвойных лесах Прибайкалья. В условиях Камчатки захламленность не играла существенной роли. По данным детального учета, зараженность шишек лиственницы этим вредителем на сильно и слабо захламленных участках леса превышала 80%. Лиственница даурская на Камчатке имеет разорванный ареал. Наряду с большими массивами в долине р. Камчатки, она встречается на небольших по площади изолированных участках или в виде групп деревьев, расположенных на значительном расстоянии от центрального «острова» хвойных лесов. Осмотр некоторых таких участков и небольших групп деревьев лиственницы в районе Милюково, Ключей и по р. Еловке показал, что они также сильно повреждались на протяжении последних лет лиственничной мухой. Лишь по р. Еловке в сухих лишайниковых лиственничниках зараженность шишек личинками мух не превышала 60%, но благодаря активизации здесь других вредителей семян общая зараженность составила 88,4%. Учет распределения лиственничной мухи в пределах различных ярусов кроны показал, что верхний и средний ярусы заселяются вредителем несколько больше, чем нижний.

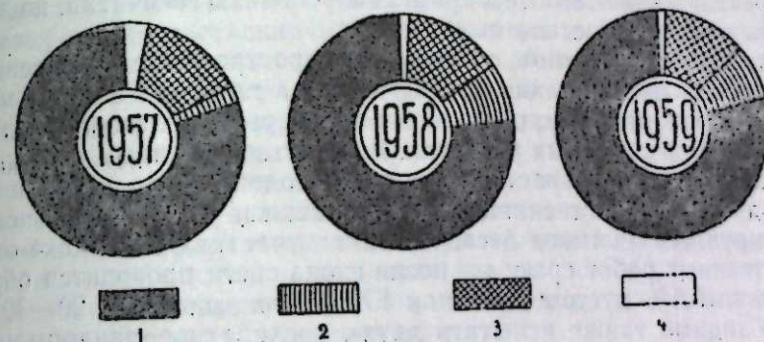


Рис. 2. Повреждаемость семян лиственницы в 1957, 1958 и 1959 гг. лиственничной мухой и другими сопутствующими ей вредителями.
1 — семена, пораженные лиственничной мухой; 2 — семена, поврежденные семеедом и листовёрткой; 3 — недоразвитые семена; 4 — здоровые.

Вред, наносимый лиственничной мухой в лесах Камчатки, на протяжении ряда последних лет имеет устойчивый массовый характер. Из данных диаграммы (рис. 2) видно, что в 1957, 1958 и 1959 гг. зараженность семян лиственницы лиственничной мухой и другими вредителями составляла свыше 80%, а количество сохранившихся здоровых семян не превышало 3,4%. Не имея до начала исследований фактических данных о численности вредителя, мы предположили, что первоначальное нарастание запаса вредителя произошло в начале последнего десятилетия, начале которого в 1949 г. наблюдалось обильное плодоношение лиственницы. Колебания численности лиственничной мухи в условиях Камчатки, по нашему мнению, прежде всего определяются ее трофическими и некоторыми другими биоценологическими связями, а также отчасти прямым и косвенным воздействием факторов климатического порядка. Чередуемость урожайных и неурожайных лет лиственницы даурской влияет и на динамику запаса лиственничной мухи. Отсутствие или единичное плодоношение лиственницы вызывает резкое сокращение численности вредителя. Так, в 1959 г. благодаря единичному плодоношению лиственницы запас вредителя, несмотря на крайне высокую степень зараженности еди-

* Плодоношение лиственницы в последующие годы, до начала наших работ, исключая 1954 г., по данным работников лесного хозяйства, было слабым. 1957 и 1958 гг. были также неурожайными, а в 1959 г. наблюдалось единичное плодоношение лиственницы.

Экология вредителя. В 1957, 1958 и 1959 гг. лиственничная муха имела массовый характер распространения по всей долине р. Камчатки и ее притока Еловки. Учет зараженности шишек и семян даурской лиственницы, проведенный нами в 1958 г. в различных районах полуострова Камчатка, показывает, насколько серьезен вред, наносимый лиственничной мухой (табл. 2).

Таблица
Зараженность шишек и семян лиственницы лиственничной мухой и другими вредителями

Район наблюдения	Число анализируемых деревьев	Средний процент зараженности шишек			Средний процент зараженности семян		
		лиственничной мухой	другими вредителями семян	всеми вредителями	лиственничной мухой	другими вредителями семян	всеми вредителями
Мильково, ур. Кирганик	10	88,1	0,7	88,1	82,7	0,6	83,3
Окр. пос. Долиновки	5	95,0	3,5	95,3	88,2	1,6	89,8
Окр. пос. Шапино	20	98,2	4,7	98,4	76,1	8,0	84,1
Окр. пос. Лазо	22	99,8	6,2	99,9	86,8	1,9	88,8
Окр. пос. Козыревска	50	96,1	14,1	97,3	74,3	8,6	82,9
Окр. Козыревского совхоза	5	98,1	12,0	99,6	82,3	3,1	89,4
Окр. пос. Ключи	5	82,1	20,8	92,1	72,3	11,8	84,4
Р. Еловка	28	62,6	46,5	94,1	52,6	35,8	88,4
Окр. оз. Каменское	5	87,6	36,6	90,9	59,3	20,7	80,1

В целях выяснения стацональной избирательности вредителя нами в 1958 г. был взят ряд сравнительных моделей в различных по составу, полноте, возрасту и захламленности древостоях.

Результаты учета показали, что численность лиственничной мухи и вред, наносимый ею в этот период в чистых и смешанных насаждениях существенно не различались. Вредителем в равной мере поражались семена в чистых и в смешанных древостоях и только при снижении доли участия лиственницы менее единицы наблюдался некоторый спад активности лиственничной мухи. Полнота насаждений, по данным наших исследований, также не играла заметной роли в распределении запаса вредителя. Зараженность семян лиственницы не имела заметных устойчивых отклонений в высокополнотных изреженных рубками древостоях, в том и другом случае она составляла не менее 75—80%. Исключением может служить обследованный нами в окрестностях Козыревска только что начавший плодоносить участок молодняка лиственницы, имеющий сомкнутость полога, равную единице. Зараженность шишек на этом высокополнотном участке молодняка была на 28% ниже по сравнению с зараженностью примыкающего к нему изреженного взрослого древостоя лиственницы. В данном случае на избирательность лиственничной мухи, вероятно, повлияло и возрастное различие этих участков.

