

ВЕСТНИК  
МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ОБЛАСТНОГО УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 2072-8352 (print)

2016 / №2

ISSN 2310-7189 (online)

серия

# ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

## Научный журнал основан в 1998 г.

Журнал «Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки» включён в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание учёной степени доктора и кандидата наук» (Перечень ВАК) по химическим наукам (02.00.00); наукам о Земле (25.00.00); биологическим наукам (03.00.00): группы специальностей: физико-химическая биология (03.01.00), общая биология (03.02.00), физиология (03.03.00).

(См.: Список журналов на сайте ВАК при Минобрнауки РФ.)

## The academic journal is established in 1998

"Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural Sciences" is included in the list of leading peer-reviewed journals and publications, where major scientific results of dissertations for academic degrees of doctor and candidate of sciences are to be published (list of journals adopted by the Presidium of the Higher Attestation Commission of the RF Ministry of Education and Science). The journal features articles that comply with the content of such scientific branches as Chemical Sciences (02.00.00); Earth Sciences (25.00.00); and Biological Sciences (03.00.00), which include a group of specialties, namely, Physico-Chemical Biology (03.01.00), General Biology (03.02.00), and Physiology (03.03.00).

(See the List of Journals on the web-site of the Higher Attestation Commission of the RF Ministry of Education and Science.)

ISSN 2072-8352 (print)

2016 / №2

ISSN 2310-7189 (online)

series

# NATURAL SCIENCES

BULLETIN OF THE MOSCOW STATE  
REGIONAL UNIVERSITY

**Учредитель журнала «Вестник МГОУ»:**  
Московский государственный областной университет

— Выходит 4 раза в год —

**Редакционно-издательский совет  
«Вестника МГОУ»**

**Хроменков П.Н.** — к. филол. н., проф., ректор Московского государственного областного университета (председатель совета)

**Ефремова Е.С.** — к. филол. н., начальник Информационно-издательского управления Московского государственного областного университета (зам. председателя)

**Клычников В.М.** — к. ю. н., к. и. н., проф., проректор по учебной работе и международному сотрудничеству Московского государственного областного университета (зам. председателя)

**Антонова Л.Н.** — д. пед. н., академик РАО, Комитет Совета Федерации по науке, образованию и культуре

**Асмолов А.Г.** — д. пс. х. н., проф., академик РАО, директор Федерального института развития образования

**Климов С.Н.** — д. ф. н., проф., Московский государственный университет путей сообщения (МИИТ)

**Клубуков Е.В.** — д. филол. н., проф., МГУ им. М.В. Ломоносова

**Манойло А.В.** — д. пол. н., проф., МГУ им. М.В. Ломоносова

**Новоселов А.Л.** — д. э. н., проф., Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

**Пасечник В.В.** — д. пед. н., проф., Московский государственный областной университет

**Поляков Ю.М.** — к. филол. н., главный редактор «Литературной газеты»

**Рюмцев Е.И.** — д. ф. м. н., проф., Санкт-Петербургский государственный университет

**Хухуни Г.Т.** — д. филол. н., проф., Московский государственный областной университет

**Чистякова С.Н.** — д. пед. н., проф., член-корр. РАО

**ISSN 2072-8352 (print)**

**ISSN 2310-7189 (online)**

Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки». 2016. № 2. М.: ИИУ МГОУ. 174 с.

Журнал «Вестник МГОУ» серия «Естественные науки» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Регистрационное свидетельство ПИ № ФС77-26171.

**Индекс серии «Естественные науки»  
по Объединенному каталогу «Пресса России» 40564**

© МГОУ, 2016.

© Издательство МГОУ, 2016.

**Редакционная коллегия серии  
«Естественные науки»**

*Ответственный редактор серии:*

**Снисаренко Т.А.** — д. б. н., проф., МГОУ

*Зам. ответственного редактора серии:*

**Матвеев Н.П.** — к. г. н., проф., МГОУ

*Ответственный секретарь:*

**Мануков Ю.И.** — к. б. н., МГОУ

*Члены редакционной коллегии серии:*

**Аллахвердиев С.Р.** — д. б. н., проф., Бартынский университет (Турция); **Васильев Н.В.** — д. х. н., проф., МГОУ;

**Вацадзе С.З.** — д. х. н., проф., МГУ им. М.В. Ломоносова;

**Голубченко И.В.** — к. г. н., доц., Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ (г. Москва); **Гордеев М.И.** — д. б. н., проф., МГОУ;

**Коничев А.С.** — д. б. н., проф., МГОУ; **Молоканова Ю.П.** — к. б. н., доц., МГОУ;

**Мурадов П.З.** — д. б. н., проф., Институт микробиологии Национальной академии наук Азербайджана (г. Баку);

**Расулов М.М.** — д. м. н., проф., Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (г. Москва);

**Ткачева З.Н.** — к. п. н., доц., МГОУ; **Чернышенко С.В.** — д. б. н., к. ф. м. н., проф., Университет Кобленц-Ландау (Германия);

**Юнусов Х.Б.** — к. х. н., доц., МГОУ

Журнал включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ), имеет полнотекстовую сетевую версию в Интернете на платформе Научной электронной библиотеки ([www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru)), а также на сайте Московского государственного областного университета ([www.vestnik-mgou.ru](http://www.vestnik-mgou.ru))

При цитировании ссылка на конкретную серию «Вестника МГОУ» обязательна. Воспроизведение материалов в печатных, электронных или иных изданиях без разрешения редакции запрещено. Опубликованные в журнале материалы могут использоваться только в некоммерческих целях. Ответственность за содержание статей несут авторы. Мнение редколлегии серии может не совпадать с точкой зрения автора. Рукописи не возвращаются.

**Адрес Отдела по изданию научного журнала  
«Вестник МГОУ»**

г. Москва, ул. Радио, д. 10А, офис 98

тел. (499) 261-43-41; (495) 723-56-31

e-mail: [vest\\_mgou@mail.ru](mailto:vest_mgou@mail.ru); сайт: [www.vestnik-mgou.ru](http://www.vestnik-mgou.ru)

# Founder of journal «Bulletin of the MSRU»: Moscow State Regional University

Issued 4 times a year

## Series editorial board «Natural Sciences»

*Editor-in-chief:*

**T.A. Snisarenko** – Doctor of Biology, Professor, MSRU

*Deputy editor-in-chief:*

**N.P. Matveyev** – Ph.D. in Geography, Professor, MSRU

*Executive secretary of the series:*

**Yu.I. Manukov** – Ph.D. in Biology, MSRU

*Members of Editorial Board:*

**S.R. Allahverdiev** – Doctor of Biology, Professor, Bartin University (Turkey); **N.V. Vasiljev** – Doctor of Chemistry, Professor, MSRU; **S.Z. Vatsadze** – Doctor of Chemistry, Professor, Lomonosov Moscow State University; **I.V. Golubchenko** – Ph.D. in Geography, Associate Professor, Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration (Moscow); **M.I. Gordeyev** – Doctor of Biology, Professor, MSRU; **A.S. Konichev** – Doctor of Biology, Professor, MSRU; **Yu.P. Molokanova** – Ph.D. in Biology, Associate professor, MSRU; **P.Z. Muradov** – Doctor of Biology, Professor, Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku); **M.M. Rasulov** – Doctor of Medicine, Professor, State Research Institute for the Chemistry and Technology of Hetero-Organic Compounds (Moscow); **Z.N. Tkacheva** – Ph.D. in Pedagogy, Associate Professor, MSRU; **S.V. Chernishenko** – Ph.D. in Physics and Mathematics, Doctor of Biology, Professor, University of Koblenz-Landau (Germany); **Kh.B. Yunusov** – Ph.D. in Chemistry, Associate Professor, MSRU

The journal is included into the database of the Russian Science Citation Index, has a full text network version on the Internet on the platform of Scientific Electronic Library ([www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru)), as well as at the site of the Moscow State Regional University ([www.vestnik-mgou.ru](http://www.vestnik-mgou.ru))

At citing the reference to a particular series of «Bulletin of the Moscow State Regional University» is obligatory. The reproduction of materials in printed, electronic or other editions without the Editorial Board permission, is forbidden. The materials published in the journal are for non-commercial use only. The authors bear all responsibility for the content of their papers. The opinion of the Editorial Board of the series does not necessarily coincide with that of the author. Manuscripts are not returned.

### The Editorial Board address:

#### Moscow State Regional University

10A Radio st., office 98, Moscow, Russia

Phones: (499) 261-43-41; (495) 723-56-31

e-mail: [vest\\_mgou@mail.ru](mailto:vest_mgou@mail.ru); Site: [www.vestnik-mgou.ru](http://www.vestnik-mgou.ru)

## Publishing council «Bulletin of the MSRU»

**P.N. Khromenkov** – Ph. D. in Philology, Professor, Rector of MSRU (Chairman of the Council)

**E.S. Yefremova** – Ph. D. in Philology, Head of Information and Publishing Department (Vice-Chairman of the Council)

**V.M. Klychnikov** – Ph.D. in Law, Ph. D. in History, Professor, Vice-Principal for academic work and international cooperation of MSRU (Vice-Chairman of the Council)

**L.N. Antonova** – Doctor of Pedagogics, Member of the Russian Academy of Education, The Council of the Federation Committee on Science, Education and Culture

**A.G. Asmolov** – Doctor of Psychology, Professor, Member of the Russian Academy of Education, Principal of the Federal Institute of Development of Education

**S.N. Klimov** – Doctor of Philosophy, Professor, Moscow State University of Railway Engineering

**E.V. Klobukov** – Doctor of Philology, Professor, Lomonosov Moscow State University

**A.V. Manoylo** – Doctor of Political Science, Professor, Lomonosov Moscow State University

**A.L. Novosjolov** – Doctor of Economics, Professor, Plekhanov Russian University of Economics

**V.V. Pasechnik** – Doctor of Pedagogics, Professor, MSRU

**Yu. M. Polyakov** – Ph.D. in Philology, Editor-in-chief of “Literaturnaya Gazeta”

**E.I. Rjuntsev** – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Saint Petersburg State University

**G. T. Khukhuni** – Doctor of Philology, Professor, MSRU

**S.N. Chistyakova** – Doctor of Pedagogics, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Education

**ISSN 2072-8352 (print)**

**ISSN 2310-7189 (online)**

Bulletin of the Moscow State Regional University. Series «Natural sciences». 2016. № 2. M.: MSRU Publishing house. 174 p.

The series «Natural sciences» of the Bulletin of the Moscow State Regional University is registered in Federal service on supervision of legislation observance in sphere of mass communications and cultural heritage protection. The registration certificate ПИИ № 0С77-26171.

**Index series «Natural sciences» according  
to the union catalog «Press of Russia» 40564**

© MSRU, 2016.

© MSRU Publishing house, 2016.

# СОДЕРЖАНИЕ

## РАЗДЕЛ I. БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

|   |    |
|---|----|
| <i>Дроганова Т.С., Поликарпова Л.В.</i> КИСЛАЯ ФОСФАТАЗА КАК БИОМАРКЕР ТОКСИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ГИДРОБИОНТОВ .....   | 8  |
| <i>Иванов А.Л., Ковалёва О.А.</i> СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ РЕЛИКТЫ РАНГА РОДА ПЕТРОФИЛЬНОЙ ФЛОРЫ РОССИЙСКОГО КАВКАЗА И ИХ ФЛОРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ СВЯЗИ .....                    | 13 |
| <i>Маммадова З.Дж., Гурбанов Э.М.</i> БОБОВЫЕ ФИТОЦЕНОЗЫ, РАСПРОСТРАНЕННЫЕ В КУСТАРНИКОВОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ НАГОРНО-КСЕРОФИТНОГО И ГОРНО-СТЕПНОГО ПОЯСА .....       | 24 |
| <i>Мануков Ю.И., Москаев А.В.</i> ОЦЕНКА ВИДОВОГО РАЗНООБРАЗИЯ И ДИНАМИКИ ОРНИТОФАУНЫ СМЕШАННОГО ЛЕСА НА ТЕРРИТОРИИ НОВОЙ МОСКВЫ .....                            | 34 |
| <i>Наджафов Дж.А., Юсуфова Х.Дж.</i> НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАСЕКОМОЯДНЫХ (INSECTIVORA) МЛЕКОПИТАЮЩИХ ШАХДАГСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА АЗЕРБАЙДЖАНА .....           | 44 |
| <i>Немирова Е.С., Гусева Н.А.</i> ОБЗОР ВИДОВ РОДА <i>CENTAUREA</i> L. (ASTERACEA JUSS.) ФЛОРЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ЕВРОПЕЙСКОЙ РОССИИ .....                         | 54 |
| <i>Разанцев В.И., Иваченко Л.Е., Разанцев П.Н., Конищев А.С.</i> ВЛИЯНИЕ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И АКТИВНОСТЬ ОКСИДОРЕДУКТАЗ СОИ .....     | 65 |
| <i>Реккандт С.А., Мелик-Гусейнов В.В., Кулешова С.А., Шериева Ф.К.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДИУРЕТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ КРИОПОРОШКОВ КОРНЯ ШИПОВНИКА И ТРАВЫ РЕПЕЙНИЧКА ..... | 73 |

## РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

|   |     |
|---|-----|
| <i>Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Будник А.А., Соколов И.В., Хаулин А.Н.</i> ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ .....   | 78  |
| <i>Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Хаулин А.Н., Захаров С.Л.</i> НОВАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ЗАТВЕРДЕВАЮЩИЙ МЕТАЛЛ (СООБЩЕНИЕ 2) .....   | 87  |
| <i>Вишнева Ю.С., Попова Л.Ф.</i> ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ АРКТИКИ .....  | 96  |
| <i>Кулиев Керим Аваз оглы, Вердизаде Наиля Аллахверди кызы, Алиев Султан Гашам оглы, Амануллаева Гюнель Исак кызы.</i> СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА(VI) С 2,6-ДИТИОЛФЕНОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОФЕНОЛОВ ..... | 105 |
| <i>Литвин Я.А., Щеголихин А.Н., Скоблин А.А., Стовбун С.В.</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТРУН, СПОНТАННО ФОРМИРУЮЩИХСЯ В РАСТВОРАХ ХИРАЛЬНЫХ ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАННЫХ АМИНОСПИРТОВ .....   | 121 |
| <i>Литвин Я.А., Кузина С.И., Михайлов А.И., Стовбун С.В.</i> МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В РАСТВОРАХ ХИРАЛЬНЫХ ТРИФТОРЗАМЕЩЁННЫХ АЦЕТАМИДОВ .....  | 135 |

|   |     |
|---|-----|
| <i>Макаренков Д.А., Назаров В.И.</i> ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ГРАНУЛИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ..... | 144 |
|---|-----|

### РАЗДЕЛ III. НАУКИ О ЗЕМЛЕ

|  |     |
|--|-----|
| <i>Кривошея И.В., Солтанов С.Х., Лялина И.Ю., Юнусов Х.Б.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ РЕКУПЕРАЦИИ ПАРОВ НА АВТОЗАПРАВОЧНЫХ КОМПЛЕКСАХ..... | 153 |
| <i>Лазарева Г.А.</i> ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОД УГЛИЧСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПО ИНТЕГРАЛЬНЫМ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ.....                       | 158 |
| <i>Розанов Л.Л.</i> ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА – ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ ПОНЯТИЕ ГЕОЭКОЛОГИИ .....   | 165 |

# CONTENTS

## SECTION I. BIOLOGICAL SCIENCES

|  |    |
|--|----|
| <i>T. Droganova, L. Polykarpova.</i> ACID PHOSPHATASE AS A BIOMARKER OF TOXIC EFFECTS ON AQUATIC ORGANISMS .....   | 8  |
| <i>A. Ivanov, O. Kovaleva.</i> SYSTEMATIC RELICS OF THE RANK OF THE GENUS IN PETROPHYTE'S FLORA OF THE RUSSIAN CAUCASUS AND THEIR FLOROGENETIC RELATIONS .....     | 13 |
| <i>Z. Mammadova, E. Gurbanov.</i> LEGUMINOUS PHYTOCENOSES SPREAD IN THE SHRUB VEGETATION OF UPLAND XEROPHYTIC AND MOUNTAIN STEPPE BELT .....                       | 24 |
| <i>Yu. Manukov, A. Moskaev.</i> ASSESSMENT OF SPECIES DIVERSITY AND DYNAMICS OF MIXED FOREST AVIFAUNA IN NEW MOSCOW .....  | 34 |
| <i>Dj.A. Nadjafov, Kh.Dj. Yusufova.</i> SOME FEATURES OF INSECTIVOROUS (INSECTIVORA) MAMMAL OF SHAKHDAGSKY NATIONAL PARK OF AZERBAIJAN .....                       | 44 |
| <i>E. Nemirova, N. Guseva.</i> REVIEW OF SPECIES OF THE <i>CENTAUREA</i> L. GENUS (ASTERACEA JUSS.) OF FLORA OF CENTRAL EUROPIAN RUSSIA .....                      | 54 |
| <i>V. Razantsvej, L. Ivachenko, P. Razantsvej, A. Konichev.</i> INFLUENCE OF GROWTH REGULATORS ON BIOMETRIC PARAMETERS AND ACTIVITY OF SOYA OXIDOREDUCTASE .....   | 65 |
| <i>S. Rekkandt, V. Melik-Gusseinov, S. Kuleshova, F. Sherieva.</i> STUDY OF DIURETIC ACTION OF CRYOPOWDERS PRODUCED FROM WILD ROSE ROOTS AND AGRIMONIA GRASS ..... | 73 |

## SECTION II. CHEMICAL SCIENCES

|  |     |
|--|-----|
| <i>Yu. Balakin, Kh. Yunusov, A. Budnik, I. Sokolov, A. Khaulin.</i> IMPACT OF EXTERNAL INFLUENCE ON INTERFACIAL INTERACTION DURING CRYSTALLIZATION OF METALS .....   | 78  |
| <i>Yu. Balakin, Kh. Yunusov, A. Khaulin, S. Zaharov.</i> NEW PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF CRYSTALLIZATION WITH EXTERNAL INFLUENCE ON THE SOLIDIFYING METAL (PART 2) .....   | 87  |
| <i>Iu. Vishnevaia, L. Popova.</i> ASSESSMENT OF THE ENVIRONMENTAL STATUS AND DEGREE OF POLLUTION OF ARCTIC SOILS BY HEAVY METALS .....   | 96  |
| <i>Kerim Kuliye Avaz, Verdizade Naila Allahverdi, Aliev Sultan Gasham, Amanullaeva Gunel</i><br><i>İsaq gizi</i> SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE TUNGSTEN (VI) COMPLEXES WITH 2,6-DITHIOPHENOL AND ITS DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF AMINOPHENOLS ..... | 105 |
| <i>Ya. Litvin, A. Schegolihin, A. Skoblin, S. Stovbun.</i> EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE DIAMETER OF ELEMENTARY STRINGS SPONTANEOUSLY FORMED IN SOLUTIONS OF CHIRAL TRIFLUOROACETYLATED AMINO ALCOHOLS .....   | 121 |
| <i>Ya. Litvin, S. Kuzina, A. Mihaylov, S. Stovbun.</i> MOLECULAR MOBILITY OF NITROXIDE RADICALS IN SOLUTIONS OF CHIRAL TRIFLUORO ACETAMIDES .....  | 135 |
| <i>D. Makarenkov, V. Nazarov.</i> BASIC PRINCIPLES OF ENERGY-SAVING TECHNOLOGIES FOR GRANULATION OF MULTICOMPONENT POLYDISPERSE MATERIALS WITH THE HELP OF COMBINED PREPARATION PROCESSES .....  | 144 |

## SECTION III. EARTH SCIENCES

|   |     |
|---|-----|
| <i>I. Krivosheya, S. Soltanov, I. Lyalina, Kh. Yunusov.</i> APPLICATION OF A VAPOR RECOVERY SYSTEM ON PETROL STATIONS ..... | 153 |
|---|-----|

|  |     |
|--|-----|
| <b>G. Lazareva.</b> ESTIMATION OF WATER QUALITY OF UGLICHSKY RESERVOIR<br>BY INTEGRATED HYDROCHEMICAL FACTORS..... | 158 |
| <b>L. Rozanov.</b> ENVIRONMENT AS A BASIC CONCEPT OF GEOECOLOGY .....  | 165 |

# РАЗДЕЛ I. БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

---

УДК: 57.044+57.023

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-8-12

## КИСЛАЯ ФОСФАТАЗА КАК БИОМАРКЕР ТОКСИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ГИДРОБИОНТОВ

**Дроганова Т.С., Поликарпова Л.В.**

*Московский государственный областной университет  
105005, г.Москва, ул. Радио, д.10А, Российская Федерация*

**Аннотация.** Получены экспериментальные данные о динамике активности кислой фосфатазы речной живородки в ответ на острое токсическое воздействие катионов меди  $\text{Cu}^{2+}$ , а также изменение активности этого фермента у подопытных животных в норме. Показаны колебательные изменения активности фермента как в норме, так и при интоксикации. Приведено сравнение токсического действия катионов меди с другими тяжёлыми металлами, бравшимися нами в качестве токсикантов в более ранних исследованиях. Показана возможность использования степени изменения активности кислой фосфатазы в качестве биомаркера токсического воздействия на гидробионтов.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, токсичность, активность ферментов, кислая фосфатаза, адаптация.

## ACID PHOSPHATASE AS A BIOMARKER OF TOXIC EFFECTS ON AQUATIC ORGANISMS

**T. Droganova, L. Polykarpova**

*Moscow State Regional University  
ul. Radio 10a, 105005 Moscow, Russia*

**Abstract.** We have obtained experimental data on the dynamics of the acid phosphatase activity of river snail in response to acute toxic effects of copper cations  $\text{Cu}^{2+}$ , as well as on changes in the activity of this enzyme in experimental animals under normal conditions. Changes in the activity of the enzyme in the norm and in the intoxication are shown to be of oscillatory nature. We have compared the toxic action of copper cations with other heavy metals that were used as toxicants in previous studies. It is shown that the degree of changes in the activity of acid phosphatase may be used as a biomarker of toxic effects on aquatic organisms.

**Key words:** heavy metals, toxicity, enzyme activity, acid phosphatase, adaptation.

Развитие человеческой цивилизации неразрывно связано с процессом урбанизации, а следовательно, с повышением нагрузки на природные биосферы. Среди загрязнителей биосферы наибольший интерес представляют тяжелые металлы, вследствие биологической активности многих из них. Физиологическое действие тяжелых металлов на живые организмы различно и зависит от природы, типа соединения, в котором они существуют в природной среде, а также концентрации. В ряду тяжелых металлов одни крайне необходимы для жизнеобеспечения и входят в состав живых организмов в качестве так называемых микроэлементов. Другие вызывают противоположный эффект и, попадая в живой организм, приводят к нарушению функций или гибели. Специалистами по охране окружающей среды среди металлов-токсикантов выделена приоритетная группа наиболее опасных для здоровья человека и животных, в которую входят свинец, ртуть, хром и медь.

Основными источниками меди являются сточные воды предприятий цветной металлургии, процессы сварки, гальванизации, сжигание углеводородных топлив в различных отраслях промышленности, транспорт, а также использование медьсодержащих удобрений и пестицидов [1].

Соединения меди являются весьма токсичными для представителей водной флоры и фауны, что обусловлено способностью катионов  $\text{Cu}^{2+}$  повышать проницаемость мембраны митохондрий, а также блокировать SH-группы белков. Следует отметить, что прочность химических связей биологически важных веществ с ионами меди

достаточна для того, чтобы значительную часть времени своего пребывания в организме металл находился в виде комплекса. Токсическое действие проявляется уже в концентрациях 0,01-0,02% и более выражено в мягкой воде, поскольку в жесткой происходит частичное связывание катионов меди в карбонаты. Особую опасность для гидробионтов представляет сульфат меди (II), обычно используемый в качестве альгицида. Так, окуни погибают при концентрации сульфата 0,25 мг/л через 24-40 ч, при 2 мг/л – через 1,5-5,5 ч. Очень чувствительны к сульфату сиговые — гибнут при 0,1 мг/л. Весьма чувствительны пиявки (гибнут при 0,08 мг/л) и пресноводные полипы (гибнут при 0,0004 мг/л). Простейшие гибнут при 0,5 мг/л через 24 ч, а 0,1 мг/л переносят без вреда более 48 ч. Устойчивы к нему личинки насекомых – личинки комара переносят 25-250 мг/л в течение ряда дней. Хлорид меди (II) вызывает гибель гольца через 3-7 ч при 0,019 мг/л, нитрат меди — гибель колюшки при 0,02 мг/л [1]. Биоиндикаторами загрязнения водной среды медьсодержащими соединениями могут служить сине-зеленые водоросли и моллюски. Последние при содержании меди в воде  $3,5 \cdot 10^{-4}$  мг/л концентрируют ее до 6,8 мг/кг сухой массы [3; 4].

В связи с этим особый интерес представляют наши исследования по изучению влияния катионов  $\text{Cu}^{2+}$  на активность кислой фосфатазы живородки речной (рис. 1).

Хорошо заметны колебательные изменения активности как в опытной, так и в контрольной группах моллюсков на протяжении всего времени экспозиции, что обусловлено естественным изменением количественных

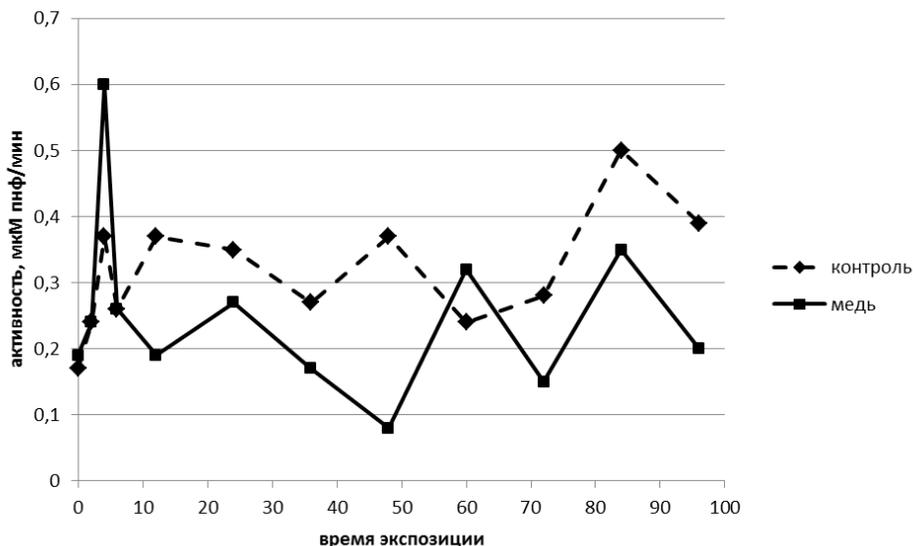


Рис. 1. Динамика изменения активности кислой фосфатазы живородки речной при воздействии катионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

параметров метаболизма в процессе жизнедеятельности всех живых существ. В целом, влияние катионов меди угнетает активность фермента при времени воздействия более 10 часов. Однако следует отметить, что в опытной группе животных наблюдается резкий всплеск активности фермента к 4 часу экспозиции, что, по нашему мнению, связано с биохимическими механизмами адаптации и формированием неспецифического адаптационного синдрома. В контрольной группе животных циклы снижения и повышения активности кислой фосфатазы на протяжении экспозиции сменяют друг друга более плавно, без резких скачков. На основании полученных результатов можно предположить, что постоянные изменения активности ферментов, которые происходят как в норме, так и при интоксикации, обеспечивают возможность живым организмам приспособлять-

ся к постоянно меняющимся условиям окружающей среды.

Ранее нами проводились подобные исследования для других групп токсикантов, в том числе и для соединений тяжелых металлов, бензина, бытовых моющих средств. Их воздействие на пресноводных моллюсков живородка речная вызывает сходные изменения активности кислой фосфатазы. Так, например, при использовании в качестве токсиканта шестивалентного хрома на протяжении всего времени экспозиции активность фермента в опытной группе не превышает соответствующих контрольных значений, и в то же время она не остается постоянной, а периодически уменьшается и увеличивается [2; 5].

В настоящее время в качестве биохимического маркера токсического воздействия на рыб, ракообразных и некоторых моллюсков наиболее часто применяется степень угнетения ацетилхолинэстеразы, причем как в лабо-

раторных экспериментах, так и в натурных исследованиях [6; 7; 8; 9].

Таким образом, на основании собственных исследований и изученного литературного материала мы установили, что показатель активности

кислой фосфатазы живородки речной может использоваться в качестве биомаркера интоксикации гидробионтов, а также для индикации загрязнений пресных водоемов тяжелыми металлами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: справ. изд. / Под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия, 1988. 512 с.
2. Дроганова Т.С., Поликарпова Л.В., Цветков И.Л. Метаболическая адаптация речной живородки *Viviparus viviparus* L. к сублетальному токсическому воздействию тяжелых металлов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2014. № 4. С. 22–27.
3. Жулидов А.В., Емец В.М., Шевцов А.С. Биомониторинг загрязнения рек тяжелыми металлами в заповедниках на основе изучения накопления металлов в теле водных беспозвоночных // Доклады АН СССР. 1980. Т. 252, № 4. С. 1018–1020.
4. Захарова Л.Н., Удельнова Т.А. Поливалентные металлы в водорослях, процесс и формы их концентрирования // Успехи современной биологии. 1977. Т. 83, № 2. С. 274–286.
5. Оценка качества сточных и природных вод с помощью биохимического показателя – активности кислой фосфатазы пресноводных моллюсков / И.Л. Цветков, М.А. Цветкова, С.Л. Зарубин и др. // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 1. С. 62–70.
6. Biomarkers in *Ruditapes decussatus*: a potential bioindicator species / M.J. Bebianno et al. // Biomarkers. 2004. Vol. 9. № 4–5. P. 305–330.
7. Differential sensitivity of three marine invertebrates to copper assessed using multiple biomarkers / R.J. Brown et al. // Aquatic Toxicology. 2004. Vol. 66. № 3. P. 267–278.
8. DNA damage, acetylcholinesterase activity and lysosomal stability in native and transplanted mussels (*Mytilus edulis*) in areas close to coastal chemical dumping sites in Denmark / J. Rank et al. // Aquatic Toxicology. 2007. Vol. 84. № 1. P. 50–61.
9. Multimarker approach in transplanted mussels for evaluating water quality in Charentes, France, coast areas exposed to different anthropogenic conditions / M. Romeo et al. // Environmental Toxicology. 2003. Vol. 18. № 5. P. 295–305.

#### REFERENCES

1. Vrednye khimicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya elementov I–IV grupp: spravochnoe izd. [Harmful chemical substances. Inorganic compounds of elements of I–IV groups: reference ed.]. L., Khimiya, 1988. 512 p.
2. Droganova T.S., Polikarpova L.V., Tsvetkov I.L. Metabolicheskaya adaptatsiya rechnoi zhivorodki *Viviparus viviparus* L. k subletal'nomu toksicheskomu vozdeistviyu tyazhelykh metallov [Metabolic adaptation of the river snail *Viviparus viviparus* L. to sublethal toxic effects of heavy metals] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya «Estestvennye nauki». 2014. no. 4. Pp. 22–27.
3. Zhulidov A.V., Emets V.M., Shevtsov A.S. Biomonitoring zagryazneniya rek tyazhelymi metallami v zapovednikakh na osnove izucheniya nakopleniya metallov v tele vodnykh bespozvonochnykh [Biomonitoring of river pollution by heavy metals in the reserves based on the study of accumulation of metals in the body of aquatic invertebrates] // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1980. vol. 252. no 4. Pp. 1018–1020.

4. Zakharova L.N., Udel'nova T.A. Polivalentnyye metally v vodoroslyakh, protsess i formy ikh kontsentrirvaniya [Polyvalent metals in algae, the process and forms for their concentration] // *Uspekhi sovremennoi biologii*. 1977. vol. 83. no. 2. Pp. 274–286.
5. Droganova T.S., Polikarpova L.V., Tsvetkov S.L. Otsenka kachestva stochnykh i prirodnykh vod s pomoshch'yu biokhimicheskogo pokazatelya – aktivnosti kisloi fosfatazy presnovodnykh mollyuskov [Assessment of the quality of natural and waste waters with a biochemical index of the activity of acid phosphatase in freshwater mussels] // *Vodnye resursy*. 2006. vol. 33. no. 1. Pp. 62–70.
6. Bebianno M.J. et al. Biomarkers in *Ruditapes decussatus*: a potential bioindicator species // *Biomarkers*. 2004. vol. 9. no. 4–5. Pp. 305–330.
7. Brown R.J. et al. Differential sensitivity of three marine invertebrates to copper assessed using multiple biomarkers // *Aquatic Toxicology*. 2004. vol. 66. no. 3. Pp. 267–278.
8. Rank J. et al. DNA damage, acetylcholinesterase activity and lysosomal stability in native and transplanted mussels (*Mytilus edulis*) in areas close to coastal chemical dumping sites in Denmark // *Aquatic Toxicology*. 2007. vol. 84. no. 1. Pp. 50–61.
9. Romeo M. et al. Multimarker approach in transplanted mussels for evaluating water quality in Charentes, France, coast areas exposed to different anthropogenic conditions // *Environmental Toxicology*. 2003. vol. 18. no. 5. Pp. 295–305.

---

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Дроганова Татьяна Сергеевна* – ассистент кафедры теоретической и прикладной химии Московского государственного областного университета;  
e-mail: ecolab@mgou.ru

*Поликарпова Людмила Викторовна* – научный сотрудник лаборатории экологической биохимии Московского государственного областного университета;  
e-mail: ljudmilapolikarpova@yandex.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Droganova Tatyana S.* – assistant of the Chair of Theoretical and Applied Chemistry at the Moscow State Regional University;  
e-mail: ecolab@mgou.ru;

*Polikarpova Ljudmila V.* – researcher of the Laboratory of Environmental Biochemistry at the Moscow State Regional University;  
e-mail: ljudmilapolikarpova@yandex.ru

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Дроганова Т.С., Поликарпова Л.В.* Кислая фосфатаза как биомаркер токсического воздействия на гидробионтов // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки*. 2016. № 1. С. 8-12.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-8-12

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*T. Droganova, L. Polykarpova.* Acid phosphatase as a biomarker of toxic effects on aquatic organisms // *Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences*. 2016. no 1. pp. 8-12.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-8-12

УДК 581.92

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-13-23

## СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ РЕЛИКТЫ РАНГА РОДА ПЕТРОФИЛЬНОЙ ФЛОРЫ РОССИЙСКОГО КАВКАЗА И ИХ ФЛОРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

**Иванов А.Л., Ковалёва О.А.**

*Северо-Кавказский федеральный университет*

*355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1, Российская Федерация*

**Аннотация.** В статье приводятся сведения о распространении и генетических связях представителей монотипных и олиготипных родов флоры петрофитов Северного Кавказа, которые относятся к категории палеоэндемиков и систематических реликтов. Анализом флорогенетических связей установлено, что в большинстве своём ареалы родственных видов лежат в пределах Древнего Средиземья, явно тяготея к его восточной части. Анализируется возможность и условия миграций анцестральных форм на Кавказ в третичное время (миоцен), отмечается главенствующая роль восточной части Северного Кавказа (Дагестанского видообразовательного центра) в формировании древнейших типов петрофитов. Констатируется, что систематические реликты ранга рода петрофильной флоры являются носителями информации о возможных путях миграционных потоков верхнего миоцена, связывавших Кавказ с другими областями Древнего Средиземья и доминирующей роли восточной части Северного Кавказа в переработке анцестральных форм и древнейшем видообразовании.

**Ключевые слова:** петрофит, палеоэндемик, систематический реликт, флорогенетические связи, видообразовательный центр, Кавказ.

## SYSTEMATIC RELICS OF THE RANK OF THE GENUS IN PETROPHYTE'S FLORA OF THE RUSSIAN CAUCASUS AND THEIR FLOROGENETIC RELATIONS

**A. Ivanov, O. Kovaleva**

*North-Caucasus Federal University, ul. Pushkina 1, 355009 Stavropol, Russia*

**Abstract.** We report on the distribution and genetic relationships of representatives from monotypic and oligotypic genera of the Petrophyte's flora of the Russian Caucasus, which belong to the category of paleoendemics and systematic relics. Analysis of florogenetic relations shows that the majority of area-related species lie within the Ancient Mediterranean, mainly in its eastern part. We have analyzed the possibility and conditions of migration of ancestral forms to the Caucasus in the tertiary (Miocene) period and have noted the dominant role of the Eastern part of the North Caucasus (Dagestan speciation center) in the formation of the oldest types of Petrophytes. It is found that systematic relics of the rank of the genus of Petrophyte's flora of the Russian Caucasus are carriers of information about possible ways of migration flows in the upper Miocene, connecting the Caucasus with other Ancient Mediterranean areas, as well as about the dominant role of the Eastern part of the North Caucasus in the processing of ancestral forms and ancient speciation.

**Key words:** petrophyte, paleoendemic, systematic relic, florogenetic relations, speciation center, Caucasus.

Особую значимость для выяснения истории флоры имеет флорогенетический анализ эндемичных и реликтовых видов, который даёт представление об этапах формирования флоры и выделяет её отличительные черты через флорогенетические связи эндемиков, их хорологические и эколого-ценотические особенности. Во флоре петрофитов Российского Кавказа насчитывается значительное количество эндемичных видов, имеющих статус систематических реликтов, относящихся к монотипным родам, виды которых по характеру (площади) ареала подразделяются на три категории: узкоареальные (локальные эндемики), относительно широко ареальные, но в пределах северного макросклона Большого Кавказа (эвриэндемики) и широкоареальные, встречающиеся также и на южном макросклоне (субэндемики). Они представляют особую значимость для понимания истории флоры и построения флорогенетических моделей, поскольку являются палеоэндемиками, наиболее древними представителями флоры, имеющими изолированное положение в системе, ближайшие родственники которых вымерли. Нахождение таких видов в составе флоры свидетельствует, в первую очередь, о сложных и длительных процессах её формирования, связанных с миграциями анцестральных форм, проходящих на фоне палеогеографической трансформации не только территории современного обитания, но и прилегающих участков суши, иногда значительно отдалённых. Анализ флорогенетических связей таких

видов позволяет наметить начальные этапы становления флоры, в данном случае – флоры петрофитов, тем самым выявить древнейшие флорогенетические связи петрофильной флоры Российского Кавказа.

Наиболее древними типами являются представители эндемичных монотипных родов (11 видов, см. рис.):

– *Muechlenbergella oweriniana* (Rupr.) Feer – локальный эндемик Центрального Дагестана (нижнее течение Аварского Койсу, хребет Салатау). Близок к видам рода *Edraianthus* A.DC., которые распространены в Средиземноморье [23, с. 443];

– *Mzymtella sclerophylla* Kolak. – локальный эндемик Северо-Западного Закавказья (ущелье р. Мзымты, карстовый массив Ацху; Шахгинское ущелье, массив Дзыхра). Выделен в особую монотипную трибу *Mzymtelleae* Kolak., по морфологическим и особенно карпологическим признакам резко отличается от трибы *Campanuleae* Kolak. Близок к закавказско-переднеазиатским видам рода *Mischauxia* L'Her. [12, с. 35];

– *Petrocoma hoefftiana* (Fisch.) Rupr. – эвриэндемик Скалистого хребта, ареал которого занимает территорию от г. Баранаха на западе до его восточного окончания, заходит в Дагестан (междуречье Андийского и Аварского Койсу). Отдалённые родственные связи прослеживаются с видами дитипного ряда *Humilia* Schischk. рода *Melandrium* (= *Silene*), один из которых является эукавказским эндемиком (*S. akinfievii* Schmalh.), второй – сахалинским эндемиком (*S. sachalinensis* Fr. Schmidt) [7, с. 256];

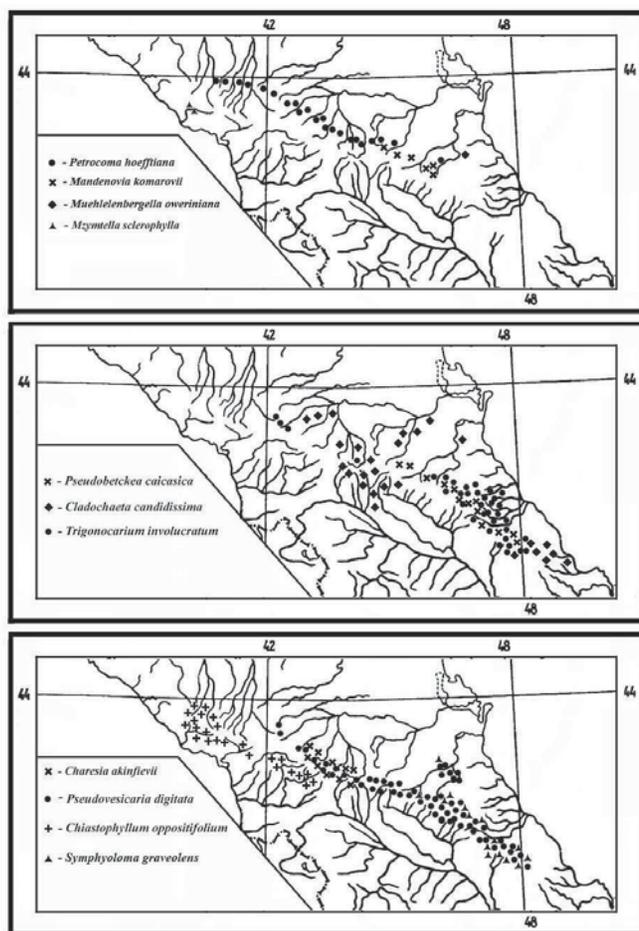


Рис. Ареалы монотипных эндемичных родов флоры петрофитов Российского Кавказа.

– *Mandenovia komarovii* (Manden.) Alava – эвриэндемик восточной части Северного Кавказа, основной ареал которого находится в бассейнах рек Андийского и Аварского Койсу, часть ареала расположена в верховьях рек Асса и Аргун. Ближайшие родственники – виды олиготипного рода *Tordilium* L., распространённые в Европе, Средиземноморье, Передней Азии, среди которых петрофильный *T. lanatum* Boiss. [26, с. 1029-1034];

Остальные виды монотипных родов являются субэндемиками:

– *Charesia akinfievii* (Schmalh.) E.Busch – эндемик Центрального Кавказа, на северном макросклоне распространённый в высокогорьях от верховий р. Чегем до верховий р. Терек, на южном – в верховьях рек Ингури и Риони. Близок к сахалинскому эндемику *Silene sachalinense* F.Schmidt [25, с. 709];

– *Pseudovesicaria digitata* (C.A.Mey.) Rupr. – эндемик центральной и восточной частей Большого Кавказа, распространённый на северном и южном ма-

кросклонах от г. Эльбрус до г. Дюбрар в Азербайджане. Отдалённые родственные связи прослеживаются с переднеазиатским монотипным родом *Elburzia* Hedge (*E. fenestrata* (Boiss.) Hedge) и олиготипными родами: кавказско-переднеазиатским *Coluteocarpus* Boiss. и кавказско-передне-среднеазиатским *Didymophysa* Boiss. [29, с. 925];

– *Chiastophyllum oppositifolium* (Ledeb.) Berger – эндемик Западного Кавказа и Западного Закавказья, основной ареал которого находится на южном макросклоне от бассейна р. Мзымты до р. Риони, фрагменты ареала на северном макросклоне от г. Оштен до Урупа. Близок к средиземноморским видам рода *Umbilicus* DC. [2, с. 112-113];

– *Symphyloloma graveolens* С.А.Меу. – эндемик центральной и восточной частей Большого Кавказа, основной ареал которого находится на северном макросклоне от ущелья р. Чегем до г. Бабадаг в Азербайджане, часть ареала выходит на южный макросклон в Южной Осетии, Грузии и Азербайджане. Родственные связи прослеживаются с малоазиатско-средиземноморскими видами секции *Porphyrantha* рода *Pastinaca* [16, с. 222-223];

– *Trigonocaryum involucreatum* (Stev.) Kusp. – эндемик центральной и восточной частей Большого Кавказа, распространённый от Эльбруса до Бабадага. Высказывалось мнение, что этот вид является продуктом гибридизации анцестральных предков Анхузových и Незабудковых как продукт миграции третичных видов из арктотретичной области [20, с. 297];

– *Pseudobetckea caucasica* (Boiss.) Lincz. – эндемик восточной части Большого Кавказа, распространённый

на северном макросклоне от верховой р. Шаро-Аргун до г. Бабадаг в Азербайджане, часть ареала выходит на южный макросклон (на востоке). Вид с утраченными родственными связями, производное от неизвестных представителей рода *Valeriana* [14, с. 681-682];

– *Cladochaeta candidissima* (Bieb.) DC. – эндемик центральной и восточной частей Большого Кавказа, основной ареал которого находится на северном макросклоне от верховой р. Баксан до верховой р. Ахтычай в Дагестане, встречается в среднегорьях долин рек Аргун и Сулак, в Центральном Закавказье – в бассейнах рек Б.Лиахви и Алазани, доходит до долины р. Куры, в Азербайджане доходит до западной оконечности Апшеронского полуострова. Близок к средиземноморским видам рода *Lasiopogon* Cass. [18, с. 186];

Не меньший интерес для познания истории становления флоры представляют и виды олиготипных 2-4-видовых родов. Хронологически их следует считать одновозрастными с монотипными, несмотря на то, что их генотип представлен большим разнообразием на видовом уровне. Некоторые исследователи [27, с. 388] относят эту категорию эндемиков к схизоэндемикам – таксонам, образующимся в результате медленной и прогрессивной дифференциации более древнего материнского таксона в различных частях его ареала. В состав таких родов входят также локальные эндемики, эвриэндемики и субэндемики (10 видов):

– *Limoniopsis owerinii* (Boiss.) Lincz. – локальный эндемик Центрального Дагестана (Низовья рек Андийское и Аварское Койсу). Представитель дитипного рода, стоящий обособленно в семействе *Plumbaginaceae* Juss., близок

к малоазиатскому *L. davisii* Vochary. Отдалённые связи рода прослеживаются с центральноазиатскими родами *Chaetolimon* (Bunge) Lincz. (тритипный род) и *Ikonnikovia* Lincz. (монотипный род) [13, с. 377-378];

– *Paederotella teberdensis* Kem.-Nath. – локальный эндемик центральной части Северного Кавказа (ущелья рек Гоначхир, Аманауз, Алибек, Домбай-Ельген), *P. daghestanica* (Trautv.) Kem.-Nath. – локальный эндемик верховий Аварского Койсу (Дагестан) и *P. pontica* (Rupr.) Kem.-Nath. – эндемик Западного Кавказа и Западного Закавказья, распространённый от г. Фишт до верховий Кубани на северном макросклоне и до верховий Риони на южном, часть ареала заходит на Малый Кавказ. В системе семейства род стоит обособленно, резко отличаясь от видов рода *Veronica* L. [1, с. 492-494];

– *Sosnovskya ruprechtii* (Boiss.) Takht. – локальный эндемик Внутригорного Дагестана и *S. daghestanica* (Lipsky) Czer. – эндемик восточной части Северного Кавказа, ареал которого фрагментирован на три части: север Внутригорного Дагестана; ущелье Самура от с. Ахты до с. Усуччай; сопредельная территория Азербайджана. Представители эндемичного кавказского тетраитипного рода, близки к закавказскому *S. amblyolepis* (Ledeb.) Takht. В состав рода входит также *S. arpensis* Czer., эндемик Южного Закавказья. Родственные связи рода прослеживаются с представителями подрода *Xanthopsis* (DC.) Tzvel. рода *Centaurea* L., распространёнными в Передней Азии и Южном Закавказье [19, с. 307];

– *Vavilovia formosa* (Stev.) Fed. – эвриэндемик северного макросклона Большого Кавказа, ареал которого

простирается от Эльбруса до бассейна р. Ахтычай. Представитель дитипного кавказско-переднеазиатского рода, близок к закавказско-лазистанскому *V. auseri* (Jaub. et Spach) Fed. [8, с. 414]. Молекулярно-генетические исследования показали, что *Vavilovia* близок к *Orobus*, с одной стороны, и к *Pisum*, с другой [28, с. 538];

– *Alliaria brachycarpa* Bieb. – эндемик центральной и восточной частей Большого Кавказа, распространённый в высокогорьях от Эльбруса до Бабадага в Азербайджане. Представитель дитипного рода, близок к палеарктическому *A. petiolata* (Bieb.) Cavara et Grande [10, с. 445-446]. По мнению Н.А. Буша [3, с. 31-32], вид является древнейшим (третичным) представителем высокогорной флоры Кавказа. Отдалённые родственные связи прослеживаются с представителями олиготипных родов *Macropodium* R.Br. (Южная Сибирь и Дальний Восток) и *Taphrospermum* С.А.Мей. (Средняя Азия);

*Amphoricarpus elegans* Albov – эндемик Западного Закавказья, ареал которого находится на южном макросклоне от бассейна р. Мзымты до бассейн р. Игури. Представитель дитипного реликтового рода, где образует монотипную секцию, т.е. в системе рода также стоит обособленно, являясь остатком третичной известняковой флоры. Близок к балканскому *A. neumayeranus* (Vis.) Vis. [15, с. 75-77];

*Dolichorrhiza correvoniana* (Albov) Galushko – эндемик Западного Закавказья, основной ареал которого простирается от верховий Мзымты до Гагрского хребта, фрагмент ареала имеется на северном макросклоне в верховьях Б. Лабы [11, с. 552]. Представитель эндемичного тритипного

кавказского рода, близок к общекавказскому *D. caucasica* (Bieb.) Galushko и эукавказскому *D. renifolia* (С.А.Мей.) Galushko [4, с 210]. Отдалённые родственные связи видов рода прослеживаются со среднеазиатскими представителями рода *Ligularia* Cass. секции *Glossophyllum* Pojark. [21, с 853-857].