В целом зараженность шишек и семян лиственницы в спелых, преобладающих и средневозрастных насаждениях, а также среднеполнотных молодняках лиственницы не имела ощутимых различий. Обследованные нами в долине Камчатки лиственничники имели различную, но чаще высокую естественную и искусственную захламленность старым валежком, буреломом, ветровалом, оставленными на лесосеках порубочными остатками и дровяной древесиной. По мнению Е. В. Зоновой [1], степень захламленности явилась одной из главных причин, определившей распространение лиственничной мухи и интенсивность вреда, наносимого ею

в светлых лесах Прибайкалья. В условиях Камчатки захламленность не играла существенной роли. По данным детального учета, зараженность шишек лиственницы этим вредителем на сильно и слабо захламленных участках леса превышала 80%. Лиственница даурская на Камчатке имеет разорванный ареал. Наряду с большими массивами в долине р. Камчатки, она встречается на небольших по площади изолированных участках или в виде групп деревьев, расположенных на значительном расстоянии от центрального «острова» хвойных лесов. Осмотр некоторых таких участков и небольших групп деревьев лиственницы в районе Мильково, Ключей и по р. Еловке показал, что они также сильно повреждались на протяжении последних лет лиственничной мухой. Лишь по р. Еловке в сухих лишайниковых лиственничниках зараженность шишек личинками мух не превышала 60%, но благодаря активизации здесь других вредителей семян общая зараженность составила 88,4%. Учет распределения лиственничной мухи в пределах различных ярусов кроны показал, что верхний и средний ярусы заселяются вредителем несколько больше, чем нижний.

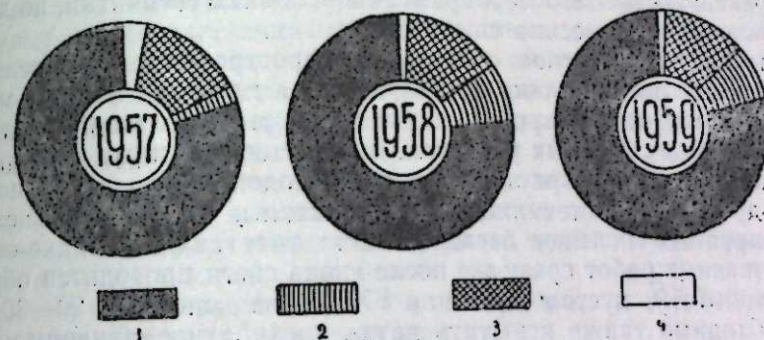


Рис. 2. Повреждаемость семян лиственницы в 1957, 1958 и 1959 гг. лиственничной мухой и другими сопутствующими ей вредителями.
1 — семена, пораженные лиственничной мухой; 2 — семена, поврежденные семеедом и листовёрткой; 3 — недоразвитые семена; 4 — здоровые.

Вред, наносимый лиственничной мухой в лесах Камчатки, на протяжении ряда последних лет имеет устойчивый массовый характер. Из данных диаграммы (рис. 2) видно, что в 1957, 1958 и 1959 гг. зараженность семян лиственницы лиственничной мухой и другими вредителями составляла свыше 80%, а количество сохранившихся здоровых семян не превышало 3,4%. Не имея до начала исследований фактических данных о численности вредителя, мы предположили, что первоначальное нарастание запаса вредителя произошло в начале последнего десятилетия, начало которого в 1949 г. наблюдалось обильное плодоношение лиственницы. Колебания численности лиственничной мухи в условиях Камчатки, по нашему мнению, прежде всего определяются ее трофическими и некоторыми другими биоценологическими связями, а также отчасти прямым и косвенным воздействием факторов климатического порядка. Чередуемость урожайных и неурожайных лет лиственницы даурской влияет и на динамику запаса лиственничной мухи. Отсутствие или единичное плодоношение лиственницы вызывает резкое сокращение численности вредителя. Так, в 1959 г. благодаря единичному плодоношению лиственницы запас вредителя, несмотря на крайне высокую степень зараженности еди-

* Плодоношение лиственницы в последующие годы, до начала наших работ, исключая 1954 г., по данным работников лесного хозяйства, было слабым. 1957 и 1958 гг. были также неурожайными, а в 1959 г. наблюдалось единичное плодоношение лиственницы.

ничных шишек, резко сократился по сравнению с предшествующим годом. Роль паразитов в 1958 и 1959 гг. была незначительной, зараженность ложнококонов не превышала 10—15%. Однако вполне вероятно, что в отдельные годы паразиты служат причиной затухания очагов этого вредителя. Влияние климатических факторов (температурный режим, влажность воздуха, осадки и т. д.) проявляется как путем прямого воздействия на вредителя, определяя продолжительность его развития, так и косвенно, обуславливая физиологическое состояние и плодоношение кормовой породы.

На колебание численности лиственничной мухи иногда влияют также весенние и осенние пожары, во время которых погибает значительная часть ложнококонов вредителя, располагающихся в верхнем слое подстилки.

Меры борьбы. До последнего времени специальных истребительных мер борьбы с лиственничной мухой на территории СССР не проводилось. В качестве профилактической меры борьбы Е. В. Золотова [1] рекомендовала очистку семенных участков леса от захламленности, однако эффективность этого мероприятия в условиях Камчатки, по данным наших исследований, весьма сомнительна.

Учитывая повсеместное очаговое распространение лиственничной мухи в хвойных лесах долины р. Камчатки на площади более 1 млн. га, проведение каких-либо истребительных мер борьбы целесообразно сосредоточить лишь на семенных участках. В качестве семенных участков следует выбирать средневозрастные хорошо плодоносящие небольшие площади древостоев лиственницы, расположенные на значительном удалении от крупных массивов леса. На таких участках в порядке опытно-производственных работ сразу же после схода снега проводится обработка подстилки 5,5% дустом ДДТ или ГХЦГ из расчета 20—30 кг на 1 га. Необходимо также испытать двух-, трехкратное авиаопыливание или опрыскивание семенного участка этими химикатами в период лета лиственничной мухи. Учитывая местные фенологические особенности вредителя, первую обработку следует начинать при появлении хвой лиственницы, а повторные — с декадным разрывом. Кроме того, работникам лесного хозяйства следует установить постоянный надзор за очагами лиственничной мухи, чтобы приурочивать сбор семян к годам спада деятельности этого вредителя.

В последующие годы желательно провести специальные исследования по выяснению видового состава и уточнению хозяйственной деятельности паразитов лиственничной мухи, с помощью которых в будущем возможно осуществить борьбу с вредителем. Необходимо также продолжить работы по установлению причин колебания численности лиственничной мухи в межвспышечный период, когда особенно заметно проявляются факторы, способствующие нарастанию запаса вредителя.

Выводы

1. Лиственничная муха (*Hylemia laricicola* Karl), широко распространенная в светлых хвойных лесах полуострова Камчатки, является одной из основных причин неудовлетворительного хода естественного возобновления лиственницы даурской под пологом леса и на лесосеках.

2. В последние годы вредитель отмечен, кроме Камчатки, в ряде районов материковой части Дальнего Востока.

3. В условиях Камчатки лиственничная муха имеет одногодную генерацию. Массовый лет мухи происходит в июне. Наибольший вред причиняют взрослые личинки мухи в течение июля и первой половины августа.

ста. Зимует вредитель в верхнем слое подстилки в стадии ложнококона (пупария).

4. Наряду с лиственничной мухой шишки и семена лиственницы на Камчатке повреждаются и некоторыми другими вредителями — *Eurytoma* sp., *Laspeyresia* sp. и *Dioryctria abietella*, которые чаще сопутствуют ей.

5. Вред, наносимый лиственничной мухой, в 1957—1959 гг. имел повсеместно массовый характер. Состав, возраст, полнота и захламленность лиственничных древостоев существенно не влияли на стационарное распределение и численность вредителя. Заметное снижение активности вредителя отмечено лишь в загущенных молодняках, березняках с единичной примесью лиственницы, а также среди некоторых территориально изолированных древостоев лиственницы.

6. Колебания численности лиственничной мухи, в отличие от хвоегрызущих насекомых, во многом зависят от интенсивности плодоношения ее кормовой породы. Годы с хорошим и обильным плодоношением лиственницы способствуют нарастанию запаса вредителя, которым почти полностью уничтожаются семена последующих неурожайных лет. На динамику очагов лиственничной мухи, несомненно, влияют и другие факторы биотического (паразиты, хищники и т. д.) и климатического порядка.

7. В 1957—1959 гг. количество семян лиственницы, уничтоженных личинками мухи и сопутствующими ей вредителями, повсеместно превышало 80%, а запас здоровых семян, без учета недоразвитых, составлял всего от 0,9 до 3,4% от их первоначального количества. Если учесть низкую всхожесть уцелевших семян, а также то, что большая часть их при попадании в почву становится добычей мышевидных грызунов, то становится ясно, насколько серьезное влияние на процесс естественного возобновления светлых хвойных лесов Камчатки оказывают вредители семян и прежде всего лиственничная муха.

8. Учитывая полное отсутствие разработанных мер борьбы с лиственничной мухой и колоссальный ущерб, причиняемый ею на протяжении ряда последних лет, мы считаем возможным рекомендовать в порядке опытно-производственных работ обработку отдельных изолированных семенных участков ДДТ или ГХЦГ.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
10/XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Золотова, Лиственничная муха (*Chortophila laricicola* Karl) как вредитель семян лиственницы. Энтомологическое обозрение, т. XXV, № 3—4, 1935.
2. Д. Н. Флоров, Насекомые вредители хвойных насаждений Восточной Сибири. Иркутск, 1938.
3. И. А. Костин, Насекомые — вредители ели Шренка в Джунгарском, Заилийском и Кунгей Алатау. Тр. Ин-та зоологии АН Каз. ССР, т. VIII, 1958.
4. Справочник «Вредители леса», АН СССР, 1955.
5. В. Н. Любарская, Итоги лесопатологической экспертизы семян и плодов лесных пород Дальнего Востока, Читинской области и Якутской АССР. Докл. на научном совещ. по защите растений на Дальнем Востоке при ДВФ АН СССР, рукопись, 1953.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. В. КРИВОЩЕКОВ

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ МИГРАЦИИ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СВЕРХВЫСОКОГО ВАКУУМА

При удалении газа из малых объемов до давления менее чем 10^{-8} мм рт. ст. (сверхвысокий вакуум) возможно появление предела разрежения.

Ограничение понижения давления связано в основном с диффузией атмосферного гелия через стенки вакуум-провода или появлением в потоке насосной жидкости молекул с большой теплотой адсорбции на конденсирующей поверхности вакуум-провода.

За последнее время появился ряд работ, в которых рассматривается влияние факторов, ограничивающих предельное разрежение. Так, в работе [1] приведено обстоятельное исследование влияния адсорбции на режим течения газа, а в работе [2] исследовано действие десорбирующих процессов на скорость диффузии.

В данной работе рассматриваются некоторые другие молекулярные процессы, ограничивающие предельное разрежение в малых объемах.

Используя простые физические представления, можно показать, что насыщение вызывается появлением неупругого взаимодействия молекулы с поверхностью вакуум-провода.

Пусть n_1 — число молекул в единице объема, v — средняя скорость, α — коэффициент «прилипания» молекулы на поверхности, n_2 — число адсорбированных молекул на единице поверхности вакуум-провода и τ — время взаимодействия, тогда

$$n_2 = \frac{1}{4} n_1 \bar{v} \alpha \tau. \quad (1)$$

Но в этом случае устанавливается нестационарное течение газа, описываемое следующим уравнением:

$$V \frac{\partial n_1}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} - S \frac{\partial n_2}{\partial t}, \quad (2)$$

где V и S — объем и поверхность вакуум-провода и D_r — коэффициент диффузии.