Ареалы подавляющего большинства видов монотипных и олиготипных родов лежат в высокогорьях и среднегорьях центральной и восточной частей Большого Кавказа с явным доминированием в восточной части, к которой приурочено распространение *Muehlenbergella oweriniana*, *Mandenovia komarovii*, *Pseudobetckea caucasica*, *Symphyoloma graveolens*, *Sosnovskya ruprechtii*, *S. daghestanica*, *Limoniopsis owerinii*, *Paederotella daghestanica*, *Alliaria brachycarpa*, а также общих с центральной частью *Petrocoma hoefftiana*, *Pseudovesicaria digitata*, *Trigonocaryum involucratum*, *Cladochaeta candidissima*, *Vavilovia formosa*. В центральной части также распространены *Paederotella teberdensis* и *Charesia akinfievii*. Лишь только 5 видов в своём распространении связаны с западной частью Большого Кавказа – *Mzymtella sclerophylla*, *Amphoricarpus elegans*, *Dolichorrhiza correvoniana*, *Chiastophyllum oppositifolium*, *Paederotella pontica*. Что касается последнего вида, то он является единственным вовлечённым в исследование, ареал которого выходит за пределы Большого Кавказа на Малый Кавказ. Но это явление нами оценивается как вторичное, результат более поздней миграции из видообразовательного центра на Большом Кавказе.

Анализ флорогенетических связей монотипных и олиготипных родов показывает, что в большинстве сво-

ём ареалы их родственников лежат в пределах Древнего Средиземья, явно тяготея к его восточной части – Центральной и Средней, а также Передней и Малой Азии – анцестральные виды родов *Pseudovesicaria*, *Symphyoloma*, *Limoniopsis*, *Sosnovskya*, *Dolichorrhiza*, *Alliaria*, *Charesia*, родственники последнего дальше всех продвинуты на восток. Западноевропейские связи проявляются у родов *Muehlenbergella*, *Mzymtella*, *Mandenovia*, *Chiastophyllum*, *Cladochaeta*, *Amphoricarpus*. Утраченные связи имеют такие рода, как *Pseudobetckea*, *Petrocoma*, *Trigonocarium*, *Paederotella*, *Vavilovia*, виды которых, предположительно, имеют гибридное происхождение.

Виды подавляющего большинства олиготипных родов также являются петрофитами, за небольшим исключением: *Alliaria brachycarpa* экологически и габитуально резко отличается от *A. petiolata* – палеарктического лесного низкорослого вида, и, возможно, эта пара видов является результатом конвергентной эволюции на разной генетической основе; в роде *Dolichorrhiza* только *D. correvoniana* является облигатным петрофитом, остальные два вида – субальпийские луговые, лишь *D. renifolia* иногда встречается в трещинах скал (случайный петрофит), т.е. видообразование внутри рода не укладывается в схему схизоэндемизма, разные его виды заняли разные экологические ниши.

Из вышесказанного следует, что анцестральные формы вышеперечисленных видов являются мигрантами, которые в результате прохореза проникли на территорию Кавказа из азиатского (наиболее мощная волна) и средиземноморского центров. Для осуществления этого процесса долж-

ны были существовать пути проникновения с соответствующим субстратом и климатической обстановкой.

Тектонической основой, на которой базируется идея возможности миграционных флористических потоков на Кавказ, является Альпийско-Гималайский пояс, включающий покровно-складчатые горные сооружения, сформированные в пределах мезозойского океана Неотетис в кайнозойскую эру. Он охватывал юг Европы, крайний северо-запад Африки, Юго-Западную, Южно-Центральную и запад Юго-Восточной Азии, протягиваясь на расстояние 16 тыс. км от Гибралтара до Индонезии [24, с. 389]. Кавказ в это время входил в систему островных архипелагов древнего Средиземного моря (Тетиса, простиравшегося от Гибралтара до Гималаев), приуроченным к геоантиклинальным зонам Альп, Динарид, Кавказа, Эльбурса, Тавра и Загроса. На месте современного Средиземного моря находились обширные массивы суши, особенно больших размеров достигали Тирренида и Адриатическая суша [22, с. 9]. Со второй половины третичного периода начинается увеличение кавказского острова и к Сарматскому веку он достигает наибольших размеров и получает название Яфетида [6, с. 173].

Возможности миграций флористических элементов (прохореза) на Кавказ в третичное время появились в верхнем миоцене, на протяжении второй половины сарматского и меотического веков, когда Кавказ становится полуостровом, соединяясь с южным материком [9, с. 168]. По этому перешейку могли проникать виды и флористические комплексы как из Предней Азии, так и из Европы по открывше-

мюся пути через Эгеиду и Балканы. Некоторые палеозоологические данные свидетельствуют о более раннем возникновении перешейка, а именно в среднем миоцене, когда с юго-востока Передней Азии по водоразделу бассейнов рек Риони и Кура, соединявшему Кавказ с малоазиатской сушей, распространялась платибелодонтовая фауна, остатки которой известны из окрестностей ст. Беломечетской в долине р. Кубань [17, с. 28].

К этому времени на Кавказе и в Передней Азии существовали значительные пространства со среднегорьями до 1500 м над у.м., в Центральной и Средней Азии – крупные горные массивы выше 1500 м. Орографические комплексы палеогеновой Азии совпадали с современными по общей конфигурации и направленности развития. Все современные горные системы наследуют пояса возвышенностей палеогенового рельефа, а современные плато, нагорья и высокие равнины развивались из равнин и низменностей того времени, иной была только гипсометрия рельефа, а также степень его тектонического и эрозионного расчленения, резко возросшая в течение неогена и четвертичного периода. Движущей силой миграционных процессов могло быть усиление континентальности климата в конце миоцена, причиной которого послужили регрессия эпиконтинентальных морей и общее увеличение площади Евразии, возрастание общего гипсометрического уровня континента, похолодание климата, образование обширных разрывов в облачном слое планеты [22, с. 119-124]. К этому времени следует относить начало формирования ядра эндемичной высокогорной флоры Кавказа. Виды

монотипных и олиготипных родов не имеют родственников в низкогорьях и на равнинах, их анцестральные формы трансформировались в связи с изоляцией ареалов, вызванной начавшимся эпейрогенезом, усилившимся в плиоцене. В это время на Кавказе происходили крупные физико-географические изменения, одним из которых явилось образование высокогорий с высотами до 4000 м над у.м. [5, с. 64].

Исходя из анализа современных ареалов видов монотипных и олиготипных родов, следует отметить главенствующую роль восточной части Северного Кавказа (Дагестанского видообразовательного центра) в формировании древнейших типов петрофитов. Этот регион явился основным

узловым пунктом переработки анцестральных азиатских и средиземноморских форм, распространившихся на Большой Кавказ. Вторым, менее мощным центром, следует считать Западный Кавказ, где в основном сосредоточены виды со средиземноморской флорогенетической основой.

Таким образом, систематические реликты ранга рода петрофильной флоры Российского Кавказа являются носителями информации о возможных путях миграционных потоков верхнего миоцена, связывавших Кавказ с другими областями Древнего Средиземья и доминирующей роли восточной части Северного Кавказа в переработке анцестральных форм и древнейшем видообразовании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борисова А.Г. Вероника – Veronica L. / Флора СССР [Т. XXII]. М.-Л.: АН СССР, 1955. С. 329–500.
2. Борисова А.Г. Конспект системы сем. Crassulaceae DC. // Новости систематики высших растений. 1969. Т. 6. С. 112–121.
3. Буш Н.А. Род Чесночник – *Alliaria* (Marsh. ex Rupr.) DC. / Флора СССР [Т. VIII]. М.-Л.: АН СССР, 1939. С. 31–32.
4. Галушко А.И. Новые таксоны // Новости систематики высших растений. 1969. Т. 6. С. 209–222.
5. Галушко А.И. Анализ флоры западной части Центрального Кавказа // Флора Северного Кавказа и вопросы её истории. Ставрополь: Ставропольский госпединститут, 1976. С. 5–130.
6. Гроссгейм А.А. Анализ флоры Кавказа [Труды Ботанического института: вып. 1]. Баку: Азерб. ф-л АН СССР, 1936. 260 с.
7. Гроссгейм А.А. Род *Petrocoma* Rupr. / Флора Кавказа, 2-е изд. Т. 3. Баку: Азерб. ф-л АН СССР, 1945. 322 с.
8. Гроссгейм А.А. Род *Vavilovia* Fed. – Вавиловия / Флора Кавказа, 2-е изд. Т. 5. М.-Л.: АН СССР, 1952. 456 с.
9. Гроссгейм А.А. Растительный покров Кавказа. М.: МОИП, 1948. 267 с.
10. Дорофеев В.И. Brassicaceae Burnett // Конспект флоры Кавказа: Т. 3 (2). СПб.-М.: Товарищество научных изданий КМК, 2012. С. 371–469.
11. Зернов А.С. Флора Северо-Западного Кавказа. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2006. 664 с.
12. Колаковский А.А. Семейство Колокольчиковых. М.: Ин-т ботаники АН Абхазии, 1995. 92 с.
13. Линчевский И.А. Кермековидка – *Limoniopsis* Lincz. // Флора СССР [Т. XVIII]. М.-Л.: АН СССР, 1952. С. 376–378.

14. Линчевский И.А. Ложнобецкея - *Pseudobetckea* (Hock) Lincz. // Флора СССР [Т. XXIII]. М.–Л.: АН СССР, 1958. С. 681–682.
15. Линчевский И.А. Амфорикарпус – *Amphoricarpus* Vis. // Флора СССР [Т. XXVII]. М.–Л.: АН СССР, 1962. С. 74–77.
16. Манденова И.П. Сростноплодник – *Symphyoloma* С.А.Мей. // Флора СССР [Т. XVII]. М.–Л.: АН СССР, 1952. С. 222–223.
17. Матишов Г.Г., Калмыков Н.П. О палеогеографии кавказской суши в третичном периоде // Вестник Южного научного центра РАН. 2010. Том 6, № 3. С. 27–33.
18. Меницкий Ю.Л. *Cladochaeta* DC. // Конспект флоры Кавказа: Т. 3 (1). СПб.-М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. С. 186.
19. Михеев А.Д. *Psephellus* Cass. // Конспект флоры Кавказа: Т. 3 (1). СПб.-М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. С. 287–296.
20. Попов М.Г. Бурачниковые – *Boraginaceae* G.Don // Флора СССР [Т. XIX]. М.-Л.: АН СССР, 1953. С. 87–691.
21. Пояркова А.И. Бузульник – *Ligularia* Cass. // Флора СССР [Т. XXVI]. М.-Л.: АН СССР, 1961. С. 788–857.
22. Синицин В.М. Древние климаты Евразии. Часть 1: Палеоген и неоген. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1965. 167 с.
23. Фёдоров Ан.А. Колокольчиковые. – *Campanulaceae* Juss. // Флора СССР [Т. XXIV]. М.–Л.: АН СССР, 1957. С. 126–450.
24. Хаин В.Е. Тектоника континентов и океанов (год 2000). М.: Научный мир, 2001. 606 с.
25. Шишкин Б.К. Гвоздичные – *Caryophyllaceae* Juss. // Флора СССР [Т. VI]. М.-Л.: АН СССР, 1936. С. 394–870.
26. Boissier, E. *Flora Orientalis: sive, Enumeratio plantarum in Oriente, a Graecia et Aegypto ad India fines hucusque observatum* [Vol. II: Calyciflorae polypetalae]. Geneve: Basilee Apud H. Georg, 1872. 1150 p.
27. Favarger C., Contandriopoulos J. Essai sur l'endemisme // Bull. Soc. Bot. Suisse. 1961. Vol. 71. P. 384–408.
28. The bicentenary of the research on “beautiful” vavilovia (*Vavilovia formosa*), a legume crop wild relative with taxonomic and agronomic potential / A.M. Mikis et al. // Botanical Journal of Linnean Society. 2013. Vol. 172, Issue 4. P. 532–543.
29. Shetekauri S., Chelidze D, Barnaveli N. Diversity and Florogenesis of Subnival Flora of the Caucasus // Journal of Life Sciences. 2012. № 6. P. 917–931.

#### REFERENCES

1. Borisova A.G. Veronika – *Veronica* L. [*Veronica* – *Veronica* L.] Flora SSSR [Т. XXII] [Flora of the USSR [Vol. XXII]]. М.–Л., АН СССР, 1955. Pp. 329–500.
2. Borisova A.G. Konspekt sistemy semeistva Crassulaceae DC. flory SSSR [Synopsis of the system of the family Crassulaceae DC. of the flora of the USSR]. // *Novosti Sistematiki Vysshikh Rastenii*. 1969. vol. 6. Pp. 112–121.
3. Bush N.A. Rod Chesnochnik – *Alliaria* (Marsh. ex Rupr.) DC. [The Genus *Alliaria* Garlic (Marsh. ex Rupr.) DC.] Flora SSSR [Т. VIII] [Flora of the USSR [Vol. VIII]]. М.–Л., АН СССР, 1939. Pp. 31–32.
4. Galushko A.I. Novye taksony [New taxons]. // *Novosti sistematiki vysshikh rastenii*. 1969. vol. 6. Pp. 209–222.
5. Galushko A.I. Analiz flory zapadnoi chasti Tsentral'nogo Kavkaza [Analysis of the flora of the Western part of the Central Caucasus] Flora Severnogo Kavkaza i voprosy ee istorii [Flora of the North Caucasus and main issues of its history]. Stavropol, Stavropol'skii gospe-dinstitut, 1976. Pp. 5–130.

6. Grossgeim A.A. Analiz flory Kavkaza [Trudy Botanicheskogo instituta: vyp. 1]. [The analysis of the flora of the Caucasus [the Works of the Botanical Institute: vol. 1].]. Baku, Azerbaidzhanskii f-l AN SSSR, 1936. 260 p.
7. Grossgeim A.A. Rod Petrocoma Rupr. / Flora Kavkaza, 2-e izd. T. 3. Baku: Azerb. f-l AN SSSR, 1945. [Rod Petrocoma Rupr. The Flora of the Caucasus, 2nd ed. Vol. 3. Baku: Azeri. f-l an SSSR, 1945.]. Baku, Azerbaidzhanskii filial AN SSSR, 1945. 322 p.
8. Grossgeim A.A. Rod Vavilovia Fed. – Vaviloviya / Flora Kavkaza, 2-e izd. T. 5. [The Genus Vavilovia Fed. – Vavilovia / The Flora of the Caucasus, 2nd ed. Vol.5.]. M.–L., AN SSSR, 1952. 456 p.
9. Grossgeim A.A. Rastitel'nyi pokrov Kavkaza [The vegetation cover of the Caucasus]. M., MOIP, 1948. 267 p.
10. Dorofeev V.I. Brassicaceae Burnett [Brassicaceae Burnett] Konspekt flory Kavkaza: T. 3 (2) [Synopsis of the flora of the Caucasus: vol. 3 (2)]. SPb.–M., Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2012. Pp. 371–469.
11. Zernov A.S. Flora Severo-Zapadnogo Kavkaza [Flora of The Northwest Caucasus]. M., Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2006. 664 p.
12. Kolakovskii A.A. Semeistvo Kolokol'chikovykh [The Family of Bluebells]. M., In-t botaniki AN Abkhazii, 1995. 92 p.
13. Linchevskii I.A. Kermekovidka – Limoniopsis Lincz. [Limoniopsis Lincz.] Flora SSSR [T. XVIII] [Flora of the USSR [Vol. XVIII]]. M.–L., AN SSSR, 1952. Pp. 376–378.
14. Linchevskii I.A. Lozhnobetskeya – Pseudobetckea (Hock) Lincz. [Pseudobetckea (Hock) Lincz.] Flora SSSR [T. XXIII] [Flora of the USSR [Vol. XXIII]]. M.–L., AN SSSR, 1958. Pp. 681–682.
15. Linchevskii I.A. Amforikarpus Amphoricarpus Vis. [Americorps Amphoricarpus Vis.] Flora SSSR [T. XXVII]. [Flora of the USSR [Vol. XXVII]]. M.–L., AN SSSR, 1962. Pp. 74–77.
16. Mandenova I.P. Srostoplodnik Symphyoloma C.A.Mey. [Symphyoloma C.A. Mey.] Flora SSSR [T. XVII] [Flora of the USSR [Vol. XVII]]. M.–L., AN SSSR, 1952. Pp. 222–223.
17. Matishov G.G., Kalmykov N.P. O paleogeografii kavkazskoi sushi v tretichnom periode [The paleogeography of the Caucasian plains in the tertiary period] // Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra RAN. 2010. vol. 6. no. 3. Pp. 27–33.
18. Menitskii Yu.L. Cladochaeta DC. [Cladochaeta DC.] Konspekt flory Kavkaza: T. 3 (1) [Synopsis of the flora of the Caucasus: vol. 3 (1)]. SPb.–M., Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2008. Pp. 186.
19. Mikheev A.D. Psephellus Cass. [Psephellus Cass.] Konspekt flory Kavkaza: T. 3 (1) [Synopsis of the flora of the Caucasus: vol. 3 (1)]. SPb.–M., Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2008. Pp. 287–296.
20. Popov M.G. Burachnikovye Boraginaceae G.Don [Starflower Boraginaceae G. Don] Flora SSSR [T. XIX] [Flora of the USSR [Vol. XIX]]. M.–L., AN SSSR, 1953. Pp. 87–691.
21. Poyarkova A.I. Buzul'nik Ligularia Cass. [Botulinic Ligularia Cass.] Flora SSSR [T. XXVI]. [Flora of the USSR [Vol. XXVI]]. M.–L., AN SSSR, 1961. Pp. 788–857.
22. Sinitsin V.M. Drevnie klimaty Evrazii. Chast' 1: Paleogen i neogen [Ancient climates of Eurasia. Part 1: the Paleogene and Neogene periods]. L., Izd-vo Leningradskogo universiteta, 1965. 167 p.
23. Fedorov A.N. Kolokol'chikovye Campanulaceae Juss. [Bluebells Campanulaceae Juss.] Flora SSSR [T. XXIV]. [Flora of the USSR [Vol. XXIV]]. M.–L., AN SSSR, 1957. Pp. 126–450.
24. Khain V.E. Tektonika kontinentov i okeanov (god 2000) [Tectonics of continents and oceans (year 2000)]. M., Nauchnyi mir, 2001. 606 p.
25. Shishkin B.K. Gvozdichnye Caryophyllaceae Juss. [Caryophyllaceae Juss.] Flora SSSR [T. VI] [Flora of the USSR [Vol. VI]]. M.–L., AN SSSR, 1936. Pp. 394–870.

26. Boissier E. Flora Orientalis: sive, Enumeratio plantarum in Oriente a Graecia et Aegypto ad India fines hucusque observatum [Vol. II: Calyciflorae polypetalae]. Geneve: Basilee Apud H. Georg, 1872. 1150 p.
27. Favarger C. Contandriopoulos J. Essai sur l'endemisme // Bull. Soc. Bot. Suisse. 1961. vol. 71. Pp. 384–408.
28. The bicentenary of the research on “beautiful” vavilovia (*Vavilovia formosa*), a legume crop wild relative with taxonomic and agronomic potential / A.M. Mikis et al. // Botanical Journal of Linnean Society. 2013. vol. 172, issue 4. Pp. 532–543.
29. Shetekauri S., Chelidze D, Barnaveli N. Diversity and Florogenesis of Subnival Flora of the Caucasus // Journal of Life Sciences. 2012. no. 6. Pp. 917–931.

---

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Ковалёва Ольга Александровна* – кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники, зоологии и общей биологии Северо-Кавказского федерального университета;  
e-mail: kraibetovanny777@mail.ru

*Иванов Александр Львович* – доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой ботаники, зоологии и общей биологии Северо-Кавказского федерального университета;  
e-mail: ali-ivanov@mail.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Kovaleva Olga A.* – candidate of biological sciences, assistant professor of the Chair of Botany, Zoology and General Biology at the North Caucasus Federal University;  
e-mail: kraibetovanny777@mail.ru;

*Ivanov Alexandr L.* – doctor of biological sciences, professor, head of the Chair of Botany, Zoology and General biology at the North Caucasus Federal University;  
e-mail: ali-ivanov@mail.ru

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Иванов А.Л., Ковалёва О.А.* Систематические реликты ранга рода петрофильной флоры Российского Кавказа и их флорогенетические связи // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 13-23.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-13-23

---

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*A. Ivanov, O. Kovaleva.* Systematic relics of the rank of the genus in petrophyte's flora of the Russian Caucasus and their florogenetic relations // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 1. pp. 13-23.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-13-23

УДК 589.91

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-24-33

## **БОБОВЫЕ ФИТОЦЕНОЗЫ, РАСПРОСТРАНЕННЫЕ В КУСТАРНИКОВОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ НАГОРНО-КСЕРОФИТНОГО И ГОРНО-СТЕПНОГО ПОЯСА**

**Маммадова З.Дж., Гурбанов Э.М.**

*Бакинский государственный университет*

*AZ 1148, г. Баку, ул. Академика Захида Халилова, д. 23, Азербайджанская Республика*

**Аннотация.** В ходе исследования были изучены фитоценозы, образуемые в кустарниковой растительности нагорно-ксерофитного и горно-степного пояса видами семейства бобовые, в особенности видами, относящимися к роду астрагал. Во многих фитоценозах, образуемых видами, относящимися к этому роду, впервые нами были указаны ассоциации и формации. Было выявлено, что отсутствие охраны эндемичных и занесенных в Красную книгу видов астрагала, а также нерациональное использование указанных фитоценозов способствовало деградации почвенно-растительного покрова и ускорению опустынивания в биоценозе исследуемых регионов.

**Ключевые слова:** трагакант, фригана, гарига, ассоциация, деградация, Азербайджан.

## **LEGUMINOUS PHYTOCENOSES SPREAD IN THE SHRUB VEGETATION OF UPLAND XEROPHYTIC AND MOUNTAIN STEPPE BELT**

**Z. Mammadova, E. Gurbanov**

*Baku State University*

*Academician Zahid Khalilov street 23, Baku, AZ1148, Republic of Azerbaijan*

**Abstract.** We have studied the phytocenoses formed in the shrub vegetation of upland xerophytic and mountain-steppe belt by species of the legume family, particularly species belonging to the genus *Astragalus*. For the first time we indicated associations and formations in most phytocenoses formed by species belonging to this genus. It is found that the lack of protection of endemic species of *Astragalus* and those listed in the "Red Book", as well as the irrational use of these phytocenoses leads to degradation of land cover and accelerated desertification in biocenosis of the studied regions.

**Keywords:** tragacanth, phrygana, garrigue, association, degradation, Azerbaijan.

По богатству флоры и красочности растительного покрова Азербайджанская Республика является уникальным регионом. Причиной этому является разнообразие физико-географических и естественно-исторических условий в Республике. С этой точки зрения, среди ботанико-географических районов Азербайджана, районы Ленкоранской группы, а также Нахчыванская Автономная Республика выделяются своей богатой и характерной растительностью. По причине возвышения над уровнем моря в растительном покрове Нахчыван-

© Маммадова З.Дж., Гурбанов Э.М., 2016.

ской АР преимущественно представлена пустынная, полупустынная, нагорно-ксерофитная (гарига, фригана), лесная растительность, высокогорные степи, субальпийские, альпийские луга, водно-болотная и скально-каменистая растительность. В отмеченном типе кустарниковой растительности бобовые растения занимают особенное место.

#### **Объект и методика исследования.**

На территории Азербайджана, на высоте 600-1200 м над уровнем моря (по вертикальной зональности) в нагорно-ксерофитном и горно-степном поясе в кустарниковой растительности, встречающейся на горных коричневых почвах, вышедших из-под леса, широко распространены бобовые растения [1; 4; 6; 11; 19; 21]. В исследованиях, проведенных нами на территориях, выбранных в качестве объекта для работ, было установлено, что кустарниковая растительность встречается в широком ареале в пределах Бабекского района Нахчыванской АР и частично – в средней горной части Ленкорана. В ходе проведенных исследований была разработана схема классификации кустарниковой растительности (см. рис.), было установлено, что этот тип растительности состоит из 4-х классов формаций, 5-ти групп формаций и 10-ти ассоциаций. Собранные гербарии были определены по систематическим таксонам [8; 25], в систематизации названий растений учитывались международные кодексы ботанической номенклатуры [13]<sup>1</sup>, а проективное по-

крытие [18], жизненные формы [20], экологические группы [24], эндемичность [2; 16] растений и т.д. были изучены определенными методами<sup>2</sup>. В отмеченном фитоценозе в качестве растения-эдификатора, т.е. за исходный критерий, была взята жизненная форма астрагала колючего, и формация трагаканта или астрагала была отнесена к кустарниковому типу растительности.

Данные о фитоценозах, образуемых бобовыми растениями в кустарниковой растительности нагорно-ксерофитного или горно-степного пояса, встречаются в научных трудах Л.И. Прилипко [17], В.Дж. Гаджиева, Х.Г. Гулиева, З.В. Вахабова и др. [4-5], Э.М. Гурбанова [7], М.Т. Джаббарова [9], А.Ш. Ибрагимова [10] и других ученых.

**Экспериментальная часть.** В ходе исследования из 4 классов формаций, встречающихся в кустарниковом типе растительности, можно отметить классы: монодоминантные ксерофитные кустарники, смешанные ксерофитные кустарники, полукустарничковые-бобовые полукустарники и многолетние зернотравные бобовые кустарники. Эти классы формаций и входящие в их состав группы формаций и ассоциации представлены в табл.

**I Класс формаций монодоминантных ксерофитных кустарников.** Из схемы классификации 1 видно, что класс формаций монодоминантных ксерофитных кустарников представлен группами формаций *Astracanthetum* и *Caraganetum*. Ниже

<sup>1</sup> International Code of Botanical Nomenclature – обновления в последующие годы: Sidney Code, 1983; Saint Louis Code, 1999 и т.д.; в настоящее время действует Vienna Code, 2006.

<sup>2</sup> Для определения жизненных форм и эндемичности также использовались сведения из 8-томного издания «Флора Азербайджана» (Баку: АН АзССР, 1950-1961).

приводится подробная информация об этих группах формаций.

**1.1. Группа формаций трагакантника (астрагала).** Трагакантовая растительность была отмечена в 2009-2014-х гг. с доминированием *Astracantha microcephala* (Willd.) на горных коричневых почвах на высоте 1123 м над уровнем моря вокруг «Дуздаг» на территории Бабекского района Нахчыванской АР. В видовом составе фитоценоза встречается 19 видов, из них 2 вида (10,6%) – кустарники, 1 вид (5,2%) – кустарнички, 2 вида (10,6%) – полукустарнички, 13 видов (68,4%) – многолетние травы, 1 вид (5,2%) – двулетние травы.

По экологическим группам 18 видов (94,8%) относятся к ксерофитам, 1 вид (5,2%) – к мезоксерофитам (геоботаническое описание 1). Доминантом формации считается астраканта мелкоголовая (*Astracantha microcephala* (Willd.) Podlech.) его обилие оценено в 3 балла.

В строении фитоценоза в основном наблюдается двуярусность. Во II ярусе были описаны *Astracantha microcephala*, *Astragalus nachitschevanicus*, *Ast. arguricus* и др.; а в III ярусе *Astragalus prilipkoanus*, *Acantholimon araxanum* и другие колючие кустарники. Общее проективное покрытие меняется в пределах 40-60%.

Группа формаций трагакантника состоит из следующих ассоциаций: *Astracanthetum microcephala*; *Astracanthetum nachitschevanicus*; *Astracanthetum prilipkoanus*; *Astracanthetum meyeri*. Следует отметить, что формация трагакантника была также обнаружена на территории Лерикского района, в средней горной зоне Ленкорана, а

также в кустарниковом фитоценозе зимнего пастбищного участка в Джейранчельском массиве зимних пастбищ, находящегося в пользовании Гейгельского района.

М.С. Сеидов [21] отмечает, что, подобно некоторым бобовым растениям, группировки, образуемые колючим трагакантом, сливаясь с горными степями на территории Салвалы и Алма-лы, могут распространяться на больших участках до альпийского пояса. В отмеченных им фитоценозах были зарегистрированы *Astragalus euoplus* Trautv., *Ast. lagurus* Willd., *Ast. strictifolius* Boiss. и др. виды.

Из проведенных исследований был сделан вывод, что отсутствие охраны эндемичных и занесенных в «Красную Книгу» видов астрагала, а также нерациональное использование указанных фитоценозов способствовало деградации почвенно-растительного покрова и ускорению опустынивания в биоценозе исследуемых регионов [6; 17].

**1.2. Группа формации *Caragane-tum*.** Группа формации *Caragane-tum* встречается на территории Азербайджана, в особенности в пределах районов Шахбуз, Джульфа, Ордубад и др. Нахчыванской АР (в нижнем горном поясе, в сухих оврагах) в смешанных ксерофитных кустарниках. К группе формации относится ассоциация *Caragane-tum grandiflora*. В составе формации отмечено 15-20 видов. Монодоминантом растительного покрова является *Caragana grandiflora* (Bieb.) DC. Средняя высота достигает 1 м. Обилие составляет 2-3 балла. Проективное покрытие равно 60-80%. Листья поедаются мелким рогатым скотом со средней эффективностью [12].

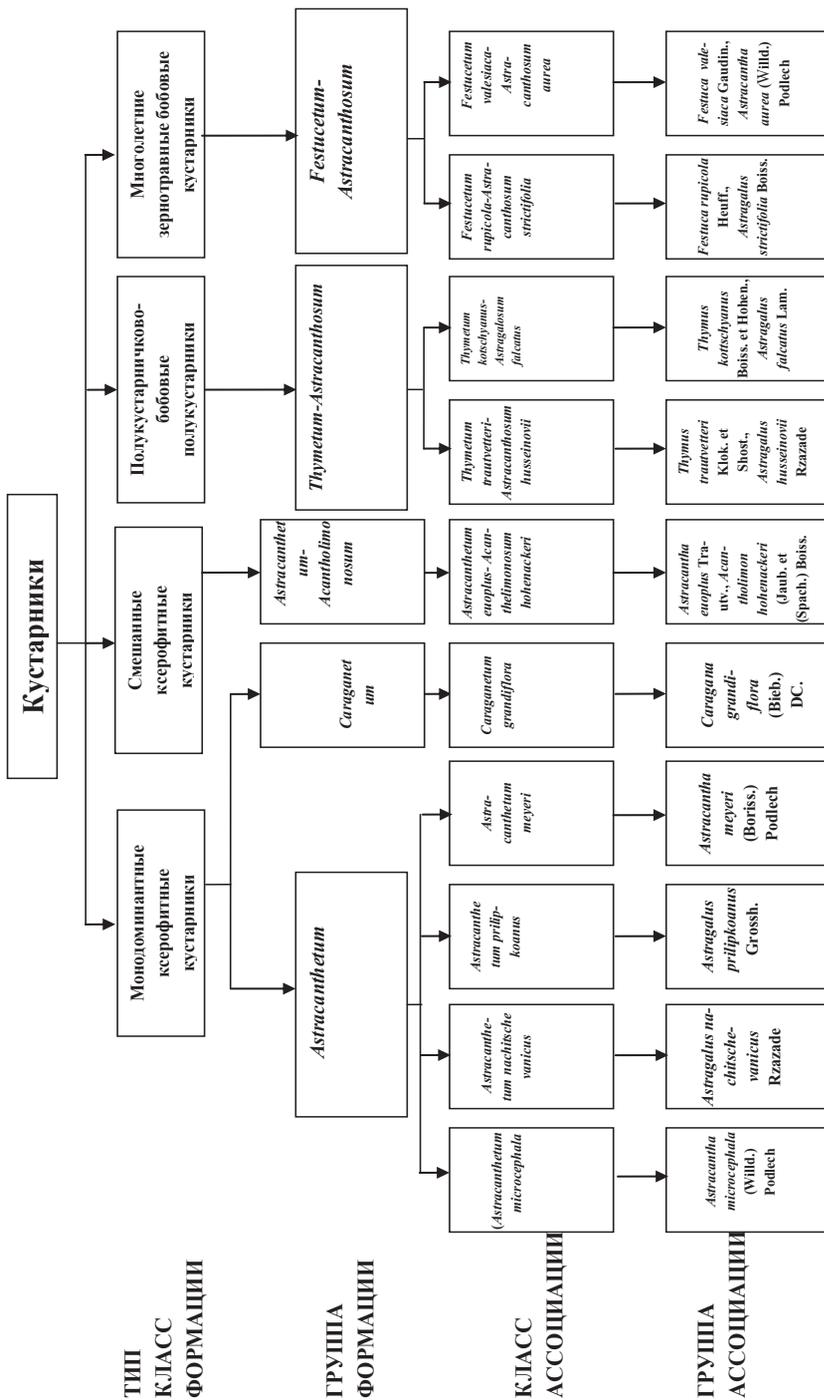


Рис. Схема классификации кустарниковой растительности.

Таблица

**Геоботаническое описание видового состава и структуры формации трагакантника (*Astracanthetum*)**

| №  | Название биоморфных видов                        | Экологические группы | Обилие (в баллах) | Средняя высота (в см) | Фенологические фазы |
|--|--|----------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|
| 1  | 2  | 3                    | 4                 | 5                     | 6                   |
| <u>Кустарники</u>                            |  |                      |                   |                       |                     |
| 1.   | <i>Astracantha microcephala</i> (Willd.) Podlech | ксерофит             | 3                 | III (50)              | вет.                |
| 2.   | <i>Acantholimon bracteatum</i> (Girard.) Boiss.  | ксерофит             | 1-2               | III (15)              | цвет.               |
| <u>Кустарнички</u>                           |  |                      |                   |                       |                     |
| 3.   | <i>Acantholimon araxanum</i> Bunge               | ксерофит             | 1                 | III (30)              | цвет.               |
| <u>Полукустарнички</u>                       |  |                      |                   |                       |                     |
| 4.   | <i>Thymus kotschyanus</i> Boiss. et Hohen.       | ксерофит             | 1-2               | III (10)              | цвет.               |
| 5.   | <i>Stachys fruticulosa</i> Bieb.                 | мезоксерофит         | 1                 | III (25)              | цвет.               |
| <u>Многолетние травы</u>                     |  |                      |                   |                       |                     |
| 6.   | <i>Astragalus nachitschevanicus</i> Rzazade      | ксерофит             | 1-2               | II (40)               | цвет.               |
| 7.   | <i>Onobrychis heterophylla</i> C.A.Mey           | ксерофит             | 1-2               | II (35)               | цвет.               |
| 8.   | <i>Astragalus arguricus</i> Bunge                | ксерофит             | 1-2               | III (30)              | созревание бобов    |
| 9.   | <i>Astragalus argyroides</i> G.Beck ex Stapf.    | ксерофит             | 1-2               | III (25)              | цвет.               |
| 10.  | <i>Astragalus prilipkoanus</i> Grossh.           | ксерофит             | 1-2               | III (20)              | цвет.               |
| 11.  | <i>Astragalus szovitsii</i> Fisch. et C.A.Mey.   | ксерофит             | 1-2               | III (15)              | цвет.               |
| 12.  | <i>Teucrium taylorii</i> Boiss.                  | ксерофит             | 1-2               | III (10)              | цвет.               |
| 13.  | <i>Astragalus choicus</i> Bunge                  | ксерофит             | 1-2               | III (5)               | цвет.               |
| 14.  | <i>Onosma tenuiflora</i> Willd.                  | ксерофит             | 1                 | II (50)               | цвет.               |
| 15.  | <i>Stipa araxensis</i> Grossh.                   | ксерофит             | 1                 | II (45)               | цвет.               |
| 16.  | <i>Hypericum scabrum</i> L.                      | ксерофит             | 1                 | II (40)               | цвет.               |
| 17.  | <i>Hedysarum atropatanum</i> Bunge ex Boiss.     | ксерофит             | 1                 | II (35)               | созревание бобов    |
| 18.  | <i>Fibigia sulfruticosa</i> (Vent.) Sweet.       | ксерофит             | 1                 | III (30)              | цвет.               |
| <u>Двулетние травы</u>                       |  |                      |                   |                       |                     |
| 19.  | <i>Verbascum szovitsianum</i> Boiss.             | ксерофит             | 1-2               | II (45)               | цвет.               |
| Общее проективное покрытие составляет 40-60% |  |                      |                   |                       |                     |

**II Класс формаций смешанных ксерофитных кустарников.** Класс формаций смешанных ксерофитных кустарников представлен 1 группой формаций. Ниже приводится подробная информация об этой группе формаций.

**2.1. Группа формации *Astracanthetum-Acantholimonosum*.**

Группа формации *Astracanthetum-Acantholimonosum* представлена ассоциацией *Astracanthetum euoplus* – *Acantholimonosum hohenackerii*. Эта ассоциация встречается на углеводных горных коричневых почвах в среднем и нижнем горном поясе Ленкорана (в Зуванде), а также в пределах районов Нахчыванской АР (на каменистых и

кустарниковых пастбищных участках) [5]. В видовом составе ассоциации зарегистрировано 15 видов высших растений. Видовой состав формации и ассоциации очень беден по сравнению с трагакантником. Доминантом фитоценоза считается *Acantholimon hohenackerii* Jaub. et (Spach. Boiss.), его обилие оценивается в 3-4 балла, а обилие субдоминанта – колючего астраканта (*Astracantha euoplus* Trautv.) оценено 2-3 баллами. Общее проективное покрытие меняется в пределах 30-50%. В фитоценозе кормовые растения встречаются на очень редких ареалах. По этой причине для предотвращения деградации на этих участках рекомендуется осуществление мероприятий по рациональному использованию [15; 22; 23].

**III Класс формаций полукустарничковых – бобовых полукустарничковых.** Класс формаций полукустарничковых – бобовых полукустарничковых представлен 1 группой формаций и 2 ассоциациями. Ниже приводится подробная информация о них.

**3.1 Группа формаций *Thymetum–Astracanthosum*.** Относящаяся к вышеуказанному классу формации группа формации *Thymetum–Astracanthosum* состоит из ассоциаций *Thymetum trautvetteri–Astracanthosum husseinovii* и *Thymetum kotschyanus–Astragalosum falcatus*.

Растительный покров ассоциации *Thymetum trautvetteri–Astracanthosum husseinovii* сформировался на горных коричневых почвах, вышедших из-под лесов. Доминантом ассоциации является *Astragalus husseinovii* Rzazade, его обилие оценено в 3-4 балла, субдоминантом является *Thymetum trautvetteri* Klok. et Shost., его обилие оценено 2-3

баллами. Эта ассоциация распространена в растительных сообществах на каменистых и галечных склонах в горной части Ленкорана (в Зуванде). Вид *Astragalus husseinovii* Rzazade является эндемичным видом для Азербайджана. Поэтому охрана этого вида представляет особую важность.

Растительный покров ассоциации *Thymetum kotschyanus–Astragalosum falcatus* широко встречается на сильно углеводных горных коричневых почвах на территории Нахчыванской АР, а также в горных частях Талыша (Шинабад-Чайрыз-Орант, Зуванд, Космалиан) [3-4]. Обилие *Astragalus falcatus* Lam., являющегося доминантом ассоциации составляет 3 балла, в то время как обилие субдоминанта *Thymus kotschyanus* Boiss. et Hohen. соответствует 2 баллам.

**IV Класс формации многолетних зернотравных-бобовых кустарничковых.** Класс формации многолетних зернотравных-бобовых кустарничковых представлен 1 группой формации и 2 ассоциациями. Подробная информация о них приводится ниже.

**4.1. Группа формации *Festucetum–Astracanthosum*.** Группа формации *Festucetum–Astracanthosum*, относящаяся к вышеотмеченному классу формации, представлена ассоциациями *Festucetum rupicola – Astracanthosum strictifolia* и *Festucetum valesiaca–Astracanthosum aurea*. Отмеченные растительные группировки *Festucetum–Astracanthosum* встречаются в среднегорной зоне района Джульфы Нахчыванской АР и Ленкорана. В видовом составе формации отмечено 23 вида. Доминантом фитоценоза являются *Astragalus strictifolia* Boiss., *Astracantha aurea* (Willd.) Podlech, обилие которых

оценено соответственно 3-4 баллами, субдоминантами являются *Festuca rupicola* Neuff.; *F. valesiaca* Gaudin, обилие которых составляет 2-3 балла. Проективное покрытие равно 60-80%. Необходимо отметить, что ассоциация *Festucetum rupicola* – *Astracanthosum strictifolia* распространена также на каменистых и галечных склонах (в среднегорном поясе Нахчывана), в том числе в трагакантниковом фитоценозе. По этой причине данную ассоциацию можно считать новым для отмеченной территории фитоценозом, или формацией.

**Обсуждение результатов.** В трудах некоторых исследователей [5; 7; 9; 10; 17 и др.] в нагорно-ксерофитной или фриганоидной растительности трагакантник отмечается в качестве формации. Л.И.Прилипко [17] отмечал, что колючий трагакант или астрагал образует фитоценоз в трагакантнике

и распространяется на каменистых склонах от нижнегорного до высокогорного пояса. Однако на основании проведенных нами исследований (фитоценологические параметры) жизненная форма растения-эдификатора, т.е. колючего астрагала, была принята за исходный критерий, и формация трагакантника была отнесена к кустарниковому типу растительности.

Охрана впервые изученных нами на исследуемых территориях фитоценозов, а также встречающихся в них эндемичных, занесенных в Красную книгу видов астрагала, в том числе, и других ценных кормовых растений, относящихся к бобовым и другим семействам, их рациональное использование является одной из важнейших задач в предотвращении опустынивания биоценозов исследуемых регионов, развитии различных сфер сельского хозяйства и экономики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Азербайджанская Республика: справочная общегеографическая карта (масштаб 1: 500 000). Баку: Госкомитет Азербайджанской Республики по геодезии и картографии, 1991.
2. Ахундов Г.Ф. Эндемы флоры Азербайджана: автореф. дис. ... докт. биол. наук. Баку, 1971. 24 с.
3. Атамов В.В. Полезная жизнь растений в горных экосистемах. Баку: Элм, 2001. 184 с. (на азерб. яз.)
4. Высокогорная растительность Малого Кавказа / В.Д. Гаджиев и др. Баку: Элм, 1990. 212 с.
5. Гаджиев В.Д., Кулиева Х.Г., Вагабов З.В. Флора и растительность высокогорий Талыша. Баку: Элм, 1979. 150 с.
6. Гурбанов. Э.М. Растительный мир бассейна р. Нахичеванчая. Баку: Бакинский государственный университет, 1996. 248 с.
7. Гурбанов. Э.М. Флора и растительность Атропатенской провинции (в пределах Азербайджанской Республики): автореф. дис. ... на соиск. докт. биол. наук. Баку, 2004. 59 с.
8. Гурбанов Э.М. Систематика высших растений: учебник. Баку: Бакинский ун-т, 2009. 429 с.
9. Джаббаров М.Т. Горная ксерофитная растительность Талыша: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Баку, 2000. 27 с. (на азерб. яз.)
10. Ибрагимов А.Ш. Растительность Нахчыванской Автономной Республики, ее производительность и ботанико-географическое районирование: автореф. дис. ... докт. биол. наук. Баку, 2007. 44 с.

11. Карта растительного покрова Азербайджана (масштаб 1:600 000) / Под ред. В.Дж. Гаджиева. Баку, Государственный комитет по земле и картографии, 2005. (на азерб. яз.)
12. Кормовые растения полей и пастбищ Азербайджана [Том II]. Баку: АН АзССР, 1969. 164 с. (на азерб. яз.)
13. Международный кодекс ботанической номенклатуры. Л.: Наука, 1974. 268 с.
14. Мамедова З.Дж. Изучение возрастных спектров видов *Astragalus glycyphyllus* L. и *Astragalus falcata* Lam. рода *Astragalus* L. // Научные труды Института ботаники [Том XXIX]. Баку: Элм, 2009. С. 346–348. (на азерб. яз.)
15. Мамедова З.Дж. Бобовые растения, встречающиеся в различных поясах Азербайджана и их рациональное использование // Научные труды Института ботаники [Том XXXI]. Баку: Элм, 2011. С. 121–124. (на азерб. яз.)
16. Мусаев С.Х. Ревизия эндемичных видов флоры Азербайджана // Вестник Национальной академии наук Азербайджана. Серия биологических наук. 2005. № 1–2. С. 84–96. (на азерб. яз.)
17. Прилипко Л.И. Растительный покров Азербайджана. Баку: Элм, 1970. 319 с.
18. Раменский Л.Г. Избранные работы (проблемы и методы изучения растительного покрова). Л.: Наука, 1971. 334 с.
19. Руководство по индексам типологических единиц классификации, условным и цветным обозначениям естественных кормовых участков Азербайджанской Республики. Баку: Ваган, 2004. 48 с. (на азерб. яз.)
20. Серебряков И.Г. Жизненные формы высших растений и их изучение // Полевая геоботаника [Т. 3]. М.: АН СССР. 1964, 530 с.
21. Сеидов М.С. Экологическая оценка флоры и растительности Шахбузского государственного Заповедника: автореф. дис. ... докт. биол. наук. Баку, 2011. 27 с. (на азерб. яз.)
22. Талыбов Т.Г. Биоразнообразии флоры Нахчыванской АР, ее рациональное использование и охрана (по *Cormobionta*): автореф. дис. ... докт. биол. наук. Баку, 2003. 63 с. (на азерб. яз.)
23. Фитоценологические особенности и значение растительности горной части Ленкорана (на территории Лерикского района) / Э.М. Гурбанов и др. // Вестник (естественные науки) Бакинского государственного университета. 2011. № 4. С. 47–54. (на азерб. яз.)
24. Шенников А.П. Введение в геоботанику. Л.: ЛГУ, 1964. 447 с.
25. Cherepanov S.K. Vascular Plants of Russia and Adjacent States (the Former USSR). Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 532 p.

#### REFERENCES

1. Azerbaidzhanskaya Respublika: spravocnaya obshchegeograficheskaya karta (masshtab 1: 500 000) [The Republic of Azerbaijan: geographical reference map (scale 1: 500 000)]. Baku, Goskomitet Azerbaidzhanskoi Respubliki po geodezii i kartografii, 1991.
2. Akhundov G.F. Endemy flory Azerbaidzhana: avtoref. dis. ... dokt. biol. nauk [Endemic flora of Azerbaijan: abstracts dis. ... doctor biol. sciences]. Baku, 1971. 24 p.
3. Atamov V.V. Poleznaya zhizn' rastenii v gornyx ekosistemakh (na azerbaidzhanskom yazyke) [The useful life of plants in mountain ecosystems (in the Azeri language)]. Baku, Elm, 2001. 184 p.
4. Vysokogornaya rastitel'nost' Malogo Kavkaza / D.V. Hajiyev i dr [Alpine vegetation of the Lesser Caucasus / D.V. Hajiyev et al.]. Baku, Elm, 1990. 212 p.
5. Gadzhiev V.D., Kulieva K.H.G., Vagabov Z.V. Flora i rastitel'nost' vysokogorii Talysha [Flora and vegetation of the high mountains of the Talysh]. Baku, Elm, 1979. 150 p.

6. Gurbanov. E.M. Rastitel'nyi mir basseina r. Nakhichevanchaya [Flora of the basin of the Nakhichevanchay river]. Baku, Bakinskii gosudarstvennyi universitet, 1996. 248 p.
7. Gurbanov. E.M. Flora i rastitel'nost' Atronatenskoii provontsii (v predelakh Azerbaidzhanskoi Respubliki): avtoref. dis. ... na soick. dokt. biol. nauk [Flora and vegetation of Atrapatena Province (within the Republic of Azerbaijan): abstracts dis. ... doctor biol. sciences]. Baku, 2004. 59 p.
8. Gurbanov E.M. Sistematika vysshikh rastenii: uchebnik [Systematics of higher plants: a textbook]. Baku, Bakinskii un-t, 2009. 429 p.
9. Dzhabbarov M.T. Gornaya kserofitnaya rastitel'nost' Talysha: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk (na azerbaidzhankom yazyke) [Mountain xerophytic vegetation of Talish: abstract dis. ... candidate. biol. sciences (in the Azeri language)]. Baku, 2000. 27 p.
10. Ibragimov A.Sh. Rastitel'nost' Nakhchivanskoi Avtonomnoi Respubliki, ee proizvoditel'nost' i botaniko-geograficheskoe raionirovanie: avtoref. dis. ... dokt. biol. nauk [The vegetation of the Nakhchivan Autonomous Republic, its productivity and Botanical-geographical zoning: abstracts dis. ... doctor biol. sciences]. Baku, 2007. 44 p.
11. Karta rastitel'nogo pokrova Azerbaidzhana (masshtab 1:600 000) (na azerbaidzhankom yazyke) [Vegetation map of Azerbaijan (scale 1:600 000) (in the Azeri language)]. Baku, Gosudarstvennyi komitet po zemle i kartografii, 2005.
12. Kormovye rasteniya polei i pastbishch Azerbaidzhana [Tom II] (na azerbaidzhankom yazyke) [Host plant fields and pastures of Azerbaijan [Volume II] (in the Azeri language)]. Baku, AN AzSSR, 1969. 164 p.
13. Mezhdunarodnyi kodeks botanicheskoi nomenklatury [The international code of Botanical nomenclature]. L., Nauka, 1974. 268 p.
14. Mamedova Z.Dzh. Izuchenie vozrastnykh spektrov vidov *Astragalus glycyphylus* L. i *Astragalus falcata* Lam. roda *Astragalus* L. [The study of the age spectra of the species of *Astragalus* L. *glycyphylus* and *Astragalus falcata* Lam. the genus *Astragalus* L.] Nauchnye trudy Instituta Botaniki [Tom XXIX] (na azerbaidzhanskom yazyke) [The scientific papers of the Institute of Botany [Volume XXIX] (in the Azeri language)]. Baku, Elm, 2009. pp. 346–348.
15. Mamedova Z.Dzh. Bobovye rasteniya, vstrechayushchiesya v razlichnykh poyasakh Azerbaidzhana i ikh ratsional'noe ispol'zovanie [Legumes, occurring in different zones of Azerbaijan and their rational use] Nauchnye trudy Instituta botaniki [Tom XXXI] (na azerbaidzhankom yazyke) [The scientific papers of the Institute of botany [Volume XXXI] (in the Azeri language)]. Baku, Elm, 2011. pp. 121–124.
16. Musaev S.Kh. Reviziya endemichnykh vidov flory Azerbaidzhana (na azerbaidzhanskom yazyke) [Revision of the endemic flora species of Azerbaijan] // Vestnik Natsional'noi akademii nauk Azerbaidzhana. Seriya biologicheskikh nauk. 2005. no. 1–2. pp. 84–96.
17. Prilipko L.I. Rastitel'nyi pokrov Azerbaidzhana [The vegetation cover of Azerbaijan]. Baku, Elm, 1970. 319 p.
18. Ramenskii L.G. Izbrannye raboty (problemy i metody izucheniya rastitel'nogo pokrova) [Selected works (problems and methods of studying vegetation)]. L., Nauka, 1971. 334 p.
19. Rukovodstvo po indeksam tipologicheskikh edinits klassifikatsii, uslovnym i tsvetnym oboznacheniyam estestvennykh kormovykh uchastkov Azerbaidzhanskoi Respubliki (na azerbaidzhankom yazyke) [Index manual of typological units of classification, conventional and color designations of the natural feeding grounds of the Azerbaijan Republic (in the Azeri language)]. Baku, Vatan, 2004. 48 p.
20. Serebryakov I.G. Zhiznennyye formy vysshikh rastenii i ikh izuchenie [Life forms of higher plants and their study] Poleyaya geobotanika [Tom 3]. [Field geobotany (Volume 3)]. M.,

AN SSSR. 530 p.

21. Seidov M.S. *Ekologicheskaya otsenka flory i rastitel'nosti Shakhbuzskogo Gosudarstvennogo Zapovednika: avtoref. dis. ... dokt. biol. nauk (na azerbaidzhanskom yazyke)* [Environmental assessment flora and vegetation of Shahbuz State nature Reserve: abstracts dis. ... doctor biol. sciences (in the Azeri language)]. Baku, 2011. 27 p.
22. Talybov T.G. *Bioraznoobrazie flory Nakhchivanskoj AR, ee ratsional'noe ispol'zovanie i okhrana (po Cormobionta): avtoref. dis. ... dokt. biol. nauk (na azerbaidzhanskom yazyke)* [The biodiversity of the flora of Nakhchivan AR, management, utilization and conservation (for Cormobionta): abstracts dis. ... doctor biol. sciences (in the Azeri language)]. Baku, 2003. 63 p.
23. *Fitotsenologicheskie osobennosti i znachenie rastitel'nosti gornoj chasti Lenkorana (na territorii Lerikskogo raiona) / Gurbanov E.M. i dr. (na azerbaidzhanskom yazyke)* [Phytocenological features and value of the vegetation of the mountainous part of Lankaran (in the territory of Lerik district) / Gurbanov E.M. et al. (in the Azeri language)] // *Vestnik (estvennyye nauki) Bakinskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2011. no. 4. Pp. 47–54.
24. Shennikov A.P. *Vvedenie v geobotaniku* [Introduction to geobotanics]. L., LGU, 1964. 447 p.

---

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Мамедова Зульфья Джалал кызы* – кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники Бакинского государственного университета;  
e-mail: Zulfiyya\_m@rambler.ru

*Гурбанов Эльшад Меджнун оглу* - доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой ботаники Бакинского государственного университета;  
e-mail: Zulfiyya\_m@rambler.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Mammadova Zulfiya Dzh.* – candidate of biological sciences, associate professor of the Department of Botany at the Baku State University;  
e-mail: email: Zulfiyya\_m@rambler.ru;

*Gurbanov Elshad M.* – doctor of biological sciences, professor, Head of the Department of Botany at the Baku State University;  
e-mail: email: Zulfiyya\_m@rambler.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Маммадова З.Дж., Гурбанов Э.М.* Бобовые фитоценозы, распространенные в кустарниковой растительности нагорно-ксерофитного и горно-степного пояса // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки*. 2016. № 2. С. 24-33.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-24-33

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*Z. Mammadova, E. Gurbanov.* Leguminous phytocenoses spread in the shrub vegetation of upland xerophytic and mountain steppe belt // *Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences*. 2016. no 2. pp. 24-33.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-24-33

УДК 591.5

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-34-43

## ОЦЕНКА ВИДОВОГО РАЗНООБРАЗИЯ И ДИНАМИКИ ОРНИТОФАУНЫ СМЕШАННОГО ЛЕСА НА ТЕРРИТОРИИ НОВОЙ МОСКВЫ

**Мануков Ю.И., Москаев А.В.**

*Московский государственный областной университет  
105005, г. Москва, ул. Радио, д. 10А., Российская Федерация*

**Аннотация.** Дана оценка видового разнообразия и динамики орнитофауны смешанного леса Валуевского и Ульяновского лесопарков Новой Москвы за период наблюдений 2006, 2010–2015 гг., в условиях увеличения антропогенной нагрузки на территорию. В период с 2010 по 2015 гг. по сравнению с 2006 г. увеличилось число видов птиц как за отдельные годы, так за весь период. Возросла доля участия доминантных и малочисленных видов. Отмечается увеличение количества малочисленных видов. Число обычных видов остается на прежнем уровне, однако их доля участия снизилась. Общее число отмеченных видов с 2006 года к 2010–2015 гг. остается почти неизменным. Окончание активных строительных работ и изолирование некоторых участков смешанного леса влечёт за собой увеличение видового разнообразия птиц. При незначительном влиянии антропогенных факторов на биоценоз смешанного леса населяющая его орнитофауна сохраняет относительную стабильность.

**Ключевые слова:** орнитофауна, ландшафт, учет птиц, Новая Москва.

## ASSESSMENT OF SPECIES DIVERSITY AND DYNAMICS OF MIXED FOREST AVIFAUNA IN NEW MOSCOW

**Yu. Manukov, A. Moskaev**

*Moscow State Regional University  
ul. Radio 10a, 105005 Moscow, Russia*

**Abstract:** We report an assessment of a specific variety and dynamics of ornithofauna of the mixed wood of Valuyevsky and Ulyanovsk forest parks in New Moscow during 2006, 2010 – 2015 in the conditions of an increasing anthropogenic impact on the territory. In the period from 2010 to 2015, in comparison with 2006, the number of bird species increased, as for separate years, so for the whole period. The share of prepotent and small-in-number species rose sharply. The number of rare species increased. The number of usual species remains at the former level; however, their share decreased. The total number of noted types from 2006 to 2010 – 2015 remains almost invariable. The end of active construction works and isolation of some sites of the displaced wood results in the extension in a specific variety of birds. Ornithofauna of the mixed wood keeps relative stability due to an insignificant influence of anthropogenous factors.

**Keywords:** ornithofauna, route surveys of birds, species diversity, population density, anthropogenic influence.

Антропогенная трансформация среды оказывает существенное влияние практически на все группы позвоночных животных, в том числе и на птиц. Возможны такие изменения как: смена видового состава; плотности; набора доминирующих, многочисленных и редких видов; изменения, участия этих групп в населении и т.п. Птицы служат прекрасным индикатором состояния окружающей среды и степени антропогенной трансформации местообитаний. Исходя из этого, изучение структуры и динамики орнитоценозов способно дать ценную информацию о состоянии экосистем и характере направленности антропогенного воздействия. В последние десятилетия, в результате антропогенного изменения среды, отмечается уменьшение плотности населения коренных животных Московской области, которое, как правило, не компенсируется за счет новых видов-вселенцев. Несмотря на то, что в результате этого процесса фауна Московской области со временем не только беднела, но наоборот, численно возростала, плотность населения во многих группах животных значительно снизилась. Так, считается, что к 2000 г. общая численность птиц на территории Московской области снизилась примерно в 10 раз [1, с. 149]. Проявляется тенденция снижение видового разнообразия и плотности населения дендрофильных птиц при увеличении степени антропогенной нагрузки на лесные ландшафты и урбанизации территорий [4, с. 903-904; 5, с 9.].

Целью исследования была оценка структуры и динамики орнитофауны смешанного леса на территории Новой Москвы в районе Валуевского и Улья-

новского лесопарков за период 2006, 2010-2015 гг. в сравнительном аспекте. Первые детальные учёты птиц данного района были проведены в 2006 г. С 2010 г. проводились регулярные ежегодные учёты с целью выявления изменений орнитофауны в различных типах местообитаний в связи с резко усилившейся антропогенной трансформацией территории, в том числе в результате изменения её административного статуса в 2011 г. При расширении границ Москвы район наших исследований оказался на территории Новой Москвы в районе городского округа Московский и пос. Внуково.

Сбор материала проводился во второй половине мая и июле 2006, 2010-2015 гг. на юго-западе Новой Москвы в районе 27 км Киевского шоссе. Район исследований занимает бассейн реки Ликова, площадью около 20 км<sup>2</sup> и ограничивается условными линиями «Киевское шоссе – пос. Ульяновского лесопарка – Боровское шоссе – пос. Внуково – дер. Мешково – Нижнее Валуево – Верхнее Валуево – пос. Московский». За весь период исследований было пройдено в общей сложности 222 км маршрута и зарегистрировано 87 видов птиц.

Учёты осуществлялись стандартным методом маршрутного учета птиц на неограниченной полосе с пересчетом данных на площадь по средним дальностям обнаружения [8]. При обработке материала редкими и очень редкими считались виды, обилие которых составляет меньше 1 особи на 1 км<sup>2</sup>; обычными – от 1 до 9 особей; многочисленными – от 10 до 99, и весьма многочисленными – 100 и более особей на 1 км<sup>2</sup>. В фоновый состав входят все виды, кроме редких и очень

редких. Доминантами и содоминантами считались виды, на долю которых приходится больше 10% от общего обилия птиц.

Учётные маршруты пролегли по территории смешанного леса Ульяновского и Валуевского лесопарков, расположенных на Теплостанской моренно-эрозионной возвышенности, в подзоне широколиственных лесов. Лесной массив представлен лиственно-еловым с древостоем высотой 10-20 м и сомкнутостью крон 0,5-0,6. Кустарниковый ярус изрежен (0,2-0,3) и образован рябиной (*Sorbus aucuparia*), жимолостью (*Lonicera edulis*), крушиной (*Frangula alnus*), бересклетом (*Euonymus verrucosa*), малиной (*Rubus idaeus*) и бузиной (*Sambucus nigra*). Травяной покров разнообразен по видовому составу, трехъярусный, высотой до 50 см и имеет проективное покрытие 30-40%.

Лесной массив обоих лесопарков представлен липняком порослевого происхождения. Коренным сообществом, вероятно, выступает ассоциация ельника (*Piceae abies*) с дубом (*Quercus robur*) и липой (*Tilia cordata*). Основные лесообразователи – липа (*Tilia cordata*) и ель обыкновенная (*Piceae abies*). Присутствуют дуб (*Quercus robur*), берёза (*Betula rubescens*) и клён (*Acer platanoides*). В составе подроста преобладают ель и клён, местами отмечается многочисленный подрост липы и единичные экземпляры дуба. Травяной покров образуют мужской щитовник (*Dryopteris filix-mas*), хвощ лесной (*Equisetum sylvaticum*), недотрога (*Impatiens noli-tangere*), сныть (*Aegopodium podagraria*), гравилат речной (*Geum rivale*), живучка (*Ajuga reptans*), лютик едкий (*Ranunculus acris*), таволга (*Filipendula ulmaria*),

медуница (*Pulmonaria officinalis*), зеленчук (*Galeopsis galeobdolon*) и земляника (*Fragaria vesca*).

Координаты Ульяновского лесопарка: широта 55°37'N; долгота 37°21'E. Площадь лесного массива составляет 1562500 м<sup>2</sup>. Координаты Валуевского лесопарка: широта 55°35'N; долгота 37°20'E. Площадь лесного массива – 22201 м<sup>2</sup>. К смешанному лесу примыкают населённые пункты сельского типа, поля и перелески представлены лесными опушками и суходольным лугом на левом берегу р. Ликова.

Располагающиеся в районе исследований биотопы с 2005 г. претерпевают ежегодно усиливающуюся антропогенную трансформацию. К настоящему времени почти все открытые территории отданы под комплексную застройку. Наиболее сильному антропогенному воздействию подвергся Большой Акатовский овраг, который оказался практически полностью засыпанным строительным, бытовым и т.п. мусором с насыпью высотой более 2 м. А так же мощнейшей нагрузке подверглись все открытые типы местообитаний. Исчезли почти все открытые ландшафты по правому берегу реки Ликова. На месте обширных суходольных лугов появились садово-дачные и коттеджные посёлки (Фея-Лапшинка, Полянка-Лапшинка), аутлет «Внуково», таунхаус «Бристоль». Сохранившийся луг на левом берегу р. Ликова используется в качестве трассы с полосой препятствий для мотоциклистов. Таким образом, район наших исследований можно охарактеризовать как антропогенный экологический комплекс, включающий как сильноизменённые территории (населённые пункты сельского типа и с элементами урбаниза-

ции), так и слабонарушенные ландшафты (лесопарковые комплексы).

На территории современной Москвы и Московской области зарегистрирован 301 вид птиц, из которых около 210 гнездящихся [1 с. 149; 2-3; 7]. В районе наших исследований за семилетний период наблюдений было зарегистрировано всего 87 видов птиц, относящихся к 12 отрядам, что составляет 41% от общего количества гнездящихся видов. Это на 29% ниже, чем было на период 2000 г., когда доля авифауны данного региона составляла 70% [1, с. 152]. Среди встреченных видов птиц зарегистрировано пять видов, занесённых в Красные книги РФ и Московской области: сапсан (*Falco peregrinus*), камышевка вертлявая (*Acrocephalus paludicola*), белоспинный дятел (*Dendrocopos leucotos*), ястребиная славка (*Sylvia nisoria*) и серый сорокопуд (*Lanius excubitor*).

Ежегодное количество регистрируемых видов значительно варьирует. В орнитофауне района исследований за период наблюдений отмечается постепенное стабильное снижение видового разнообразия с 63 видов в 2006 г. до 39 видов в 2013 г. В 2014 и 2015 гг. наблюдался незначительный рост видового разнообразия до 42 и 45 видов соответственно. Снижение видового состава в районе исследований пришлось на период активной антропогенной трансформации территории, в связи с её переходом в состав Москвы и активным освоением. Увеличение видового разнообразия в 2014-2015 гг. приходится на период окончания активных строительных работ, а также связанное с этим изолирование некоторых участков смешенного леса от посетителей. Таким образом, по сравнению с 2006 г. к настоящему времени

фауна птиц на исследуемой территории Новой Москвы обеднела в 2013-2015 гг. в среднем на 21 вид, что в долевом соотношении составляет 33,3 % (рис. 1).

В различных типах местообитаний (поля-перелески, смешанный лес, населённые пункты, околородные пространства, ольшаник) ответная реакция орнитофауны на происходящие изменения выражается по-разному, в зависимости от степени антропогенного воздействия на биотоп. Сравнительный анализ орнитофауны смешанного леса за период исследований выявляет, прежде всего, его достаточно стабильное состояние. Видовой состав птиц в данном типе местообитания за период исследований изменялся незначительно (рис. 2), отмечено даже некоторое увеличение видового разнообразия. Так, если в 2006 и 2010 г. здесь регистрировалось 14 и 15 видов, то в 2011 г. было отмечено 20 видов, в 2012-2014 гг. регистрировалось по 19 видов ежегодно, и 18 видов в 2015 г. В учёт вошли кукушка обыкновенная (*Cuculus canorus*), иволга (*Oriolus oriolus*), сапсан (*Falco peregrinus*), болотная (*Acrocephalus palustris*) и садовая (*Acrocephalus dumetorum*) камышевки, сойка (*Garrulus glandarius*), чечевица (*Carpodacus erythrinus*), малая мухоловка (*Ficedula parva*), серая славка (*Sylvia communis*), канюк (*Buteo buteo*), чиж (*Spinus spinus*) и др.

Если количество ежегодно регистрируемых видов малоизменчиво, то плотность орнитофауны претерпевает значительные флуктуации. Так, если плотность населения птиц в 2006 и 2010 гг. была примерно одинаковой (120 и 123,8 ос/км<sup>2</sup>), то в 2011 г. она достигла своего минимального значе-

ния – 81,7 ос/км<sup>2</sup>. В 2012 г. плотность населения птиц возросла до 164,1 ос/км<sup>2</sup> и в 2013 г. достигла своего максимального значения в 446,3 ос/км<sup>2</sup>. За-

тем в 2014 г. плотность населения птиц незначительно снизилась до 313,4 ос/км<sup>2</sup>, а в 2015 г. плотность составила 131,0 ос/км<sup>2</sup> (рис. 2).

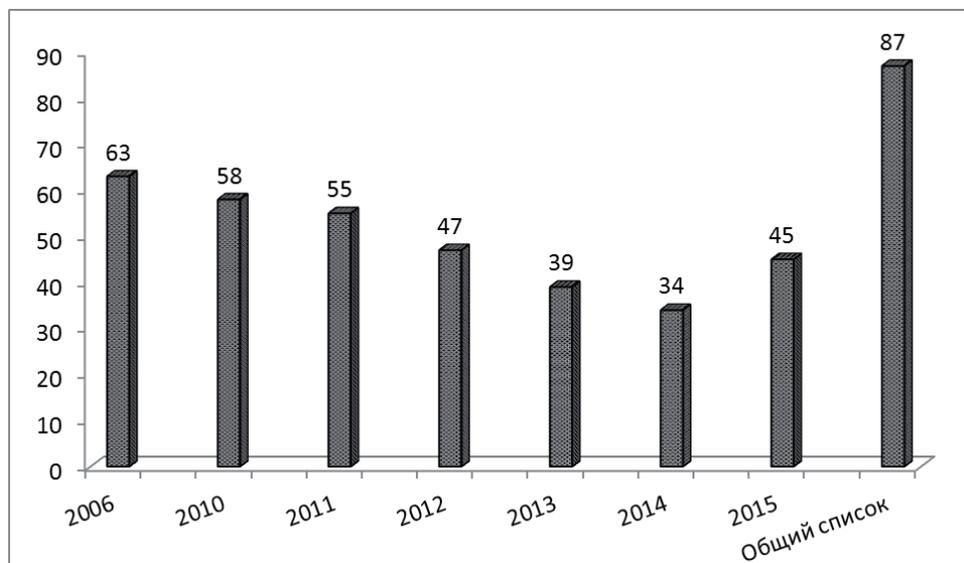


Рис. 1. Количество встреченных видов птиц за период наблюдений в окрестностях Ульяновского и Валуевского лесопарков.

☞ кол-во видов (шт.)    ■ плотность ос/км<sup>2</sup>    ✖ встречаемость на 10 км<sup>2</sup>

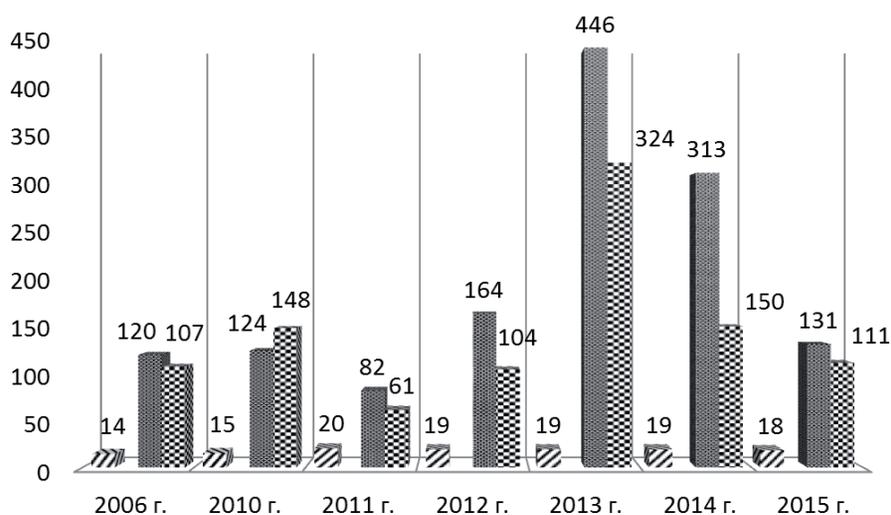


Рис. 2. Динамика орнитофауны смешанного леса в окрестностях Ульяновского и Валуевского лесопарков.

Динамика встречаемости в значительной степени отражает динамику плотности. Резкий скачок плотности населения в 2013 и 2014 гг., вероятно, связан с успешным размножением и увеличением численности отдельных фоновых видов птиц, таких, как большая синица (*Parus major*), большой пестрый дятел (*Dendrocopos major*), зарянка (*Erithacus rubecula*) и зяблик (*Fringilla coelebs*). Так, плотность зяблика в 2014 г. составила 140 ос/км<sup>2</sup>. Число фоновых видов за период 2006, 2010-2011 гг. оставалось стабильным на уровне 13-14 видов. Только в 2012 г. число фоновых видов достигло 21, и к 2015 г. снизилось до 16. По сравнению с 2006 г. увеличилась доля участия многочисленных и малочисленных видов в населении на фоне некоторого снижения в населении доли обычных видов (табл. 1). Количество малочисленных видов с 2010 г. за период исследований менялось незначительно и составляло от 1 до 2 видов. Исключением является 2011 г., когда число малочисленных видов резко возросло и достигло 7 видов. Среди них были такие виды как мухоловка пеструшка (*Ficedula hypoleuca*), крапивник (*Troglodytes troglodytes*), серая славка (*Sylvia communis*), черноголовая славка (*Sylvia atricapilla*), ворон (*Corvus corax*) и лесная завирушка (*Prunella modularis*). Отмечается ежегодная смена доминантного состава птиц. Так, в 2006 г. доминировали два вида птиц: зяблик (*Fringilla coelebs*) и дрозд-рябинник (*Turdus pilaris*). Доля участия данных видов составила 44,1% для зяблика и 17,0% для рябинника. Доминирование рябинника сохранялось в 2010 и 2011 гг. с долей участия в 20,0% и 23,0% соответственно. Однако с 2012 г. рябинник перестал участво-

вать в качестве доминантного вида, доля его участия в орнитофауне снизилась до 2,3% в 2012 г. и 1,1% в 2013 г. Затем постепенно к 2015 г. доля участия рябинника возросла почти до 8%.

Доминирование зяблика с 2010 г. стало не регулярным. В период 2011-2013 гг. доля зяблика не превышала 3-4 %. В список доминантных видов он попал только в 2014 г., когда доля его участия в орнитофауне вновь восстановилась и составила 44,6%. В 2015 г. зяблик уступил место пеночке-теньковке, большой синице и зарянке, доля участия зяблика составила чуть более 10%.

Так же периодическим доминантом в период 2010-2015 гг. оказалась пеночка-теньковка (*Phylloscopus collybita*), которая практически ежегодно входила в число доминирующих видов данного биотопа с долей участия чуть более 10%, за исключением 2012 и 2013 гг., но при этом она всегда оставалась в числе многочисленных видов. В 2014 и 2015 гг. теньковка вновь пополнила список доминантов и содоминантов, её доля возросла до 10 и 17% соответственно. Постоянными ежегодно регистрируемыми доминантными видами с 2010 по 2015 гг. были большая синица (*Parus major*) и зарянка (*Erithacus rubecula*). Максимальное количество доминантных видов отмечено в 2010 и 2011 гг. В эти же годы была максимальной и общая доля доминантных видов 26,6% и 20,0% соответственно. Присутствие в числе доминантов и содоминантов таких наземногнездящихся видов птиц, как зарянка и пеночка-теньковка, свидетельствуют о благополучии условий существования для наземногнездящихся птиц в смешанном лесу в связи с развитым подлеском, обильным под-

ростом, захламлённостью достаточно большой территории леса валежником и снижением числа рекреантов.

В 2013 и 2014 гг. зарегистрировано проникновение на территорию смешанного леса серой вороны (*Corvus cornix*), плотность её населения в 2013 году составила 1,53 ос/км<sup>2</sup>, а в 2014 году снизилась до 0,36 ос/км<sup>2</sup>.

На территории Валуевского лесопарка на стволе сломанной берёзы на высоте примерно 2,5 метров от земли в 2012 г. был обнаружен сокол сапсан (*Falco peregrinus*). Данный вид относится к 0-й категории Красной книги Московской области. Вид, исчезнувший на гнездовье. Занесен в Красную книгу РФ, во 2-ю категорию [6]. На данной территории вид отмечен впервые.

Таблица 1.

### Основные показатели структуры населения птиц в смешанном лесу в окрестностях Ульяновского и Валуевского лесопарков

| Показатели                                  | Годы             |  |  |                          |                         |                                   |  |
|---|------------------|--|--|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--|
|   | 2006 г.          | 2010 г.                                      | 2011 г.                                      | 2012 г.                  | 2013 г.                 | 2014 г.                           | 2015 г.  |
| Число отмеченных за год видов               | 14               | 15   | 20   | 19                       | 19                      | 19                                | 18   |
| Плотность населения (ос/км <sup>2</sup> )   | 120,0            | 123,8  | 81,7   | 164,1                    | 446,3                   | 313,4                             | 131,0  |
| Число фоновых видов                         | 14               | 14   | 13   | 21                       | 18                      | 18                                | 16   |
| Участие многочисленных видов в населении, % | 14,3             | 26,6   | 10,0   | 31,8                     | 57,8                    | 36,8                              | 38,8   |
| Число обычных видов                         | 12               | 10   | 11   | 14                       | 7                       | 11                                | 9  |
| Участие обычных видов в населении, %        | 85,7             | 66,6   | 55,0   | 63,6                     | 36,8                    | 57,9                              | 50,0   |
| Число малочисленных видов                   | 0                | 1  | 7  | 1                        | 1                       | 1                                 | 2  |
| Участие малочисленных видов в населении, %  | 0                | 6,8  | 35,0   | 4,6                      | 5,2                     | 5,3                               | 10,0   |
| Участие в населении доминантных видов, %    | 14,2             | 26,6   | 20,0   | 10,5                     | 10,5                    | 15,7                              | 16,6   |
| Виды-доминанты                              | зяблик, рябинник | рябинник, большая синица, зарянка, теньковка | рябинник, большая синица, теньковка, зарянка | зарянка, большая синица. | большая синица, зарянка | зяблик, большая синица, теньковка | большая синица, пеночка-теньковка, зарянка, зяблик |

Таким образом, за период наших исследований в динамике орнитофауны смешанного леса участков Ульяновского и Валуевского лесопарков отрицательных тенденций не выявлено, что свидетельствует о том, что происходящие изменения на прилегающих территориях не оказывают существенного прямого воздействия на орнитофауну данного типа местообитания. В период 2010-2015 гг. число регистрируемых видов увеличилось. Возросла доля многочисленных видов. Отмечается увеличение числа и доли малочисленных видов птиц. Количество обычных видов остается на прежнем уровне, однако, их доля участия снизилась.

Окончание активных строительных работ в 2014-2015 гг., а также связанное с этим изолирование некоторых участков смешанного леса повлекло за собой увеличение видового разнообразия птиц. Действительно, нами отмечено значительное снижение рекреантов в лесных массивах района исследований, что выражается в зарастании тропинок, возобновлении подроста и травяного яруса леса. Большая часть Ульяновского лесопарка обнесена сплошным глухим забором, и ранее существовавшие пути, ведущие в лесопарк или из него, оказались перекрыты. Вероятно, всё это создаёт благоприятные условия для обитания и гнездования, и, как следствие, увеличения плотности населения.

Число отмеченных видов в смешанном лесу с 2006 по 2015 гг. почти не изменилось. Доминантная группировка птиц сохраняет свой состав и значение. Анализ соотношения количественных группировок птиц выяв-

ляет тенденцию к сохранению числа фоновых и многочисленных видов с увеличением их доли в населении. Отмечается относительная стабильность, при незначительных колебаниях, числа обычных видов со снижением их доли в населении по сравнению с 2006 г., увеличение с последующим резким снижением количества и значительным увеличением доли в населении малочисленных видов (табл. 1).

Таким образом, при отсутствии или незначительном непосредственном влиянии антропогенных факторов на биоценоз смешанного леса, населяющая его орнитофауна сохраняет относительную стабильность, но в тоже время подвержена малозаметным изменениям количественного и качественного характера. Суть этих изменений во многом обусловлена заметным увеличением численности такого вида-дуплогнездника, как большая синица и проникновению на территорию лесного массива представителя типичных синантропных видов – серой вороны.

Усиленное рекреационное использование прилегающих к лесу территорий, расширение массовой застройки и трансформация ландшафта, несомненно, будут оказывать как прямое, так и косвенное негативное воздействие на птиц лесного комплекса. Однако, по нашему мнению, орнитофауна именно этого местообитания имеет самые эффективные адаптационные механизмы устойчивости внутри биотопа. И в случае сохранения относительно крупных массивов самого смешанного леса, население птиц будет иметь стабильный видовой состав всех численных категорий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иноземцев А.А. Живая природа Московской области. М.: Московский педагогический институт, 2000. 264 с.
2. Красная книга Московской области / Отв. ред. Т.И. Варлыгина, В.А. Зубакин, Н.А. Соболев; 2-е изд., доп. и перераб. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. 828 с.
3. Красная книга Московской области / Отв. ред. В.А. Зубакин, В.Н. Тихомиров. М.: Аргус, Русский университет, 1998. 560 с.
4. Краснобаев Д.А., Константинов В.М. Сезонная и многолетняя динамика фауны и населения птиц урбанизированных ландшафтов Центрального района Европейской России за 40-летний период // Русский орнитологический журнал. 2008. Том 17 (Экспресс-выпуск 423). С. 879-907.
5. Мануков Ю.И. Оценка изменений орнитоценоза смешанного леса северо-западного Подмосковья за 57 лет // Вестник Московского государственного областного университета (электронный журнал). 2011. № 4. URL: <http://vestnik-mgou.ru/Articles/View/140>.
6. Птицы в Красной книге Московской области [Электронный ресурс] // Московское общество охотников и рыболовов ВАО: межрегиональная общественная спортивная организация [сайт]. [2008]. URL: <http://www.mooirvao.com/RedBook/birds.html> (дата обращения 10.04.2016).
7. Птушенко Е.С., Иноземцев А.А. Биология и хозяйственное значение птиц Московской области и сопредельных территорий. М.: МГУ, 1968. 461 с.
8. Равкин Е.С., Челинцев Н.Г. Методические рекомендации по комплексному маршрутному учету птиц. М.: ВНИИ Природа, 1990. 33 с.

## REFERENCES

1. Inozemtsev A.A. Zhivaya priroda Moskovskoi oblasti [Living nature of the Moscow region]. M., Moskovskii pedagogicheskii institut, 2000. 264 p.
2. Krasnaya kniga Moskovskoi oblasti / 2-e izdanie, dopolnennoe i pererabotannoe [The red book of the Moscow region / 2nd edition, revised and supplemented]. M., Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2008. 828 p.
3. Krasnaya kniga Moskovskoi oblasti [The red book of the Moscow region]. M., Argus, Russkii universitet, 1998. 560 p.
4. Krasnobaev D.A., Konstantinov V.M. Sezonnaya i mnogoletnyaya dinamika fauny i naseleeniya ptits urbanizirovannykh landshaftov Tsentral'nogo raiona Evropeiskoi Rossii za 40-letnii period [Seasonal and long-term dynamics of fauna and bird population of urbanized landscapes of the Central region of European Russia over a 40-year period] // Russkii ornitologicheskii zhurnal. 2008. vol. 17, express-issue 423. Pp. 879–907.
5. Manukov Yu.I. Otsenka izmenenii ornitotsenoza smeshannogo lesa severo-zapadnogo Podmoskov'ya za 57 let [Evaluation of changes of the ornithocenosis: mixed forest of north-western Moscow region for 57 years] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta (elektronnyi zhurnal). 2011. no. 4. URL: <http://vestnik-mgou.ru/Articles/View/140>.
6. Ptitsy v Krasnoi knige Moskovskoi oblasti [Elektronnyi resurs] [Birds in the red book of the Moscow region [Electronic resource]] Moskovskoe obshchestvo okhotnikov i rybolovov VAO: mezhregional'naya obshchestvennaya sportivnaya organizatsiya [sait]. [2008]. [The Moscow society of hunters and fishermen HLW: regional public sports organization [website]. [2008].]. URL: <http://www.mooirvao.com/RedBook/birds.html> (request date 10.04.2016).

7. Ptushenko E.S., Inozemtsev A.A. *Biologiya i khozyaistvennoe znachenie ptits Moskovskoi oblasti i sopredel'nykh territorii* [Biology and economic importance of birds of the Moscow region and adjacent territories]. M., MGU, 1968. 461 p.
8. Ravkin E.S., Chelintsev N.G. *Metodicheskie rekomendatsii po kompleksnomu marshrutnomu uchetu ptits* [Guidelines for the integrated route census of birds]. M., VNIИ Priroda, 1990. 33 p.

---

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Мануков Юрий Иванович* – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей биологии и биоэкологии Московского государственного областного университета;  
e-mail: manukov1@yandex.ru

*Москаев Антон Вячеславович* – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей биологии и биоэкологии Московского государственного областного университета;  
e-mail: av.moskaev@mgou.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Manukov Yuri I.* – candidate of biological sciences, assistant professor of the Chair of General Biology and Bio-ecology at the Moscow State Regional University;  
e-mail: manukov1@yandex.ru;

*Moskaev Anton V.* – candidate of biological sciences, assistant professor of the Chair of General Biology and Bio-ecology at the Moscow State Regional University;  
e-mail: av.moskaev@mgou.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Мануков Ю.И., Москаев А.В.* Оценка видового разнообразия и динамики орнитофауны смешанного леса на территории Новой Москвы // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 34-43.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-34-43

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*Yu. Manukov, A. Moskaev.* Assessment of species diversity and dynamics of mixed forest avifauna in new moscow // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 34-43.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-34-43

УДК 598. 1

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-44-53

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАСЕКОМОЯДНЫХ (INSECTIVORA) МЛЕКОПИТАЮЩИХ ШАХДАГСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА АЗЕРБАЙДЖАНА

**Наджафов Дж.А., Юсуфова Х.Дж.**

*Азербайджанский медицинский университет*

*AZ1022, г. Баку, ул. Бакиханова, д. 23, Азербайджанская Республика*

**Аннотация.** В статье рассмотрены биоэкологическое состояние и численность насекомоядных в Шахдагском национальном парке Азербайджана. Изучено их распространение по ландшафтам и выявлена общая закономерность для мелких млекопитающих: по мере увеличения высотности встречаемость насекомоядных уменьшается. Это, видимо, связано с уменьшением кормовых баз, а с другой стороны, с климатическими условиями так как низкая температура на высоте не позволяет насекомоядным активно двигаться и находить себе ежедневное питание. Выявлено, что некоторые из них находятся на грани исчезновения, поэтому рекомендованы в Красную книгу Республики как редкие и исчезающие виды.

**Ключевые слова:** Шахдагский национальный парк, насекомоядные, Красная книга, Азербайджан.

## SOME FEATURES OF INSECTIVOROUS (INSECTIVORA) MAMMAL OF SHAKHDAGSKY NATIONAL PARK OF AZERBAIJAN

**Dj.A. Nadjafov, Kh.Dj. Yusufova**

*Azerbaijan Medical University, Bakikhanov street 23, Baku, AZ1022, Republic of Azerbaijan*

**Abstract.** We have considered the bioecological state and number of insectivores in the Shakh-dagsky National Park of Azerbaijan. We have studied their distribution in the landscape and found the general regularity for small mammals: with increasing altitude the occurrence of the insectivores decreases. This is probably due to a decrease in food bases, and on the other hand, due to the climatic conditions because at low temperatures the insectivores cannot actively move and find daily meals. It is found that some of them are on the verge of extinction; they are recommended to be included in the Red Book of the republic as rare and endangered species.

**Key words:** Shahdag National Park, insectivores, Red Book, Azerbaijan.

Фауна насекомоядных Шахдагского национального парка Азербайджана по сей день остается не изученной. Имеющиеся сведения [3; 4] фрагментарны, далеко не достаточны и не отвечают современным требованиям зоологических исследований [10; 14-15]. В соседних государствах флора и фауна территорий заповедников и национальных парков широко изучается [5; 7]. Цель нашей работы заключалась в изучении фауны насекомоядных Шахдагского национально-

© Наджафов Дж.А., Юсуфова Х.Дж., 2016.

го парка и анализе существующего экологического состояния в связи с последними преобразованиями. Кроме того, необходимо было уточнить систематические положения обитающих в парке насекомоядных.

Эти группы животных питаются вредными насекомыми и тем самым приносят пользу сельскому хозяйству, в том числе и лесному хозяйству. Среди мелких млекопитающих особи отряда насекомоядных достаточно отличаются от других видов не только по питанию, но и по изменчивости и эволюции [12]. Они, с одной стороны, являются основным биомаркером существующего биоценоза, с другой стороны, участвуют в различных связях, первым делом – пищевых, а также являются распространителями различных инфекционных заболеваний.

Всесторонние исследования биоэкологических и морфологических особенностей насекомоядных Шахдагского национального парка определяют актуальность темы. Шахдагский национальный парк был создан в 2006 г. для сохранения и увеличения численности некоторых растений и животных, встречающихся на данной территории, особенно высоко в горах [8]. Из 13 видов насекомоядных, обитающих в Азербайджане [1], в Шахдагском национальном парке встречаются 11 видов, из них 5 являются эндемиками для Кавказа.

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводились в 2014-2015 гг. в Шахдагском национальном парке Азербайджана. Это одна из самых крупных и красивых природно-охранных зон республики, в которую целиком или частично входят территории Исмаиллинского, Губинского,

Кусарского, Габалинского, Огузского и Шемахинского районов. Южные склоны Большого Кавказа характеризуются наибольшей развитостью в центре, в месте слияния с параллельными возвышенностями с богатой флорой и фауной.

Всего нами было отловлено и подвергнуто соответствующей обработке 127 экз. насекомоядных, относящихся к 11 видам. Особи семейств кротов и землеройковых добывались с помощью давилок «Геро» весной, летом и осенью. А представители семейства ежевых были отловлены руками и наблюдались днем и ночью по заранее определенным трансектам, маршрутным методом. Отловленные живые ежи взвешивались, после определения массы и некоторых экстерьерных параметров их отпускали на природу. Найденные мертвыми (часто находили возле дорог, задавленные машинами), брались для лабораторных исследований. Обработка зверьков проводилась по методу морфофизиологических индикаторов [6; 13].

**Полученные результаты и их обсуждение.** Насекомоядные – древнейшие животные среди мелких млекопитающих [9]. Они сравнительно мелкие, в основном приспособленные к окружающей среде, а их тело разнообразно по форме. Одна группа животных – ежи, приспособлены к пассивной защите, другая группа – кроты, приспособлена к подземной жизни, третья группа – землеройки, приспособлена к жизни на земле, в растительной среде. Учитывая вышесказанное, рассмотрим некоторые биологические особенности отдельных видов насекомоядных, обитающих в Шахдагском национальном парке Азербайджана.