В таком виде уравнение (2) используется в работе [2], где предполагалось, что равновесие адсорбции достигается за очень малое τ . Этот случай маловероятен при сверхвысоком вакууме, и поэтому уравнение позволяет только вычислить время движения газа в вакуум-проводе.

При сверхвысоком вакууме возрастает температурная десорбция газа и паров с поверхности вакуум-провода, что приводит к увеличению α для случая монослоя. Тогда, помимо обычного «прилипания» молекул, может возникнуть поверхностная миграция со своим значением D_m и соответствующая этому движению газа спонтанная десорбция.

В этом случае уравнение (2) распадается на два слабо зависимых уравнения:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D_r \frac{1}{1 + \alpha \frac{S}{V}} \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2} \quad (4)$$

с начальным условием $n = 0$ при $t = 0$ и $x > 0$ и $n = n_0$ при $x = x_0$ и всех t .

Как видно из начальных условий, полное решение этих уравнений весьма сложное, но для определения условий насыщения достаточно использовать только качественный анализ. Тогда из (4) следует [3], что

$$\tau \approx \frac{x^2}{4x_0 D_m}. \quad (5)$$

При давлении 10^{-6} – 10^{-7} мм рт. ст. и $\tau \leq 10^{-6}$ сек. миграция на свежеччищенной поверхности вакуум-провода не влияет на режим течения газа.

При сверхвысоком вакууме роль миграции и спонтанной десорбции можно учесть увеличением времени взаимодействия.

Подставляя значение τ из уравнения (5) в уравнение (3), получим для цилиндрического вакуум-провода длиной L скорость разрежения:

$$\frac{dn_1}{dt} = D_r S \frac{n_1}{L} \left(1 - 2 \left(e^{-\frac{t}{\tau}} - e^{-\frac{4t}{\tau}} + e^{-\frac{9t}{\tau}} - \dots \right) \right).$$

Очевидно, при $t \rightarrow \tau$ возникает предельное разрежение и устанавливается стационарное течение газа. Так как непосредственный учет спонтанной десорбции практически невозможен, то изучение скорости миграции газовых молекул на стенках вакуум-провода даст возможность достовернее определить предельное разрежение при сверхвысоком вакууме.

Институт радиофизики и электроники
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
30/V. 1960

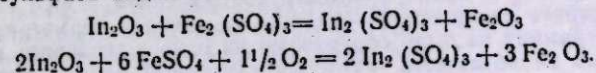
ЛИТЕРАТУРА

1. Chikara Hayashi, Role of Adsorption in Production and Measurements of High Vacuum. Vacuum Symposium Transactions, 1957.
2. Okamoto H., Tuzi I, «Adsorption of Water Vapors over Glass and other materials in Vacuum». J. Phys. Soc. of Japan, vol. 13, № 6, 1958.
3. Р. Бергер, Диффузия в твердых телах. Изд-во иностр. лит., М., 1947.

М. Н. ЗЫРЯНОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДИ ИНДИЯ С СУЛЬФАТАМИ
ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

При разработке технологии комплексного извлечения рассеянных элементов из промпродуктов металлургического производства нас интересовало взаимодействие окиси индия с сульфатами железа. Термодинамические расчеты в пределах температур 300–700° показали возможность протекания такой реакции в сторону образования воднорастворимого сульфата индия и окиси железа:



В данной работе ставилась цель выяснить степень и скорость взаимодействия в условиях, приемлемых для технологического процесса. Исходными материалами при изучении этих реакций служили химически чистые сульфаты железа и окись индия, из которых составлялась смесь заданного состава.

Методика исследования. Кварцевая лодочка с исследуемой смесью помещалась в кварцевую трубку, обогреваемую трубчатой печью. Один конец реакционной трубки с помещенной на глубину 70 мм капсулой для термпары был запаян, второй конец был закрыт шлифованной крышкой с тремя отводами: для отсоса газов, для присоединения к водяному манометру и для подачи воздуха в случае применения сульфата закиси железа. Лодочка с навеской исследуемой смеси ставилась в точно фиксированном положении с таким расчетом, чтобы центр ее приходился в зоне самой высокой температуры.

Перед помещением навески в реакционную трубку температура поднималась на 20—30° выше заданной, затем ставилась лодочка с навеской. При этом температура падала до заданной и поддерживалась до конца опыта терморегулятором в пределах $\pm 5^\circ$. Во время подъема температуры воздух из реакционной трубки вытеснялся воздухом, пропущенным через растворы KOH, H₂SO₄ и прокаленный CaCl₂. Таким образом, опыты проводились в очищенном и осушенном воздухе. Воздух подавался из газометра со скоростью 1—2 л/час в течение времени подъема температуры подача воздуха прекращалась. С помещением навески в зоне максимальной температуры подача воздуха прекращалась. Отсос газов производился водоструйным насосом при весьма незначительной тяге. Через заданный отрезок времени лодочка с продуктом извлекалась в пробирку с припойной трубкой и вследствие гигроскопичности продукта помещалась в пробирку с припойной трубкой и вследствие гигроскопичности продукта помещалась в пробирку с припойной трубкой и вследствие гигроскопичности продукта помещалась в пробирку с припойной трубкой. Затем отбиралась проба на рентгеноструктурный анализ для качественного определения образования сульфата индия. Остаток подвергался водному выщелачиванию при pH ~ 2, температуре 85° в течение 4 часов. Остаток водного выщелачивания и фильтрат подвергались химическому анализу для определения индия и серного ангидрида. По количеству перешедшего в раствор индия и содержанию его в остатке выщелачивания вычислялась степень взаимодействия окиси индия с сульфатами железа.