Таблица 1

**Представители семейства насекомоядных в Шахдагском национальном парке Азербайджана по основным ландшафтам**

| Отряды<br>Семейство, роды и виды                          | Насекомоядные-Insectivora  |             |             |
|---|----------------------------|-------------|-------------|
|   | Предгорные и нагорные леса | Горные леса | Горные луга |
| Сем. Ежовые –Erinactidae                                  |                            |             |             |
| Вид Белогрудый еж –<br>E.concolor Martin 1838.            | +++                        | ++          | +           |
| Сем. Ушастые ежи-Hemiechinus                              |                            |             |             |
| Вид Ушастый еж – H.auritus Gmelin,1770                    | +++                        | ++          | +           |
| Сем. Кроты –Talpidae                                      |                            |             |             |
| Вид Малый крот –<br>T.levantis Thomas 1906                | ++ энд.                    | +           | --          |
| Сем. Землеройковые-Soricidae                              |                            |             |             |
| Род Бурозубки-Sorex                                       | ++                         | +           | ---         |
| Вид Бурозубка Радде – S.raddei Satunin 1895               | + энд.                     | +           | ---         |
| Вид Кавказская бурозубка – S.caucasica Satunin 1905       | ++                         | +           | ---         |
| Вид Малая бурозубка – S.minutus L                         | ++ энд.                    | +           | ---         |
| Род Куторы-Neomys   |                            |             |             |
| Вид Кутора Шелковникова –N. Schelkovnikova Satunin 1913   | ++ энд.                    | +           | ---         |
| Род Многозубые белозубки –Suncus                          |                            |             |             |
| Вид Карликовая белозубка – S.etruscus Savi 1822           |                            |             |             |
| Род Белозубки – Crocidura                                 |                            |             |             |
| Вид Малая белозубка – C.suaveolens Pallas 1811            | +++ энд.                   | ++          | ---         |
| Вид Белобрюхая белозубка – C.leucodon Herman 1780         | +++                        | ++          | +           |
| Вид Длиннохвостая белозубка – C.guldenstaedti Pallas 1811 | +++                        | ++          | +           |

Примечание:

энд- эндемичные виды Кавказа.

+++ - часто встречаемые ландшафты,

++ - относительно часто встречаемые ландшафты,

+ - редко встречаемые ландшафты,

--- - виды, которые не встречаются

**Семейство ежовые (Erinaceidae).** Gmelin, 1770). Оба вида ведут ночной образ жизни, днем редко выходят из норы. Они распространены до 2500 метров над уровнем моря, а выше практически не встречаются. В зависимости от сезона года они питаются разными растениями и животными, но насекомые являются их основной пищей [10-11].

На территории Шахдагского национального парка встречается два рода представленного семейства: род обыкновенные ежи (Erinaceus) и род ушастые ежи (Hemiechinus). Каждый род представлен одним видом: белогрудым ежом (E. concolor Martin, 1838) и ушастым ежом (H. auritus

**Семейство Кроты (Talpidae).** Исследование показывает, что в современной фауне имеется 17 родов кротов, из которых на Кавказе представлено около 40 видов 2-х родов. В Шахдагском национальном парке встречается 1 вид – *Малоазиатский крот* (*T. Levantis Thomas, 1906*). Большинство кротовых приспособлены к подземному образу жизни, с вытянутыми мордами-хоботками и сильно развитыми когтями передней конечности. Они роют землю, устраивают норы и там находят пищу. Кормятся подземными беспозвоночными и, реже, частями растений. Из-за особого строения передних лап, приспособленных для рытья почвы вбок и назад, на поверхности многие кроты передвигаются только ползком. Некоторые виды в поисках корма выходят на поверхность или ведут наземный образ жизни. Эти животные мелкого размера, круглосуточно активны, однако пиковая активность проявляется утром и вечером, после захода солнца. Из-за высокого уровня метаболизма, свойственного всем насекомоядным, кроты весьма прожорливы – в день съедают столько, сколько весят сами. На зиму оставляют запасы пищи в виде дождевых червей; крот оставляет червей живыми, но парализованными, откусывая им головы.

В связи с подземным образом жизни у них ушные раковины отсутствуют, глаза или очень маленькие, или же лишены хрусталика и сетчатки, а глазные отверстия крошечные, закрытые подвижными веками; у некоторых видов глаза зарастают. Хорошо развито обоняние и осязание. Туловище у них вытянутое, округлое, покрытое густым, ровным, бархатистым мехом.

Конечности укороченные, передние лапы лопатообразны, расширены; когти крупные, уплощённые сверху. Задние конечности обычно слабее передних, хвост короткий, голова небольшая, череп длинный с очень тонкими скуловыми дугами. Удлинённый нос вытянут в подвижный хоботок, шея снаружи почти незаметна. Живут кроты преимущественно поодиночке, объединяясь в пары в сезон размножения.

**Семейство Землеройковые (Soricidae)** – самое обширное семейство отряда насекомоядных, объединяет свыше 21 родов и порядка 300 видов. Землеройки – мелкие насекомоядные, длина тела от 3, 5 до 18 см, масса от 1, 2-1, 5 до 100-150 г. Крупнейшие особи достигают длины тела 17-18 см, хвоста – 12 см, массы – до 35 г. Большинство землероек наземные зверьки, но есть и полуводные, и роющие формы. Пищу достают преимущественно из животного царства; добычей бывают насекомые и их личинки, черви, моллюски, маленькие птицы. Характерна очень высокая интенсивность обмена. Свой высококалорийный корм они поедают в громадном количестве, и чем меньше размеры зверька, тем относительно больше корма он потребляет. Общая масса съедаемой за сутки пищи превосходит массу самого зверька в 2-4 раза. Ни один вид землероек не может долго переносить голода, поэтому они не уходят в зимнюю спячку, а при теплой погоде выходят из своих нор и шныряют по земле, отыскивая себе пищу, иногда заходят и в человеческие жилища. Пища ими переваривается быстро, а потребность в ней очень высокая. Поэтому землеройки кормятся много раз в сутки, а промежутки меж-

ду едой проводят во сне. Долго жить без пищи землеройка не может. Зверьки мелких видов, оставленные без корма, погибают за 7-9 часов. Потребность в питьевой воде у разных видов различна. В семействе землеройковых в Шахдагском национальном парке встречаются представители 4-х родов: род бурозубки (3 вида), род кутора (один вид), род многозубые белозубки (один вид) и род белозубки (3 вида).

**Род бурозубки (*Sorex*).** Вид *Бурозубки Радде* (*S. raddei Satunin 1895*) в исследуемом регионе малочисленный, обитает в горных и предгорных лесах и кустарниках, особенно вдоль горных рек и прудов, питается различными насекомыми, моллюсками и червями. В год размножается 3 раза, при благоприятных условиях 4 раза, приносит 4-7 детеныша, чаще всего 4-5 (рис. 1).



Рис. 1. Землеройки из рода бурозубок (*Sorex*)

Вид *Кавказская бурозубка* (*S. caucasica Satunin 1905*) в Шахдагском национальном парке встречается нечасто. Они заселяются в лесах и кустарниках, особенно белозубок много во влажных местах. На Большом Кавказе их можно встретить до 2000 м над уровнем моря, выше не встречаются. В широколиственных лесах

северо-восточной части Шахдагского национального парка, особенно в Кубе и Кусарских горных массивах, кавказская бурозубка чувствует себя благополучно, поэтому численность ее выше, чем на южных склонах Большого Кавказа (Исмаиллинский, Огузский и Габалинский районы). Как правило, в природе их число меняется по сезонам года, в зимние периоды они не выходят из своих нор, а уже начиная с весны проявляют активность, пик которой отмечается в начале и середине осени. Кавказская бурозубка питается не только взрослыми особями насекомых, но также их личинками и имаго, мелкими мышевидными грызунами.

Вид *Малая бурозубка* (*S. minutus L 1766*) среди насекомоядных, обитающих на территории республики, считается одним из самых мелких. Биотопы, заселяемые малой бурозубкой, весьма разнообразны, однако предпочитает она относительно влажные, но не болотистые участки окраин лесов или заросли кустарников, а также встречается по берегам водоемов. Ее ареалы включают в себя предгорный и горно-лесные зоны Большого Кавказа, особенно лиственные и смешанные леса и кустарниковые заросли, находящиеся от 300 до 1000-1500 м н.у.м. В пределах этой высоты их можно встретить относительно часто, выше же, до уровня 2500, м ее численность очень низка. В Шахдагском национальном парке малая бурозубка, начиная с марта до октября, размножается 3 раза (в редких случаях 4 раза), среднее число эмбрионов 4-5. Питаются преимущественно насекомыми, среди них преобладают клопы, жуки, прямокрылые и двукрылые, а в желудках некоторых сдавленных бурозубок выявлены волосы мелких мышевидных грызунов.

**Род куторы (*Neomys*).** Вид *Кутора Шелковникова* (*N. Schelkovnikova Satunin 1913*), в отличие от других насекомоядных, является самой крупной землеройкой. Они заселяют не только территорию исследуемого парка, но и всю южную и северо-восточную части Кавказа. Следует признать, что биология и экология куторов в условиях природных заповедников и парков изучена крайне не достаточно. В подавляющем большинстве случаев они живут в околородных биотопах. На территории Шахдагского национального парка мало прудов, озер и горных рек, поэтому их численность местами сильно меняется. На Большом Кавказе выше 2000-2300 м н.у.м. не встречаются, питаются лягушками, моллюсками, мальками, икрой рыб и другими различными насекомыми.

**Род Многозубые белозубки (*Suncus*).** Род включает в себя 15 видов, очень широко распространенных в разных регионах мира, а в нашей республике найден один из них. Среди современной териофауны мира представители этого рода являются самыми мелкими млекопитающими. Их длина тела равна от 35 до 100 мм, длина хвоста такая же (25-100 мм), а масса варьируют в пределах 2-70 г. Вид *Карликовая белозубка* (*S. etruscus Savi, 1822*) называется по-разному: карликовая многозубка, или многозубка-малютка, или карликовая белозубка, или этруская землеройка. Не только в нашей республике, но и в мире она изучена крайне недостаточно. На территории Шахдагского национального парка встречаются в предгорных биотопах, местом обитания являются влажные естественные

укрытия. Учитывая низкую численность этого вида, он был включен в Красную книгу Азербайджана. Среди представителей рода многозубых белозубок вид карликовые белозубки является самым крошечным. Общая длина его тела составляет от 30 до 45 мм, не считая хвоста, который может достигать длины до 35 мм, масса тела не превышает 1,7 грамм (в среднем же 1-1,5 грамма). Ведет ночной образ жизни, днем выходит из норы только для поиска пищи, в отличие от других насекомоядных, является всеядным животным, питается преимущественно насекомыми, но поедает также лягушек, ящериц и детенышей мелких грызунов.

**Род Белозубки (*Crocidura*).** Вид *Малая белозубка* (*C. suaveolens Pallas, 1811*) в Шахдагском национальном парке встречается в предгорных широколиственных лесах и кустарниках со влажной почвой. Исходя из того, что она часто встречается в человеческих жилищах, некоторые ученые [2] считают, что малая белозубка относится к синантропным животным. Малая белозубка кормится жуками, жесткокрылыми, муравьями, комарами и др. насекомыми. Вид *Белобрюхая белозубка* (*C. leucodon Herman, 1780*) в Шахдагском национальном парке встречается до высоты 2000 м над уровнем моря. Распространена в основном в лесах с хорошо развитым подлеском, кустарниками и камышовыми зарослями. Белобрюхая белозубка (рис. 2) или ушастая белозубка, начиная с конца марта, начала апреля до октября размножается. В течение этого срока она приносит 2-3 приплода. Следует отметить, что срок и продолжительность размножений, а

также количество приплода зависят от состояния и числа популяции, от количества корма и условий внешней среды. В помёте от 3-х до 8-ми детёнышей весом 1 г. Глаза открывают в возрасте от 7 до 13 дней; через 40 дней детёныши становятся самостоятельными. Во время прогулки детёныши хватаются зубами за основание хвоста впереди идущего, образуют типичные для многих белозубок караваны, находясь таким образом в контакте примерно до возраста 14-28 дней. Животные переходят в определённые сезоны на более богатую пищей и более влажную территорию. Питание состоит, прежде всего, из насекомых и их личинок, сенокосцев, пауков и улиток. Вид *Длиннохвостая белозубка* (*S. guldenstaedti Pallas, 1811*) распространён в различных биотопах по всей территории Шахдагского национального парка. Его представители заселяются во фруктовых садах, широколистных смешанных лесах и кустарниках, даже камышовых зарослях. Как и у других насекомоядных, количество их меняется от низменности к горам. Как правило, на низменности они встречаются часто, а по мере увеличения высот становятся малочисленными. Сроки размножения, как и у других насекомоядных (март-октябрь месяцы), однако, к осени количество беременных самок уменьшается. Длиннохвостые белозубки весь день в течение года активны, но пик проявляют в ночное и сумеречное время. Питаются в основном насекомыми, в то же время лягушками, ящерицами, птенцами и детёнышами и молодыми грызунами.



Рис. 2. Белобрюхая белозубка

Исследование насекомоядных Шахдагского национального парка показывает, что этот регион является благоприятным для их существования. Установлена общая закономерность распространения для всех насекомоядных, заключающаяся в том, что по мере увеличения высот над уровнем моря их количество уменьшается. Выше 2500 м н.у.м. они не встречаются, за исключением длиннохвостой белозубки. В отношении насекомоядных биоразнообразие исследуемого региона очень богато в низменной и средней полосе ландшафта, а выше в горах и горных лугах – относительно скудно. Это, видимо, связано, с одной стороны, с меньшим числом кормовых баз, с другой стороны, с климатическими условиями, так как низкая температура на высоте не позволяет насекомоядным активно двигаться и находить себе ежедневное питание. Можно предполагать, что с наступлением холодов, некоторые представители насекомоядных (более активные, например, ежи) могут мигрировать от высот к низменности, тем самым спасаясь от суровой зимы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алекперов Х.М. Млекопитающие юго-западного Азербайджана. Баку: АН АзССР, 1966. 148 с.
2. Быстракова Н.В., Ермаков О.А., Грызуны Пензенской области (перспективы изучения фауны и таксономии) // Проблемы охраны и рационального использования природных экосистем и биологических ресурсов: материалы Всероссийск. научно-практич. конф., посвященной 125-летию И.И. Спрыгина (Пенза, 18-20 мая 1998 г.). Пенза: Нива Поволжья, 1998. С. 304–306.
3. Гошуналиев А.Г. Землеройки (Soricidae) Азербайджана: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Киев. 1990. 22 с.
4. Гошуналиев А.Г. Насекомоядные – Insectivora // Животный мир Азербайджана. Т. III: Позвоночные. Баку: Элм. 2000. С. 459–469.
5. Елина Е.Е., Пуляев А.И. К фауне мелких млекопитающих Буртинского участка заповедника «Оренбургский» // Сохранение биоразнообразия животных и охотничьих хозяйств России: материалы научно-практической конференции. М.: МГООиО, 2005. С. 184–187.
6. Карасева Е.В., Тельщина А.Ю. Методы изучения грызунов в полевых условиях. М.: Наука, 1996. 220 с.
7. Карпенко Н.Т. Редкие и исчезающие виды териофауны заповедника «Богданско-Баскунчакский» // Астраханский вестник экологического образования. 2012. № 2. С. 122–126.
8. Красная книга Азербайджанской Республики: редкие и исчезающие виды фауны / 2-е изд. Баку: Шерг-Герб. 2013. 518 с.
9. Кузнецов Б.В. Определитель позвоночных животных фауны СССР (Часть 3. Млекопитающие). М.: Просвещение. 1975. 208 с.
10. Наджафов Дж.А., Юсуфова Х. Дж. Охраняемые млекопитающие на территории Пиркулинского государственного природного заповедника Шахдагского Национального парка // Известия НАН Азербайджана. Серия «Биологические и медицинские науки». 2015. Т. 70 (№ 1). С. 39–43.
11. Наджафов Дж.А. Ализаде С.А. К изучению питания ежей (Mammalia, Erinaceinae) в Азербайджане // Вестник Воронежского гос. университета. Серия «Химия, биология и формаця». 2014. № 3. С.74–79.
12. Темботова Ф.А. Закономерности изменчивости и эволюции насекомоядных млекопитающих Кавказа: автореф. дис. ... докт. биол. наук. Нальчик. 1999. 48 с.
13. Шварц С.С., Смирнов В.С., Бобринский Л.Н. Метод морфофизиологических индикаторов [Труды института экологии растений и животных. Вып. 58]. Свердловск: УрФ АН СССР, 1968. 346 с.
14. Guliyev S.M. A study on faunethe Shahdagh National Park // J. Appl. Environ. Biol. Sci. 2015. Vol. 5 (10). № 1. P.11–15.
15. Guliyev S.M. Biodiversity and distribution of fauna of mammalian in the Shahdagh National Park in Azerbaijan // Annals of Biological Research. 2014. Vol. 5 (Issue 7). P. 49–53.

## REFERENCES

1. Alekperov KH.M. Mlekoopitayushchie yugo-zapadnogo Azerbaidzhana [Mammals of southwestern Azerbaijan]. Baku, AN AzSSR, 1966. 148 p.
2. Bystrakova N.V., Ermakov O.A. Gryzuny Penzenskoi oblasti (perspektivy izucheniya fauny i taksonomii) [Rodents in the Penza region (prospects of studying the fauna and taxonomy)] Problemy okhrany i ratsional'nogo ispol'zovaniya prirodnykh ekosistem i biologicheskikh

- resursov: materialy Vserossiisk. nauchno-praktich. konf., posvyashchennoi 125-letiyu I.I. Sprygina (Penza, 18-20 maya 1998 g.) [Problems of protection and sustainable use of natural ecosystems and biological resources: materials of All-Russian Scientific-Practical Conf., dedicated to the 125th anniversary of I.I. Sprygin (Penza, 18-20 May 1998)]. Penza, Niva Povolzh'ya, 1998. Pp. 304–306.
3. Goshunaliyev A.G. Zemleroiki (Soricidae) Azerbaidzhana: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk [Shrews (Soricidae) of Azerbaijan: abstracts dis. ... candidate. biol. sciences]. Kiev, 1990. 22 p.
  4. Goshunaliyev A.G. Nasekomoyadnye [Insectivorous] Insectivora // Animal world of Azerbaijan. T. III: Vertebrates. Baku, Elm, 2000. Pp. 459-469.
  5. Elina E.E., Pulyaev A.I. K faune melkikh mlekopitayushchikh Burtinskogo uchastka zapovednika «Orenburgskii» [To the fauna of small mammals of the Burtynsky sector of the reserve «Orenburg»]. Sokhraneniye bioraznobraziya zhivotnykh i okhotnich'ikh khozyaistv Rossii: materialy nauchno-prakticheskoi konferentsii [The conservation of biodiversity of animals and hunting farms of Russia: materials of scientific-practical conference]. M., MGOOiO, 2005. Pp. 184–187.
  6. Karaseva E.V., Telytsina A.Yu. Metody izucheniya gryzunov v polevykh usloviyakh. [Methods for studying rodents in field conditions.]. M., Nauka, 1996. 220 p.
  7. Karpenko N.T. Redkie i ischezayushchie vidy teriofauny zapovednika «Bogdansko-Baskunchakskii» [Rare and endangered species of theriofauna of the reserve «Bogdinsko-Baskunchakskaya»] // Astrakhanskii vestnik ekologicheskogo obrazovaniya. 2012. no. 2. Pp. 122–126.
  8. Krasnaya kniga Azerbaidzhanskoi Respubliki: redkie i izchezayushchie vidy fauny / 2-e izd [The Red Book of the Republic of Azerbaijan: endangered and rare species of fauna / 2nd ed]. Baku, SHerg-Gerb, 2013. 518 p.
  9. Kuznetsov B.V. Opredelitel' pozvonochnykh zhivotnykh fauny SSSR (Chast' 3. Mlekopitayushchie) [Keys to the vertebrates of the USSR fauna (Part 3. Mammals)]. M., Education, 1975. 208 p.
  10. Nadjafov Dj.A., Yusupova Kh.Ja. Okhranyaemye mlekopitayushchie na territorii Pirkulinskogo Gosudarstvennogo prirodnoho zapovednika Shakhdagskogo Natsional'nogo parka [Dj. Najafov and Kh.Ja. Yusupova. Protected mammals on the territory of the State Pirkuli natural reserve in Shahdag National Park] // Izvestiya NAN Azerbaidzhana. Seriya «Biologicheskie i meditsinskie nauki». 2015. vol. 70. no. 1. Pp. 39-43.
  11. Nadjafov Dj.A., Alizade S.A. K izucheniyu pitaniya ezhei (Mammalia, Erinaceinae) v Azerbaidzhane [Dj. Najafov and Alizadeh S.A. The food of hedgehogs (Mammalia, Erinaceinae) in Azerbaijan] // Vestnik Vornezhskogo gos. universiteta. Seriya «Khimiya, biologiya i formatsiya». 2014. no. 3. Pp. 74–79.
  12. Tembotova F.A. Zakonomernosti izmenchivosti i evolyutsii nasekomoyadnykh mlekopitayushchikh Kavkaza: avtoref. dis. ... dokt. biol. nauk [Tembotova F.A. Regularities of variability and the evolution of insectivorous mammals of the Caucasus: abstracts dis. ... doctor. biol. sciences]. Nalchik, 1999. 48 p.
  13. Shvarts S.S., Smirnov V.S., Bobrinskii L.N. Metod morfofiziologicheskikh indikatorov [Trudy instituta ekologii rastenii i zhivotnykh. № 58] [Method of morpho-physiological factors [Proceedings of Institute of ecology of plants and animals. No. 58]]. Sverdlovsk, UrF AN SSSR, 1968. 346 p.
  14. Guliyev S.M. A study on faunethe in the Shahdag National Park // J. Appl. Environ. Biol. Sci. 2015. no. 1. Pp. 11–15.
  15. Guliyev S.M. Biodiversity and distribution of fauna of mammalia in the Shahdag National Park of Azerbaijan // Annals of Biological Research. 2014. Vol. 5 (Issue 7). Pp. 49–53.

**ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ**

*Наджафов Джанбахыш Али оглы* – доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой медицинской биологии и генетики Азербайджанского медицинского университета;  
e-mail: canbaxish@gmail.com

*Юсуфова Хадиджа Джамиль* – ассистент кафедры медицинской биологии и генетики Азербайджанского медицинского университета;  
e-mail: farajdva.khadija@gmail.com

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*Nadjafov Djanbashis A.* – doctor of biological sciences, professor, Head of the Department of Medical Biology and Genetics at the Azerbaijan Medical University;  
e-mail: canbaxish@gmail.com;

*Yusufova Khadija Ja.* – assistant of the Department of Medical Biology and Genetics at the Azerbaijan Medical University;  
e-mail: farajdva.khadija@gmail.com

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

*Наджафов Дж.А., Юсуфова Х.Дж.* Некоторые особенности насекомоядных (insectivora) млекопитающих Шахдагского национального парка Азербайджана // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 44-53.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-44-53

**BIBLIOGRAPHIC REFERENCE**

*Dj.A. Nadjafov, Kh.Dj. Yusufova.* Some features of insectivorous (insectivora) mammal of Shakhdag sky national park of Azerbaijan // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 44-53.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-44-53

УДК 582.5

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-54-64

## ОБЗОР ВИДОВ РОДА *CENTAUREA* L. (ASTERACEA JUSS.) ФЛОРЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ЕВРОПЕЙСКОЙ РОССИИ

**Немирова Е.С., Гусева Н.А.**

Московский государственный областной университет  
105005, г. Москва, ул. Радио, д. 10А., Российская Федерация

**Аннотация.** В статье приведены результаты анализа основных систематических признаков видов рода *Centaurea* L.: строение листочков обертки и строение семянки. Представлен оригинальный ключ для определения видов. На основе изученных гербарных материалов, собранных на территории центральной России, уточняются основные морфологические признаки, по которым виды хорошо различаются – форма и цвет придатков листочков обертки, строение семянки и хохолка. Приводится распространение видов рода *Centaurea* L. во флоре центральной части Европейской России.

**Ключевые слова:** систематика, флора, морфологический признак, *Centaurea* L., европейская часть России.

## REVIEW OF SPECIES OF THE *CENTAUREA* L. GENUS (ASTERACEA JUSS.) OF FLORA OF CENTRAL EUROPIAN RUSSIA

**E. Nemirova, N. Guseva**

Moscow State Regional University  
ul. Radio 10a, 141014 Moscow, Russia

**Abstract.** We present the results of a systematic analysis of the main features of the genus *Centaurea* L., i.e., the structure of the phyllaries and achenes. An original identification key is presented. Based on the study of the herbarium material collected in the territory of Central Russia, we specify the morphological features by which species significantly differ, i.e., shape and color of phyllaries, and structure of achene and pappus. Distribution of species of the genus *Centaurea* L. in the flora of the central part of European Russia is presented.

**Keywords:** taxonomy, flora, morphology, phyllaries, *Centaurea* L., pappus.

Род *Centaurea* L. является одним из самых крупных в семействе *Asteraceae* и насчитывает около 500 видов. Это чрезвычайно многообразный и сложный род, систематика которого часто вызывает трудности. На территории центра Европейской России род *Centaurea* L. представлен 12 видами, относящимися к 6 под родам: *Centaurea*, *Cyanus* (Mill) Spach., *Jacea* (Mill.) Spach., *Heterolophus* (Cass.) Dobroc., *Lopholoma* (Cass.) Dobroc., *Acrolophus* (Cass.) Dobroc.

К подроду *Centaurea* относятся виды с обертками широкояйцевидными до почти шаровидных; листочки обертки кожистые, зеленоватые, на верхушке приплюснутые, без придатков или с придатками в виде б.м. широкой перепончатой,

© Немирова Е.С., Гусева Н.А., 2016.

полупрозрачной каймы; семянки голые, в верхней части слегка поперечно морщинистые; хохолок равен по длине семянке, непадающий, буроватый или беловатый, двойной, наружный состоит из нескольких рядов сплюснутых, шероховатых щетинок, внутренний состоит из одного ряда пленковидных щетинок, по краю также шероховатых, а у основания сросшихся в колечко. Цветки желтые.

*Centaurea ruthenica* Lam. – листья перисто-раздельные, нижние на довольно длинных черешках, остальные короткочерешковые или сидячие. Наружные и средние листочки обертки голые, без придатков, иногда с очень узкой, до 1 мм шир. перепончатой каймой, самые внутренние листочки обертки округлые с небольшим перепончатым буроватым придатком. Листочки обертки с 5-9 вдавленными жилками. Семянка 6-8 мм дл., бурая с беловатой штриховатостью; хохолок 4,5-6 мм дл., беловатый или буроватый (Рис. 1.1).

Степи, каменистые склоны, обнажения мела и известняка [1-2; 4].

В Черноземной полосе и в пограничных с ней районах<sup>1</sup>.

Подрод *Cyanus* (Mill.) Spach. объединяет виды, с обертками продолговатыми, яйцевидными или сплюснуто-шаровидными; листочки обертки кожистые, зеленоватые, наружные яйцевидные или треугольно-яйцевидные, внутренние ланцетно-линейные и линейные; придатки перепончатые, неколючие, избегающие на листочки в виде каймы, вместе с каймой по краю бахромчатые или неправильно зубчатые; семянки продолговато-эллип-

<sup>1</sup> Здесь и далее распространение дается по определителю [7].

псоидальные или эллипсоидально-обратнойяйцевидные, слабо волосистые; хохолок рыжеватый или беловатый, непадающий, двойной, наружный состоит из нескольких рядов пыльчатых реснитчатых щетинок, внутренний вдвое-вчетверо короче наружного, щетинистый. Краевые цветки бесполое, сильно увеличенные, синие, голубые или розовые.

Секция *Cyanus* (Mill.) Dumort. Корзинки собраны в метельчатое или почти щитковидное соцветие. Одно-, реже двулетние растения со стержневым корнем. Стебли почти от основания б.м. сильно разветвленные. Стеблевые листья сидячие или едва ушковатые.

*Centaurea cyanus* L. – одно-двулетник с тонким стержневым корнем. Цветки голубые, синие или фиолетовые. Семянка 3-4 (4,5) мм дл. и 1,5-1,8 мм шир., хохолок 3-3,5 мм дл., внутренний щетинистый (Рис. 1.2).

Сорное в посевах. Во всех областях, обыкновенно.

К подроду *Jacea* (Mill.) Spach., относятся виды, у которых обертки шаровидно-яйцевидные или продолговато-яйцевидные; придатки листочков обертки перепончатые, не избегающие на листочки, на верхушке оттянутые в шиловидное или хвостовидное, неколючее окончание, цельные или по краю гребенчато-рассеченные на нитевидные длинные реснички. Цветки розовые или лилово-пурпуровые.

Секция I. *Jacea* (Mill.) Dumort. Придатки наружных и средних листочков обертки слегка выпуклые, округлые, разорванные, по краю неправильно зубчатые. Семянки без хохолка.

*Centaurea jacea* L. – листья от эллиптических до почти продолговатых, коротко заостренные, с обеих сторон

шершавые от извилистых, рассеянных волосков. Придатки листочков обертки перепончатые, полностью прикрывают собой лежащие под ними листочки, бурые или буроватые с золотистым оттенком; придатки наружных и средних листочков округлые, несколько выпуклые, вееровидно разорванные, по краю неправильно зубчатые [3]. Семянка 3 мм дл., хохолок отсутствует (Рис. 1.3).

Встречается на лугах, лесных полянах, опушках, среди кустарников.

Во всех областях, обычно.

Секция II. *Leptaranthus* (DC.) Dumort. придатки наружных и средних листочков обертки на верхушке оттянутые в шиловидное или хвостовидное окончание, по краю гребенчато-рассеченные на нитевидные реснички. Семянки с коротким хохолоком.

*Centaurea trichocephala* Vieb. – листья линейно-ланцетные или линейные, серовато-зеленые, с обеих сторон шершавые от коротких, жестких волосков. Придатки наружных и средних листочков обертки перепончатые рыжеватые, иногда светло-бурые, с очень узкой линейно шиловидной цельной средней частью, на верхушке переходящей в сильно отогнутое назад, длинное, неколючее хвостовидное окончание. Придатки вместе с окончанием по краю гребенчато-рассеченные на длинные, тонко-нитевидные реснички. Придатки листочков обертки светло-бурые, от округлых до яйцевидных, по краю бахромчато-надрезанные или неправильно зубчатые. Семянки 3-4 мм дл., хохолок 1,5-2 мм дл. (Рис. 1.4).

По степным склонам, оврагам, на сухих лугах, в кустарниках.

Отмечен в Пензенской и Воронежской областях и севернее как заносной.

*Centaurea phrygia* L. – все растение шерстистое от рассеянных, извилистых, многоклеточных волосков. Придатки средних листочков обертки широкотреугольные или широко-ромбические, на верхушке с оттянуто шиловидным окончанием, по краю гребенчато реснитчатые с длинными нитевидными ресничками, почти черные, шире самих листочков и отделены от них перетяжкой. Семянки 2,75-3,25 мм дл., хохолок 0,7-1 мм дл. (Рис. 1.5).

Встречается на лугах, опушках, полянах, в зарослях кустарников.

Распространен во всех областях, тяготея более к северу.

*Centaurea pseudophrygia* С.А.Мей – стебли в нижней части гладкие, в верхней чуть шероховатые, на всем протяжении слегка паутинистые или почти голые. Придатки средних листочков обертки линейно ланцетные или линейно шиловидные, бурые или черно-бурые, с длинными нитевидными рыжеватыми ресничками без перетяжки, продолжающимися сами листочки. Семянки 2,75-3,5 мм дл., хохолок 1,5-1 мм дл. (Рис. 1.6).

Встречается на лугах, лесных полянах, опушках, среди кустарников.

Распространен во всех областях, тяготея более к югу.

Подрод *Heterolophus* (Cass.) Spach. объединяет виды, у которых придатки листочков обертки по краю бахромчато-надрезанные, зазубренные или частично цельнокрайние. Семянки продолговатые, уплощенные около 5 мм дл.; хохолок значительно короче семянки 1,5-3 мм, остающийся, двойной, наружный из перисто-мелкощетиных волосков, внутренний из одного ряда линейно-ланцетных гладких пленочек, конусообразно сходящихся верхушками.

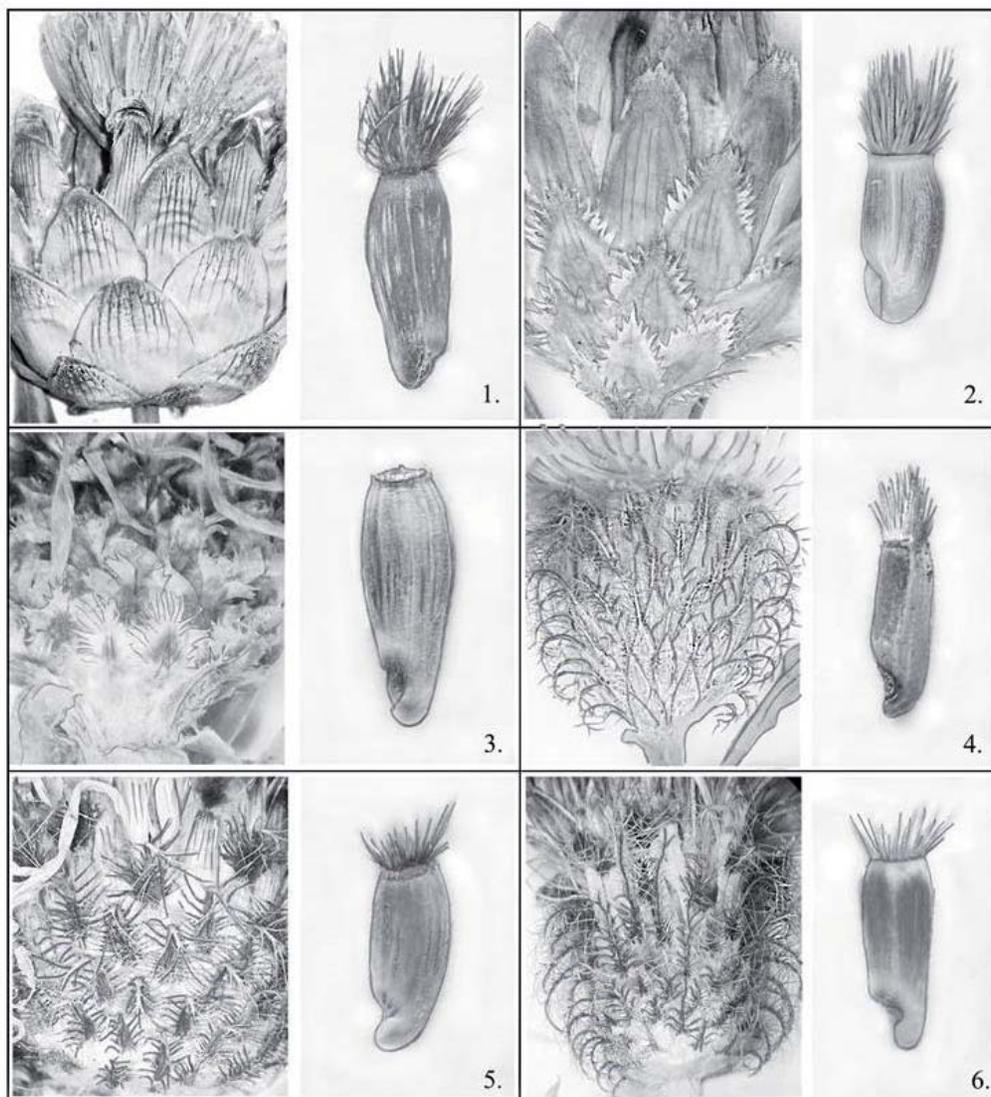


Рис. 1. Листочки обертки и семянки видов рода *Centaurea* L.

1. *C. ruthenica* (увел.  $\times 5,5$ ); 2. *C. sianus* (увел.  $\times 7,5$ ); 3. *C. jacea* (увел.  $\times 10$ );  
4. *C. trihocefala* (увел.  $\times 8$ ); 5. *C. phrygia* (увел. 10); 6. *C. pseudofrygia* (увел. 10)

*Centaurea marschalliana* Spreng. (incl. *C. sumensis* Kalen.) – цветonoсные стебли выходят из пазух прикорневых листьев в числе 1-2, лежащие, 4-20 см дл.; прикорневые листья – однажды, реже дважды, перисторассеченные;

корзинки одиночные; придатки наружных листочков обертки продолговато-треугольные, коричневатые, по краю коротко-бахромчатые, средних продолговато или широко-яйцевидные, рыжеватые, по краю зубчато-

бахромчатые, придатки внутренних листочков обертки яйцевидно-ланцетные или обратно-яйцевидные, коричневатые, на верхушке зубчато-бахромчатые, нередко бахромки блестяще-белые. Семянки 3,5-4 мм дл., хохолок 1-1,5 мм дл. (Рис. 2.1).

Сухие сосняки, степи, обнажения мела и известняка, пески.

Распространен в Черноземной полосе и в Московской, Рязанской, Владимирской, Нижегородской и Брянской областях.

*Примечание.* В Московской области на территории заказников «Озеро Сосновое и его окрестности» и «Сосновые леса на песчаных дюнах» встречается *C. sumensis* [5-6]. В пределах своего ареала *C. sumensis* проявляет довольно значительную изменчивость. Как отмечают Н.Н. Цвелев и С.К. Черепанов, по-видимому, он гибридизирует с *Centaurea carbonata* и *Centaurea sibirica*, образуя формы, похожие на *C. marschalliana* [4; 8].

К подроду *Lopholoma* (Cass.) Spach. относятся виды, стебли и листья которых покрыты короткими сосочковидными волосками с примесью курчавых волосков и тонкого паутинистого войлочка; наружные и средние листочки обертки с черно-бурыми или почти черными придатками, тонко-кожистыми, низбегающими на листочки в виде широкой, гребенчато-реснитчатой каймы; на верхушке кайма часто переходит в шипик или отогнутую колючку.

*Centaurea scabiosa* L. – придатки наружных и средних листочков обертки тупотреугольные, с широкой каймой 2-6 мм дл. (не считая низбегающей на края листочка каймы) с ресничками 0,8-2,5 мм дл., обычно более светлыми,

чем придатки, на верхушке нередко с шипиком или острием [3]. Семянки 3,5-4,5 мм дл., хохолок 4-5 мм дл. (Рис. 2.2).

Луга, степи, опушки, поляны, заросли кустарников.

Во всех областях, обычно.

*Centaurea apiculata* Ledeb. – придатки наружных и средних листочков обертки очень мелкие 0,8-1,5 мм дл. (не считая узкой, до 0,5 мм шир., низбегающей на края листочка каймы), на верхушке переходящие в колючий шипик до 2 мм дл. Семянки 3,5-4,5 мм дл., хохолок 3,5-4,5 мм дл. (Рис. 2.3).

Степи, сухие луга, заросли кустарников.

Распространен в Рязанской, Липецкой, Тамбовской, Пензинской, Воронежской областях, севернее как зонное.

Подрод *Acrolophus* (Cass.) Dobrocz. объединит двулетние или многолетние растения с паутинистым опушением; стебли сильно разветвленные; придатки листочков обертки низбегающие на края листочков, пленчатые или полужокожистые, на верхушке с мягким или колючим острием, по краям гребенчато-бахромчатые, реже тонко зазубренные. К подроду *Acrolophus* (Cass.) Dobrocz. относятся петрофильные, псамофильные, степные или лесостепные виды.

*Centaurea pseudomaculosa* Dobrocz. – двулетнее растение. Стебли прямостоячие ребристо-бороздчатые; листья обильно усеяны точечными железками; листочки обертки с 5 выдающимися на спинке жилками, наружные яйцевидные, средние продолговатояйцевидные, внутренние продолговатоланцетные; придатки наружных и средних листочков темно-бурые, 2,5-3

мм дл. (вместе с верхушечным острием), правильно бахромчатые, бахромки по 6-9 с каждой стороны придатка, несколько светлее центральной его части. Семянки 3-4 мм дл., бурые, со светлыми ребрышками; хохолок 1,5-2 мм дл. (Рис. 2.4).

На разнотравно-ковыльных степях, на каменистых, преимущественно известковых склонах, иногда как сорное на полях.

В Черноземной полосе обычно, севернее как заносное вдоль дорог.

*Centaurea biebersteinii* DC. – двулетнее растение. Стебли прямостоячие ребристо-бороздчатые вместе с листьями шероховатые и заметно паутинистые; листочки оберток наружные яйцевидные, средние продолговато-яйцевидные, с 5 выдающимися на спинке жилками, на верхушке с бурым, остротреугольным, правильно бахромчатым придатком; бахромки в числе 4-6 с каждой стороны, около 2 мм дл.; внутренние листочки оберток продолговатоланцетные, по краям пленчатые, на верхушке с овальным или яйцевидным, коротко бахромчатым или неправильно зубчатым при-

датком 1-1,5 мм дл.. Семянки ок.3 мм дл., черноватые с белыми ребрышками; хохолок ок. 1 мм дл. (Рис. 2.5).

На сухих степях, меловых и глинистых обнажениях.

Произрастает в Липецкой, Тамбовской, Пензенской и Воронежской областях как заносное, вдоль дорог.

*Centaurea diffusa* Lam. – двулетнее растение. Обертки цилиндрические, наружные и средние листочки оберток на спинке с заметным килем посередине и двумя боковыми жилками; придатки их избегают на пленчатые края листочков и представляют собою твердый буроватый треугольничек с 4-6 жесткими бахромками на каждой стороне и верхушечным острием (колючкой) несколько отогнутым наружу; бахромки 1-2 мм дл. и верхушечная колючка 3-4 мм дл., желтоватые или красновато-бурые. Семянки 2,5-3 мм дл., буроватые, голые; хохолок едва заметный из нескольких волосков или отсутствует (Рис. 2.6).

По открытым местам, на каменистых склонах, как сорное.

Распространен в Черноземной полосе, в северных районах sporadически как заносное.

### КЛЮЧ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИДОВ РОДА *CENTAUREA* L.

1. Однолетние растения. Цветки синие.....*C. cyanus*.  
- Дву- или многолетние растения. Цветки желтые, розовые, пурпурные или белые.....2.
2. Наружные и средние листочки оберток на верхушке тупые или притупленные, без придатков иногда с очень узкой (до 1мм) перепончатой каймой. Цветки желтые .....*C. ruthenica*.
- Наружные и средние листочки оберток на верхушке с хорошо развитыми придатками. Цветки розовые, разных оттенков .....3.

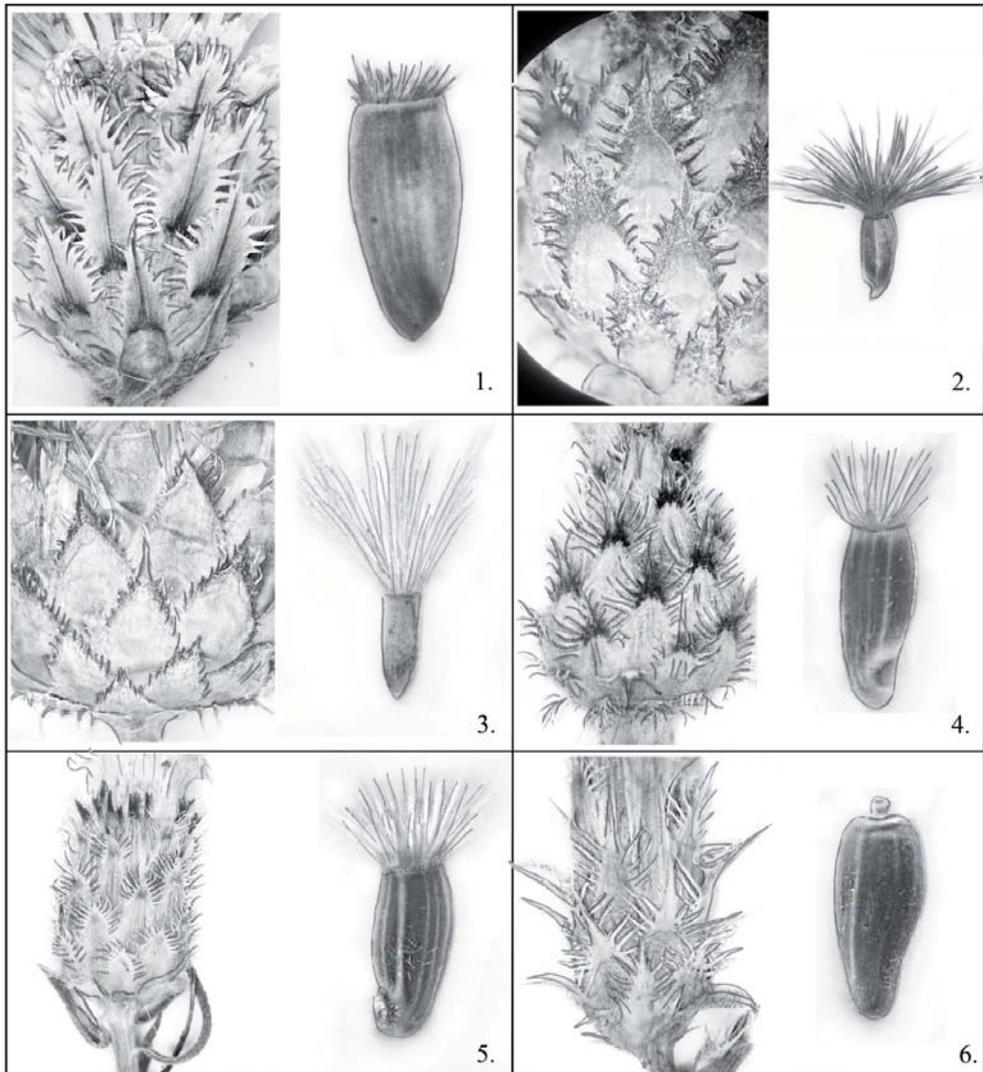


Рис. 2. Листочки обертки о семянки видов рода *Centaurea* L.

1. *C. marschalliana* (увел.  $\times 9,4$ ); 2. *C. scabiosa* (увел.  $\times 3$ ); 3. *C. apiculata* (увел.  $\times 4,5$ );  
4. *C. pseudomaculosa* (увел. 4,5); 5. *C. biebersteinni* (увел.  $\times 11,8$ ); 6. *C. diffusa* (увел.  $\times 11,7$ ).