Опыты по изучению влияния температуры проводились при стехиометрическом соотношении компонентов и продолжительности прокалывания 4 часа. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние температуры на степень взаимодействия окиси индия с сульфатом окиси железа

Температура, °C	Содержание SO ₂ в продукте прокалывания		Перешло In ₂ O ₃ и сульфат индия		Разложился сульфат железа	
	z	% к содержанию SO ₂ в исходной смеси	z	% к содержанию In ₂ O ₃ в исходной смеси	z	% к содержанию Fe ₂ (SO ₄) ₃ в исходной смеси
300	0,7	81,4	0,292	29,2	0,32	19
400	0,56	65	0,565	56,5	1,27	88,4
500	0,57	72	0,65	65	1,44	100
600	0,56	72	0,652	65,2	1,44	100
700	0,32	39,5	0,362	36,2	1,44	100

Из данных табл. 1 следует, что при повышении температуры от 300 до 600° степень взаимодействия окиси индия с сульфатом железа возрастает, достигая 65%. Дальнейшее повышение температуры ведет к понижению степени взаимодействия с одновременно увеличением степени сублимации серного ангидрида (60,5% вместо 28% улетучивания при температуре 600°). Резкое повышение улетучивания серного ангидрида выше 600° может быть связано с образованием индата железа и неустойчивостью серноокислого индия при этих температурах.

По условиям образования индата железа в литературе не имеется данных.

Для выяснения возможности образования индата железа тщательно перемешанная смесь окисей железа и индия с весовым соотношением Fe₂O₃ : In₂O₃ = 1 : 1 и 5 : 1 была подвергнута термической обработке со снятием термограмм до 1100°. На полученных термограммах не было обнаружено ни одного теплового эффекта, т. е. до 1100° индат железа не образуется. Рентгеноструктурный анализ продуктов термической обработки подтвердил отсутствие индата железа, зафиксировав окислы железа и индия как самостоятельные фазы.

Заметная диссоциация сульфата индия начинается за пределами 645°. При этой температуре упругость диссоциации составляет 10 мм рт. ст., а при температуре 705° достигает 67 мм рт. ст.*

Таким образом, резкое падение степени взаимодействия окиси индия с сульфатом железа при температуре 700° может быть объяснено неустойчивостью сульфата индия при температурах выше 600°.

* С. В. Блешинский, В. Р. Абрамова. Химия индия. Изд-во АН Кирг. ССР, 1958.

Влияние расхода сульфата железа на степень взаимодействия окиси индия и сульфата железа изучалось при температуре 500° в течение 4 часов. Полученные данные, являющиеся средними из нескольких опытов, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние избытка Fe₂(SO₄)₃ на степень взаимодействия окиси индия с сульфатом окиси железа

Расход Fe ₂ (SO ₄) ₃ , % к теоретически необходимому количеству	Содержание SO ₂ в продукте прокалывания		Перешло In ₂ O ₃ и сульфат индия		Разложился сульфат железа	
	z	% к содержанию SO ₂ в исходной смеси	z	% к содержанию In ₂ O ₃ в исходной смеси	z	% к содержанию Fe ₂ (SO ₄) ₃ в исходной смеси
100	0,31	72	0,325	65	1,44	100
115	0,27	90	0,266	89	1,66	100
150	0,31	80	0,278	93	2,11	97,5
200	0,29	56	0,264	88	2,95	99

Результаты опытов свидетельствуют об очень большом влиянии избытка сульфата железа на степень взаимодействия реагентов. Выход сульфата индия заметно увеличивается даже при незначительном избытке сульфата железа (15%), достигая около 90% вместо 65%, полученных в результате взаимодействия реагентов в стехиометрических соотношениях. Дальнейшее увеличение расхода сульфата железа практически не повышает степень взаимодействия реагирующих веществ.

Влияние продолжительности прокалывания на степень взаимодействия окиси индия с сульфатом железа изучалось при температуре 500° и количестве сульфата железа 150% к теоретически необходимому количеству.

Экспериментальные данные о степени взаимодействия реакции между окисью индия и сульфатом железа в зависимости от продолжительности прокалывания представлены в табл. 3.

Реакция между окисью индия и сульфатом железа начинается с максимальной скоростью, за первый час реагирует около 70% окиси индия. Далее скорость реакции заметно снижается, и за последующие три часа дополнительно реагирует ~22% окиси индия, достигая максимального выхода сульфата индия за 4 часа. В первом приближении взаимодействие окиси индия с сульфатами двух- и трехвалентного железа протекает с одинаковой скоростью и максимальная степень взаимодействия в обоих случаях равна 92%.

$$\text{Вычисленная по уравнениям } \ln \frac{k_1}{k_2} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ и } \Delta E = -AR \text{ незначительная величина энергии активации (3438 кал)}$$

также свидетельствует о большой скорости взаимодействия окиси индия с сульфатом окиси железа.

Константы скоростей реакций вычислены по кинетическим уравнениям для реакций первого, второго и третьего порядков. При этом оказалось, что взаимодействие между окисью индия и сульфатами окиси и закиси железа соответствует реакции второго порядка и среднее значение константы скорости взаимодействия окиси индия с сульфатом окиси железа равно 0,0021, с сульфатом закиси железа — 0,0085.

Во всех сериях опытов рентгеноструктурным анализом продукта реакции было установлено наличие сульфата индия и окиси железа как основных продуктов и окиси индия как второстепенного.

Таблица 3

Влияние продолжительности прокалывания на степень взаимодействия окиси индия с сульфатами окиси и закиси железа

Продолжительность, час.	Перешло In ₂ O ₃ и сульфат индия	
	z	% к содержанию In ₂ O ₃ в исходной смеси
1	0,206	69
2	0,246	82
3	0,262	87,5
4	0,276	92
6	0,275	91,7
	FeSO ₄	
1	0,073	73
2	0,086	86
4	0,0925	92,5
6	0,09	90

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие окиси индия с сульфатом трехвалентного железа в пределах температур 300—700° и с сульфатом двухвалентного железа при температуре 500°.
2. В результате изучения влияния различных факторов на взаимодействие окиси индия с сульфатами железа установлено следующее:
 - а) реакция взаимодействия окиси индия с сульфатами железа протекает с образованием сульфата индия и окиси железа;
 - б) степень взаимодействия в оптимальных условиях достигает 92%;
 - в) взаимодействие протекает со значительной в практических целях скоростью.
3. Вычислены константы скорости реакции и энергии активации для реакции взаимодействия окиси индия с сульфатом трехвалентного железа.

Иркутский совнархоз
ИРГИРЕДМЕТ

Поступила в редакцию
15/VI 1960

В. В. ВИНОГРАДОВ, Б. Б. ФУКС

СХЕМА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ГИСТОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МУКОПОЛИСАХАРИДОВ

Ознакомление с литературой показывает [1—5], что в настоящее время мы не располагаем методами, которые можно было бы считать специфичными для мукополисахаридов. Красочные реакции на мукополисахариды должны использоваться лишь для констатации факта наличия или отсутствия окрашивающихся субстанций на разных этапах последовательного биохимического анализа мукополисахаридов в гистологическом срезе [6—12].

Нами было предпринято сравнительное изучение пригодности основных методов гистохимического выявления мукополисахаридов для целей дифференциального анализа выявляемых соединений. При этом наибольшее внимание было уделено выяснению возможностей этих методов при исследовании соединительной ткани.

Мы считаем возможным предложить примерную схему экономного гистохимического анализа мукополисахаридов в гистологическом срезе. На схеме представлена последовательность этапов анализа этих веществ, остающихся в срезе после применения водных фиксаторов и парафиновой заливки.

При окраске срезов с помощью ШИК-реакции, толудиновым и метиленовым синим, методом Хейла и алциан-олау на препарате могут быть выделены 2 группы структур.

Первые дают ШИК-реакцию, но не окрашиваются другими методами, тогда как вторые отличаются выраженной метахромазией, связывают коллоидное железо, окрашиваются алциановым синим, но не дают ШИК-реакции.

На основании тинкториальных особенностей можно полагать, что в составе вторых содержатся кислые мукополисахариды. При действии тестикулярной гиалуронидазы окраска структур, содержащих гиалуроновую кислоту и хондритинсульфат «С», подавляется, тогда как окраска других сульфатсодержащих мукополисахаридов остается неизменной.

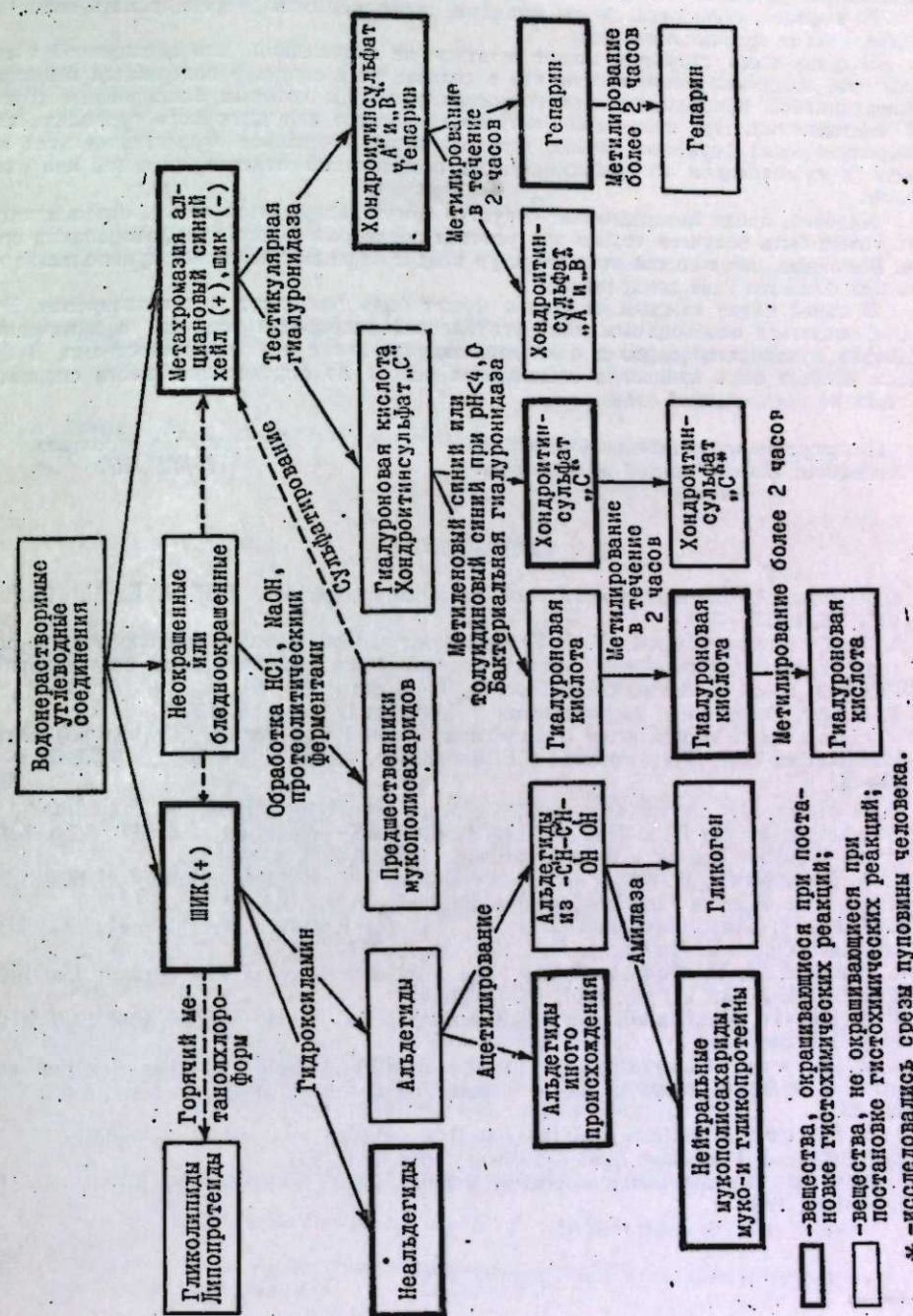
При метилировании препаратов окраска хондритинсерной кислоты быстро подавляется, а окраска гепарина в гранулах тучных клеток или сохраняется, или подавляется значительно позже.

Хондритинсульфат «С» и гиалуроновая кислота могут быть дифференцированы путем обработки срезов бактериальной гиалуронидазой или с помощью окраски препарата забуференными растворами метиленового синего или толудинового синего при значении $pH < 4$. Окраска структур, содержащих гиалуроновую кислоту, оказывается при этом подавленной.