### КЛЮЧ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИДОВ РОДА *CENTAUREA* L.

3. Придатки наружных и средних листочков обертки крупные, округлые, пленчатые, по краю неправильно или бахромчато-зубчатые, бурые или буроватые. Семянки без хохолка.....*C. jacea*.
- Придатки листочков обертки плоские, удлиненные, по краю рассеченные на нитевидные, длинные реснички, на верхушке оттянуты в шиловидное или хвостовидное неколючее окончание..... 4.
4. Обертки продолговато-яйцевидные, 13-15 мм дл., 6-10 мм шир. Придатки рыжеватые или светло-бурые, с очень узкой линейно-шиловидной цельной средней частью.....*C. trichocephala*.
- Обертки шаровидно-яйцевидные. Придатки черные или темно-бурые. Средняя часть придатков треугольно-ланцетная, широко-треугольная или линейно-ланцетная.....5.
5. Придатки внутренних листочков обертки выставляются из-под средних листочков обертки и не прикрыты придатками последних. Обертка 14-20 мм дл., (12) 17-20 мм шир. Стебли шерстистые от извилистых рассеянных волосков.....*C. phrygia*.
- Придатки внутренних листочков обертки не выставляются из-под средних листочков и прикрыты придатками последних.....6.
6. Придатки средних листочков обертки без перетяжки. Обертка 15-20 мм дл., (8) 10-15 мм шир. Стебли слегка паутинистые или почти голые. Листья шероховатые от коротких жестких волосков.....*C. pseudophrygia*.
- Стебли с хорошо выраженным опушением .....7.
- Многолетние растения. Обертка широкояйцевидная, около 15 мм дл. и 12-14 мм шир. Листочки обертки слабо прикрыты мелкими придатками; придатки средних листочков продолговато-яйцевидные, линейно-ланцетные, 2-3,5 мм дл., 1-3 мм шир., с немногочисленными (3-5 с каждой стороны) бахромками.....*C. marschalliana* (incl. *C. sumensis*).
7. Придатки листочков обертки бахромчатые с хорошо выраженным острием на верхушке. Хохолок значительно короче семянки.....8.
- Придатки листочков обертки на верхушке без колючки или с очень коротким острием. Хохолок равен или превышает длину семянки.....9.
8. Листочки обертки кожистые, с 1-3 жилками и с колючим верхушечным острием до 4 мм дл. слабо отогнутом наружу; Обертки цилиндрические или яйцевидно-цилиндрические 8-10 мм дл., 2,5-5 мм шир; семянка черноватая, хохолок белый едва заметный, около 1 мм дл.....*C. diffusa*.

- Листочки обертки пленчатые, с мягким бурым верхушечным острием и 4-6 бахромками с каждой стороны, бледно-зеленые с 5 выдающимися жилками на спинке, семянка черноватая с белыми ребрышками, хохолок в два раза короче семянки.....***C. biebersteinii***.

9. Растение шероховатое от коротких сосочковидных волосков с примесью тонкого паутинистого войлочка. Хохолок почти равен длине семянки, или превосходит ее.....10.

-Растение густо покрыто длинными отстоящими волосками, сосочковидные волоски отсутствуют. Хохолок вдвое короче семянки.....11.

10. Придатки средних листочки обертки очень мелкие, 0,8- 1,5(1,8) мм дл., не считая низбегающей на край листочка части и верхушечного шипика, по краю с довольно длинными ресничками; краевые цветки не превышают срединные.....***C. apiculata***.

- Придатки средних листочки обертки довольно крупные, 2 – 6 мм дл., не считая низбегающей на край листочка части; краевые цветки заметно увеличенные.....***C. scabiosa***.

11. Двулетние растения. Обертки яйцевидные, 10-14 мм дл., 10-13 мм шир.; Листочки обертки с 5-7 жилками; придатки наружных и средних листочков обертки темно-бурые, гребенчато-бахромчатые с 6-9 бахромками с каждой стороны.....***C. pseudomaculosa***.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ворошилов В.Н., Скворцов В.К., Тихомиров В.Н. Определитель растений Московской области. М.: Наука, 1966. С. 338–367.
2. Губанов И.А., Киселева К.В., Новиков В.С., Тихомиров В.Н. Иллюстрированный определитель растений Средней России. Т. 3: Покрытосеменные (двудольные: сростнолепестные). М.: Т-во научных изданий КМК, Ин-т технологических исследований? 2004. С. 360–368.
3. Гусева Н.А., Немирова Е.С. Род *Centaurea* L. (*Asteraceae* Juss.) во флоре Московской области // Проблемы экологии Московской области: сборник научных материалов. М.: ИИУ МГОУ, 2015. С. 116–122.
4. Клоков М.В., Цвелев Н.Н. Род *Centaurea*-Василек // Флора СССР. Т. 28. М.–Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. С. 370–579.
5. Немирова Е.С., Гусева Н.А. Редкие виды растений на особо охраняемых территориях юго-востока Московской области // Актуальные проблемы биологической и химической экологии: Сб. материалов междунар. научн.-практ. конф. М.: МГОУ, 2014. С. 18–22.
6. Немирова Е.С., Гусева Н.А. *Centaurea sumensis* Kalenicz. во флоре Московской области // Актуальные проблемы биологической и химической экологии: Сб. материалов междунар. научн.-практ. конф. М.: МГОУ, 2012. С. 34–37.
7. Определитель сосудистых растений центра Европейской России / Губанов И.А. и др., 2-е изд. доп. и перераб. М.: Аргус, 1995. 560 с.

8. Род *Centaurea* – Василек // Флора Европейской части СССР. Т. 7. СПб: Наука, 1994. С. 260–288.
9. Тихомиров В.Н. Род *Centaurea* – Василек // Определитель растений Мещеры. Ч. 2. М.: МГУ, 1987. С. 121–125.

#### REFERENCES

1. Voroshilov V.N., Skvortsov V.K., Tikhomirov V.N. *Opredelitel' rastenii Moskovskoi oblasti* [Plants of Moscow region]. М., Nauka, 1966. Pp. 338–367.
2. Gubanov I.A., Kiseleva K.V., Novikov V.S., Tikhomirov V.N. *Illyustrirovanniy opredelitel' rastenii Srednei Rossii. T. 3: Pokrytosemennye (dvudol'nye: srostnolepestnye)* [Illustrated keys to plants of Middle Russia. Vol. 3: angiosperms (dicots: troctolite)]. М., T-vo nauchnykh izdaniy KMK, In-t tekhnologicheskikh issledovaniy, 2004. Pp. 360–368.
3. Guseva N.A., Nemirova E.S. *Rod Centaurea L. (Asteraceae Juss.) vo flore Moskovskoi oblasti* [The Genus *Centaurea* L. (Asteraceae Juss.) in the flora of the Moscow region]. *Problemy ekologii Moskovskoi oblasti: sbornik nauchnykh materialov* [Problems of ecology of Moscow region: collection of scientific materials]. М., IIU MGOU, 2015. Pp. 116–122.
4. Klokov M.V., Tselev N.N. *Rod Centaurea-Vasilek* [The Genus *Centaurea*-Cornflower] *Flora SSSR. T. 28* [Flora of the USSR. T. 28]. М.-Л., Izd-vo Akademii nauk SSSR, 1963. Pp. 370–579.
5. Nemirova E.S., Guseva N.A. *Redkie vidy rastenii na osobo okhranyaemykh territoriyakh yugo-vostoka Moskovskoi oblasti* [Rare plants in protected areas of South-East Moscow region] *Aktual'nye problemy biologicheskoi i khimicheskoi ekologii: Sb. materialov mezhdunar. nauchn.-prakt. konf.* [Actual problems of biological and chemical ecology: Proc. Int. Scientific-Practical conf.]. М., MGOU, 2014. Pp. 18–22.
6. Nemirova E.S., Guseva N.A. *Sentaurea sumensis Kalenicz. vo flore Moskovskoi oblasti* [*Centaurea sumensis* Kalenicz. in the flora of the Moscow region] *Aktual'nye problemy biologicheskoi i khimicheskoi ekologii: Sb. materialov mezhdunar. nauchn.-prakt. konf.* [Actual problems of biological and chemical ecology: Proc. Int. Scientific-Practical conf.]. М., MGOU, 2012. Pp. 34–37.
7. *Opredelitel' sosudistykh rastenii tsentra Evropeiskoi Rossii / Gubanov I.A. i dr., 2-e izd. dop. i pererab* [The vascular plants of the center of European Russia / Gubanov I.A. et al., 2nd ed.]. М., Argus, 1995. 560 p.
8. *Rod Centaurea Vasilek* [The Genus *Centaurea* Cornflower] *Flora Evropeiskoi chasti SSSR. T. 7.* [Flora of the European part of the USSR. Vol. 7.]. SPb, Nauka, 1994. Pp. 260–288.
9. Tikhomirov V.N. *Rod Centaurea Vasilek* [The Genus *Centaurea* Cornflower] *Opredelitel' rastenii Meshchery. Ch. 2* [Keys to plants of Meshchera. Part 2]. М., MGU, 1987. Pp. 121–125.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Гусева Наталья Александровна* – аспирант кафедры ботаники и прикладной биологии Московского государственного областного университета;  
e-mail: valtasara@gmail.com

*Немирова Евдокия Сергеевна* – доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой ботаники и прикладной биологии Московского государственного областного университета;  
e-mail: kaf-bosh@mgou.ru

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*Guseva Natalia A.* – post-graduate student of the Chair of Botany and Applied Biology at the Moscow State Regional University;  
e-mail: valtasara@gmail.com;

*Nemirova Evdokia S.* – doctor of biological sciences, professor, head of the Chair of Botany and Applied Biology at the Moscow State Regional University;  
e-mail: kaf-bosh@mgou.ru

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

*Немирова Е.С., Гусева Н.А.* Обзор видов рода *Centaurea l.* (Asteracea juss.) Флоры центральной части европейской России // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 54-64.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-54-64

**BIBLIOGRAPHIC REFERENCE**

*E. Nemirova, N. Guseva.* Review of species of the *Centaurea l.* genus (Asteracea juss.) Of flora of central European Russia // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 54-64.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-54-64

УДК 574.24

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-65-72

## ВЛИЯНИЕ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И АКТИВНОСТЬ ОКСИДОРЕДУКТАЗ СОИ

**Разанцев В.И.<sup>1</sup>, Иваченко Л.Е.<sup>2</sup>, Разанцев П.Н.<sup>3</sup>, Коничев А.С.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>ООО "Соя АНК"

675028 г. Благовещенск, Амурской обл., ул. Промышленная 7, Российская Федерация

<sup>2</sup>Благовещенский государственный педагогический университет

675000, Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина 104, Российская Федерация

<sup>3</sup>ООО «АмурАгроХолдинг»

675000, Амурская область, г. Благовещенск, ул. Горького, д. 235/2, Российская Федерация,

<sup>4</sup>Московский государственный областной университет

105005, Москва, ул. Радио, д.10А, Российская Федерация

**Аннотация.** Выявлены изменения удельной активности оксидоредуктаз семян сои, полученных после предпосевной обработки препаратами на основе продуктов переработки лиственницы Даурской (*Larix dahurica*) и экстрасола. Установлены стабильные множественные формы для каталаз, пероксидаз, алкогольдегидрогеназ и значительные изменения в наборах форм малатдегидрогеназ. Усиление окислительно-восстановительных процессов сои привело к увеличению адаптивного потенциала в условиях переувлажнения почв, улучшению хозяйственно ценных показателей и повышению урожайности по сравнению с контролем. Полученные результаты способствовали ЗАО «Аметис» создать на основе дигидрокверцетина регулятор роста сои «ЭкоЛарикс».

**Ключевые слова:** соя, оксидоредуктазы, адаптация, регуляторы роста, дигидрокверцетин, арабиногалактан, премикс, экстрасол.

## INFLUENCE OF GROWTH REGULATORS ON BIOMETRIC PARAMETERS AND ACTIVITY OF SOYA OXIDOREDUCTASE

**V. Razantsvej<sup>1</sup>, L. Ivachenko<sup>2</sup>, P. Razantsvej<sup>3</sup>, A. Konichev<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>ООО "Soya ANK"

ul. Promyshlennaya, 7, 675028 Blagoveshchensk, Amur region, Russia

<sup>2</sup>Blagoveshchensk State Pedagogical University

ul. Lenina 104, 675000 Blagoveshchensk, Amur region, Russia;

<sup>3</sup>ООО 'AmurAgroHolding'

ul. Gor'kogo 235/2, 675000 Blagoveshchensk, Amur region, Russia;

<sup>4</sup>Moscow State Regional University

ul. Radio 10a, 105005 Moscow, Russia

**Abstract.** We have determined changes in specific activity of soybean oxidoreductase, obtained after preliminary treatment with chemicals based on the products of processing of Dahurian larch (*Larix dahurica*) and extrasol. We have found stable types of multipleforms, for catalases,

© Разанцев В.И., Иваченко Л.Е., Разанцев П.Н., Коничев А.С., 2016.

peroxidases, and alcohol dehydrogenases as well as significant differences for malate dehydrogenases forms. The enhancement of soy oxidation-reduction processes resulted in the adaptive potential increase under the conditions of waterlogged soils, as well as in economic improvement of valuable figures and the crop productivity as compared to the control group. The obtained results allowed the private limited liability company «Ametis» to produce a friendly soy-growth regulator «EcoLarix» based on dihydroquercetin.

**Keywords:** Glycine Max L., oxidoreductase, plural forms, adaptation, growth regulators, dihydroquercetin, arabinogalactan, premix, extrasol.

В настоящее время остается актуальной задача увеличения на Дальнем Востоке производства сои, которая призвана решить проблему дефицита пищевого белка. Для решения этой задачи сельскохозяйственным производителям необходимо увеличить урожайность этой ценнейшей сельскохозяйственной культуры. Одним из способов повышения продуктивности растений и их устойчивости в неблагоприятных условиях внешней среды является обработка семян биологически активными веществами и их комплексами, которые позволяют усиливать или ослаблять признаки и свойства растений в пределах нормы реакции, определяемой генотипом. В Амурской области для выращивания сои широко применяются гуминовые, микробиологические препараты и молибденовокислый аммоний.

Важным источником биологически активных веществ в Амурской области является лиственница даурская (*Larix dahurica*), из которой получают лиственничное масло, олигосахарид арабиногалактан (АГ) и флавоноид – дигидрокверцетин (ДКВ), обладающий и антиоксидантным действием [8, с. 7-10]. Установлено, что изофлавоны сои также являются антиоксидантами [10]. Они же играют важную роль как сигнальные молекулы в образовании  $N_2$ -фиксирующего симбиоза соя –

*Bradyrhizobium japonicum*, участвуют в развитии клубеньков и индукции подгена у клубеньковых бактерий [11]. В связи с этим естественный интерес вызывает действие новых препаратов, полученных из лиственницы даурской, на растения сои. Ранее эмульсию биофлавоноида дигидрокверцетина (препарат «Лариксин»), полученного из древесины лиственницы сибирской, использовали для обработки сои в период вегетации [7]. В 2012 г. нами было установлено, что предпосевная обработка семян сои дигидрокверцетином или лиственничным маслом стимулирует биохимические процессы сои и улучшает хозяйственно ценные показатели [1].

Важными ферментами растений являются разнообразные оксидоредуктазы, которые участвуют в окислительно-восстановительных процессах. Из них каталаза (К.Ф. 1.11.1.6) и пероксидаза (КФ 1.11.1.7) относятся к ферментам-антиоксидантам. Нами установлено, что эти ферменты являются маркерами адаптации сои к условиям выращивания [3, с. 144-151]. У большинства растений преобладающим является спиртовое брожение, в котором алкогольдегидрогеназа (К.Ф. 1.1.1.2) восстанавливает ацетальдегид до этанола, причем активность фермента значительно возрастает в ответ на недостаток кислорода. Малатдегидрогеназа (К.Ф. 1.1.1.37) катализирует

обратимую реакцию окисления малата до оксалоацетата и играет ключевую роль в челночном обмене восстановительными эквивалентами [9, с. 128]. Роль алкогольдегидрогеназы (АДГ) и малатдегидрогеназы (МДГ) в адаптации сои к условиям выращивания изучена недостаточно.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы стало изучение влияния дигидрохверцетина, арабиногалактана, их смеси и препаратов «Премикс» и «Экстрасол» на биометрические показатели и активность оксидоредуктаз сои, выращенной после предпосевной обработки семян.

**Материал и методы исследования.** Объектом исследования служил сорт сои Лидия (*Glycine max (L) Merrill*), полученный из ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт сои» (с. Садовое, Тамбовский район).

Полевой опыт был заложен в центральной агроклиматической зоне Амурской области на опытном поле ООО «АмурАгроХолдинг» Октябрьского района (п. Екатеринославка) по методике Доспехова Б.А. [2, с. 179-190]. Повторность опыта трехкратная. При посеве семена сои обрабатывались по следующей схеме в концентрациях, указанных производителями препаратов. 1) Контроль – общая схема обработки семян молибденсодержащим препаратом «Текнокель Амино Мо». 2) Обработка семян раствором дигидрохверцетина. 3) Обработка семян раствором арабиногалактана. 4) Обработка семян смесью растворов дигидрохверцетина и арабиногалактана. 5) Обработка семян раствором препарата «Премикс». 6) Обработка семян препаратом «Экстрасол».

Препараты на основе листовенницы

предоставлены компанией ЗАО «Аметис» (г. Благовещенск), «Экстрасол» – ГНУ ВНИИ сельскохозяйственной микробиологии (г. Санкт-Петербург).

Биохимический анализ исследуемого материала (500 мг) проводили из экстрактов семян, в которых определяли белок методом Лоури. Каталазную активность определяли газометрическим методом, пероксидазную – по Бояркину с модификациями [6, с. 105-108], активность дегидрогеназ – спектрофотометрически [4, с. 145-148]. Удельную активность ферментов рассчитывали в единицах на мг белка. Электрофоретические спектры исследуемых ферментов выявляли методом электрофореза на колонках 7,5%-го полиакриламидного геля с последующим окрашиванием зон соответствующими гистохимическими методами [5, с. 12-30]. Стандартным критерием для характеристики множественных форм ферментов служила их относительная электрофоретическая подвижность (Rf), по которой оценивали полиморфизм исследуемых образцов.

Биохимические исследования выполняли в шести аналитических повторностях. Статистическую обработку материала проводили по Плохинскому.

Предпосевная обработка семян сои всеми исследованными препаратами оказала положительное влияние на сроки всходов и высоту растений (табл.), снизила абортивность генеративных органов.

Это привело к увеличению количества бобов и семян с одного растения (в 1,5-2,5 раза) по сравнению с контролем и значительному повышению урожайности в сложных погодных условиях 2013 г. (обильные осадки и переувлажнение почвы в период вегета-

ции). Следует отметить, что масса 1000 семян была стабильна для всех исследованных образцов (табл.), но в связи со сложными погодными условиями

оказалась значительно ниже стандарта (140 г для сорта Лидия), поэтому нами рассчитана техническая и биологическая урожайность.

Таблица

**Влияние биологически активных веществ на биометрические показатели сои, выращенной после предпосевной обработки семян**

| Образец     | Высота растений, см. | Кол-во бобов, шт. | Кол-во семян, шт. | Масса 1000 семян, г. | Урожайность, ц/га |               |
|-------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|---------------|
|             |                      |                   |                   |                      | Техническая       | Биологическая |
| Контроль    | 23,8                 | 5,94              | 14,07             | 100,5                | 7,1               | 9,8           |
| ДКВ         | 32,37                | 10,02             | 24,88             | 101,9                | 12,7              | 14,4          |
| АГ          | 33,03                | 10,79             | 26,69             | 101,7                | 13,6              | 18,7          |
| ДКВ + АГ    | 33,57                | 12,66             | 31,4              | 101,5                | 15,9              | 22,0          |
| «Премикс»   | 44,27                | 18,74             | 45,95             | 101,3                | 23,3              | 32,2          |
| «Экстрасол» | 30,36                | 10,3              | 25,16             | 102,2                | 12,8              | 17,6          |

Проведенные исследования удельной активности некоторых оксидоредуктаз показали достоверное увеличение активности каталазы и незначительное уменьшение активности пероксидазы по сравнению с контролем (рис. 1А, Б), что способствует улучшению качества зерна для пищевых целей.

Удельная активность исследованных дегидрогеназ значительно разли-

чалась (рис. 1В, Г). Установлено, что предпосевная обработка семян ДКВ увеличивает удельную активность АДГ в 2,5, экстразолом – в 1,5 раза по сравнению с контролем. Обработка арабиногалактаном приводит к снижению активности фермента (рис. 1В). Удельная активность МДГ различалась незначительно, но была выше контроля (рис. 1Г).

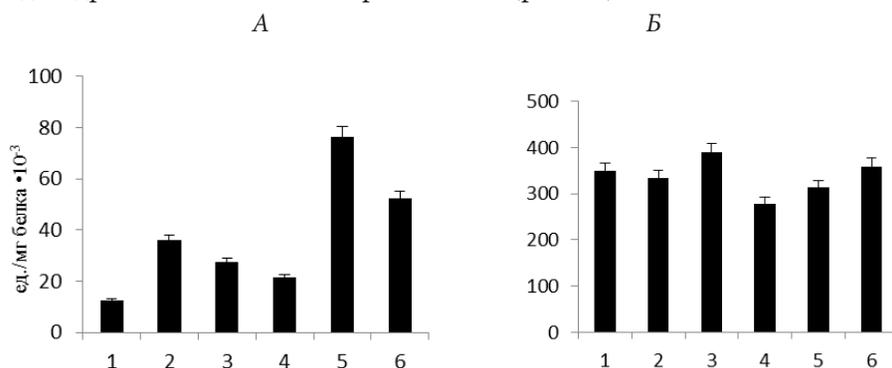


Рис. 1. Удельная активность каталаз (А), пероксидаз (Б), алкогольдегидрогеназ (В) и малатдегидрогеназ (Г) семян сои, полученных с использованием БАВ (1 – контроль; 2 – ДКВ; 3 – АГ; 4 – ДКВ+АГ; 5 – «Премикс», 6 – «Экстрасол»).

При анализе множественных форм исследуемых ферментов следует отметить небольшое число форм для пероксидазы (три) и алкогольдегидрогеназы (две), которые оказались стабильными после обработки семян (рис. 2).

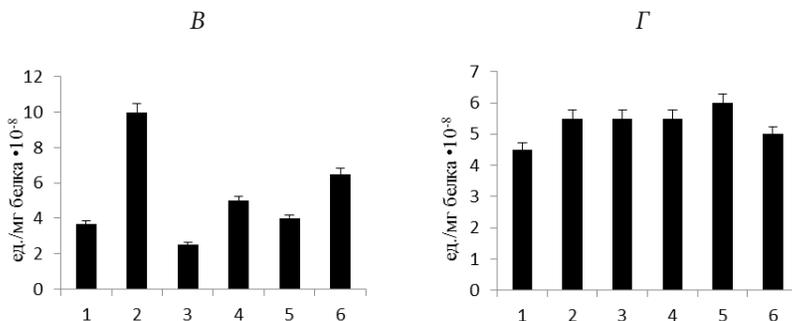


Рис. 1. Удельная активность каталаз (А), пероксидаз (Б), алкогольдегидрогеназ (В) и малатдегидрогеназ (Г) семян сои, полученных с использованием БАВ (1 – контроль; 2 – ДКВ; 3 – АГ; 4 – ДКВ+АГ; 5 – «Премикс», 6 – «Экстрасол»).

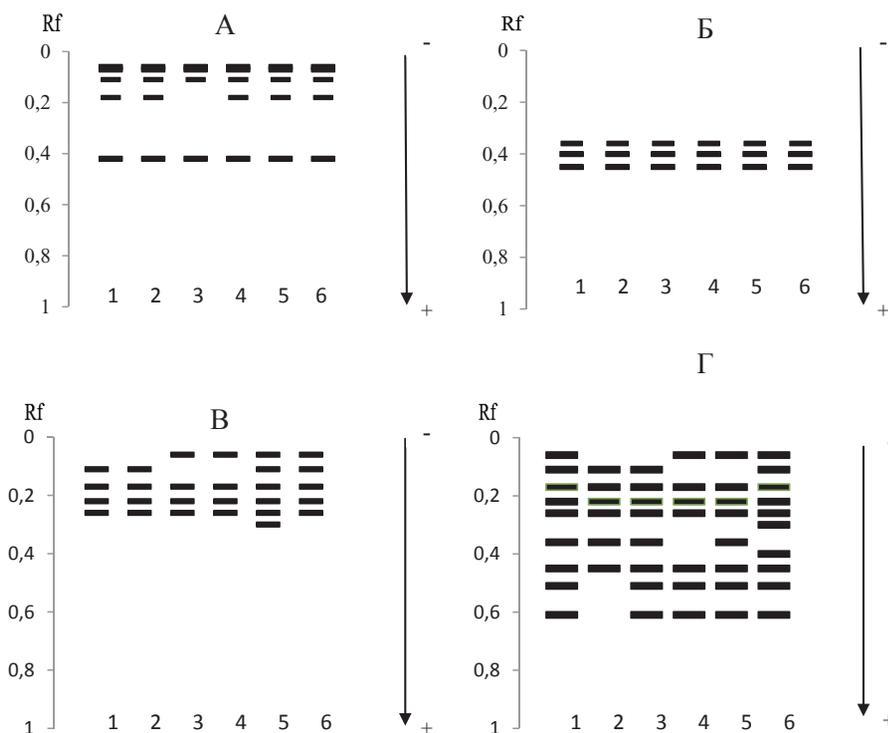


Рис. 2. Схема энзимограмм каталаз (А), пероксидаз (Б), алкогольдегидрогеназ (В) и малатдегидрогеназ (Г) семян сои, полученных с использованием БАВ (1 – контроль; 2 – ДКВ; 3 – АГ; 4 – ДКВ+АГ; 5 – «Премикс», 6 – «Экстрасол»).

Для каталаз выявлено три-четыре формы с одинаковой электрофоретической подвижностью в контрольных и опытных образцах, но различающихся по активности. Значительные изменения по количеству форм (от шести до десяти) и их электрофоретической подвижности установлены для малатдегидрогеназы. Всего выявлено одиннадцать форм этого фермента. Высокое количество форм установлено в образцах с контролем (девять), экстраСОЛОМ (десять), премиксом и арабиногалактаном (восемь) (рис. 2Г). Повышенное число форм малатдегидрогеназы можно объяснить тем, что этот фермент у растений обнаружен в различных клеточных компартментах (цитозоле, пероксисомах и митохондриях) [9, с. 172].

Таким образом, экологически чистые препараты биологически активных веществ, получаемые на основе экстрактов из листовенницы Даурской стимулируют биохимические процессы сои. Это приводит к повышению адаптивного потенциала сои в стрессовых условиях рискованного земледелия, улучшению хозяйственно ценных показателей, и позволяет в условиях высокого переувлажнения почв получить на опытных делянках урожай значительно выше контроля.

Проведенные исследования способствовали ЗАО «Аметис» создать на основе ДКВ препарат «ЭкоЛарикс», который был зарегистрирован в 2014 г. в качестве регулятора роста сои.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние дигидрокверцетина и листовенничного масла на биометрические показатели, каталазную и пероксидазную активность сои / В.И. Разанцев и др. // Аграрные проблемы научного обеспечения Дальнего Востока: Сб. науч. тр. по материалам научно-практической конференции, посвященной 45-летию создания Всероссийского НИИ сои. Том 1. Благовещенск: ГНУ ВНИИ сои, 2013. С. 106–110.
2. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Колос, 1972. 306 с.
3. Иваченко Л.Е. Ферменты сои. Благовещенск: БГПУ, 2010. 214 с.
4. Кочетов Г.А. Практическое руководство по энзимологии. М.: Высшая школа, 1980. 272 с.
5. Левитес Е.В. Генетика изоферментов растений. Новосибирск: Наука, 1986. 145 с.
6. Малый практикум по физиологии растений / под ред. А.Т. Мокроносова. М.: МГУ, 1994. 184 с.
7. Оценка степени биологической миграции тяжелых металлов при использовании микробиологических удобрений и регуляторов роста растений / В.А. Кашина и др. // Проблемы экологии Верхнего Приамурья: сб. науч. тр. Вып. 11 / под общ. ред. Л.Г. Колесниковой. Благовещенск: БГПУ, 2009. С. 3–12.
8. Фенольные биоантиоксиданты / Н.К. Зенков и др. Новосибирск: СО РАМН, 2003. 328 с.
9. Хелдт Г.-В. Биохимия растений. М.: БИНОМ, 2011. 471 с.
10. Antioxidant activity of soy isoflavones compared to phenolic acids: Res. Simp. «100 anos ensino farmaceut. Estado Sao Paulo», Sao Paulo, 13-16 out., 1998 / N. Damasceno et al. // Rev. farm. e bioquim. Univ. Sao Paulo. 1998. V. 34, № 2. P. 49.
11. Zhang, F., Mace, F., Smith D.L. Mineral nitrogen availability and isoflavonoid accumulation in the root systems of soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) // J. Agron. and Crop Sci. 2000. V. 184, № 3. P. 193–204.

## REFERENCES

1. Razantsvei V.I. i dr. Vliyanie digidrokvertsetina i listvennichnogo masla na biometricheskie pokazateli, katalaznuyu i peroksidaznuyu aktivnost' soi [Influence of dihydroquercetin and larch oil on biometric indices, catalase and peroxidase activity of soybean] Agrarnye problemy nauchnogo obespecheniya Dal'nego Vostoka: Sb. nauch. tr. po materialam nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi 45-letiyu sozdaniya Vserossiiskogo NII soi. Tom 1 [Agrarian problems of scientific support of the Far East: Proc. Sci.-Pract. Conf. devoted to the 45 anniversary of the establishment all-Russian research Institute of soy. Vol. 1]. Blagoveshchensk, GNU VNII soi, 2013. Pp. 106–110.
2. Dospekhov B.A. Metodika polevogo opyta [Methodology of field experience]. M., Kolos, 1972. 306 p.
3. Ivachenko L.E. Fermenty soi [Soybean ferments]. Blagoveshchensk, BGPU, 2010. 214 p.
4. Kochetov G.A. Prakticheskoe rukovodstvo po enzimologii [A practical guide to Enzymology]. M., Vysshaya shkola, 1980. 272 p.
5. Levites E.V. Genetika izofermentov rastenii [Genetics of isoenzymes of plants]. Novosibirsk, Nauka, 1986. 145 p.
6. Malyi praktikum po fiziologii rastenii [Small workshop on physiology of plants]. M., MGU, 1994. 184 p.
7. Otsenka stepeni biologicheskoi migratsii tyazhelykh metallov pri ispol'zovanii mikrobiologicheskikh udobrenii i regulyatorov rosta rastenii / V.A. Kashina i dr. [Assessment of the degree of biological migration of heavy metals using microbial fertilizers and plant growth regulators] Problemy ekologii Verkhnego Priamur'ya: sb. nauchnykh trudov. [Environmental problems of the Upper Amur region: collection of scientific papers.] // L.G. Kolesnikova. Blagoveshchensk, BGPU, 2009. Pp. 3–12.
8. Zenkov N.K. i dr. Fenol'nye bioantioksidanty [Phenolic biologic antioxidants]. Novosibirsk, SO RAMN, 2003. 328 p.
9. Heldt H.-W. Plant Biochemistry. Amsterdam, Elsevier, 2005. 652 p.
10. Damasceno N. Antioxidant activity of soy isoflavones compared to phenolic acids / N. Damasceno // Res. Simp. «100 anos ensino farmaceut. Estado Sao Paulo» // Rev. farm. bioquim. Univ. Sao Paulo. 1998. vol. 34. no 2. Pp. 49.
11. Zhang F, Mace F, Smith D.L. Mineral nitrogen availability and isoflavonoid accumulation in the root systems of soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) // J. Agron. and Crop Sci. 2000. vol. 184. no 3. Pp. 193–204.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Разанцевей Виктория Ивановна* – заведующий лабораторией ООО "СоЯ АНК";  
e-mail: Razantsvey73@mail.ru

*Разанцевей Петр Николаевич*, главный агроном ООО «АмурАгроХолдинг»;  
e-mail: Razantsvey@mail.ru

*Иваченко Любовь Егоровна* – доктор биологических наук, профессор кафедры химии Благовещенского государственного педагогического университета;  
e-mail: lab.mol.biol.bgpu@mail.ru

*Коницев Александр Сергеевич* – доктор биологических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и прикладной химии Московского государственного областного университета: konichev@mail.ru

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*Razantsvej Victoria I.* – head of the Laboratory of Chemistry at the ООО "Soya ANK";  
e-mail: Razantsvej73@mail.ru;

*Ivachenko Lyubov E.* – doctor of biological sciences, professor of the Chair of Chemistry at the Blagoveshchensk State Pedagogical University;  
e-mail: lab.mol.biol.bgpu@mail.ru;

*Razantsvej Petr N.* – chief agronomist of ООО 'AmurAgroHolding';  
e-mail: Razantsvej@mail.ru;

*Konichev Alexander S.* – doctor of biological sciences, professor, professor of the Chair of Theoretical and Applied Chemistry at the Moscow State Regional University;  
e-mail: konichev@mail.ru

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

*Разанцевей В.И., Иваченко Л.Е., Разанцевей П.Н., Коничев А.С.* Влияние регуляторов роста на биометрические показатели и активность оксидоредуктазы сои // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 65-72.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-65-72

**BIBLIOGRAPHIC REFERENCE**

*V. Razantsvej, L. Ivachenko, P. Razantsvej, A. Konichev.* Influence of growth regulators on biometric parameters and activity of soya oxidoreductase // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 65-72.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-65-72

УДК 615.015.4:616-092.9

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-73-77

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИУРЕТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ КРИПОРОШКОВ КОРНЯ ШИПОВНИКА И ТРАВЫ РЕПЕЙНИЧКА

**Реккандт С.А., Мелик-Гусейнов В.В., Кулешова С.А., Шериева Ф.К.**

*Пятигорский медико-фармацевтический институт*

*357532 г. Пятигорск, просп. Калинина, д. 11, Российская федерация*

**Аннотация.** Диуретический эффект крипорошков корня шиповника собачьего и травы репейничка аптечного изучали на крысах линии «Вистар» обоего пола методом водной нагрузки по Taylor. Максимум мочегонного эффекта крипорошков приходится на 1 час эксперимента. Результаты эксперимента показали наличие практически одинакового эффекта у обоих объектов с максимумом мочегонного действия в первый час наблюдения и в оптимальной дозе 50,0 мг/кг массы крысы. Крипорошки корня шиповника и травы репейничка оказывают практически одинаковый мочегонный эффект, выводя к 5 часу весь объем водной нагрузки, в то время как контрольные животные выводят лишь 40% ее объема.

**Ключевые слова:** крипорошок, шиповник собачий, репейничек аптечный, мочегонное действие.

## STUDY OF DIURETIC ACTION OF CRYPOWDERS PRODUCED FROM WILD ROSE ROOTS AND AGRIMONIA GRASS

**S. Rekkandt<sup>1</sup>, V. Melik-Gusseinov<sup>1</sup>, S. Kuleshova<sup>1</sup>, F. Sherieva<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Pyatigorsk Medico-Pharmaceutical Institute*

*prosp. Kalinina 11, 357532 Pyatigorsk, Russia;*

*<sup>2</sup>Kabardino-Balkarian State University*

*ul. Chernyshevskogo 175, 360004 Nalchik, Kabardino-Balkar republic, Russia*

**Abstract.** The diuretic action of crypowders produced from wild *Rosa canina* L. and *Agrimonia eupatoria* L. grass was tested on the Wistar rats of both sexes using the water loading method by Taylor. The maximum diuretic effect of the crypowders was achieved during the first hour of the experiment. The results of the experiment showed practically the same effect on both objects with the maximum diuretic action registered within the first hour of the observation and the optimal dose being equal to 50.0 mg/kg of the rat weight. The crypowders produced from *Rosa canina* L. roots and *Agrimonia eupatoria* L. grass have almost the same diuretic effect, removing all the volume of the water load by the 5<sup>th</sup> (fifth) hour, while only 40% of the water load volume is removed from the control animals.

**Key words:** crypowder of *Rosa canina* L. roots, crypowder of *Agrimonia eupatoria* L. grass, diuretic effect.

Из литературных данных известно, что отвары из корня шиповника и травы репейника обладают мочегонным и литолитическим действием [1, с. 473, 493; 2]. Представляло интерес исследовать наличие диуретического эффекта нативных порошков этих объектов, полученных криотехнологией. Исследование мочегонного действия криопорошков из корня шиповника и травы репейника выполнялось на крысах линии «Вистар» обоего пола массой 240,0-260,0 г методом Taylor [3, с. 103]. Эксперимент осуществляли на крысах обоего пола (50/50%) в каждой серии, прошедших двухнедельный карантин и содержавшихся в стандартных условиях вивария при естественном освещении.

Из навесок порошков криопорошков, тщательно растираемых в агатовой ступке с дистиллированной водой, готовилась водная взвесь, которую

вводили крысам (предварительно голодавшим в течение 5 часов) зондом в желудок в объеме 2,0 мл в дозах 50,0 и 100,0 мг/кг в связи с отсутствием достоверного мочегонного эффекта криопорошков в дозе 25,0 мг/кг. Через 0,5 часа после запаивания животных криопорошками им перорально давали водную нагрузку из расчета 25,0 мл/кг и помещали в мочеприемники. Мочу собирали в градуированные пробирки в течение каждого из последующих 5 часов. Регистрировали почасовую динамику диуреза в перерасчете на 1 кг массы животных и общий диурез за 5 часов в сравнении с контрольной группой. Мочегонный эффект каждой дозы исследовался на 12 животных. В контрольной группе крысы вместо исследуемых веществ получали соответствующий объем физраствора. Результаты исследований были статистически обработаны (табл. 1 и 2).

Таблица 1

**Влияние криопорошка из корня шиповника на диурез крыс  
(n=12 в каждой серии)**

| Криопорошок<br>мг/кг      | Динамика диуреза в мл/кг массы крысы (M±m) |                             |                    |                    |                    |                    |                        |
|---------------------------|--|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
|                           | Время наблюдения                           | 1 час                       | 2 час              | 3 час              | 4 час              | 5 час              | За 5 час/на крысу (мл) |
| 50,0                      |  | 16,1±1,4<br>P<0,01          | 20,4±1,3<br>P<0,01 | 23,2±1,4<br>P<0,01 | 25,7±1,5<br>P<0,01 | 28,2±1,6<br>P<0,01 |                        |
| Пик диуреза на крысу (мл) |  | 4,0±0,3<br>P<0,01           | –                  | –                  | 0                  | –                  |                        |
| 100,0                     |  | 20,0±1,4<br>P<0,01          | 22,1±1,4<br>P<0,01 | 23,8±1,4<br>P<0,01 | 24,8±1,4<br>P<0,01 | 26,1±1,7<br>P<0,01 | 6,6±0,4<br>P<0,01      |
| Пик диуреза на крысу (мл) |  | 5,0±0,3<br>P<0,01<br>P1>0,5 | –                  | –                  | –                  | –                  |                        |
| Контроль                  |  | 5,8±0,8                     | 8,1±0,9            | 8,7±1,0            | 9,9±1,2            | 10,3±1,2           | 2,6±0,2                |
| Пик диуреза на крысу (мл) |  | 1,5±0,2                     | –                  | –                  | –                  | –                  |                        |

Примечание: P – достоверные отличия от контроля; P1 – достоверные отличия в экспериментальных группах.

Полученные результаты свидетельствуют о достоверно более интенсивном диурезе у крыс в обеих экспериментальных группах в сравнении с контрольной во все сроки наблюдения. В контрольной и экспериментальных группах не наблюдалось достоверных различий в диурезе у разнополых крыс, что позволило объединить полученные данные.

Максимум мочегонного эффекта в обеих исследуемых дозах приходился на окончание 1-го часа наблюдения и составлял в дозе 50,0 мг/кг 56%, а в дозе 100,0 мг/кг 76% от всего диуреза. Вместе с тем достоверных различий в мочегонной активности между двумя

исследуемыми дозами криопорошка из корня шиповника во все сроки наблюдений не отмечалось ( $P>0,5$ ). Конечный суммарный диурез в экспериментальных группах за 5 часов почти в 2,5 раза выше, чем в контрольной. Это свидетельствует о полном выведении животными экспериментальных групп объема предварительной водной нагрузки (6,25 мл на 250 граммовую крысу). За это же время крысы контрольной группы выводили лишь 40% ее объема. Таким образом, криопорошок корня шиповника вызывает практически одинаковое усиление диуретического эффекта у крыс – самцов и самок в дозах 50,0 мг/кг и 100,0 мг/кг.

Таблица 2

**Влияние криопорошка травы репейника на диурез крыс  
(n=12 в каждой серии)**

| Криопорошок<br>мг/кг         | Динамика диуреза в мл/кг массы крысы ( $M \pm m$ ) |                    |                    |                    |                    |                           |
|------------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|
|                              | 1 час  | 2 час              | 3 час              | 4 час              | 5 час              | За 5 час/на<br>крысу (мл) |
| 50,0                         | 22,2±1,2<br>P<0,01                                 | 23,9±1,4<br>P<0,01 | 24,6±1,4<br>P<0,01 | 26,0±1,7<br>P<0,01 | 27,2±1,9<br>P<0,01 | 6,8±0,5<br>P<0,01         |
| Пик диуреза на<br>крысу (мл) | 5,6±0,3<br>P<0,01                                  | –                  | –                  | –                  | –                  |                           |
| 100,0                        | 20,6±1,2<br>P<0,01                                 | 23,9±1,5<br>P<0,01 | 25,1±1,5<br>P<0,01 | 25,1±1,5<br>P<0,01 | 25,5±1,7<br>P<0,01 | 6,4±0,3<br>P<0,01         |
| Пик диуреза на<br>крысу (мл) | 5,2±0,3<br>P<0,01                                  | –                  | –                  | –                  | –                  |                           |
| Контроль                     | 5,8±0,8  | 8,1±0,9            | 8,7±1,0            | 9,9±1,2            | 10,3±1,2           | 2,6±0,2                   |
| Пик диуреза на<br>крысу (мл) | 1,5±0,2  | –                  | –                  | –                  | –                  |                           |

Примечание: P – достоверные отличия от контроля.

Из полученных результатов следует, что динамика мочегонного эффекта криопорошка из травы репейника у крыс обоего пола достоверно более интенсивна по отношению к контролю во все сроки эксперимента в обеих исследуемых

дозах. Максимум мочегонного эффекта приходился на 1-й час наблюдения и достоверно не различался в обеих дозах, составляя до 82% от всего объема диуреза. В экспериментальных группах диурез за 5 часов был почти в

2,5 раза больше, чем в контрольной и обеспечил полное выведение предварительной водной нагрузки, в то время как в контрольной группе он вывел лишь ее 40%.

Таким образом, криопорошок из травы репейника вызывает практически одинаковое усиление диуретического эффекта у крыс – самцов и самок в дозах 50,0 мг/кг и 100,0 мг/кг. Сопоставление результатов мочегонного действия криопорошков обоих объектов показывает практически одинаковую интенсивность и динами-

ку их действия в эквивалентных дозах и у крыс обоего пола. Выводы:

– криопорошки из корня шиповника и травы репейника оказывают практически одинаковый мочегонный эффект, выводя к 5 часу весь объем водной нагрузки, в то время как контрольные животные выводят лишь 40% ее объема;

– максимум мочегонного эффекта криопорошков приходится на 1 час эксперимента;

– оптимальная мочегонная доза криопорошков – 50,0 мг/кг массы крысы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дикорастущие полезные растения России / Отв. ред. Ф.Л. Буданцев, Е.Е. Лесиовская. СПб.: СПХФА, 2001. 663 с.
2. Реккандт С.А., Мелик-Гусейнов В.В., Добриева З.У. Изучение фармакологической активности водного экстракта из травы репейника аптечного // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. тр. Вып. 67. Пятигорск: ПятГФА, 2012. С. 367–368.
3. Сернов Л.Н., Гацура В.В. Элементы экспериментальной фармакологии. М.: ВНИЦ БАВ, 2000. 352 с.

#### REFERENCES

1. Dikorastushchie poleznye rasteniya rossii [Wild useful plants of Russia]. Spb., SPKhFA, 2001. 663 p.
2. Rekkandt S.A., Melik-Guseinov V.V., Dobrieva Z.U. Izuchenie farmako-logicheskoi aktivnosti vodnogo ekstrakta iz travy repeinika aptechnogo [Study of pharmacological activity of an aqueous extract of the herb agrimony pharmacy] Razrabotka, issledovanie i marketing novoi farmatsevticheskoi produktsii: sb. nauch. tr. [Development, research and marketing of new pharmaceutical products: collection of scientific works]. Vyp. 67. Pyatigorsk, PyatGFA, 2012. pp. 367-368.
3. Sernov L.N., Gatsura V.V. Elementy eksperimental'noi farmakologii [Elements of experimental pharmacology]. M., VNTs BAV, 2000. 352 p.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Реккандт Сергей Александрович* - кандидат медицинских наук, доцент кафедры патологии Пятигорского медико-фармацевтического института;  
E-mail: s.vanderer@yandex.ru

*Мелик-Гусейнов Валерий Владимирович* - доктор биологических наук, профессор кафедры фармации, Пятигорского медико-фармацевтического института.  
E-mail: pharmval@yandex.ru

*Кулешова Светлана Анатольевна* - старший преподаватель кафедры фармакологии Пятигорского медико-фармацевтического института.

E-mail: farmdovuz@mail.ru

*Шериева Фатима Кушбиевна* – преподаватель, Кабардино-Балкарского государственного университета.

E-mail: 4f.sherieva@mail.ru

---

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Rekkandt Sergey A.* – candidate of medical sciences, assistant professor of the Department of Patology at the Pyatigorsk Medico-Pharmaceutical Institute;

e-mail: s.vanderer@yandex.ru;

*Melik-Gusseinov Valerii V.* – doctor of biological sciences, professor of the Department of Pharmacy at the Pyatigorsk Medico-Pharmaceutical Institute;

e-mail: pharmval@yandex.ru;

*Kuleshova Svetlana A.* – candidate of pharmaceutical sciences, senior lecturer of the Department of Pharmacology at the Pyatigorsk Medico-Pharmaceutical Institute;

e-mail: farmdovuz@mail.ru;

*Sherieva Fatima K.* – assistant at the Kabardino-Balkarian State University;

e-mail: 4f.sherieva@mail.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Реккандт С.А., Мелик-Гусейнов В.В., Кулешова С.А., Шериева Ф.К.* Исследование диуретического действия криопорошков корня шиповника и травы репейника // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 73-77.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-73-77

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*S. Rekkandt, V. Melik-Gusseinov, S. Kuleshova, F. Sherieva.* Study of diuretic action of cryopowders produced from wild rose roots and agrimonia grass // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 73-77.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-73-77

# РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

---

УДК 669.017:536.421

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-78-86

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

**Балакин Ю.А.<sup>1</sup>, Юнусов Х.Б.<sup>2</sup>, Будник А.А.<sup>1</sup>, Соколов И.В.<sup>1</sup>, Хаулин А.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет технологий  
и управления (МГУТУ) им. К.Г. Разумовского, Российская Федерация  
109004, г. Москва, ул. Земляной Вал, д.73

<sup>2</sup>Московский государственный областной университет  
105005, Москва, ул. Радио, д.10А, Российская Федерация

**Аннотация.** В работе на основе метода неравновесной термодинамики разработана математическая модель кинетики поверхностного натяжения на границе раздела фаз при кристаллизации металлов. Расчеты по модели показали увеличение поверхностного натяжения на 27-28% по сравнению с жидким состоянием. Эти, полученные в данной работе результаты, удовлетворительно согласуются с известными данными в литературных источниках. Установлена связь кинетики межфазного поверхностного натяжения и объемов твердой фазы, выделяющихся из кристаллизующегося расплава. Она показала, что изменения поверхностного натяжения связаны с формированием структурных зон затвердевающей отливки и ее литейными свойствами.