Наконец, при метилировании окраска хондритинсульфата «С» подавляется раньше, чем окраска гиалуроновой кислоты. Что касается хондритинсульфата «А» и «В», то задача их дифференцировки значительно облегчается тем обстоятельством, что эти соединения, как известно, содержатся в различных тканевых структурах.

При анализе ШИК-позитивных структур целесообразно прежде всего исключить возможность появления окраски за счет гликолипидов, которые при обычной проводке могут не удаляться из среза. Экстрагирование срезов, например, в горячем метанохлороформе позволяет проверить это.

Блокирование альдегидных групп (например, гидроксиламином) позволяет исключить возможность появления окраски за счет каких-то других химических групп.



Ацелирование препаратов позволяет разграничить структуры, образование альдегидных групп, в которых обусловлено окислением именно 1,2-гликольных групп, характерных для углеводов, и структуры, в которых альдегидные группы уже имеются или образуются за счет каких-то других веществ, неуглеводной природы.

И, наконец, обработка срезов амилазой позволяет дифференцировать гликоген и нейтральные мукополисахариды.

В срезе часть структур может остаться не окрашенной или окрашенной очень слабо. Не исключена возможность, что в составе этих структур содержатся вещества полисахаридной природы, реакционноспособные группы которых блокированы другими соединениями. При применении мягкого кислотного или щелочного гидролиза или протеолитических ферментов можно получить более отчетливое окрашивание этих веществ и на основании их гистохимических особенностей отнести их к той или иной группе.

Наконец, среди неокрашенных структур могут содержаться такие, окраска которых может быть получена только при условии предварительного сульфатирования срезов. Возможно, что в состав этих структур входят «предшественники» мукополисахаридов или вещества типа хондроитина.

В самой схеме каждый из этапов может быть развернут и детализован. Это может оказаться необходимым для углубленной разработки вопроса о химических свойствах мукополисахаридов и о их взаимоотношении с другими веществами. В будущем должна быть проделана специальная работа по определению места сигнальной кислоты на предлагаемой схеме.

Институт экспериментальной биологии
и медицины. Новосибирский медицинский
институт

Поступила в редакцию
16/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gomori. The histochemistry of mucopolysaccharides. Brit. J. Exptl. Pathol. 1954, 35, 4, 377—380.
2. А. А. Тустановский, Г. В. Орловская, Современные гистологические методы. В кн.: «Современные методы и техника морфологических исследований» Под ред. проф. Д. А. Жданова. Москва, 1955, стр. 159—168.
3. Э. Пирс, Гистохимия, теоретическая и прикладная. Москва, 1956.
4. W. Grauman, Vergleichende Untersuchungen zur Frage der spezifität verschiedener Modifikation der Polysaccharid—Eisenreaktion. Acta histochem., 1958, 5, 1—4, 49—61.
5. G. Müller, Die Darstellung saurer Mucopolysaccharide durch die Toluidinblau—Metachromasie, die Alcianblau—färbung, die PAS—Reaktion und die Ferrihydroxydsol—PAS—Reaktion. Acta histochem., 1959, 6, 5/8, 218—224.
6. E. W. Dempsey, M. Singer, Observation on the chemical cytology of the thyroid gland at different functional stages. Endocrinology, 1946, 38, 5, 270—295.
7. A. J. Hale, Observation on substances that react weakly to the periodic acid—Schiff test. Quart. J. Microscop. Sci., 195, 94, 3, 303—313.
8. R. Moore, M. D. Schoenberg, The Polysaccharides of the Human Umbilical Cord. A. M. A. Arch. Path., 1957, 64, 1, 39—45.
9. R. D. Lillie, Methylation and alkali demethylation. J. Histochem and Cytochem., 1958, 6, 6, 398—399.
10. R. W. Mowry, Observation on the use of sulfuric acid in ether for the sulfation of hydroxy groups in tissue section. J. Histochem. and Cytochem., 1958, 6, 2, 82—83.
11. S. S. Spicer, Significance of the selective restoration of tissue basophilia by demethylation. J. Histochem. and Cytochem., 1958, 6, 6, 399.
12. Б. Б. Фукс, Гистохимия и морфология нормального и поврежденного нерва. Новосибирск, 1959.

СОДЕРЖАНИЕ

А. М. Баталин. Состояние и перспективы океанологических исследований на Дальнем Востоке	3
МАТЕМАТИКА	
А. А. Зыков. Функции от графов, определяемые линейными уравнениями. Сообщение 2	17
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ	
Л. Я. Мизюк. Об измерительной аппаратуре для двухчастотной аэроэлектро-разведки	34
М. П. Фаддеев. Вопросы подобия аэродинамических русловых моделей	44
А. А. Зиновьев. Исследование работы погружного молотка на воздушно-водяной смеси	52
З. Б. Печковская, З. С. Смуткина, В. И. Касаточкин. Исследование процесса термического разложения углей	63
И. А. Яворский. Об участии внутренней поверхности пор при окислении и горении ископаемых углей	72
ХИМИЯ	
А. Н. Киргинцев. Влияние вакансий на термодинамические свойства регулярных растворов	82
Н. И. Вилутис, Н. А. Решетников. Взаимодействие между гидроокисями и бромидами натрия и лития в отсутствие растворителя	88
Р. А. Чупахина, Н. А. Скорик, В. В. Серебренников. Разделение редкоземельных элементов на ионообменных смолах с помощью комплексных соединений трилона Б и тяжелых металлов	101
А. А. Фотиев. О поведении сульфата натрия в процессе восстановления сульфата натрия углем	107
БИОЛОГИЯ	
И. И. Брехман. Новое лекарственное растение из семейства аралевых—элеутерококк колочий	113
Ф. Т. Сухенко. Протеолитические ферменты ржавого и пушистого микроспорумов. Сообщение 2.	123
И. И. Кикнадзе. Содержание и локализация РНК в хромосомах	136
Г. И. Поповская. Фитопланктон залива Провал озера Байкал	145
Л. А. Ивлиев, Д. Г. Кононов. Лиственничная муха (<i>Hylemia laricicola</i> Karl) — массовый вредитель семян лиственницы на Камчатке	157
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Г. В. Кривошеков. О влиянии поверхностной миграции при получении сверхвысокого вакуума	164
М. Н. Зырянов. Взаимодействие окиси индия с сульфатами двух- и трехвалентного железа	165
В. В. Виноградов, Б. Б. Фукс. Схема дифференциального гистохимического анализа мукополисахаридов	168