**Ключевые слова:** расплав, металл, поверхностное натяжение, кристаллизация, термодинамика.

## IMPACT OF EXTERNAL INFLUENCE ON INTERFACIAL INTERACTION DURING CRYSTALLIZATION OF METALS

***Yu. Balakin<sup>1</sup>, Kh. Yunusov<sup>2</sup>, A. Budnik<sup>1</sup>, I. Sokolov<sup>1</sup>, A. Khaulin<sup>2</sup>***

<sup>1</sup>*K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management  
ul. Zemlyanoi val 73, 109004 Moscow, Russia;*

<sup>2</sup>*Moscow State Regional University  
ul. Radio 10a, 105005 Moscow, Russia*

**Abstract.** Using the method of nonequilibrium thermodynamics, we have developed a mathematical model of the kinetics of surface tension at a phase interface during crystallization of

---

© Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Будник А.А., Соколов И.В., Хаулин А.Н., 2016.

metals. The model calculations show an increase in surface tension up to 27%–28% in comparison with that of the liquid state. The results obtained in this work are in satisfactory agreement with the known data from the literature. The relationship between the kinetics of the interfacial surface tension and the volume of the solid phase emanating from the crystallizing melt is established. It is shown that the changes in surface tension are associated with the formation of structural zones of the solidifying casting and its casting properties.

**Key words:** melt, metal, surface tension, crystallization, thermodynamics.

Проблема формирования требуемой потребителю структуры и уровня свойств слитков и отливок является для химиков, металлургов и литейщиков весьма актуальной. Эти вопросы особенно остро стоят в литейном производстве, где используют литейные сплавы, структура которых образуется в результате процесса кристаллизации. Если при производстве заготовки не происходит фазовой перекристаллизации или значительного изменения растворимости компонентов в твердом состоянии, то структура литья при последующей термообработке существенно не меняется. Следовательно, специалистам заготовительного производства важно научиться управлять формированием макро- и микро строения металлов и сплавов в процессе их кристаллизации [3].

Известны как традиционные способы управления дисперсностью структуры затвердевающих металлов, например модифицирование, так и физические способы внешнего воздействия (ВнВ) на процессы в жидких и кристаллизующихся металлах и сплавах, особенно на границах раздела фаз [5]. Одно из важных физико-химических свойств – межфазное поверхностное натяжение (ПН) существенно влияет на формирование структуры литого металла. Однако возможности и механизмы влияния методов ВнВ на его кинетику при кристаллизации

изучены еще недостаточно. Особенно этот пробел значителен при рассмотрении изменений межфазного ПН в начале процесса кристаллизации металлов.

Так, при построении диаграмм состояния сплавов полагали границу раздела фаз плоской, радиус частиц возникающих при кристаллизации большой, поэтому межфазную энергию считали постоянной и минимальной во время затвердевания. Фактически частицы зародышей твердой фазы малы, да и граница раздела фаз не плоская, а криволинейная. В результате на границе раздела фаз будет происходить повышение межфазной энергии, и условия равновесия будут изменяться [8].

Воздействие на кристаллизацию, например, упругими колебаниями, как утверждается теоретически или показывается в эксперименте, приводит к некоторому снижению межфазного натяжения на границе раздела фаз и в результате к измельчению структуры литого металла или сплава [2; 3; 6; 10]. Однако какова кинетика этого процесса не сообщается. Способов измерения межфазного ПН в ходе процесса, затвердевания отливки не разработано, поэтому изучение данной проблемы актуально.

Известные выражения параметров кристаллизации: скорости зарождения и роста кристаллов существенно

зависят от межфазного натяжения на границе раздела фаз, но фактора времени в явном виде не содержат, т.к. получены на основе классической термодинамики. Кинетические уравнения объемной кристаллизации также не содержат этот параметр или не учитывают его изменения во время кристаллизации.

Однако процесс кристаллизации металлов и сплавов обычно является неравновесным [2-3; 5-6], поэтому для описания кинетики его параметров, в частности межфазного ПН, более целесообразно применить методы термодинамики необратимых процессов. Известно, что при отклонении от равновесия производные параметров  $\alpha_i$  состояния системы  $\partial\alpha_i/\partial t$  по времени  $t$  становятся отличными от нуля. Эти скорости изменения параметров  $\partial\alpha_i/\partial t$  становятся функционально зависимыми от производных термодинамических потенциалов  $\Phi$  по данному параметру  $\partial\Phi/\partial\alpha_i$ . Отсюда следует существование линейных соотношений вида [9]:

$$\partial\alpha_i/\partial t = \kappa_{ij} \partial\Phi/\partial\alpha_j, \quad (1)$$

где суммирование предполагается по дважды встречающемуся индексу  $j$ ;  $\kappa_{ij}$  – коэффициент пропорциональности. Обозначив  $\partial\alpha/\partial t = J$  – обобщенной скоростью,  $\partial\hat{O}/\partial t = X$  – обобщенной силой можно выражение (1) записать в упрощенной форме:

$$J_i = L_i \cdot X_i, \quad (2)$$

как линейную зависимость обобщенной скорости от обобщенной силы, т.е. в виде известного соотношения Онзагера для процессов вблизи равновесия [9].

Тогда процесс гомогенной кристаллизации можно представить системой уравнений, описывающих сопряженные процессы в разных фазах:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_1 \cdot X_1 + L_2 \cdot X_2, \\ J_2 &= L_2 \cdot X_1 + L_2 \cdot X_2. \end{aligned} \quad (3)$$

где индекс 1 – относится к твердой, а 2 – к жидкой фазам. Полагая, что  $J_2 \rightarrow 0$ , т.е. поток вещества и других параметров системы из твердой фазы в жидкую практически отсутствует, что характерно для внутренней диффузии в пористое тело, формирующееся из расплава зародыша твердой фазы [1], а также равенство сопряженных коэффициентов  $L_2 = L_1$  в системе (3), получим упрощение этой системы до уравнения вида:

$$J_1 = L \cdot X_1, \quad (4)$$

где коэффициент  $L = L_1 - L_2 / L_2$ .

Если в качестве параметра  $\alpha$  системы взять межфазное натяжение на границе раздела фаз  $\sigma$ , то известно, что он связан термодинамическим потенциалом  $\Phi$ , а именно с изобарно-изотемическим потенциалом  $G$  зародыша твердой фазы, формирующегося в расплаве, значит, с учетом соотношений (1), (2) и (4) возможно существование следующего дифференциального уравнения:

$$\partial\sigma/\partial t = \kappa \partial G/\partial\sigma, \quad (5)$$

где  $J_1 = \partial\sigma/\partial t$ ;  $L = \hat{\epsilon}$ ;  $X_1 = \partial G/\partial t$ .

Следовательно, получено исходное выражение для разработки математической модели кинетики межфазного ПН как при обычной кристаллизации, так и при ВнВ на металл. С этой целью выражение (5) преобразовано с учетом

известного соотношения энергии Гиббса для изотропного зародыша сферической формы в расплаве к виду:

$$\partial\sigma/\partial t = k \partial/\partial t (4\pi\sigma r^2 - 4/3 \pi r^3 L\Delta T/T_0), \quad (6)$$

где:  $r$  – радиус зародыша твердой фазы, кристаллизующейся в условиях близких к равновесным,  $m$ ;  $L$  – удельная теплота кристаллизации, Дж/м<sup>3</sup>;  $T_0$  и  $\Delta T$  – температура кристаллизации и переохлаждение расплава металла,  $K$ .

Величины, входящие в состав коэффициента ( $k$ ) подбирали с учетом размерности и физического смысла величин, определяющих моделируемое явление, и в результате получили:

$$[k] = [H^2 / (m^2 \text{ с Дж})] = [H/m] [m^{-3} \text{ с}^{-1}] [(m/c)^3] [m^{-2}] [c^3] \quad (7)$$

Подставляя вместо размерностей соответствующие им величины, получим:

$$k = \sigma \pi c^3 \tau^3 / F, \quad (8)$$

где:  $F$  – площадь зародыша твердой фазы,  $\tau$  – время кристаллизации. Тогда уравнение (6) с учетом (8) примет вид:

$$\partial\sigma/\partial t = (\sigma \pi c^3 \tau^3 / F) \partial/\partial t (4\pi\sigma r^2 - 4/3 \pi r^3 L\Delta T/T_0), \quad (9)$$

определяющий кинетику зависимости ПН от физико-химических свойств расплава и параметров его кристаллизации в условиях, близких к равновесным. Это и есть дифференциальное уравнение, представляющее математическую модель кинетики ПН.

Общее решение данного уравнения проводили с учетом площади зародыша  $F = 4\pi r^2$  и пропорции, вытекающей из

определения размера равновесного критического зародыша твердой фазы  $r_p$ :

$$L\Delta T/T_0 = 2\sigma/r_p.$$

В итоге получили общее решение уравнения модели:

$$\ln\sigma = [(2/3)(r/r_p) - 1] (\pi c^3 \tau^4 / 4) + \ln C, \quad (10)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования, найденная из начальных условий:  $\tau = 0$ ;  $\sigma = \sigma_p$ , тогда  $C = \sigma_p$ . Здесь  $\sigma_p$  – межфазное ПН при изотермической кристаллизации. Потенцируя (10) с учетом значения постоянной интегрирования, получим функцию  $\sigma = \sigma(t)$  в явном виде:

$$\sigma = \sigma_p \exp \left[ \left(1 - \frac{r}{r_p}\right) \left(\frac{\pi c^3 \tau^4}{6}\right) \right]. \quad (11)$$

Однако эта зависимость содержит неопределенную величину  $r$  – размер зародыша твердой фазы, кристаллизующегося в условиях, близких к равновесным. Этот размер квазиравновесного зародыша, в свою очередь, зависит от ПН на границе раздела фаз.

Если рассматривать кристаллизацию как процесс, проходящий при небольшом удалении от равновесия, то можно предположить, что при квазиравновесии, как и при равновесии, радиус зародыша пропорционален межфазному ПН. С учетом этой пропорции интегрирование (9) при аналогичных начальных условиях дает значение постоянной  $C = -0,5$ , а решение (11) упрощается к виду:

$$\sigma = 3\sigma_p / [2 + \exp(-\pi c^3 \tau^4 / 4)].$$

Данное выражение позволяет оценить кинетику ПН при неравновес-

ной кристаллизации, если известны параметры  $n$  и  $c$ , которые могут быть найдены опытным путем для обычной кристаллизации по размеру зерна в отливке [2]. Для начального этапа кристаллизации при  $t \rightarrow 0$  последнее выражение после разложения в ряд экспоненты приводится к виду, удобному для анализа:

$$\sigma \approx \sigma_p / [1 - (nc^3 t^4 / 12)].$$

Легко заметить, что для начала кристаллизации  $\sigma \approx \sigma_p$ , однако затем, если время нарастает в интервале  $0 < t < 1,41(nc^3)^{-1/4}$  межфазное ПН увеличивается от  $\sigma_p$  в начале затвердевания до  $1,27 \sigma_p$  в конце этого интервала времени. Причем, по данным Г.Ф. Баландина, при времени кристаллизации  $t_1 = 1,45(nc^3)^{-1/4}$  затвердевает 99% объема отливки [6]. Экстраполируя это время со временем  $t$ , получен результат затвердевания более 96% объема отливки. Следовательно, к окончанию затвердевания практически всего объема металла отливки межфазное поверхностное натяжение возрастет на 27-28% от аналогичной величины для жидкого расплава в начале кристаллизации.

Эмпирические и полуэмпирические зависимости межфазного ПН показывают [10] увеличение его пропорционально: плотности расплава, скорости распространения звука в жидкости и т.п. Указанные величины при переходе металла из жидкого в твердое состояние возрастают, значит, должно увеличиваться и ПН на межфазной границе в процессе затвердевания отливки, что подтверждает разработанная математическая модель.

Оценка уровня возрастания ПН при кристаллизации может быть про-

ведена также с учетом эмпирической зависимости, приведенной в монографии [11], вида:

$$\sigma = k_1 \rho / A,$$

где:  $\rho$  - плотность металла,  $\text{кг/м}^3$ ;  $A$  - атомный вес,  $\text{кг}$ ;  $k_1$  - эмпирический коэффициент, равный для металлов  $7,87 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{м}^2$ . Тогда отношение межфазных ПН металла в начале и в конце кристаллизации можно принять пропорциональным соотношению их плотностей в жидком  $\rho_{\text{ж}}$  и твердом  $\rho_{\text{т}}$  состояниях:

$$\rho_{\text{т}} / \rho_{\text{ж}} \approx \sigma / \sigma_p.$$

Расчеты этого отношения для железа при значениях плотностей  $\rho_{\text{т}} = 7,87 \cdot 10^3$  и  $\rho_{\text{ж}} = 7,00 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  [1] дают результат  $\sigma / \sigma_p \approx 1,12$ . При этом погрешность составляет не более 12%. В одной из последних обзорных статей по изменению межфазного поверхностного натяжения в широком интервале температур приведены данные о его возрастании при кристаллизации на  $18 \pm 3\%$  [4].

Погрешность с расчетами по предлагаемой модели составляет 6-10%. Следовательно, сравнение расчетных и опубликованных данных показывает их удовлетворительное совпадение. Это свидетельствует об адекватности описания, в рамках предложенной модели, кинетики межфазного ПН при кристаллизации металлов.

Представляет практический интерес рассмотреть взаимосвязь кинетики межфазного ПН и формирования структуры отливки при выделении твердой фазы из расплава. С этой целью результаты расчетов кинетики межфазного ПН объединены (см. табл.) с данными по увеличению количества затвердевшего объема металла.

Таблица

**Результаты расчетов изменения межфазного поверхностного натяжения  
от времени и количества твердой фазы, выделившейся  
при кристаллизации металла**

|   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Время в долях величины $\tau = 1,41(nc^3)^{-1/4}$ , с |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 0   | 0,1  | 0,25 | 0,4  | 0,5  | 0,6  | 0,75 | 0,8  | 0,9  | 1,0  | 1,03* |
| Отношение $\sigma/\sigma_p$                           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 1,00  | 1,00 | 1,00 | 1,01 | 1,02 | 1,04 | 1,10 | 1,13 | 1,19 | 1,27 | 1,28  |
| Отношение объема твердой фазы к объему расплава, %    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 0   | 10   | 24   | 38   | 48   | 58   | 72   | 87   | 92   | 96   | 99    |

Примечание\* при  $\tau_1 = 1,45(nc^3)^{-1/4}$  по данным [10].

Анализ табличных данных показал, что значимое увеличение межфазного ПН от 2 до 10 % происходит при выделении от 48 до 72% твердой фазы. Это соответствует, в рамках квазиравновесной модели кинетики ПН при кристаллизации металлов, формированию компактных дендритов и глобулярных форм при затвердевании отливки и границе выливаемости [3]. С этой границей совпадает, или располагается несколько выше по диаграмме состояния, т.е. при  $\sigma/\sigma_p = 1,01-1,02$ , граница остановки потока жидкого металла в каналах литейной формы (линия нулевой жидкотекучести). При этом выделяется 38-48% твердой фазы.

Наконец, несколько ниже границы выливаемости по диаграмме состояния, располагается линия образования твердого скелета с момента достижения которой начинает возникать линейная усадка отливки [3; 5]. Это момент соответствует увеличению межфазного ПН от 10 до 19% и выделению твердой фазы от 72 до 92%. Следовательно, изучая кинетику межфазного ПН, возможно получить важные сведения по формированию структурных зон затвердевающей отливки и литейным свойствам металлов.

Известно, что для большинства сплавов характерно отрицательное смачивание жидким металлом границы раздела фаз, т.к. краевой угол смачивания  $\theta$  превышает прямой, тогда  $\cos\theta < 0$ . Это свидетельствует о сравнительно прочной связи атомов в самом металле и более слабом притяжении их на границе раздела фаз и в жидком металле [7]. Если обозначить адгезию фаз

$$W_a = \sigma_t + \sigma_{ж} - \sigma_{тж},$$

где:  $\sigma_t$ ,  $\sigma_{ж}$ ,  $\sigma_{тж}$  – поверхностное натяжение металла в твердом, жидком состоянии и на границе раздела этих фаз соответственно, а когезию жидкости

$$W_k = 2\sigma_{ж},$$

то из известного соотношения  $\cos\theta = (\sigma_t - \sigma_{тж}) / \sigma_{ж} = 2(W_a / W_k) - 1$  вытекает, что отрицательное смачивание имеет место при  $2W_a < W_k$ .

Следовательно, повышение межфазного натяжения на границе раздела фаз  $\sigma_{тж}$  при затвердевании приводит к увеличению краевого угла смачивания  $\theta$  и уменьшению сил адгезии фаз. В результате этих явлений понижается прочность формирующейся из расплава твердой фазы, происходит ухудшение смачиваемости узких капилляров и пор формовочных материалов, что

отрицательно отражается на заполняемости литейных форм, снижая показатели выхода годного литья. Мероприятия по уменьшению межфазного ПН с помощью ВнВ рассмотрены во втором сообщении.

На основе метода неравновесной термодинамики разработана математическая модель кинетики межфазного ПН при кристаллизации металлов. Расчеты по модели показали увеличение данного параметра в конце затвер-

девания на 27-28% по сравнению с его значением в начале кристаллизации, что удовлетворительно согласуется с известными данными и указывает на достоверность полученной модели.

Установлена связь кинетики межфазного ПН и объемов твердой фазы, выделяющихся из кристаллизующегося расплава. Она показала, что изменения ПН связаны с формированием структурных зон затвердевающей отливки и ее литейными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Влияние внешнего воздействия на кинетику кристаллизации металлов // Электрометаллургия. 2007. №3. С. 6–12.
2. Баландин Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок. М: Машиностроение, 1965. 255 с.
3. Воздвиженский В.М, Грачёв В.А., Спасский В.В. Литейные сплавы и технологии их плавки в машиностроении: учебное пособие. М.: Машиностроение, 1984. 423 с.
4. Ефимов В.Е. Влияние температуры и содержания кислорода на поверхностную энергию и натяжение твердых и жидких металлов // Известия РАН. Металлы. 2000. № 5. С. 33–43.
5. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов. М.: Машиностроение, 1998. 272 с.
6. Математическое моделирование влияния вибрации на рафинирование расплавов металлов / Ю.А. Балакин и др. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2015. № 4. С. 51–58.
7. Попель С.И., Царевский Б.В., Джемилев Н.К. Поверхностное натяжение сплавов на основе железа // Литейные свойства сплавов: труды первого совещания по литейным свойствам сплавов. Ч. 1. Киев: Наукова думка, 1968. С. 113-122.
8. Попова Л.Е. Кинетика кристаллизации сплавов: курс лекций. Свердловск: УПИ, 1976. 40 с.
9. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Иностранная литература, 1960. 127 с.
10. Применение ультразвука в промышленности / Под ред. А.И. Маркова. М.: Машиностроение, 1975. 240 с.
11. Рабинович Б.В. Введение в литейную гидравлику. М.: Машиностроение, 1966. 423 с.

#### REFERENCES

1. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Vliyanie vneshnego vozdeistviya na kinetiku kristallizatsii metallov [The impact of external influence on the kinetics of crystallization of metals] // Elektrometallurgiya. 2007. no. 3. Pp. 6–12.
2. Balandin G.F. Formirovanie kristallichesкого stroeniya otlivok [The formation of crystalline structure of castings]. M., Mashinostroenie, 1965. 255 p.
3. Vozdvizhenskii V.M, Grachev V.A., Spasskii V.V. Liteinye splavy i tekhnologii ikh plavki v mashinostroenii: uchebnoe posobie [Casting alloys and their melting technology in mechanical engineering: textbook]. M., Mashinostroenie, 1984. 423 p.

4. Efimov V.E. Vliyanie temperatury i sodержaniya kisloroda na poverkhnostnuyu energiyu i natyazhenie tverdykh i zhidkikh metallov [The effect of temperature and oxygen content on the surface energy and tension of solids and liquid metals] // Izv. Ross. Akad. Nauk. Seriya Metally. 2000. no. 5. Pp. 33–43.
5. Efimov V.A., El'darkhanov A.S. Fizicheskie metody vozdeistviya na protsessy zatverdevaniya splavov [Physical methods of influence on the processes of solidification of alloys]. M., Mashinostroenie, 1998. 272 p.
6. Matematicheskoe modelirovanie vliyaniya vibratsii na rafinirovanie rasplavov metallov [Mathematical modeling of vibration effects on the refining of metal melts] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2015. no. 4. Pp. 51–58.
7. Popel' S.I., Tsarevskii B.V., Dzhemilev N.K. Poverkhnostnoe natyazhenie splavov na osnove zheleza [The surface tension of alloys based on iron] Liteinye svoystva splavov: trudy pervogo soveshchaniya po liteinym svoystvam splavov. Ch. 1 [Casting properties of alloys: proceedings of the first meeting on casting properties of alloys. Part 1]. Kiev, Naukova dumka, 1968. Pp. 113–122.
8. Popova L.E. Kinetika kristallizatsii splavov: kurs lektsii [The crystallization kinetics of alloys: lectures]. Sverdlovsk, UPI, 1976. 40 p.
9. Prigogine I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. New York, Interscience, 1961. 147 p.
10. Primenenie ul'trazvuka v promyshlennosti [Application of ultrasound in industry / ed. by A.I. Markov]. M., Mashinostroenie, 1975. 240 p.
11. Rabinovich B.V. Vvedenie v liteinuyu gidravliku [Introduction into casting hydraulics]. M., Mashinostroenie, 1966. 423 p.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Балакин Юрий Александрович* – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры электротехники, проектирования машин и автоматов Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского;  
e-mail: ur.balakin@mail.ru

*Юнусов Худайназар Бекназарович* – кандидат химических наук, доцент, декан биолого-химического факультета Московского государственного областного университета;  
e-mail: hb.yunusov@mgou.ru

*Будник Александр Алексеевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры управления качеством инновационных производств Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского;  
e-mail: boss.budnik@mail.ru

*Соколов Игорь Владимирович* – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры управления качеством инновационных производств Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского;  
e-mail: i.volokos@mail.ru

*Хаулин Алексей Николаевич* – кандидат педагогических наук, декан факультета технологии и предпринимательства Московского государственного областного университета;  
e-mail: an.haylin@mgou.ru

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*Balakin Yuri. A.* – candidate of technical sciences, associate professor, assistant professor of the Chair of Electrical Engineering and Machine Design at the K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management;  
e-mail: ur.balakin@mail.ru;

*Yunusov Khudainazar B.* – candidate of chemical sciences, associate professor, dean of the Department of Biology and Chemistry at the Moscow State Regional University;  
e-mail: hb.yunusov@mgou.ru;

*Budnik Aleksandr A.* – candidate of technical sciences, assistant professor of the Chair of Quality Management of Innovative Productions at the K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management;  
e-mail: e-mail: boss.budnik@mail.ru;

*Sokolov Igor V.* – candidate of technical sciences, associate professor, assistant professor of the Chair of Quality Management of Innovative Productions at the K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management;  
e-mail: e-mail i.volokos@mail.ru;

*Khaulin Alexei N.* – candidate of pedagogical sciences, dean of the Department of Technology and Business at the Moscow State Regional University;  
e-mail: an.haylin@mgou.ru

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

*Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Будник А.А., Соколов И.В., Хаулин А.Н.* Влияние внешнего воздействия на межфазное взаимодействие при кристаллизации металлов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 78-86.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-78-86

**BIBLIOGRAPHIC REFERENCE**

*Yu. Balakin, Kh. Yunusov, A. Budnik, I. Sokolov, A. Khaulin.* Impact of external influence on interfacial interaction during crystallization of metals // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 78-86.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-78-86

УДК 669.017:536.421

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-87-95

## НОВАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ЗАТВЕРДЕВАЮЩИЙ МЕТАЛЛ (СООБЩЕНИЕ 2)

**Балакин Ю.А.<sup>1</sup>, Юнусов Х.Б.<sup>2</sup>, Хаулин А.Н.<sup>2</sup>, Захаров С.Л.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет технологий и управления (МГУТУ) им. К.Г.Разумовского

<sup>2</sup>Московский государственный областной университет

<sup>3</sup>РХТУ им. Д.И.Менделеева (г. Москва)

**Аннотация.** Исследованы термодинамические функции процесса кристаллизации металлов с внешним воздействием. Предложен механизм влияния внешней энергии на кристаллизацию металлов. Расчеты по модели удовлетворительно сходятся с экспериментом. Классическая модель следует из новой концепции – частным случаем. Приведено оригинальное выражение внешней энергии к аналогу канонического вида свободной энергии Гиббса в классической теории кристаллизации, которая позволяет объяснить феноменологию механизма влияния внешнего воздействия на стадии процесса неравновесной кристаллизации металлов.

**Ключевые слова:** термодинамическая функция; физико-химическая модель; кристаллизация; затвердевание металла.<sup>1</sup>

## NEW PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF CRYSTALLIZATION WITH EXTERNAL INFLUENCE ON THE SOLIDIFYING METAL (PART 2)

**Yu. Balakin<sup>1</sup>, Kh. Yunusov<sup>2</sup>, A. Khaulin<sup>2</sup>, S. Zaharov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management  
ul. Zemlyanoi Val 73, 109004 Moscow, Russia;

<sup>2</sup>Moscow State Regional University  
ul. Radio 10A, 105005 Moscow, Russia;

<sup>3</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia  
Miuskaya pl. 9, 125047 Moscow, Russia

**Abstract.** We have investigated thermodynamic functions of externally induced crystallization of metals. The mechanism of influence of external energy on crystallization of metals is proposed. The model calculations agree satisfactorily with the experiment. The classical model is represented as a particular case of the new concept. The original expression of the external energy is reduced to the analogue of the canonical form of the Gibbs free energy in the classical theory of crystallization, which allows one to explain the phenomenology of the mechanism of the effect of external influences on the stages of the process of nonequilibrium crystallization of metals.

**Key words:** thermodynamic function, physic-chemical model, crystallization, metal solidification.

В данном сообщении будут рассмотрены важные вопросы, конкретизирующие и дополняющие содержание новой физико-химической модели кристаллизации с учетом внешнего воздействия (ВнВ) на затвердевающий металл. Целями данной работы являлись во-первых, анализ графиков изменения свободной энергии Гиббса для классической и предлагаемой моделей кристаллизации; во-вторых, сравнение новой теории с известными опытными данными; в-третьих, такая дискуссионная проблема, как механизм ВнВ на затвердевающий металл.

Нами рассмотрены иллюстрации изменения термодинамических функций свободной энергии Гиббса по классической и новой моделям  $\Delta G = f(r_n/r_p)$ , что показало их существенное различие с точки зрения монотонности. Кривая изменения равновесной термодинамической функции  $\Delta G_p$  классической модели процесса кристаллизации (рис. 1, кривая 1), сначала возрастает до  $r = r_p$  и лишь затем убывает. Термодинамическая функция неравновесной кристаллизации  $\Delta G_n$ , изменяющаяся по кривой 3 с учетом ВнВ на затвердевающий металл, построена сложением ординат графиков 1 и 2, является монотонно убывающей во всей области значений размера зародыша. В результате анализа монотонности установлено, что основное различие хода кривых 1 и 3 приходится на значение радиуса зарождения до критического равновесного, т.е. начало процесса кристаллизации.

Формальный анализ графиков тер-

модинамических функций дополнен их содержательным рассмотрением. Для этого было проведено сравнение, как хода кривых, так и отраженного в нем изменения устойчивости процесса кристаллизации, по классической и новой моделям. Во-первых, рассмотрим изменения областей устойчивости процесса кристаллизации по энергетическим кривым моделей кристаллизации.

Область устойчивости ( $\Delta G_p < 0$ ) существует на кривой 1 и при равновесной кристаллизации, когда радиус зародыша твердой фазы преодолет энергетический барьер при величине большей критического равновесия. ВнВ смещает границу потенциального барьера и начало реальной неравновесной кристаллизации (см. кривую 3) в сторону меньших «критических» значений ( $r_n \geq r_p/2$ ) и даже появляется новая область значений неравновесного радиуса зародышей ( $0 < r_n < r_p/2$ ) существенно меньших критического равновесного радиуса, где ( $\Delta G_n < 0$ ), и возможно получение литого металла с мелкозернистой структурой.

В результате анализа опытных данных выявлен любопытный факт, что при равенстве  $r_n$  половине критического равновесного зерно литого металла после ВнВ измельчается максимально в несколько (8...10) раз. Этот факт был констатирован при виброобработке как предел возможностей по диспергированию структуры металла в работе [6] без объяснений причин этого явления.

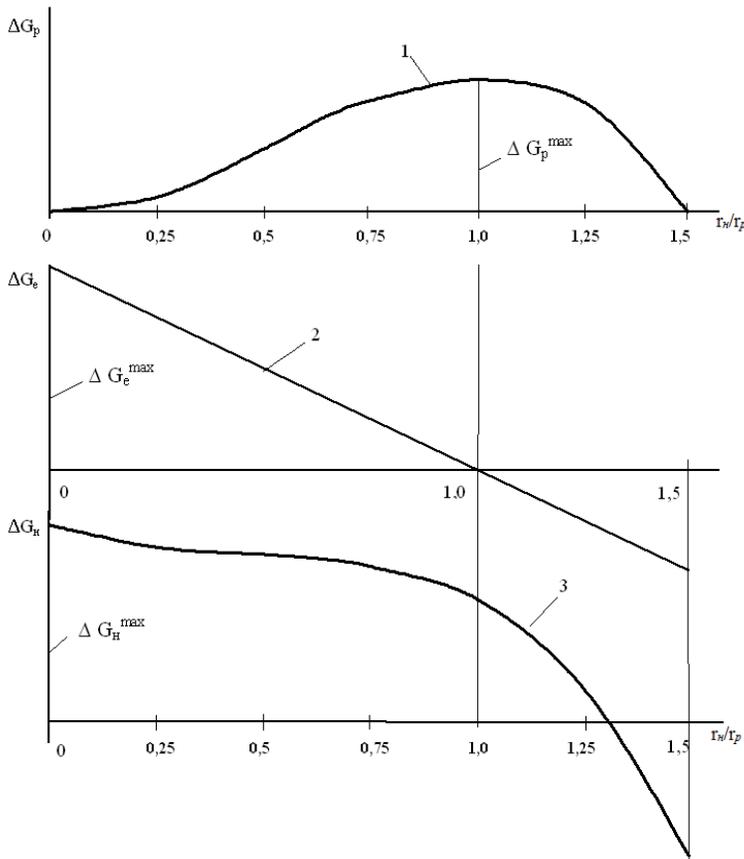


Рис. 1. Изменения свободной энергии Гиббса по моделям:  
 1 – по классической теории; 2 – изменение энергии внешнего воздействия;  
 3 – по предложенной физико-химической модели

В рамках новой физико-химической модели кристаллизации дается качественное и количественное обоснование этого экспериментального факта, что позволило расширить и уточнить технологические возможности различных ВнВ по диспергированию структуры металла при достижении внешней энергии значений максимальной неравновесной энергии –  $\Delta G_n^{\max}$ . Таким образом, введение в расплав внешней энергии способствует устойчивому прохождению обеих стадий процесса кристаллизации [5].

Проведено сравнение результатов расчетов энергии ВнВ по новой теории с известными опытными данными по влиянию различных уровней энергии ВнВ на процессы кристаллизации металлов и сплавов. С этой целью проведены расчеты (табл. 1) расходов внешней энергии (удельной объемной энергии), как технологического параметра ВнВ [4]. Переохлаждение во всех расчетах фиксировали величиной 10К, потери энергии не учитывали из-за неопределенности.

Таблица 1

**Расчетные значения удельной объемной энергии ВнВ  
на гомогенную кристаллизацию**

| № | Наименование металла | Значение удельной объемной энергии $g_e$ , МДж/м <sup>3</sup> |
|---|----------------------|---|
| 1 | Алюминий             | 8.50  |
| 2 | Медь                 | 10.68   |
| 3 | Железо               | 8.40  |
| 5 | Магний               | 5.15  |
| 5 | Цинк                 | 7.86  |
| 6 | Олово                | 6.55  |
| 7 | Свинец               | 3.90  |
| 8 | Никель               | 11.85   |
| 9 | Титан                | 6.92  |

Анализ табличных и литературных данных показал, что технически ввести в большой объем расплава такие большие количества энергии возможно только импульсным методом. Обработку расплава металла упругими колебаниями обычно проводят в малых объемах: струи заливаемого в форму металла, в лунке жидкого расплава при непрерывном литье, в литейных формах ограниченного объема небольших отливок. Это связано с боль-

шими потерями внешней энергии при ее передаче в расплав металла [1]. Проведено сравнение (табл. 2) теоретических расчетных и экспериментальных данных. Расхождение данных, очевидно, связано с наличием примесей в расплаве примесей и гетерогенной кристаллизацией металла. Обращает внимание хорошее совпадение расчетов по модели с величиной импульсов энергии при электрогидроимпульсной обработке (ЭГИО) стали [6-8].

Таблица 2

**Сравнение теоретических и экспериментальных величин внешней удельной  
объемной энергии  $g_e$  для различных методов ВнВ**

| № | Вид внешнего воздействия                           | Металл (сплав)                | Величина $g_e$ , МДж/м <sup>3</sup> |                   | Относительная погрешность, % | Источник |
|---|--|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|------------------------------|----------|
|   |  |                               | Теоретическая                       | Экспериментальная |                              |          |
| 1 | Ультразвук (пороговая мощность)                    | Алюминий                      | 8.5                                 | 3.2-6.4           | 33-165                       | [1]      |
| 2 | “ - “ - “  | Железо (X27)сталь             | 8.4                                 | 4.2-5.2           | 76-100                       | [2]      |
| 3 | Электрогидроимпульсная (ЭГИО) (отдельные импульсы) | Железо (сталь углеродистая) * | 1110                                | 1180**            | 6-60                         | [8]      |

Примечания: \* – расчеты проводили по железу; \*\* – энергия, воздействующая на слитки непрерывно литой стали массой от 1 до 10 т (150 кДж в импульсе).

В данной работе утверждается, что при такой величине импульсов можно достичь не только развитие кавитационных явлений и механического разрушения фронта кристаллизации, но и возникновения дополнительных центров кристаллизации сплава. Последнее утверждение особенно важно, т.к. находится в полном соответствии с теоретическими положениями и выводами настоящей работы. Значит, новая термодинамическая модель кристаллизации с ВнВ может быть рекомендована, в прикладном плане, для оценки энергетических и других параметров технологических установок и устройств, применяемых при обработке различных металлов и сплавов, заготовок из них, физическими методами воздействия.

Представляет огромный интерес на основании проведенного теоретического исследования попытаться сформулировать механизм ВнВ на кристаллизацию металлов, т.к. этот вопрос является дискуссионным [2; 9, с. 32-46]. С этой целью были проведены преобразования выражения (3) (см. сообщение 1) функции внешней энергии  $G_e$  к виду суммы:

$$G_e = k\phi r_p + k_1\phi r_n, \quad (1)$$

где первое слагаемое равно  $G_e^* = 1/2 G_{si}^*$  – максимальная внешняя энергия в начале кристаллизации; второе – состоит из величин:  $k_1 = \pi$  – коэффициент формы зародыша,  $\phi_2 = -L\Delta T r_p^2 r_n / T_0$  – функция физико-химических свойств металла, а при небольших их изменениях фактически неравновесного радиуса зарождения твердой фазы. По существу, первое слагаемое – это поверхностная составляющая внешней энергии, а второе  $G_{ve}$  – объемная по аналогии с классической моделью кристаллизации.

В итоге преобразования, общую форму энергии ВнВ по новой модели кристаллизации запишем равенством

$$G_e = 1/2 G_{si}^* + G_{ve}(r_n). \quad (2)$$

Такое представление выражения внешней энергии в виде суммы двух слагаемых с учетом энергетических кривых позволило провести феноменологический анализ механизма ВнВ на процесс кристаллизации металлов. Аналогично классической модели при неравновесном затвердевании с ВнВ можно условно выделить два этапа.

Во-первых, начальный этап кристаллизации, когда в расплаве происходят преимущественно процессы зарождения твердой фазы. Для этого системе необходима энергия, на образование поверхности раздела жидкой и формирующейся в расплаве твердой фазы, ее зародышей. На этом этапе кристаллизации дополнительная энергия ВнВ расходуется в основном на увеличение поверхностной энергии системы ( $G_{se} = 1/2 G_{si}^*$ ) и образование большего числа зародышей твердой фазы меньших размеров, чем при равновесной кристаллизации, но устойчивых к росту. Объемная часть внешней энергии ( $G_{ve}$ ) в начале фазового перехода, как следует из выражения (2) при  $r_n \rightarrow 0$ , практически обращается в нуль, т.е. энергия ВнВ на развитие объемных процессов, по существу не расходуется.

Действительно, факт бурного лавинообразования зародышей новой фазы при включении источника ВнВ наблюдался многими исследователями [1; 6-8]. Выполнение этого механизма ВнВ возможно при введении в кристаллизующийся расплав энергии равной или большей половины по-

верхностной энергии Гиббса при кристаллизации без воздействия:

$$G_e^* \geq 1/2 G_{si}^*$$

Как следует из новой концепции кристаллизации, при такой величине энергии ( $G_e^* = G_e^{\max}$ ) практически любая группировка атомов, образующая в расплаве вблизи температуры кристаллизации, согласно последнему неравенству, может стать центром кристаллизации и понятие «критического» размера зародыша как бы утрачивает свое значение [2]. Однако отсутствие у практиков-литейщиков и металлургов теории ВнВ часто приводит к обработке расплавов энергией существенно меньшей требуемой. В результате «такого» воздействия область значений радиуса зародыша с неустойчивым ростом расширяется в сторону больших его значений, снижаясь возможность получения литого металла с мелким зерном.

То же самое происходит при снижении величины внешней энергии до нуля. Металл кристаллизуется устойчиво при значениях радиуса зародыша твердой фазы больше равновесного. Это зависимость  $\Delta G_p$  от соотношения размеров радиуса зародышей изображена выше (рис. 1, кривая 1). В результате налицо преимущество новой модели гомогенной кристаллизации металлов с ВнВ и классической модели Гиббса-Фольмера, которая входит в разработанную новую обобщенную модель частным случаем, что свидетельствует о высокой достоверности результатов анализа.

Реализация условий термодинамической устойчивости всего процесса зарождения и роста образовавшихся в расплаве зародышей твердой фазы (кривая 3) приводит к тому, что уже

при величине  $r_n$  равной половине  $r_p$  наступает следующий второй этап кристаллизации. На этой стадии внешняя энергия расходуется на увеличение скорости роста образовавшихся на первом этапе центров кристаллизации до полного затвердевания всего объема расплава металла, причем скорость неравновесного роста (кривая 3) изменяется весьма сложно, нарастая к концу процесса кристаллизации, судя по крутизне убывания этой кривой.

Причина такого изменения хода энергетической кривой 2 коренится в том, что на втором этапе кристаллизации изменяется баланс энергии Гиббса неравновесной кристаллизации с ВнВ. В нем начинает преобладать объемная часть энергетической функции  $G_n$ , т.е.  $G_{ve}(r_n)$  в выражении (2), что сопровождается изменением знака указанной термодинамической функции с плюса на минус. Увеличение скорости роста, очевидно, происходит по причине повышения переохлаждения расплава. В результате, вероятно, возможно превышение критической скорости образования дендритов и формирование глобулярной структуры, что отмечено в монографии [6-8]. Однако механизм роста при ВнВ на кристаллизацию весьма сложен и стал предметом отдельного исследования, выходящего за рамки данной статьи (см. работу [3]).

Рассмотренную выше новую теоретическую концепцию авторов можно распространить и на другие металлургические системы с дефицитом энергии при фазовых переходах для повышения устойчивости процессов в конденсированных средах методами внешних физико-химических воздействий. В заключение следует отметить,

что в работе проведен анализ графиков изменения свободной энергии Гиббса для классической и предлагаемой моделей кристаллизации, который показал повышение устойчивости процесса кристаллизации при ВнВ на затвердевающий металл.

Сравнение расчетов по новой теории с известными опытными данными показало их удовлетворительную сходимость, особенно для ЭГИО, что под-

тверждает выводы новой теории об эффективности импульсного ВнВ на расплав для повышения качества литого металла. Приведение оригинального выражения внешней энергии к аналогу канонического вида свободной энергии Гиббса в классической теории кристаллизации позволило объяснить феноменологию механизма влияния ВнВ на стадии процесса неравновесной кристаллизации металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов О.В. Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. М.: Metallurgiya, 1972. 256 с.
2. Балакин Ю.А. Теоретические основы внешних воздействий на процесс кристаллизации металлов. М.: Буки Веди, 2014. 168 с.
3. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Влияние внешнего воздействия на кинетику кристаллизации металлов // Электromеталлургия. 2007. № 3. С. 6–12.
4. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Энергоемкость внешнего воздействия на затвердевающий металл с позиций термодинамики // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2001. № 6. С. 44–46.
5. Балакин Ю.А., Жеребцов С.Н., Гладков М.И. Термодинамика начала процессов гомогенной и гетерогенной кристаллизации при внешнем модифицирующем воздействии на расплавы металлов // Электromеталлургия. 2015. № 2. С.15–20.
6. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов. М.: Metallurgiya, 1995. 272 с.
7. Лейчикс Д.А. Физико-химические особенности кристаллизации металлов при вибрировании: автореф. дис... канд. техн. наук. М., 1970. 18 с.
8. Математическое моделирование влияния вибрации на рафинирование расплавов металлов / Ю.А. Балакин и др. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2015. № 4. С. 51–58.
9. Применение ультразвука в промышленности / Под ред. А.И. Маркова. М.: Машиностроение, 1975. 240 с.

#### REFERENCES

1. Abramov O.V. Kristallizatsiya metallov v ul'trazvukovom pole [The crystallization of metals in an ultrasonic field]. M., Metallurgiya, 1972. 256 p.
2. Balakin Yu.A. Teoreticheskie osnovy vneshnikh vozddeystvii na protsess kristallizatsii metallov [Theoretical foundations of external influences on the process of crystallization of metals]. M., Buki Vedi, 2014. 168 p.
3. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Vliyanie vneshnego vozddeistviya na kinetiku kristallizatsii metallov [The impact of external influence on the kinetics of crystallization of metals] // Elektrometallurgiya. 2007. no. 3. Pp. 6–12.
4. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Energoemkost' vneshnego vozddeistviya na zatverdevayushchii metall s pozitsii termodinamiki [The energy intensity of external influence on the solidifying metal from the standpoint of thermodynamics] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya. 2001. no. 6. Pp. 44–46.

5. Balakin Yu.A., Zherebtsov S.N., Gladkov M.I. Termodinamika nachala protsessov gomo-gennoi i getero-gennoi kristallizatsii pri vneshnem modifitsiruyushchem vozdeistvii na ras-plavy metallov [Thermodynamics of the beginning of the processes of homogeneous and heterogeneous crystallization in modifying the external effects on the metal melts] // Elek-trometallurgiya. 2015. no. 2. Pp. 15–20.
6. Efimov V.A., El'darkhanov A.S. Fizicheskie metody vozdeistviya na protsessy zatverdevaniya splavov [Physical methods of influence on the processes of solidification of alloys]. M., Met-allurgiya, 1995. 272 p.
7. Leichkis D.A. Fiziko-khimicheskie osobennosti kristallizatsii metallov pri vibrirovanii: av-toref. dis... kand. tekhn. nauk [Physico-chemical features of crystallization of metals under vibration: abstracts dis... cand. tech. sciences]. M., 1970. 18 p.
8. Matematicheskoe modelirovanie vliyaniya vibratsii na rafinirovanie rasplavov metallov [Mathematical modeling of vibration effects on the refining of metal melts] // Vestnik Mos-kovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2015. no. 4. Pp. 51–58.
9. Primenenie ul'trazvuka v promyshlennosti [Application of ultrasound in industry / ed. by A.I. Markov]. M., Mashinostroenie, 1975. 240 p.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Балакин Юрий Александрович* – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры электротехники, проектирования машин и автоматов Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского;  
e-mail: ur.balakin@mail.ru

*Юнусов Худайназар Бекназарович* – кандидат химических наук, доцент, декан биолого-химического факультета Московского государственного областного университета;  
e-mail: hb.yunusov@mgou.ru

*Хаулин Алексей Николаевич* – кандидат педагогических наук, декан факультета техно-логии и предпринимательства Московского государственного областного университета;  
e-mail: an.haylin@mgou.ru

*Захаров Станислав Леонидович* – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева;  
e-mail: staszaharov@yandex.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Balakin Yuri. A.* – candidate of technical sciences, associate professor, assistant professor of the Chair of Electrical Engineering and Machine Design at the K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management;  
e-mail: ur.balakin@mail.ru;

*Yunusov Khudainazar B.* – candidate of chemical sciences, associate professor, dean of the De-partment of Biology and Chemistry at the Moscow State Regional University;  
e-mail: hb.yunusov@mgou.ru;

*Khaulin Alexei N.* – candidate of pedagogical sciences, dean of the Department of Technology and Business at the Moscow State Regional University;  
e-mail: an.haylin@mgou.ru;

*Zakharov Stanilav L.* – doctor of technical sciences, associate professor, professor of the Chair of Standardization and Engineering Computer Graphics at the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia;  
e-mail: staszaharov@yandex.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Хаулин А.Н., Захаров С.Л.* Новая физико-химическая модель кристаллизации с внешним воздействием на затвердевающий металл (Сообщение 2) // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 87-95.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-87-95

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*Yu. Balakin, Kh. Yunusov, A. Khaulin, S. Zakharov.* New physico-chemical model of crystallization with external influence on the solidifying metal (Part 2) // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 87-95.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-87-95

УДК 502.5+504.53+504.064

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-96-104

## ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ АРКТИКИ

**Вишнева Ю.С., Попова Л.Ф.**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова  
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17, Российская Федерация*

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования арктических почв. Во время комплексной научно-исследовательской экспедиции САФУ «Арктический плавучий университет» были отобраны образцы почв, описаны ландшафты (рельеф, растительность), установлено систематическое положение почв на уровне типа/подтипа. Определены основные агрохимические показатели почв и содержание в них тяжелых металлов (ТМ). Согласно принятым подходам проведена оценка уровня загрязнения почв ТМ. Анализ экспериментальных данных показал изменение агрохимических показателей почв в широких пределах и наличие полиметаллического загрязнения. К основным поллютантам отнесены такие ТМ и металлоиды, как: Zn, Cu, Ni, As. Согласно суммарному показателю загрязнения почвы исследуемой территории имеют допустимый уровень загрязнения.

**Ключевые слова:** Арктика, почвы, агрохимические показатели, тяжелые металлы, полиметаллическое загрязнение.

## ASSESSMENT OF THE ENVIRONMENTAL STATUS AND DEGREE OF POLLUTION OF ARCTIC SOILS BY HEAVY METALS

**Iu. Vishnevaia, L. Popova**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov  
nab. Severnoi Dviny 17, 163002 Arkhangelsk, Russia*

**Abstract.** We report the results of studying the Arctic soils. In the course of a complex research expedition of the Northern (Arctic) Federal University within the “Arctic Floating University” project, we have selected soil samples, described the landscape (relief, vegetation), and found the systematic position of soils at the type/subtype level. The main agrochemical parameters of the soil and the content of heavy metals (HM) have been determined. According to the accepted approaches, the soil pollution by heavy metals has been evaluated. Analysis of the experimental data has confirmed the change in agrochemical soil parameters over a wide range and the presence of polymetallic pollution. The main pollutants include such heavy metals as Zn, Cu, Ni, and As. According to the total pollution index, all the soils are characterized by an acceptable heavy-metal-contamination level.

**Key words:** Arctic soils, agrochemical parameters, heavy metals, polymetallic pollution.

Арктическая зона России занимает более трети территории страны и ха-

рактеризуется экстремальными природно-климатическими условиями, наличием разнообразных и значитель-

© Вишнева Ю.С., Попова Л.Ф., 2016.

ных по запасам природных ресурсов и медленным восстановлением природных экосистем [5]. На арктических островах представлены уникальные типы растительных сообществ и эндемичные типы почв. Почвы Арктики мало изучены. Их особенности кратко рассмотрены в работах И. С. Михайлова [6], В. О. Таргульяна [11], С.В. Горячкина [3], В.Н. Переверзева [7] и др.

В наше время загрязнение окружающей среды является одной из глобальных проблем человечества. Среди преобладающих загрязняющих веществ особое место занимают тяжелые металлы (далее – ТМ), наблюдение за которыми обязательно во всех средах. Арктический регион находится под все более возрастающим техногенным воздействием как локальных промышленных центров, так и меняющихся путей переноса загрязняющих веществ воздушными массами, потоками воды и осадочного материала арктических рек. Как правило, выбросы металлургических и теплоэнергетических производств сопровождаются эмиссией кислотообразующих веществ, которые распространяются на дальние расстояния и могут способствовать кислотному выщелачиванию лабильных элементов (в особенности алюминия, кадмия, цинка и других) из слагающих пород. Антропогенное воздействие приводит к деградации арктических земель, в силу низкого уровня массо- и энергообменов, коротких пищевых цепей, способствующих быстрому перемещению токсикантов к конечным потребителям природа Арктики чрезвычайно уязвима к действию загрязняющих веществ, что в перспективе может привести к необратимым экологическим процессам [1].

Проблема оценки экологического состояния окружающей среды Арктики и защиты ее от загрязнений и других негативных воздействий становится приоритетной, по крайней мере, для всех стран, которые относятся к числу арктических. Целью данного исследования является оценка экологического состояния и степени загрязнения ТМ почв арктических и субарктических районов.

**Материалы и методы.** В период с 1 июня по 10 июля 2012 г. Северным (Арктическим) федеральным университетом имени М.В. Ломоносова совместно с ФГБУ «Северное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды», «Арктическим Антарктическим научно-исследовательским институтом», «Государственным океанографическим институтом», Институтом экологических проблем Севера Уральского отделения РАН при финансовой поддержке Русского географического общества была организована научно-исследовательская экспедиция «Арктический плавучий университет». Экспедиция выполнялась на научно-исследовательском судне «Профессор Молчанов», движение которого проходило по маршруту: Архангельск – Белое море – Баренцево море по Кольскому меридиану – Новая Земля – Земля Франца-Иосифа – Новая Земля, м. Желания – Баренцево море вдоль Новой Земли – о. Колгуев – о. Сосновец – Соловецкие острова – Архангельск.

В процессе экспедиции с целью изучения экологического состояния почв на местах высадок по ходу следования судна (рис.) отбирались образцы проб согласно государственного стандарта<sup>1</sup>. Всего отобрано 28 проб на 12 пробных площадях. Для каждой точки отбора

даны таксоны почвенно-экологического районирования [4], проведено описание ландшафтов (рельеф, расти-

тельность), установлено систематическое положение почв на уровне типа/подтипа [10].



Рис. Точки отбора проб почвы по маршруту следования НИС «Профессор Молчанов»: 1 - о. Гольфстрим; 2 - м. Желания, 3 - Русская гавань, Новая Земля, 4 - Бухта Тихая, Земля Франца Иосифа, 5 - о. Колгуев, точка 1, 6 - о. Колгуев, точка 2, 7 - м. Канин Нос, 8 - м. Зимнегорский, 9 - Большой Соловецкий остров, 10 - Летняя Золотица, 11 - о. Кузова, 12 - о. Сосновец

На базе лаборатории биогеохимических исследований Института естественных наук и технологий С(А)ФУ были определены агрохимические показатели: гранулометрический состав методом отмучивания [8], рН водной вытяжки, содержание органического вещества, содержание подвижного

фосфора<sup>2</sup>. Валовое содержание ТМ в поверхностном слое почв (0-10 см) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) по методике М049-П/04 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (уникальный иден-

<sup>1</sup> ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа»: введен в действие с 01.01.1986 г.

<sup>2</sup> ГОСТ 26423-85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки»: введен в действие с 01.01.1986 г.; ГОСТ 26213-91 «Почвы. Методы определения органического вещества»: введен в действие с 01.07.1993 г.; ГОСТ 26207-91 «Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО»: введен в действие с 01.01.1993 г.

тификатор работ RFMEFI59414X0004).

Классификацию почв по агрохимическим показателям проводили согласно общепринятым градациям [9]. Уровень загрязнения почв ТМ оценивали по кратности превышения ПДК и ОДК с использованием шкал экологического нормирования<sup>1</sup>. Оценку биогеохимических изменений, произошедших при антропогенном воздействии, проводили с использованием системы коэффициентов: коэффициента концентрации ( $K_c$ ) и суммарного коэффициента техногенного загрязнения ( $Z_t$ ) [12].

**Результаты и обсуждения.** Маршрут следования судна захватил два географических пояса: Полярный и Бореальный с тремя почвенными зонами/подзонами. Арктическая зона арктических и тундровых почв распространяется на Новую Землю, близлежащие острова и Землю Франца-Иосифа; субарктическая зона тундровых почв – южнее Новой Земли до горла Белого моря (о. Колгуев, м. Канин Нос). Почвы островов Белого моря и близлежащие материковые почвы относятся к северотаежной подзоне глеево-подзолистых почв Бореального пояса.

Почвы Новой Земли, близлежащих островов и Земли Франца-Иосифа относятся к типу арктических почв. Они формируются в суровых климатических условиях и характеризуются слабым развитием почвенных процессов, неразвитостью почвенного профиля, разреженностью растительного покрова, состоящего из мхов и лишайников. Почвы развиваются на щебнистых

<sup>1</sup> МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест»: введены в действие с 05.04.1999 г.; ГН 2.1.7.2511-09 «Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве»: введен в действие с 18.05.2009 г.

и каменистых породах и моренах, в основном супесчаных и легкосуглинистых. Почвенный покров представлен комплексом почв-пятен. Согласно нашим данным, по гранулометрическому составу эти почвы супесчаные, легко- и тяжелосуглинистые, имеют реакцию среды, близкую к нейтральной (рН 4,80-6,88) и повышенное содержание органического вещества (6 %). Обеспеченность этих почв подвижным фосфором колеблется от очень низкой (5-15 мг/кг) и низкой (26 мг/кг) до очень высокой (317 мг/кг).

Тип тундровых неглеевых (иллювиально-гумусовых) почв определен на о. Колгуев. Такие почвы развиваются на хорошо дренированных супесчано-щебнистых отложениях и породах легкого гранулометрического состава. Нами определено, что изученная почва имеет легкий состав и более кислую реакцию среды, чем арктические почвы (рН 5,56-6,11), с довольно высоким (127-327 мг/кг) содержанием подвижного фосфора.

Южнее, на мысе Канин Нос определен тип тундровых глеевых почв, подтип тундровых глеевых оподзоленных почв. В растительном покрове встречаются злаково-осоковые ассоциации и древесные породы. Характерная морфологическая особенность данного подтипа – наличие глеевого горизонта и признаков слабовыраженного подзолистого процесса. По гранулометрическому составу почвы представлены песками с кислой реакцией среды (рН 5,18), низким содержанием органического вещества (1-3 %) и средним содержанием (67 мг/кг) подвижного фосфора.

На Соловецких островах и в деревне Летняя Золотица определен тип под-

золистых почв. Главная особенность климата, определяющая формирование подзолистых почв, – преобладание количества осадков над их испарением. Растительность представлена древесной – лесной формацией. Почвы представлены песками с еще более кислой реакцией среды (рН 4,73), но высоким содержанием органического вещества (8,9 %). Содержание подвижного фосфора в этих почвах изменяется от крайне низкого (7 мг/кг) до очень высокого (258 мг/кг).

На мысе Зимнегорский встречаемая почва типа аллювиальные луговые кислые. Почва находится в пойме реки, растительный покров в основном представлен злаковыми и осоками. По гранулометрическому составу она тяжелосуглинистая с реакцией среды, близкой к нейтральной (рН 5,77) и очень высоким содержанием подвижного фосфора (429 мг/кг).

Тип торфяных болотных верховых

почв определен на о. Сосновец. Почвы данного типа формируются в специфических условиях при избыточном увлажнении атмосферными водами под влаголюбивой растительностью, которая развивается при почти полном отсутствии в воде растворенного кислорода, при небольшом содержании питательных элементов в субстрате и кислой реакции среды (рН 3,86). Однако содержание подвижного фосфора в данной почве очень высокое (272 мг/кг). Растительность представлена в основном морошкой, мхами и лишайниками. Отмершие остатки растений в условиях бореального климата подвергаются неполному разложению.

Анализ экспериментальных данных по валовому содержанию ТМ (табл. 1) позволил оценить степень загрязнения почв арктической и субарктической зоны Архангельской области, и показал наличие полиметаллического загрязнения.

Таблица 1

**Валовое содержание тяжелых металлов, мг/кг,  
в поверхностном слое почв Арктики**

| № п/п | Место отбора                     | Химический элемент |           |          |          |          |             |           |         |
|-------|----------------------------------|--------------------|-----------|----------|----------|----------|-------------|-----------|---------|
|       |                                  | Pb                 | Zn        | Cu       | Ni       | Co       | Mn          | V         | As      |
| 1     | о. Гольфстрим                    | 25,0±1,2           | 64,9±3,2  | 34,7±1,7 | 31,7±1,6 | 12,9±0,6 | 355,9±17,8  | 100,7±5,0 | 6,0±0,3 |
| 2     | м. Желания                       | 25,0±1,2           | 94,0±4,7  | 51,0±2,6 | 51,0±2,6 | 17,0±0,9 | 443,8±22,2  | 162,0±8,1 | 6,0±0,3 |
| 3     | Русская гавань, Новая земля      | 30,0±1,5           | 69,0±3,5  | 41,2±2,1 | 40,0±2,0 | 17,6±0,9 | 679,2±34,9  | 139,9±7,0 | 7,2±0,4 |
| 4     | Бухта Тихая, Земля Франца Иосифа | 25,0±1,2           | 77,0±3,9  | 41,0±2,1 | 42,0±2,1 | 27,0±1,4 | 363,2±18,2  | 122,0±6,1 | 6,0±0,3 |
| 5     | о. Колгуев, точка 1              | 25,0±1,2           | 22,1±1,1  | 20,0±1,0 | 11,5±0,6 | 21,6±1,1 | 377,1±18,9  | 27,5±1,4  | 6,0±0,3 |
| 6     | о. Колгуев, точка 2              | 20,0±1,0           | 53,0±2,7  | 26,0±1,3 | 25,0±1,2 | 17,0±0,9 | 558,7±27,9  | 65,8±3,3  | 4,8±0,2 |
| 7     | м. Канин Нос                     | 30,0±1,5           | 12,0±0,6  | 24,0±1,2 | 12,4±0,6 | 92,8±4,6 | 833,4±41,7  | 18,4±0,9  | 7,2±0,4 |
| 8     | м. Зимнегорский                  | 40,0±2,0           | 127,6±6,4 | 44,0±2,2 | 39,2±2,0 | 23,2±1,2 | 891,0±44,6  | 105,6±5,3 | 9,6±0,5 |
| 9     | Соловки                          | 30,0±1,5           | 12,0±0,6  | 24,0±1,2 | 12,5±0,6 | 26,9±1,3 | 181,8±9,1   | 12,0±0,6  | 7,6±0,4 |
| 10    | Летняя Золотица                  | 32,5±1,6           | 13,6±0,7  | 26,0±1,3 | 13,6±0,7 | 41,9±2,1 | 217,5±10,9  | 13,9±0,7  | 7,8±0,4 |
| 11    | о. Кузова                        | 25,0±1,2           | 94,0±4,7  | 58,0±2,9 | 62,0±3,1 | 10,0±0,5 | 1454,5±72,7 | 40,0±2,0  | 6,0±0,3 |

| № п/п                     | Место отбора | Химический элемент |            |          |          |          |            |          |          |
|---------------------------|--------------|--------------------|------------|----------|----------|----------|------------|----------|----------|
|                           |              | Pb                 | Zn         | Cu       | Ni       | Co       | Mn         | V        | As       |
| 12                        | о. Сосновец  | 108,6±5,4          | 544,8±27,2 | 90,0±4,5 | 49,5±2,5 | 59,4±3,0 | 373,2±18,7 | 45,0±2,3 | 27,0±1,4 |
| ПДК<br>(МУ 2.1.7.730-99)  |              | 32,0               | 87,0       | 53,0     | 85,0     | 50,0     | 1500,0     | 150,0    | 2,0      |
| Кларк в почве*            |              | 10,0               | 50,0       | 20,0     | 40,0     | 8,0      | 850,0      | 100,0    | 5,0      |
| ОДК<br>(ГН 2.1.7.2511-09) |              | 32,0               | 55,0       | 33,0     | 20,0     | н/д      | н/д        | н/д      | 2,0      |

Примечание: \* - по данным А.П. Виноградова [2].

Исследованные почвы в целом чистые по отношению к Pb, Mn и V. Однако в почвах о. Сосновец отмечено превышение ПДК Pb в 3,4 раза, что соответствует низкому уровню загрязнения. В почвах м. Желания валовое содержание V составило 1,1 ПДК, что также соответствует низкому уровню загрязнения. Превышений установленных нормативов по Mn не зафиксировано.

К основным поллютантам исследуемой территории можно отнести Zn, Cu, Ni, As. Так, в арктических почвах, в почвах типа аллювиальные луговые кислые (м. Зимнегорский) обнаружены превышения ОДК по Zn, при этом максимальная из наблюдаемых концентраций составила 2,3 ОДК (м. Зимнегорский). Кроме этого, 58,3 % отобранных почв слабо загрязнены Cu, 66,7 % – Ni, 91,7 % – As. При этом максимальные концентрации данных металлов составили 1,8 ОДК (о. Сосновец), 3,1 ОДК (о. Кузова) и 4,8 ОДК (м. Зимнегорский) соответственно. В то же время в почвах о. Сосновец обнаружены превышения ОДК Zn в 9,9 раза и ОДК As в 13,5 раз, что соответствует среднему уровню загрязнения. В пробах почв м. Канин Нос и о. Сосновец

зафиксированы превышения ПДК Co в 1,9 и 1,2 раза, соответственно. В остальных почвах превышений ПДК Co не обнаружено.

Для более полной оценки экологического состояния почвенного покрова были рассчитаны коэффициенты концентрации ( $K_c$ ) и суммарный показатель загрязнения ( $Z_c$ ) (табл. 2). Почвы арктической и приарктической зон подвергаются техногенно-антропогенному воздействию, вследствие чего происходит накопление ТМ. На это указывают рассчитанные коэффициенты концентраций, значения которых для большинства ТМ больше 1. В целом для исследуемой территории ряд накопления ТМ в почвах выглядит следующим образом:  $Co > Pb > Cu > Zn > As > Ni > V > Mn$ . На основе этих коэффициентов был рассчитан суммарный показатель загрязнения  $Z_c$ , нормативно закрепленный в МУ 2.1.7.730-99 и широко используемый в качестве интегрального показателя, отражающего общий вклад ТМ в загрязнение почвенного покрова. Согласно этому показателю, исследуемые почвы имеют допустимый уровень загрязнения ТМ по их валовому содержанию ( $Z_c$  менее 16).

Таблица 2

**Коэффициент концентрации ( $K_c$ ) и суммарный показатель загрязнения ( $Z_c$ )**

| № п/п | Коэффициент концентрации ( $K_c$ ) |      |     |     |      |     |     |     | $Z_c$ |
|-------|------------------------------------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-------|
|       | Pb                                 | Zn   | Cu  | Ni  | Co   | Mn  | V   | As  |       |
| 1     | 2,5                                | 1,3  | 1,7 | 0,8 | 1,6  | 0,4 | 1,0 | 1,2 | 2,1   |
| 2     | 2,5                                | 1,9  | 2,6 | 1,3 | 2,1  | 0,5 | 1,6 | 1,2 | 2,2   |
| 3     | 3,0                                | 1,4  | 2,1 | 1,0 | 2,2  | 0,8 | 1,4 | 1,4 | 2,3   |
| 4     | 2,5                                | 1,5  | 2,1 | 1,1 | 3,4  | 0,4 | 1,2 | 1,2 | 2,3   |
| 5     | 2,5                                | 0,4  | 1,0 | 0,3 | 2,7  | 0,4 | 0,3 | 1,2 | 3,7   |
| 6     | 2,0                                | 1,1  | 1,3 | 0,6 | 2,1  | 0,7 | 0,7 | 1,0 | 2,2   |
| 7     | 3,0                                | 0,2  | 1,2 | 0,3 | 11,6 | 1,0 | 0,2 | 1,4 | 5,7   |
| 8     | 4,0                                | 2,6  | 2,2 | 1,0 | 2,9  | 1,1 | 1,1 | 1,9 | 2,9   |
| 9     | 3,0                                | 0,2  | 1,2 | 0,3 | 3,4  | 0,2 | 0,1 | 1,5 | 3,0   |
| 10    | 3,3                                | 0,2  | 1,3 | 0,3 | 5,2  | 0,3 | 0,1 | 1,6 | 3,8   |
| 11    | 2,5                                | 1,9  | 2,9 | 1,6 | 1,3  | 1,7 | 0,4 | 1,2 | 2,2   |
| 12    | 10,9                               | 10,9 | 4,5 | 1,2 | 7,4  | 0,4 | 0,5 | 5,4 | 8,1   |

Корреляционный анализ не выявил значительной зависимости между содержанием ТМ и агрохимическими свойствами арктических почв. Исключение составили Zn, Co, As, для которых установлено влияние pH на их содержание ( $R^2 > 0,5$ ).

**Выводы.** Таким образом, установлено, что исследованные почвы арктических и субарктических территорий характеризуются различными почвенно-климатическими условиями и отличаются по систематическому положению. Агрохимические свойства поверхностного (0-10 см) слоя этих почв изменяются в широких пределах: гранулометрический состав – от связного песка до тяжело-

го суглинка; pH – от сильно кислых до нейтральных; содержание органического вещества – от очень низкого до высокого; содержание подвижного фосфора – от очень низкого до очень высокого.

Установлено наличие полиметаллического загрязнения арктических почв. К основным поллютантам можно отнести такие ТМ и металлоиды, как: Zn, Cu, Ni, As. Отсутствует загрязнение отобранных почвенных образцов Mn. Ряд накопления ТМ выглядит следующим образом:  $Co > Pb > Cu > Zn > As > Ni > V > Mn$ . Согласно суммарному показателю загрязнения  $Z_c$  исследованные почвы имеют допустимый уровень загрязнения ТМ.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Агбалян Е.В. Состояние окружающей среды в Арктике // Успехи современного естествознания. 2011. № 4. С. 74–76.
2. Алексеев А.В. Экологическая геохимия: учебник. М.: Логос, 2000. 627 с.

3. Горячкин С.В., Караваяева Н.А., Таргульян В.О. География почв Арктики: современные проблемы // Почвоведение. 1998. № 5. С. 520–530.
4. Карта почвенно-экологического районирования Российской Федерации. Масштаб 1: 2500000 / Под ред. Г.В. Добровольского, И.С. Урусевской. М.: «Талка+», 2013. 16 с.
5. Комплексная научно-образовательная экспедиция «Арктический плавучий университет – 2012»: материалы научной сессии студентов и аспирантов. Ч. 3 / сост. и отв. ред. Н.М. Бызов. Архангельск: С(А)ФУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 116 с.
6. Михайлов И.С., Говоруха Л.С. Почвы Земли Франца-Иосифа // Вестник Московского ун-та. Сер. география. 1962. № 6. С. 42–48.
7. Переверзев В.Н., Литвинова Т.И. Почвы морских террас и коренных склонов на побережьях фьордов острова Западный Шпицберген // Почвоведение. 2010. № 3. С. 259–269.
8. Практикум по основам сельского хозяйства: учеб. пособие для биол. спец. пед. интов / Под ред. И.М. Ващенко. Москва: Просвещение, 1982. 399 с.
9. Пискунов А.С. Методы агрохимических исследований. М.: Колос, 2004. 312 с.
10. Почвы СССР / Отв. ред. Г.В. Добровольский. М.: Мысль, 1979. 380 с.
11. Таргульян В.О., Куликов А.В. Основные черты почв острова Западный Шпицберген // Биологические проблемы Севера: тезисы докладов X Всесоюзного симпозиума. Ч. 1. Магадан, 1983. С. 272–273.
12. Экологический биогеохимический мониторинг: критерии, нормативы, коэффициенты: методические рекомендации / М.В. Пилюгина и др. Архангельск: ПГУ, 2007. 48 с.

#### REFERENCES

1. Agbalyan E.V. Sostoyanie okruzhayushchei sredy v Arktike [The state of the environment in the Arctic] // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2011. no. 4. Pp. 74–76.
2. Alekseenko A.V. Ekologicheskaya geokhimiya: uchebnik [Environmental Geochemistry: textbook]. M., Logos, 2000. 627 p.
3. Goryachkin S.V., Karavaeva N.A., Targul'yan V.O. Geografiya pochv Arktiki: sovremennye problemy [Geography of Arctic soils: current problems] // Pochvovedenie. 1998. no. 5. Pp. 520–530.
4. Karta pochvenno-ekologicheskogo raionirovaniya Rossiiskoi Federatsii. Masshtab 1: 2500000 [Map of soil-ecological zoning of the Russian Federation. Scale 1: 2500000]. M., «Talka+», 2013. 16 p.
5. Kompleksnaya nauchno-obrazovatel'naya ekspeditsiya «Arkticheskii plavuchii universitet»: materialy nauchnoi sessii studentov i aspirantov. Ch. 3 [The integrated scientific-educational expedition "Arctic Floating University": materials of scientific conference of students and postgraduates. Part 3]. Arkhangelsk, 2012. 116 p.
6. Mikhailov I.S., Govorukha L.S. Pochvy Zemli Frantsa-Iosifa [The Soils of Franz Joseph] // Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. geografiya. 1962. no. 6. Pp. 42–48.
7. Pereverzev V.N., Litvinova T.I. Pochvy morskikh terras i korennykh sklonov na poberezh'yakh f'ordov ostrova Zapadnyi Shpitsbergen [Soils of marine terraces and indigenous slopes on the coasts and fjords of the island of Spitsbergen] // Pochvovedenie. 2010. no. 3. Pp. 259–269.
8. Praktikum po osnovam sel'skogo khozyaistva: ucheb. posobie dlya biologicheskikh spetsial'nostei pedagogicheskikh institutov [A workshop on the basics of agriculture: handbook for biological specialities of pedagogical institutions]. M., Prosveshchenie, 1982. 399 p.
9. Piskunov A.S. Metody agrokhimicheskikh issledovaniy [Methods of agrochemical research]. M., Kolos, 2004. 312 p.

10. Pochvy SSSR [The soils of the USSR]. M., Mysl', 1979. 380 p.
11. Targul'yan V.O., Kulikov A.V. Osnovnye cherty pochv ostrova Zapadniy Shpitsbergen [The main features of the soils of the island of Spitsbergen] Biologicheskie problemy Severa: tezisy dokladov X Vsesoyuznogo simpoziuma. Ch. 1 [Biological problems of the North: abstracts of X all-Union Symposium. Part 1]. Magadan, 1983. Pp. 272–273.
12. Ekologicheskii biogeokhimicheskii monitoring: kriterii, normativy, koeffitsienty: metodicheskie rekomendatsii / M.V. Pilyugina i dr [Environmental biogeochemical monitoring: criteria, standards and factors: guidelines / M.V. Pilyugina et al.]. Arkhangel'sk, PGU, 2007. 48 p.

---

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Вишнева Юлия Сергеевна* – аспирантка кафедры ботаники, общей экологии и природопользования института естественных наук и технологий САФУ;  
e-mail: Ujka23@ynadex.ru

*Попова Людмила Федоровна* – доктор биологических наук, кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры химии и химической экологии Института естественных наук и технологий Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова;  
e-mail: ludap9857@mail.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Vishnevaia Iuliia S.* – post-graduate student of the Chair of Chemistry and Chemical Ecology at the Institute of Natural Sciences and Technologies of the Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov;  
e-mail: Ujka23@ynadex.ru;

*Popova Liudmila F.* – doctor of biological sciences, candidate of chemical sciences, associate professor, professor of the Chair of Chemistry and Chemical Ecology at the Institute of Natural Sciences and Technologies of the Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov;  
e-mail: ludap9857@mail.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Вишнева Ю.С., Попова Л.Ф.* Оценка экологического состояния и степени загрязнения тяжелыми металлами почв Арктики // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 96-104.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-96-104

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*Iu. Vishnevaia, L. Popova.* Assessment of the environmental status and degree of pollution of Arctic soils by heavy metals // // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 96-104.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-96-104

УДК 543. 42. 062: 546. 77

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-105-120

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА(VI) С 2,6-ДИТИОЛФЕНОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОФЕНОЛОВ

**Кулиев Керим Аваз оглы<sup>1</sup>, Вердизаде Наиля Аллахверди кызы<sup>1</sup>, Алиев Султан Гашам оглы<sup>2</sup>, Амануллаева Гюнель Исак кызы<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет

Az 1000 Баку, ул.Уз.Гаджибекова, д. 68, Республика Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Az 1010 г. Баку. пр. Азадлыг, д. 16/21, Республика Азербайджан

**Аннотация.** Спектрофотометрическими методами исследованы комплексы вольфрама с дитиолфенолами (2,6-дитиолфенол, 2,6-дитиол-4-метилфенолом, 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенол) и аминофенолами. Из аминофенолов использован 2 (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ1), 2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ2), 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ3), 2,6-бис (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ4), 2,6-бис(N,N-ди-метиламинометил)-4-хлорфенол (АФ5), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ6). Найдены оптимальные условия образования и экстракции ионных ассоциатов и установлены соотношения компонентов в комплексах. Было установлено, что ассоциаты образуются в слабокислой среде (рНопт=3,2-5,8). Максимум в спектре светопоглощения наблюдается при  $\lambda=470-492$  нм. Молярный коэффициент светопоглощения комплексов  $\varepsilon=(2,54-3,98) \cdot 10^4$ . На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения вольфрама в почве и стали.

**Ключевые слова:** вольфрам, экстракционно-фотометрический метод, реагент, комплексное соединение.

## SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE TUNGSTEN (VI) COMPLEXES WITH 2,6-DITHIOPHENOL AND ITS DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF AMINOPHENOLS

**Kerim Kuliye Avaz<sup>1</sup>, Verdizade Naila Allahverdi<sup>1</sup>, Aliev Sultan Gasham<sup>2</sup>, Amanullaeva Gunel Isaq gizi<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Azerbaijan State Pedagogical University

40 Jafar Jabbarly street, Caspian Business Center, 2nd floor, Baku, AZ1065 Republic of Azerbaijan;

<sup>2</sup>Azerbaijan State Oil and Industry University

16/21 Azadlıq prospekti, Baku, Republic of Azerbaijan

© Кулиев Керим Аваз оглы, Вердизаде Наиля Аллахверди кызы, Алиев Султан Гашам оглы, Амануллаева Гюнель Исак кызы, 2016.

**Abstract.** Based on the spectrophotometric methods, we have investigated the formation of tungsten complexes with 2,6-dithiolphenol and its derivatives (2,6-dithiol-4-methylphenol and 2,6-dithiol-4-tert-butyl-phenol) in the presence of aminophenols. As aminophenols, 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol, 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-chlor-phenol, 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-bromphenol, 2,6-bis (N, N-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol, 2,6-bis (N, N-dimethylaminomethyl)-4-chlorphenol and 2,6-bis(N, N-dimethylaminomethyl)-4-bromphenol were used. It was found that mixed ligand complexes were formed in a weak acidic medium ( $pH_{opt} = 3.2 - 5.8$ ). The maximum of light absorption is observed at  $\lambda = 470 - 492$  nm. The molar coefficient of light absorption is found to be  $\epsilon = (3.54 - 3.98) \times 10^4$ . The results obtained are used to develop photometric methods for determining tungsten in soil and steel.

**Key words:** tungsten, extraction-photometric method, reagent, complex.

Фотометрические методы, основанные на цветных реакциях вольфрама с различными органическими реагентами, чрезвычайно многочисленны, но в практике химического анализа используют лишь некоторые из них. Наибольшее распространение получили методы с применением толуол-3,4-дителиола и роданида. Реагенты, содержащие гидроксид- и карбоксид-, или две гидроксид-группы в орто положении друг к другу, взаимодействуют с вольфрамом преимущественно в слабых кислых и нейтральных средах с образованием окрашенных комплексных соединений [10, с. 286].

К перспективным реагентам на вольфрам следует отнести 8-оксихинолин, его метилированные и галогенированные производные и особенно 8-меркаптохинолин, комплексообразование с которым происходит в более кислой среде, чем с 8-оксихинолином. Очень широко применяют флуороны, полифенолы, оксимы и гидроксамовые кислоты [4, с. 32]. Для спектрофотометрического определения вольфрама предложен 6-хлор-3-гидрокси-2-фенил-4-оксо-4-Н-1-бензопиран [22, с. 81]. Для экстракционно-спектрофотометрического определения

вольфрама предложен 3-гидрокси-2-(4-метоксифенил)-6-пропионил-4-Н-хромен-4-он [24, с. 576].

Известно, что вольфрам образует в кислой среде комплексы с *o*, *o'*-диоксиазосоединениями, в частности с люмогаллионом и магнизоном [7, с. 270]. Получен тройной комплекс вольфрама (VI) с 4-нитропирокатехином и бромидом 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия и разработано экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама в продуктах черной металлургии [23, с. 283]. Для определения вольфрама использован 2-окси-5-хлортиофенол [1, с. 1042]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и 2,6-дителиол-4-алкилфенолами в присутствии гидрофобных аминов [5, с. 1276; 8, с. 171; 9, с. 115; 12, с. 173; 13, с. 35; 14, с. 22; 15, с. 61; 20, с. 97].

Цель настоящей работы – изучение условий взаимодействия вольфрама (VI) с дителиофенолами (ДФ) и аминофенолами (АФ). Из ДФ использован 2,6-дителиофенол (ДФ), 2,6-дителиол-4-метилфенол (ДФМФ), 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенол

(ДТБФ) Из АФ использован 2 (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>1</sub>), 2(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ<sub>2</sub>), 2(N,N-диметиламино-метил)-4-бромфенол (АФ<sub>3</sub>). 2,6-бис (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>4</sub>), 2,6-бис (N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ<sub>5</sub>), 2,6-бис (N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ<sub>6</sub>). В присутствии гидрофобных аминов, в том числе аминифенолов, наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Экспериментальная часть.

Реагенты и растворы. Исходный раствор W(VI) (1 мг/мл) готовили растворением в воде точной навески  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.». Концентрацию раствора вольфрама устанавливали гравиметрически – осаждением вольфрама в виде  $\text{H}_2\text{WO}_4$  и взвешиванием  $\text{WO}_3$  [11, с. 248]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01М раствор дитиолфенолов и аминифенолов в хлороформе. В качестве растворителя применен очищенный хлороформ. Дитиолфенолы очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ( $\mu=0,1$ ), введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М раствор HCl.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Величину рН растворов контролировали с помощью иономер И-120 со стеклянным электродом

(ЭСЛ-43-07). ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле в спектральной области 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1-0,8 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора вольфрама (0,1 мг/мл), 2, 2 мл 0,01 М растворов ДФ и 2,0-2,5 мл АФ. Необходимое значение рН устанавливали добавлением 1М раствора HCl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 10 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм ( $\lambda_{\text{max}} = 470-492 \text{ нм}$ ) относительно холостого опыта.

Результаты и их обсуждение.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию взаимодействия вольфрама с ДФ и АФ. ДФ с вольфрамом образует окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплекса был установлен методом электромиграции ионов и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П. При изучении электромиграции данного комплекса, в U-образной трубке наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс является анионом. При определении знака заряда однороднолигандных комплексов методом ионо-обменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему аминифенолов наблюдается

экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). На основании полученных данных разработаны новые избирательные и высокочувствительные методики фотометрического определения микроколичеств вольфрама в различных объектах.

Комплексообразующие реагенты (ДТФ, ДТМФ и ДТБФ) представляют собой трехосновные слабые кислоты ( $H_3R$ ) и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Синтезированные по известной методике<sup>1</sup> соединения охарактеризованы физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопией.

ДТФ- ИК (KBr) – 3470  $cm^{-1}$   $\nu$  (OH), 3050  $cm^{-1}$   $\nu$  (CH), 2580  $cm^{-1}$   $\nu$  (SH), 1580  $cm^{-1}$   $\nu$  ( $C_6H_5$ ).

<sup>1</sup>H ЯМР (300,18 МГц,  $C_6D_6$ )  $\delta$  5.48 (s, 1H - OH),  $\delta$  3.47 (s, 2H - 2SH),  $\delta$  7.28 (s, 2H Ar-H),  $\delta$  6.95 (s, 1H - Ar-H).

ДТМФ - ИК (KBr) – 3460  $cm^{-1}$   $\nu$  (OH), 2570  $cm^{-1}$   $\nu$  (SH), 2962 и 2872  $cm^{-1}$   $\nu$  (-CH<sub>3</sub>), 1555  $cm^{-1}$   $\delta$  ( $C_6H_5$ ), 1450  $cm^{-1}$   $\delta_{as}$  (CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H ЯМР (300,18 МГц,  $C_6D_6$ )  $\delta$  5.24 (s, 1H - OH),  $\delta$  3.38 (s, 2H - 2SH),  $\delta$  7.11 (s, 2H Ar-H),  $\delta$  2.38 (s, 3H - CH<sub>3</sub>).

ДТБФ-ИК (KBr) – 3458  $cm^{-1}$   $\nu$  (OH), 2568  $cm^{-1}$   $\nu$  (SH), 3040  $cm^{-1}$   $\nu$  (CH), 1535  $cm^{-1}$   $\nu$  ( $C_6H_5$ ), 1395  $\delta$  (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H ЯМР (300,18 МГц,  $C_6D_6$ )  $\delta$  5.2 (s, 1H - OH),  $\delta$  3.35 (s, 2H - 2SH),  $\delta$  7.05 (s,

2H Ar-H),  $\delta$  1.42 (s, 9H - C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

В сильноокислой среде (до pH 3) реагент существует только в молекулярной форме  $H_3R$  ( $pK_1=6,30-6,98$ ,  $pK_2=8,81-9,25$ ,  $pK_3=11,26-11,35$ ).

Выбор разбавителя. Для выяснения возможности экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими разбавителями оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,4-98,2% W(V) в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание вольфрама в органической фазе определяли фотометрически – дитиолом после реэкстракции, а в водной – по разности.

Влияние pH водной фазы. Для образования и экстракции РЛК оптимальным является pH=3,3-4,7. При pH  $\geq 7,2$  экстракция ассоциатов практически не наблюдается, что, видимо, связано с уменьшением степени протонизации ароматических аминов. С другой стороны, увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса  $[WO(OH)(ДФ)_2]^{4-}$ , так как диссоциация ДФ по второй сульфгидрильной группе) продолжает возрастать. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH (см. рис. 1) подтверждает предположение об образовании одно-

<sup>1</sup> 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенол, как ингибитор окисления углеводов / В.М. Фарзалиев, Ф.А. Кулиев, Н.А. Джафарова, А.С. Алиев, Я.Т. Гусейнова: ГК СМ СССР по делам изобретений и открытий выдано Авторское свидетельство на изобретение № 595304 (заявитель Институт химии присадок Азербайджанской ССР; дата публикации в Бюллетене № 8 (45) от 28.02.78 г.)

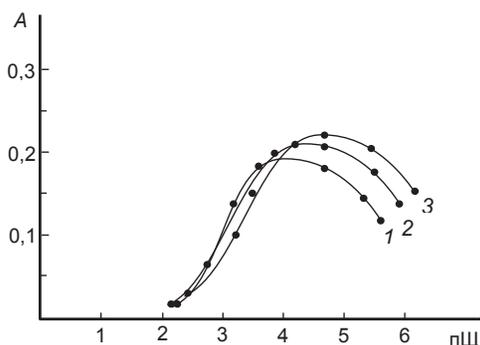


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ионных ассоциатов от рН водной фазы: 1. W-ДТФ-АФ<sub>1</sub> 2. W-ДТМФ-АФ<sub>2</sub> 3. W-ДТБФ-АФ<sub>3</sub>;  $C_w = 1,09 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{\text{ДТМФ}} = 0,5 \cdot 10^{-3}$  М;  $C_{\text{АФ}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М; КФК-2,  $\lambda = 490$  нм,  $l = 0,5$  см (относительно холостого опыта).

**Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания.** РЛК W(VI) образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является  $0,88 \cdot 10^{-3}$  моль/л концентрация ДФ и  $(0,72-1,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л - АФ. РЛК вольфрама с ДФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут. При

слабом нагревании (до  $30^{\circ}$  С) окраска развивается мгновенно.

**Спектры поглощения.** Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании вольфрама с ДФ и АФ наблюдается при 470-492 нм (рис. 2). ДФ максимально поглощают при 270-280 нм. Батохромный сдвиг составляет 200-212 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы – оранжево-коричневого цвета. Молярные коэффициенты поглощения составляют  $\epsilon = (2,54 - 3,98) \cdot 10^4$ .

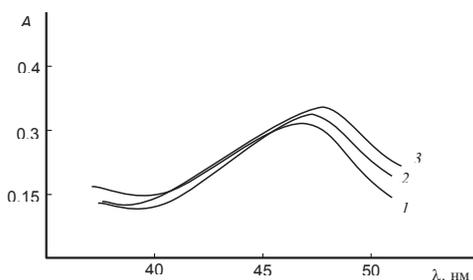


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов вольфрама с ДФ и АФ: 1. W-ДТФ-АФ<sub>1</sub> 2. W-ДМФ-АФ<sub>1</sub> 3. W-ДТБФ-АФ<sub>1</sub>;  $C_w = 1,09 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{\text{ДТМФ}} = 0,88 \cdot 10^{-3}$  М;  $C_{\text{АФ}} = (0,72-1,0) \cdot 10^{-3}$  М, СФ-26,  $l = 1$  см.

**Состав комплексов и механизм комплексообразования.** Было уста-

новлено, что спектрофотометрические характеристики и интервал рН опти-

мальной экстракции РЛК W (VI) и W (V) практически одинаковы. Идентичность спектров дает основание заключить, что при взаимодействии с ДФ W (VI) восстанавливается до W (V) и в обоих случаях образуется одно и то же соединение W (V). Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия, прямой линии и относительного выхода [3, с. 187]. Данные (рис. 3) показывают, что ионы вольфрама при взаимодействии

с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного АФ.  $АФ_4$ ,  $АФ_5$  и  $АФ_6$  входят в состав комплекса в дважды протонированном виде. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой вольфрама является  $WO(OH)^{2+}$  [17, с. 22; 18, с. 57]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДФ, оказалось равным 1.

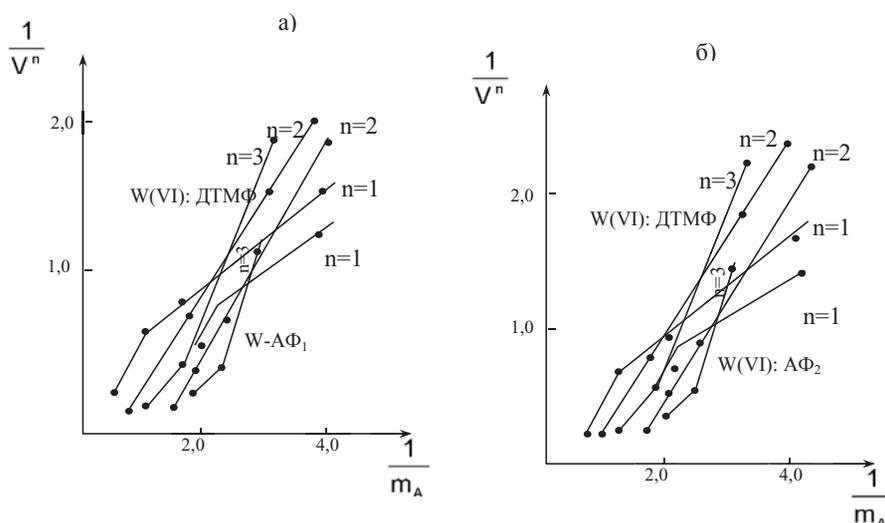


Рис. 3. Определение состава РЛК методом прямой линии:  
а) W-ДТМФ-АФ<sub>1</sub> б) W-ДТМФ-АФ<sub>2</sub>; 1. W: ДТМФ; 2. W: АФ;  
 $C_w = 1,09 \cdot 10^{-5}$  М; СФ-26, l=1 см.

В ИК-спектрах одноклигандного комплекса W-ДТМФ в области  $870-930 \text{ см}^{-1}$  появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы  $WO(OH)^+$ . Исчезновение ярко выраженной полосы при  $2570 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в спектре ДТМФ, и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что один из сульфгидрильных групп

участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области  $3200-3600 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3460 \text{ см}^{-1}$  показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при  $1395 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах разнолигандного комплекса W-ДТМФ-АФ<sub>2</sub> указывает на наличие протонированного амина [2, с. 255; 19, с.138,197].

Произведенные расчеты показали,

что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ( $\gamma=1,02-1,08$ ) [21, с. 2007].

При электролизе растворов разнотандемных комплексов не наблюдалось их передвижения ни к аноду, ни к катоду даже после длительного пропускания тока, т. е. они электрически нейтральны. Опыты вели обычным способом, в U-образной трубке с двумя кранами, при напряжении 180-200 в и в силе тока 0,5-0,8 ма. Электролиз проводили на протяжении 3 час.

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы вольфрама при взаимодействии с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой  $[WO(OH)(ДФ)_2](AmH)_2$ .

Можно предположить, что при комплексообразовании происходят процессы:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[WO(OH)(RH)_2](AmH)_2\}_0}{\{[WO(OH)(RH)_2]^{2-}\}_B \{[AmH^+]^2\}_e} \quad (3)$$

Поскольку коэффициент распределение (D) равен

$$D = \frac{\{[WO(OH)(RH)_2](AmH)_2\}_o}{\{[WO(OH)(RH)_2]^{2-}\}_e}, \quad (4)$$

то

$$K_p = \frac{D}{[AmH^+]^2} \quad (5)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - 2 \lg [AmH^+] \quad (6)$$

В случае  $A\Phi_4$ ,  $A\Phi_5$  и  $A\Phi_6$

$$\lg K_p = \lg D - \lg [AmH^+] \quad (7)$$

Величины  $K_p$ , вычисленные по формулам (6) и (7) для комплексов приведены ниже (табл. 1), как и ос-

новные спектрофотометрические характеристики методики определения вольфрама.