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
32	2 сверху	$\rightarrow x^i y^j$	$\rightarrow x^i y^j$
32	4 сверху	$= x^i y^j$	$= x^i y^j$
95	Табл. 3, разрез 12	3) 68% NaOH, 2 0°	3) 68% NaOH, 220°
96	Табл. 3, разрез 13	3) 60,5% NaOH, 2 0°	3) 60,5% NaOH, 250°

К «известия...»
№ 9.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

1. Статьи, направляемые в журнал, должны кратко освещать еще неопубликованные результаты исследований по актуальным научным проблемам, полученные за последние два-три года.

2. Объем каждой статьи не должен превышать 1 авторского листа, включая библиографию и иллюстративный материал.

3. На публикацию материалов, представляемых в редакцию, требуется письменное разрешение руководства организации, на средства которой проводились работы, и соответствующая документация, удостоверяющая возможность печатания их в журнале.

4. Рукописи статей и иллюстративный материал к ним представляются в двух экземплярах. Рукопись должна быть четко перепечатана на машинке, через два интервала, на одной стороне листа, тщательно вычитана и подписана автором.

5. Корректурa дается авторам лишь для контроля. Стилистическая правка, дополнения и сокращения в корректуре не допускаются. Иногородним авторам корректурa не высылается.

6. Формулы, латинские, греческие и т. п. выражения следует давать только в случаях необходимости, вписывая их на машинке или от руки (темными чернилами или тушью) четко и ровно, чтобы не было никаких сомнений при чтении каждого знака.

Во избежание недоразумений нужно делать ясное различие между заглавными и строчными буквами в формулах, имеющими одинаковое начертание (V и v, O и o, W и w, K и k, P и p, C и c), подчеркивая заглавные буквы двумя черточками, снизу (S), а строчные — сверху (s).

7. Тоновые иллюстрации (фото) должны быть сделаны с хорошего негатива контрастной печатью. Штриховые же должны быть выполнены ровно наложенной тушью на кальке, допускается также плотная белая бумага.

Не рекомендуется рисунки и чертежи загромождать надписями, лучше детали рисунка заномеровать и дать расшифровку номеров в подрисовочной подписи.

Все иллюстрации к статье должны иметь сквозную нумерацию. Номера эти представляются простым карандашом на каждом рисунке или чертеже, а также в рукописи на левом поле страницы, против соответствующего места в тексте (вклеивать иллюстрации в текст рукописи нельзя). Кроме того, на обороте каждого рисунка ставится название статьи и фамилия автора. В рукопись должна быть вложена опись иллюстраций (в 2 экземплярах) согласно их порядковой нумерации.

Авторы должны избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статей.

8. Библиографические списки: а) литература в списке дается на тех языках, на которых она издана; б) библиографические данные приводятся по титульному листу издания, все элементы библиографического перечня отделяются друг от друга запятыми; в) цифры, обозначающие том, выпуск, издание, страницы, ставятся после сокращенного слова, например: т. III, вып. 7, изд. 2; г) в тексте ссылка на литературу, перечисленную в библиографическом списке, помещенном в конце статьи, делается по такой форме: «Павлов [10, 11] указывает...».

Числа 10, 11, взятые в квадратные скобки, показывают порядковые номера трудов в библиографическом списке.

Схема перечня библиографических данных:

Для книг: фамилия и инициалы автора, название книги, название издательства (Медгиз, Техиздат), место издания, год издания (слово «год» не ставится, например: 1956).

Для периодических изданий: фамилия и инициалы автора, название статьи, название журнала (альманаха, газеты), том или выпуск (т. III, вып. 7), номер, год.

Говоря о месте издания, слова «Москва» и «Ленинград» можно заменять начальными буквами.

Статьи направлять по адресу: Новосибирск, ул. Советская, 20, комн. 428 — редакция журнала.

Художественный редактор А. А. Фединаметов.
Технический редактор А. М. Вялых. Корректоры Л. В. Сазонова, Э. А. Романова.

Подписано к печати 3/XI 1960 г. МН 01783. Бумага * 70x108/16=5,38 бум. л., 10,75 печ. л., 14,73 ус. печ. л., 12 уч.-изд. л. Заказ № 347. Тираж 1700.

Издательство Сибирского отделения АН СССР, Новосибирск, Советская, 20. Типография № 1
Полиграфиздата, Новосибирск, Красный проспект, 20. Цена 7 руб. (с 1/1-1960 г. 70 коп.).

Цена 7 руб.
(с 1/1—1961 г. 70 коп.)

ПРОВОДИТСЯ ПОДПИСКА
на ежемесячный научный журнал

ИЗВЕСТИЯ

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

В журнале освещаются результаты теоретических работ и экспериментальных исследований по экономическим, техническим, химическим и биологическим наукам, проведенных в научных учреждениях, исследовательских институтах, высших учебных заведениях Сибири. В журнале печатаются также статьи методического характера, работы, посвященные важнейшим проблемам развития производительных сил восточных районов СССР.

В журнале регулярно дается разносторонняя информация о научной жизни и развитии науки в Сибири и на Дальнем Востоке, печатаются материалы по обмену опытом и координации научной работы, библиография и рецензии на книги, в которых рассматриваются вопросы, связанные с изучением Сибири.

Журнал рассчитан на научных работников, преподавателей вузов, инженеров и руководителей предприятий.

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА ЖУРНАЛА

на 12 месяцев — 84 руб.

на 6 месяцев — 42 руб.

на 3 месяца — 21 руб.

Цена отдельного номера 7 руб.

Подписка принимается всеми отделениями Союзпечати и агентствами связи, а также магазинами «Академкнига», с любого очередного номера. Отдельные номера журнала могут быть высланы наложенным платежом. Заказы направлять в редакцию журнала. (Новосибирск, Советская, 20, комната 428).