Таблица 1

**Оптимальные условия образования и аналитические характеристики  
РЛК вольфрама с ДФ и АФ**

| Соединение             | рН                       |             | $\lambda$ , нм | $\lg K_p$ | $\lg \beta_k$ | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ | Рабочий диапазон, мкг/мл |
|------------------------|--------------------------|-------------|----------------|-----------|---------------|--------------------------|--------------------------|
|                        | Образования и экстракции | Оптимальная |                |           |               |                          |                          |
| W-ДФ-АФ <sub>1</sub>   | 1.8-5.5                  | 3.7-4.8     | 470            | 6.5       | 8,2           | 2,66                     | 0.30-12                  |
| W-ДФ-АФ <sub>2</sub>   | 1.9-5.8                  | 3.9-5.1     | 475            | 6.6       | 8,4           | 2,75                     | 0.30-12                  |
| W-ДФ-АФ <sub>3</sub>   | 1.8-5.7                  | 3.8-5.0     | 478            | 6.8       | 8,5           | 2,84                     | 0.30-12                  |
| W-ДФ-АФ <sub>4</sub>   | 1.8-5.4                  | 3,2-4,7     | 476            | 4.5       | 8,0           | 2,54                     | 0.25-12                  |
| W-ДФ-АФ <sub>5</sub>   | 1.8-5.5                  | 3,3-4,8     | 480            | 4.5       | 7,9           | 2,65                     | 0.25-12                  |
| W-ДФ-АФ <sub>6</sub>   | 1.8-5.5                  | 3,5-4,5     | 485            | 4.3       | 7,8           | 2,76                     | 0.30-12                  |
| W-ДФМФ-АФ <sub>1</sub> | 1.6-5.2                  | 4,0-5,1     | 476            | 6.7       | 9.8           | 2,73                     | 0.25-12                  |
| W-ДФМФ-АФ <sub>2</sub> | 1.6-5.3                  | 4,2-5,2     | 479            | 6.9       | 9.8           | 2,83                     | 0.25-12                  |
| W-ДФМФ-АФ <sub>3</sub> | 1.6-5.3                  | 3,9-5,2     | 480            | 6.9       | 9.9           | 2,92                     | 0.25-14                  |
| W-ДФМФ-АФ <sub>4</sub> | 2,0-5,6                  | 4,2-5,3     | 480            | 4.7       | 9.2           | 2,85                     | 0.25-12                  |
| W-ДФМФ-АФ <sub>5</sub> | 2,2-5,7                  | 4,3-5,4     | 485            | 4.8       | 9.1           | 2,93                     | 0.25-14                  |
| W-ДФМФ-АФ <sub>6</sub> | 2,4-5,7                  | 4,5-5,5     | 490            | 4.8       | 9.2           | 2,95                     | 0.20-14                  |
| W-ДФТФ-АФ <sub>1</sub> | 2.4-5.9                  | 4.2-5.2     | 480            | 6.8       | 10.7          | 3.72                     | 0.20-12                  |
| W-ДФТФ-АФ <sub>2</sub> | 2.5-6.0                  | 4.4-5.4     | 485            | 6.9       | 10.6          | 3.90                     | 0.25-12                  |
| W-ДФТФ-АФ <sub>3</sub> | 2.5-6.1                  | 4.4-5.3     | 490            | 7.1       | 10.6          | 3.98                     | 0.25-12                  |
| W-ДФТФ-АФ <sub>4</sub> | 2.5-6.2                  | 4.4-5.5     | 486            | 5.2       | 10.3          | 3.58                     | 0.20-14                  |
| W-ДФТФ-АФ <sub>5</sub> | 2.6-6.4                  | 4.6-5.6     | 490            | 5.2       | 10.1          | 3.61                     | 0.25-14                  |
| W-ДФТФ-АФ <sub>6</sub> | 2.7-6.8                  | 4.5-5.8     | 492            | 5.3       | 10.1          | 3.65                     | 0.25-16                  |

**Влияние посторонних ионов.** Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения вольфрама изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения вольфрама в виде W-ДФМФ-АФ<sub>3</sub> представлена в табл. 2. Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> не мешают определению вольфрама. Мешающее влияние Fe (III) устраняли тиогликолевой кислотой, Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а

Mo(VI) и Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и Fe(III).

Экстракты ионных ассоциатов вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05 – 3,2 мкг/мл. Уравнений градуировочных графиков рассчитывали методом наименьших квадратов. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения вольфрама в виде ионных ассоциатов [6, с. 250].

Таблица 2

**Влияние посторонних ионов на определение вольфрама с ДТМФ и АФ<sub>5</sub>.**

(взято 30 мкг W(VI), n=3, P=0,95)

| Ион                           | Мольный избыток иона | Маскирующий реагент                         | Найдено, мкг | S <sub>r</sub> |
|-------------------------------|----------------------|---|--------------|----------------|
| Co(II)                        | 50                   |   | 30,2         | 0,02           |
| Ni(II)                        | 45                   |   | 29,8         | 0,04           |
| Fe(II)                        | 200                  |   | 29,6         | 0,05           |
| Cd(II)                        | 200                  |   | 30,3         | 0,04           |
| Al(III)                       | 180                  |   | 29,6         | 0,03           |
| Fe(III)                       | 50                   | Тиогликолевая кислота                       | 30,2         | 0,05           |
| Zr(IV)                        | 50                   |   | 29,8         | 0,03           |
| Cu(II)                        | 25                   | Тиомочевина                                 | 30,1         | 0,05           |
| Hg(II)                        | 40                   |   | 30,4         | 0,06           |
| Ti(IV)                        | 30                   | Аскорбиновая кислота                        | 29,8         | 0,04           |
| V(IV)                         | 20                   |   | 29,6         | 0,03           |
| Mo(VI)                        | 10                   | ЭДТА  | 30,4         | 0,04           |
| Cr(III)                       | 120                  |   | 29,8         | 0,04           |
| Nb(V)                         | 50                   | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 29,9         | 0,03           |
| Ta(V)                         | 50                   | Аскорбиновая кислота                        | 29,6         | 0,06           |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | 40                   |   | 30,3         | 0,05           |

Экстракты ионных ассоциатов вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05-3,2 мкг/мл. Уравнения градуировочных графиков рассчитывали методом наименьших квадратов. На основании градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения вольфрама в виде РЛК [9, с. 250]. Константы устойчивости РЛК рассчитаны методом пересечения кривых [3, с. 200]. В табл. 3

приведены некоторые аналитические характеристики методик определения вольфрама. Также приведены данные (табл. 4), позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения вольфрама с некоторыми уже известными [4, с. 126; 16, с. 297] методиками. Как видно, предлагаемые нами экстракционно-фотометрические методы по спектральным свойствам превосходят существующие методы.

Таблица 3

**Аналитические характеристики ионных ассоциатов W- ДТМФ-АФ**

| Аналитические характеристики                            | АФ <sub>1</sub> | АФ <sub>2</sub> | АФ <sub>3</sub> |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| Уравнение градуировочных графиков                       | 0,015 + 0,139 x | 0,012 + 0,145 x | 0,025 + 0,142x  |
| Коэффициент корреляции ( n = 9)                         | 0.9925          | 0.9835          | 0.9828          |
| Соблюдение закона Бера, мкг/мл                          | 0.05-2.4        | 0.05-2.4        | 0.05-2.8        |
| Предел обнаружения, нг·см <sup>-3</sup>                 | 12              | 11              | 10              |
| Предел количественного определения, нг·см <sup>-3</sup> | 39              | 36              | 33              |
| Чувствительность, нг·см <sup>-2</sup>                   | 6.7             | 6.5             | 6.3             |

Таблица 4

**Сравнительные характеристики методик определения вольфрама**

| Реагент              | pH(растворитель)                   | λ, нм | ε·10 <sup>-4</sup> | Область подчинения закону Бера (мкг/мл) |
|----------------------|------------------------------------|-------|--------------------|---|
| Толуол-3,4-дитиол    | 1,5-2,0(хлороформ)                 | 640   | 1,92               |   |
| 8-Меркаптохинолин    | 0,5-3,0(изобутанол-хлороформ(1:1)) | 412   | 0,367              | ≤4                                      |
| 8-Оксихинолин        | 4,4(хлороформ)                     | 363   | 0,64               |   |
| ДТМФ+АФ <sub>3</sub> | 3,9-5,2(хлороформ)                 | 480   | 2,92               | 0,05-2,8                                |
| ДТБФ+АФ <sub>6</sub> | 4,5-5,8(хлороформ)                 | 492   | 3,65               | 0,05-3,2                                |

**Определение вольфрама в почве.** Разработанные методики определения вольфрама применены для определения его в навеске почвы светлокаштанового цвета, взятой из прикаспийской зоны (табл. 5).

Тонко растертую в агатовой ступке навеску (0,5 г) прокаливали в муфельной печи в течение 3 час. После охлаждения навеску обрабатывали и растворяли в графитовой чашке при температуре 50-60<sup>0</sup> С смесью 16 мл конц HF, 5 мл конц HNO<sub>3</sub> и 15 мл конц. HCl. С целью удаления избытка HF 3 раза добавляли в раствор по 8 мл конц. HNO<sub>3</sub> и выпаривали каждый раз до 5-6 мл. После этого раствор переводили в мерную колбу объемом 100 мл и объем доводили до метки дистиллированной водой. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в

делительную воронку, добавляли 1 М NaOH до получения pH 4 и 2,0 мл 0,01 М ДФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2,2 мл 0,01 М АФ. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 490 нм в кювете с толщиной 0,5 см. Содержание вольфрама находили по градуировочному графику. Разработанные методики определения содержания вольфрама в почвах контролировали широкоприменяемыми методами, 8-оксихинолиновым и 8-меркаптохинолиновым. Результаты определения вольфрама в почве свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

Таблица 5

**Результаты определения вольфрама в почве (глубина разреза 10-20 см, n=6, P=95)**

| Метод                | $\bar{X}, \% \cdot 10^4$ | S · 10 <sup>5</sup> | S <sub>r</sub> | $\bar{X} \pm \frac{t_P \cdot S}{\sqrt{n}} \cdot 10^4$ |
|----------------------|--------------------------|---------------------|----------------|---|
| Образец 1            |                          |                     |                |   |
| 8-Меркаптохинолин    | 0,463                    | 0.28                | 0,06           | (0,463±0,030)   |
| 8-Оксихинолин        | 0,462                    | 0.23                | 0,05           | (0,462±0,025)   |
| ДТМФ+АФ <sub>1</sub> | 0,430                    | 0.13                | 0,03           | (0,430±0,014)   |
| ДТБФ+АФ <sub>2</sub> | 0,439                    | 0.18                | 0,04           | (0,439±0,018)   |
| Образец 2            |                          |                     |                |   |
| 8-Меркаптохинолин    | 0,530                    | 0.26                | 0,05           | (0,530±0,028)   |
| 8-Оксихинолин        | 0,524                    | 0.31                | 0,06           | (0,524±0,033)   |
| ДТФ+АФ <sub>3</sub>  | 0,463                    | 0.14                | 0,03           | (0,463±0,015)   |
| ДТМФ+АФ <sub>3</sub> | 0,471                    | 0.10                | 0,02           | (0,471±0,011)   |

**Определение вольфрама в сталях.** Навеску стали (1г) растворяли в соляной кислоте (1:1). Добавляли несколько капель HNO<sub>3</sub>. После растворения добавляли 60 мл горячей воды и 5 мл HCl (1:1) и кипятили в течение 5 мин. Полученный осадок H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> фильтровали через фильтровальную бумагу с синей лентой. Осадок промывали дистиллированной водой до исчезновения Cl<sup>-</sup> ионов. H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> растворяли в растворе 0,5 М NaOH. После охлаждения переносили в колбу емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 0,1

М HCl до получения pH 4 и 2,2 мл 0,01 М ДФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2 мл 0,01 М АФ). Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 490 нм в кювете с толщиной 0,5 см. Содержание вольфрама находили по градуировочному графику. Как видно из результатов экспериментов (табл. 6) определения вольфрама в стали, последние свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

Таблица 6

**Результаты определений вольфрама в стали (сталь 339, W-0,183%). n=6, P=0,95.**

| Метод                | $\bar{X}, \%$ | S      | S <sub>r</sub> | $\bar{X} \pm \frac{t_P \cdot S}{\sqrt{n}}$ |
|----------------------|---------------|--------|----------------|--|
| Толуол-3,4-дитиол    | 0,186         | 0.011  | 0,06           | 0,186±0,012                                |
| ДТБФ+АФ <sub>1</sub> | 0,182         | 0.0091 | 0,05           | 0,182±0,010                                |
| ДТБФ+АФ <sub>2</sub> | 0,181         | 0.0072 | 0,04           | 0,181±0,010                                |

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вердизаде Н.А. и др. 2-окси-5-хлортиофенол как новый аналитический реагент для определения ванадия (V), молибдена и вольфрама // Журнал аналитической химии. 1997. Т.52. № 10. С. 1042–1046.
2. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. 592 с.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.-Л.: Химия, 1986. 432 с.
4. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А., Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. 239с.
5. Вердизаде Н.А., Магеррамов А.М., Кулиев К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и аминофенолами // Журнал аналитической химии. 2011. № 12. С. 1276–1281.
6. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высшая школа, 1991. 256 с.
7. Иванов В.М., Дегтерев М.Ю. Фотометрические и цветометрические характеристики комплексов вольфрама (VI) с о,о'-диоксиазосоединениями // Вестн. Московского университета. Серия 2 «Химия». 2001. Т. 42. № 2. С. 270–272.
8. Изучение реакции комплексообразования вольфрама (VI) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и ароматическими аминами / Магеррамов А.М. и др. // European Journal of Analytical and Applied Chemistry. 2015. № 1. С. 35–43.
9. Изучение реакции комплексообразования титана (IV) с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и 2 (N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом / Вердизаде Н.А. и др. // Успехи синтеза и комплексообразования: тезисы докладов третьей всероссийской (с международным участием) научной конференции (г. Москва, 21-25 апреля 2014 г.). М.: РУДН, 2014. С. 115.
10. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения / Ф. Умланд и др. М.: Мир, 1975. 531 с.
11. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
12. Кулиев К.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама(VI) с 2,6-дителиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // Вестник СПбГУ. Серия 4. 2015. Т. 2 (60) № 2. С. 173–183.
13. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана (IV) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и аминофенолами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2011. № 10. С. 31–35.
14. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2012 Т. 55, № 9. С. 22–27.
15. Кулиев К.А., Халилова Н.Г., Агаев Ф.А. Экстракция ванадия с применением 2,6-дителиол-4-третбутилфенола в присутствии дифенил- и трифенилгуанидина // Азербайджанский химический журнал. 2011. № 1. С. 61–65
16. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
17. Назаренко В.А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. Т. 17: Органические реагенты в теоретическом анализе. М.: Наука, 1969. С. 3–21.
18. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных

- элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
19. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
  20. Новый вариант окситиофенолятного определения титана / Вердизаде Н.А. и др. // Химический анализ: тезисы докладов Всероссийской конференции (32-я годовичная сессия Научного совета РАН по аналитической химии, г. Москва, 21-25 апр. 2008 г.). М.: ИОНХ. 2008. С. 97.
  21. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфогаллеинами / Ахмедли М.К. и др. // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2012.
  22. Joginder R., Baweja R.K., Sushil Kumar. Spectrophotometric determination of tungsten (VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform // Arch. Appl. Sci. Res. 2013. V. 5 (№ 3). pp. 81-89.
  23. Lekova V.D., Gavazov K.B., Dimitrov A.N. Application of a ternary complex of tungsten (VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten // Chemical Papers (Institute of chemistry, Slovak academy of sciences). 2006. Volume 60, Issue 4. Pp. 283–287.
  24. Rameshwar Dass and Anil Kumar. Extractive spectrophotometric determination of molybdenum (VI) using 3-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-6-propionyl-4H-chromen-4-one as a new reagent // Indian Journal of Chemistry. 2004. V. 43 A. pp. 576–578.

#### REFERENCES

1. Verdizade N.A. 2-oksi-5-khlortiofenol kak novyi analiticheskii reagent dlya opredeleniya vanadiya (V), molibdena i vol'frama [2-hydroxy-5-chlorothiophenol as a new analytical reagent for the determination of vanadium (V), molybdenum and tungsten] // Zhurnal analiticheskoi khimii. 1997. vol. 52. no. 10. Pp. 1042-1046.
2. Bellami L.Dzh. Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul [The infrared spectra of complex molecules]. М., Izd-vo Inostrannoi literatury, 1963. 592 p.
3. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza [A practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis]. М.-Л., Khimiya, 1986. 432 p.
4. Busev A.I., Ivanov V.M., Sokolova T.A. Analiticheskaya khimiya vol'frama [Analytical chemistry of tungsten]. М., Nauka, 1976. 239 p.
5. Verdizade N.A., Magerramov A.M., Kuliev K.A. Ekstraktsionno-spektrofotometricheskoe opredelenie vanadiya 2,6-ditiol-4-tret-butilfenolom i aminofenolami [Extraction-spectrophotometric determination of vanadium 2,6-dithiol-4-tertbutylphenol and aminophenols] // Zhurnal analiticheskoi khimii. 2011. no. 12. Pp. 1276–1281.
6. Dorokhova E.N., Prokhorova G.V. Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskie metody analiza) [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. М., Vysshaya shkola, 1991. 256 p.
7. Ivanov V.M., Degterev M.YU. Fotometricheskie i tsvetometricheskie kharakteristiki kompleksov vol'frama (VI) s o,o'-dioksiazosozedineniyami [Photometric and chromaticity characteristics of complexes of tungsten (VI) with o,o'-dioxazo compounds] // Vestn. Moskovskogo universiteta. Seriya 2 «KHimiya». 2001. Tom 42 no 2. Pp. 270–272.
8. Magerramov A.M. Izuchenie reaksii kompleksobrazovaniya vol'frama (VI) s 2,6-ditiol-4-metilfenolom i aromaticheskimi aminami [The study of the complexation of tungsten (VI) with 2,6-dithiol-4-methylphenol and aromatic amines] // European Journal of Analytical and Applied Chemistry. 2015. no. 1. Pp. 35–43.

9. Verdizade N.A. Izuchenie reaktsii kompleksobrazovaniya titana (IV) s 2,6-ditiol-4-tret-butylfenolom i 2 (N, N-dimetilaminometil)-4-khlorfenolom [The study of the complexation of titanium (IV) with 2,6-dithiol-4-tretbutylphenol and 2-(N, N-dimethylamino)-4-chlorophenol] Uspekhi sinteza i kompleksobrazovaniya: tezisy dokladov tret'ei vserossiiskoi (s mezhdunarodnym uchastiem) nauchnoi konferentsii (g. Moskva, 21-25 aprelya 2014 g.) [Progress in the synthesis and complexation: abstracts of the third all-Russian (with international participation) scientific conference] (Moscow, April 21-25, 2014). M., RUDN, 2014. Pp. 115.
10. Umland F. et al. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoi khimii: teoriya i praktika primeneniya [Complex compounds in analytical chemistry: theory and practice of application]. M., Mir, 1975. 531 p.
11. Korostev P. P. Prigotovlenie rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot [Preparation of solutions for chemical-analytical works]. M., Izd-vo AN SSSR, 1964. 401 p.
12. Kuliev K. A. Izuchenie reaktsii kompleksobrazovaniya molibdena (VI) i vol'frama(VI) s 2,6-ditiol-4-alkilfenolami i gidrofobnymi aminami [The study of the complexation of molybdenum (VI) and tungsten(VI) with 2,6-dithiol-4-alkyl phenols and hydrophobic amines] // Vestnik SPbGU. Seriya 4. 2015. vol. 2. no. 60. Pp. 173–183.
13. Kuliev K.A., Verdizade N.A., Abaskulieva U.B. Spektrofotometricheskoe issledovanie kompleksov titana (IV) s 2,6-ditiol-4-tretbutylfenolom i aminofenolami [Spectrophotometric study of complexes of titanium (IV) with 2,6-dithiol-4-tretbutylphenol and aminophenols] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Ser. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2011. no. 10. Pp. 31–35.
14. Kuliev K.A., Verdizade N.A., Abaskulieva U.B. Spektrofotometricheskoe opredelenie titana s 2,6-ditiol-4-tret-butylfenolom i gidrofobnymi aminami [Spectrophotometric determination of titanium with 2,6-dithiol-4-tretbutylphenol and hydrophobic amines] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Ser. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2012. vol. 55, no. 9. Pp. 22–27.
15. Kuliev K.A., Khalilova N.G., Agaev F.A. Ekstraktsiya vanadiya s primeneniem 2,6-ditiol-4-tretbutylfenola v prisutstvii difenil- i trifenilguanidina [Extraction of vanadium with the use of 2,6-dithiol-4-tretbutylphenol in the presence of diphenyl- and triphenylguanidine] // Azerbaidzhanskii khimicheskii zhurnal. 2011. no. 1. Pp. 61–65.
16. Marchenko Z., Bal'tsezhak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in UV and visible regions in inorganic analysis]. M., BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. 711 p.
17. Nazarenko V.A. Vzaimodeistvie ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [The interaction of ions of polyvalent elements with organic reagents] Trudy komisii po analiticheskoi khimii AN SSSR. T. 17: Organicheskie reagenty v teoreticheskom analize [Proceedings of the Commission for analytical chemistry, USSR Academy of Sciences. Vol. 17: Organic reagents in the theoretical analysis]. M., Nauka, 1969. Pp. 3–21.
18. Nazarenko V.A., Biryuk E.A. Issledovanie khimizma reaktsii ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [The study of the chemistry of the reactions of ions of polyvalent elements with organic reagents] // Zhurnal analiticheskoi khimii. 1967. vol. 22. no. 1. Pp. 57–64.
19. Nakamoto K. IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York, Wiley, 1991. 432 p.
20. Verdizade N.A. Novyi variant oksitiofenolyatnogo opredeleniya titana [New variant oxydiphenylene determination of titanium] Khimicheskii analiz: tezisy dokladov Vserossiiskoi konferentsii (32-ya godichnaya sessiya Nauchnogo soveta RAN po analiticheskoi khimii, g. Moskva, 21-25 apr. 2008 g.) [Chemical analysis: abstracts of all-Russian conference (the 32nd annual session of Scientific Council of RAS on analytical chemistry, Moscow, 21-25 April, 2008)]. M., IONKH, 2008. Pp. 97.

21. Akhmedli M.K. O khimizme vzaimodeistviya ionovgalliya s nekotorymi sul'foftaleinami [About the chemistry of the interaction of Inovallee with some sulfophthalein] // Zhurnal neorganicheskoi khimii. 1974. vol. 19, no. 8. Pp. 2007–2012.
22. Joginder R., Baweja R.K., Sushil Kumar. Spectrophotometric determination of tungsten (VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform] // Arch. Appl. Sci. Res. 2013. vol. 5. no. 3. pp. 81-89.
23. Lekova V.D., Gavazov K.B., Dimitrov A.N. Chemical Papers (Institute of chemistry, Slovak academy of sciences). 2006. vol. 60, Issue 4. Pp. 283–287.
24. Rameshwar Dass, Anil Kumar Extractive spectrophotometric determination of molybdenum (VI) using 3-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-6-propionyl-4H-chromen-4-one as a new reagent // Indian Journal of Chemistry. 2004. vol. 43A, Pp. 576–578.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Кулиев Керим Аваз оглы* – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и физической химии Азербайджанского государственного педагогического университета; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

*Вердизаде Наилья Аллахверди кызы* – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической и физической химии Азербайджанского государственного педагогического университета; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

*Алиев Султан Гашам оглы* – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и технологии неорганических веществ Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

*Амануллаева Гюнель Исак кызы* – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и технологии неорганических веществ Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Kerim Kuliyevev Avaz* – candidate of chemical sciences, assistant professor of the Department of Analytical and Physical Chemistry at the Azerbaijan State Pedagogical University; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru;

*Verdizade Naila Allahverdi* – doctor of chemical sciences, professor of the Department of Analytical and Physical Chemistry at the Azerbaijan State Pedagogical University; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru;

*Aliev Sultan Gasham* – candidate of chemical sciences, assistant professor of the Department of Chemical Engineering and Technology of Inorganic Substances at the Azerbaijan State Oil and Industry University; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru;

*Amanullaeva Gunel Isaq gizi* – candidate of chemical sciences, assistant of the Department of Chemical Engineering and Technology of Inorganic Substances at the Azerbaijan State Oil and Industry University; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

*Кулиев Керим Аваз оглы, Вердизаде Наиля Аллахверди кызы, Алиев Султан Гашам оглы, Амануллаева Гунель Исак кызы.* Спектрофотометрическое исследование комплексов вольфрама(VI) с 2,6-дитиолфенолом и его производными в присутствии аминифенолов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 105-120.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-105-120

**BIBLIOGRAPHIC REFERENCE**

*Kerim Kuliyeu Avaz, Verdizade Naila Allahverdi, Aliev Sultan Gasham, Amanullaeva Gunel İsaq gizi.* Spectrophotometric study of the tungsten (vi) complexes with 2,6-dithiophenol and its derivatives in the presence of aminophenols // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 105-120.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-105-120

УДК 535.71

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-121-134

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТРУН, СПОНТАННО ФОРМИРУЮЩИХСЯ В РАСТВОРАХ ХИРАЛЬНЫХ ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАННЫХ АМИНОСПИРТОВ

**Литвин Я.А.<sup>1</sup>, Щеголихин А.Н.<sup>2</sup>, Скоблин А.А.<sup>1</sup>, Стовбун С.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, Российская Федерация

**Аннотация.** Методом ИК-спектроскопии, включая спектроскопию поляризованного ИК-излучения на частично ориентированных струнах, определен диаметр элементарных струн, являющихся основными структурными составляющими микроскопических струн, спонтанно формирующихся в растворах хиральных трифторацетилованных аминок спиртов (ТФААС). Установлено, что элементарные струны являются молекулярно тонкими, то есть их диаметр не превышает 1-2 нм, а длина составляет не менее 200-300 нм (оценка длины снизу по ширине пиков рентгеновских дифрактограмм), но скорее всего, достигает 1 мм (оценка длины, исходящая из гладкости микроскопических струн, состоящих из элементарных струн, а также оценка, исходящая из времени, в течение которого наблюдается эффект памяти). Установлено, что амплитуда термически активированных изгибных колебаний элементарных струн вполне достаточна для того, чтобы вызвать перехлест элементарных струн и последующее формирование суперспирализованных струн большого диаметра.

**Ключевые слова:** хиральность, гомохиральный раствор, супрамолекулярная струна, элементарная струна, ИК спектроскопия. <sup>1</sup>

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE DIAMETER OF ELEMENTARY STRINGS SPONTANEOUSLY FORMED IN SOLUTIONS OF CHIRAL TRIFLUOROACETYLATED AMINO ALCOHOLS

**Ya. Litvin<sup>1</sup>, A. Schegolihin<sup>2</sup>, A. Skoblin<sup>1</sup>, S. Stovbun<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia;

<sup>2</sup>N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia

**Abstract.** Based on IR spectroscopy, including spectroscopy of polarized infrared radiation on partially oriented strings, we have determined the diameter of elementary strings, which are the main structural components of microscopic strings spontaneously formed in solutions of chiral trifluoroacetylated amino alcohols (TFAAS). It is found that the elementary strings are molecularly thin, i.e., their diameter is less than 1 – 2 nm, and the length is at least 200 – 300

© Литвин Я.А., Щеголихин А.Н., Скоблин А.А., Стовбун С.В., 2016.

nm (estimate of the length by the bottom width of the peaks of X-ray diffraction patterns), but most likely, up to 1 mm (evaluation of the length based on the smoothness of microscopic strings consisting of elementary strings, as well as evaluation based on the time during which the memory effect is observed). It is found that the amplitude of the thermally activated flexural oscillations of elementary strings is sufficient to cause an overlap of elementary strings and subsequent formation of supercoiled strings of larger diameter.

**Key words:** chirality, homochiral solution supramolecular string elementary string, IR spectroscopy.

Ранее было установлено [7], что: а) в растворах гомохиральных ТФААС в органических растворителях и воде спонтанно формируются струны диаметром  $d \sim 1$  мкм и длиной  $L < \sim 1$  мм; б) струны не имеют изломов вдоль всей длины, и их диаметр вдоль всей длины постоянен; в) длина прямолинейных участков струн составляет, как правило, десятки и сотни диаметров, что указывает на их механическую упругость; г) струны хиральны и суперспирализованы, т.е. спирально сплетены из хиральных струн меньшего диаметра; д) наблюдается несколько уровней иерархии струн с диаметром от нескольких десятков нм (наименьшие наблюдавшиеся с помощью атомно-силовой микроскопии струны) до нескольких десятков мкм («жгуты», состоящие из свободно расположенных микрометровых струн), так что струны последующего уровня иерархии сплетены из струн предыдущего уровня. Эти результаты поставили вопрос об элементарных струнах, то есть о струнах наименьшего диаметра, из которых остальные струны спирально сплетены (возможно, через несколько уровней иерархии).

Рентгеновские дифрактограммы ксерогелей растворов ТФААС, состоящих из струн, имеют вид, характерный для кристаллов с малой аморфной составляющей: система острых

максимумов на слабом фоне. Следовательно, молекулы, входящие в состав элементарных струн, характеризуются упорядоченностью кристаллического типа [7-8]. Значения максимумов на дифрактограммах для фиксированного ТФААС не меняются при смене растворителя (циклогексан, гептан, вода), но меняются при смене ТФААС. Это означает, что кристаллическая решетка элементарных струн, формирующихся в растворах ТФААС, не зависит от растворителя. Следовательно, молекулы растворителя не входят в состав элементарных струн, то есть последние состоят исключительно из молекул ТФААС [8].

Морфология микроскопируемых струн чрезвычайно сильно зависит от растворителя. В циклогексане микрометровые струны имеют вид плотных однородных цилиндров, часто прямолинейных на всей длине; в гептане микрометровые струны более гибкие и состоят из хорошо различимых при большом увеличении, не слишком плотно прижатых друг к другу струн диаметром  $\sim 0.1$  мкм; в воде струны более толстые, они ветвятся и часто рвутся; в хлороформе короткие фрагменты струн образуют щетки, кристаллиты и т.п. Это указывает, что растворитель проникает в структуру микроскопических струн, окружая субмикроскопические струны, возможно, вплоть до

окружения каждой отдельной элементарной струны [7].

Ранее было также установлено, что в циклах «нагревание – охлаждение» образцов р-ров ТФААС, содержащих струны, происходит микроскопически наблюдаемое исчезновение и последующее формирование струн. При этом имеет место эффект памяти, а именно: положение отдельных струн воспроизводится по координатам точно до температуры, характерной для конкретной струны и находящейся в диапазоне (40 – 50)°С [6]. Это указывает, что микроскопическая струна при нагреве вначале расплетается на элементарные струны (немикроскопируемые в силу малости их диаметра), которые при охлаждении вновь сплетаются в исходную микроскопируемую струну, и лишь при большем нагревании элементарные струны растворяются. В свою очередь, это указывает, что элементарные струны представляют собой компактные, достаточно сильно связанные комплексы молекул ТФААС, которые относительно слабо связаны друг с другом в составе микроскопической струны.

До настоящего времени не были выяснены размеры элементарной струны. На ее диаметр  $d$  была получена только оценка сверху:  $d < \sim 20\text{--}50$  нм (прямое атомно-силовое микроскопирование). Однако является ли струна молекулярно тонкой, или ее диаметр на 1-2 порядка превосходит размер молекулы ТФААС, составляющий  $\sim 0.5$  нм, не было известно. Кроме того, не было установлено, сопоставима ли длина элементарной струны с длиной микроскопируемых струн  $L \sim 1$  мм, или элементарные струны существенно короче и сопрягаются друг с другом

по длине, обеспечивая непрерывность микроскопической струны.

Решению этих вопросов, то есть определению размеров элементарных струн, и посвящена настоящая работа.

**Материалы и методы.** Методом фурье-ИК-спектроскопии исследовали гели и ксерогели струн, полученные в результате самосборки из растворов трифторацетилованных аминокспиртов (ТФААС) (методика получения – см. [9]): гомохиральных ТФААС-6(R), ТФААС-5(S), ТФААС-8(S), а также ТФААС-4(S,S), имеющего два хиральных центра (структурные формулы – рис. 1). В качестве растворителей использовали четыреххлористый углерод, циклогексан, гептан, изопропанол (чистота растворителей 99.9%, поставщик – фирма Химмед).

Для того чтобы предотвратить искажение ИК-спектров, возможное при записи спектров гетерофазных образцов в кюветках из-за непредсказуемых потерь на рассеяние и отражение, которые возникают при взаимодействии пучка зондирующего ИК-излучения с частицами образца, по своим размерам сопоставимым или превышающим длину волны зондирующего излучения ( $\sim 2\text{--}20$  мкм в средней ИК-области), фурье-ИК-спектры записывали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), с использованием соответствующей приставки фирмы Pike Technology (США), оснащенной НПВО-кристаллом на 10 отражений, изготовленным из ZnSe. Порцию «влажного» геля ТФААС объемом 50-100 мкл наносили пипеткой на поверхность кристалла НПВО, более или менее равномерно распределяли по всей рабочей поверхности кристалла и затем записывали серию спектров

по мере испарения растворителя до полного исчезновения вклада растворителя в результирующий спектр.

Спектры ксерогелей струн записывали в конце ИК-эксперимента по мере завершения испарения растворителя. Однако регистрацию спектра начинали вскоре после нанесения образца геля на поверхность кристалла НПВО и, таким образом, к концу эксперимента удавалось зарегистрировать несколько ИК-спектров геля струн ТФААС заодно со спектральным вкладом остатков растворителя.

Все спектры записывали на спектрометре Tensor 27 (Bruker) в интервале  $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$  с оптическим разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  (цифровое разрешение интерферограммы  $1\text{ см}^{-1}$ ), обычно с аккумулярованием и усреднением 64 сканов. Для обработки спектров использовали пакет ПО OPUS 6.072 (Bruker).

Проводилось микрофотографирование гелей и ксерогелей растворов ТФААС с помощью оптических микроскопов МИКМЕД-6 (ЛОМО, Россия) и OM CARL ZEISS JENA (Германия), инвертированного оптического микроскопа Leica DMI 6000, а также атомно-силового микроскопа Solver HV (НД-МДТ, Россия).

**Результаты и их обсуждение.** Примеры полученных ИК-спектров приведены на рис. 2 и 3. Спектры струн, находящихся в состоянии геля, то есть в окружении молекул растворителя, обычно лишь незначительно отличались от спектров соответствующего ксерогеля. Характеристики полос поглощения для гелей и ксерогелей струн, сформировавшихся из ТФААС-4(S,S) и ТФААС-6(R) в разных растворителях, представлены наряду с отне-

сением полос поглощения различным колебательным модам в табл. 1 и 2 соответственно.

ИК-спектры на рис. 3 свидетельствуют, что полоса поглощения, принадлежащая колебаниям N-H в составе геля струн на основе ТФААС-6(R) (кривая 1), фактически имеет ту же частоту, что и в ксерогеле (кривая 2). Влияние растворителя (изопропанол) в данном случае сводится лишь к некоторому уширению полосы поглощения N-H с пиком вблизи  $3290\text{ см}^{-1}$ . Такая же ситуация типична и для гелей/ксерогелей других изученных ТФААС в других растворителях (см. табл. 1 и 2). Из этих данных можно сделать вывод, что струны состоят из молекул ТФААС, которые в состоянии геля (в окружении молекул растворителя) ассоциированы лишь чуть меньше, чем в состоянии ксерогеля (без растворителя). При этом в большинстве случаев молекулы растворителя быстро и полностью покидают «влажный» гель, что свидетельствует об отсутствии сильного взаимодействия молекул растворителя с молекулами ТФААС, а также о том, что молекулы растворителя не входят в состав элементарных струн, что подтверждает предыдущие результаты (см. выше).

Как видно из Рис. 2, 3 и из Табл. 1, 2, ИК-спектры варьируют (перераспределение интенсивностей и сдвиг максимумов на величину  $\sim 3\text{--}10\text{ см}^{-1}$ , что отвечает изменению энергии  $<\sim 4\text{ К}$ ) при смене растворителя, при удалении растворителя из геля и при переходе от образца к образцу ТФААС, т.е. при всяких качественных или количественных изменениях в фазе растворителя, окружающего элементарные струны.

Далее заметим, что результирующий ИК-спектр системы струн в геле должен быть представлен суперпозицией спектрального вклада от возмущенных взаимодействием с растворителем молекул ТФААС и вклада от невозмущенных взаимодействием с растворителем молекул. Поскольку фактически мы не наблюдаем неварьруемую (при высыхании растворителя) компоненту спектра, это означает, что практически все молекулы ТФААС, входящие в состав струн, находящиеся в геле, контактируют с растворителем. При этом, как было показано ранее (см. выше) и как подтверждено в настоящей работе (см. выше), молекулы растворителя не входят в состав элементарных струн. Следовательно, контакт молекул ТФААС, входящих в элементарные струны, и молекул растворителя происходит на поверхности струн. Отсюда, в свою очередь, следует, что практически все молекулы ТФААС, входящие в состав элементарных струн, находятся на поверхности элементарных струн, то есть элементарные струны являются молекулярно тонкими. Это означает, что если струна является цилиндрической, то ее диаметр не может существенно превосходить 1 – 2 Ван-дер-Ваальсова диаметра молекул ТФААС, то есть величину ~ 0.5-1 нм.

Заметим также, что с экспериментально установленным отсутствием неварьруемой компоненты в ИК-спектре струн согласуется построенная методом молекулярной динамики устойчивая модель элементарной струны, состоящей из молекул ТФААС-4(S,S), параметризованная по экспериментальным данным [2]. Указанная модель представляет собой шестич-

ленную спираль. Внешний диаметр струны составляет 1.9 нм, шаг спирали 0.54 нм. В центре модельной струны имеется канал, диаметром около 0.3 нм, который меньше Ван-дер-Вальсова диаметра молекул ТФААС. Стенки модельной струны сложены из одного слоя молекул ТФААС, так что каждая молекула ТФААС выходит на внешнюю поверхность цилиндра (см. Рис. 2 в [2]) и потому в растворе контактирует с растворителем. В случае полости большего диаметра струна, во-первых, как показывают расчеты, является неустойчивой [2]; во-вторых, она может быть заполнена растворителем, что не согласуется с одинаковым видом дифрактограмм ксерогелей растворов ТФААС в различных растворителях (так как включение молекул растворителя в квазиодномерные супрамолекулярные каналы обычно сопровождается формированием кристаллической решетки [10], что неизбежно ведет к вариабельности дифрактограмм при смене растворителей).

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют, что элементарная струна имеет в качестве огибающей своей Ван-дер-Вальсовой поверхности либо цилиндр, диаметр которого не может существенно превосходить величину ~ 1 нм, либо цилиндр с коаксиальной полостью, внешний диаметр которого меньше 2 нм.

Оценить длину элементарных струн можно, используя несколько подходов.

Во-первых, как было ранее отмечено, микроскопические струны не имеют изломов вдоль всей своей длины, и их диаметр постоянен. Это указывает, что длина составляющих их элементарных струн соответствует длине микроскопических струн, т.е. достигает ~1

мм. Действительно, наличие разрывов в структуре элементарных струн приводило бы к наличию дефектов, которые, как показывают модельные эксперименты на механических моделях молекул [1], в случае квазиодномерных структур не могут быть локальными и приводят к деформации значительной области квазиодномерной структуры.

Вторая оценка длины элементарных струн может быть сделана исходя из того, что эффект памяти (см. выше) экспериментально сохранялся в течение времени  $t \gg 10^3$  с. Это означает, что ориентация элементарных струн, определяющих эффект памяти, сохранялась в течение указанного времени, то есть время установления их ориентационного равновесия  $\tau$  существенно превышает  $t$ :

$$\tau \gg t \quad (1)$$

Но для квазиодномерных объектов длиной  $L$  и диаметром  $d$ , с  $L/d \sim 10^2$ , время  $\tau$  составляет [5]:

$$\tau \approx \pi \eta L^3 / 6 k T \ln (L/d) \quad (2)$$

где:  $\eta \sim 10^{-2}$  г/см сек – вязкость растворителя,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Подставляя (2) в (1) и разрешая численно полученное неравенство относительно  $L$  (при  $L/d \gg 1$ ), получим оценку снизу на длину элементарных струн, определяющих эффект памяти:

$$L \gg 10^3 \text{ мкм}, \quad (3)$$

что по порядку величины сопоставимо с полной длиной микроскопических струн, обычно составляющей  $\sim 10^3$  мкм. Эта оценка подтверждает описанный выше сценарий расплетения микроскопической струны на элементарные струны и указывает, что длина элементарных струн соответствует длине сплетенных из них микроскопических струн.

Еще одна оценка, на этот раз оценка снизу на длину элементарных струн может быть получена на основе проводившихся ранее рентгенструктурных исследований ксерогелей струн [7-8] (см. выше). Именно, размер гомохиральной области кристалличности, оцениваемый по ширине пиков рентгеновских дифрактограмм ксерогелей, содержащих струны, составляет не менее 200-300 нм. Эта величина может соответствовать геометрической длине элементарных струн либо длине шага их не вполне регулярной (как показывает микроскопирование) спиральной закрутки при формировании структуры микроскопической струны.

Как показано выше в настоящей работе, элементарные струны являются молекулярно тонкими квазиодномерными структурными элементами. Они относительно слабо связаны в составе микроскопических струн (см. анализ эффекта памяти выше). Поэтому их термически активированное движение может быть значительным. Исследуем его.

В первом приближении элементарную струну можно рассматривать как изолированный упругий прямолинейный стержень с круговым цилиндрическим сечением;  $\rho$  – плотность материала стержня,  $E$  – модуль Юнга,  $d$  – диаметр сечения,  $S = \pi d^2 / 4$  – площадь сечения,  $L$  – длина,  $x$  – координата вдоль стержня ( $0 \leq x \leq L$ ),  $t$  – время. Термически активируемыми степенями свободы упругого стержня являются его колебания: продольные (сжатия – растяжения), крутильные и изгибные.

Исследуем изгибные колебания струны, как обладающие наибольшей амплитудой (расчет продольных и по-

перечных колебаний, приводящий к значительным, но существенно меньшим амплитудам, опустим). Изгибные колебания поперечны и имеют две компоненты, перпендикулярные оси струны (изгиб по осям ординат и аппликат, если струна расположена вдоль оси абсцисс). Так как эти колебания независимы и совершенно одинаковы, рассмотрим одно из них, пусть по оси ординат, которое принято обозначать  $Y(x, t)$ . Вначале рассмотрим изгибные колебания в рамках линейной теории упругости. Уравнение движения для  $Y(x, t)$ , в приближении линейной теории упругости, имеет вид [4]:

$$\rho S \partial^2 Y / \partial t^2 = E I_z \partial^4 Y / \partial x^4 \quad (4)$$

где  $I_z$  – момент инерции поперечного сечения струны при вращении вокруг оси аппликат. Для цилиндрической струны  $I_z = \pi d^4 / 64$  [4]. Соответственно, уравнение (4) принимает в этом случае вид:

$$(16 \rho / E d^2) \partial^2 Y / \partial t^2 = \partial^4 Y / \partial x^4 \quad (5)$$

Дискретный спектр решений этого уравнения в виде стоячей волны, отвечающих свободным концам струны, имеет вид:

$$Y_n(x, t) = A_n \sin(\omega_n t) \sin(q_n x) \quad (6)$$

$n=1, 2, 3, \dots$  – номер моды колебания,  $A_n$  – амплитуда  $n$ -ной моды,  $\omega_n = (\pi^2 d / 4L^2)(E/\rho)^{1/2} n^2$  – ее частота,  $q_n = (\pi/L)n$  – величина ее волнового вектора. Длина волны  $n$ -ной моды:  $\lambda_n = 2L/n$ .

Полная (кинетическая плюс упругая) энергия  $W_n$  струны, совершающей изгибное колебание на  $n$ -ной моде с амплитудой  $A_n$ , составляет (в приближении линейной теории упругости):

$$W_n = (\pi^5 d^4 E / 256 L^3) A_n^2 n^4 \quad (7)$$

Так как колебания термически активированы, указанная энергия равна  $kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура среды. Подставляя это

значение в (7), находим амплитуду термически активированных продольных колебаний  $n$ -ной моды (в приближении линейной теории упругости):

$$A_n = A^* / n^2 \quad A^* = (256kTL^3 / \pi^5 d^4 E)^{1/2} \quad (8)$$

Наибольшей является амплитуда колебаний наиболее длинноволновой моды ( $n=1, \lambda_1 = 2L$ ):  $A_1 = A^*$ .

Проведем формальный расчет (в приближении линейной теории упругости, по формуле (8)) амплитуды термически активированных изгибных колебаний элементарной струны. Выбранные значения параметров и результаты приведены в Табл. 3. Из нее видно, что формальные расчетные значения амплитуды оказываются гигантскими и при некоторых значениях параметров даже превосходят длину струны  $L$ . Из этого следует, что фактически изгибные термически активированные колебания элементарной струны настолько велики, что она в своем движении выходит за рамки, в которых возможно описание ее поведения с помощью линейной теории упругости, и потому соотношения (8) нуждаются в существенном уточнении.

Оценим длину элементарной струны, термически активированные изгибные колебания которой могут быть описаны в рамках линейной теории упругости. Для этого прежде всего должно выполняться элементарное геометрическое требование: амплитуда изгиба много меньше длины струны:

$$A^* \ll L \quad (9)$$

Пусть  $b \sim 0.5$ -1 нм – расстояние между соседними молекулами в струне (отстоящими вдоль оси струны). Тогда в условиях выполнения (9), автоматически выполняется также неравенство:

$$\delta^* = A^*(\pi b/L) \ll \pi b \quad (10)$$

которое означает, что относительное смещение соседних молекул много

меньше исходного расстояния между ними. Это геометрически очевидное необходимое условие выполнимости линейного приближения для зависимости возвращающих сил от смещения, то есть необходимое условие для применимости линейной теории упругости.

Подставляя (8) в (9), приведем критерий (9) к виду:

$$L \ll L_0 = (\pi^5 d^4 E / 256 k T) \quad (11)$$

При  $E = 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>:  $L_0 \approx 3$  мкм, при  $E = 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>:  $E \approx 30$  мкм (все при  $d = 1$  нм). Как видим, элементарные струны не удовлетворяют критерию (9), и их изгибные колебания практически во всех случаях следует описывать с учетом нелинейных и, по-видимому, неупругих членов.

Однако в рамках линейной теории упругости можно оценить амплитуду термически активированных изгибных колебаний снизу. Для этого достаточно заметить, что условие выхода за рамки линейной теории упругости можно сформулировать следующим образом: относительное смещение соседних молекул достигает величины  $0.1 \text{ \AA}$ :

$$\delta^* = A^*(\pi b/L) = \delta_0 = 0.1 \text{ \AA} \quad (12)$$

Амплитуда  $\delta_0 = 0.1 \text{ \AA}$  характерна для термически активированных колебаний молекул в трехмерной решетке и отвечает диапазону линейных колебаний кристалла. Действительно, в соответствии с теоремой вириала [3], средняя кинетическая  $\langle T \rangle$  и средняя потенциальная  $\langle U \rangle$  энергии термически активированных гармонических колебаний молекулы относительно положения равновесия совпадают, и потому, в соответствии с теоремой о равном распределении энергии по степеням свободы, равны  $(3/2)kT$  каждая:

$$\langle T \rangle = \langle U \rangle = (3/2) k T \quad (13)$$

Средняя кинетическая энергия  $\langle T \rangle$  гармонических колебаний молекулы массой  $m$  в узле решетки составляет:

$$\langle T \rangle = (1/2) m \omega^{*2} \delta^2 \quad (14)$$

где  $m$  – масса молекулы,  $\omega^*$  – собственная частота ее гармонических колебаний вокруг положения равновесия,  $\delta$  – искомая амплитуда колебаний. Сопоставляя (13) и (14) и полагая  $m = 200$  а.е.м.,  $\omega = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ , получим:

$$\delta = (3kT/m\omega^2)^{1/2} \approx 0.1 \text{ \AA} = \delta_0 \quad (15)$$

Как следует из (8), относительные смещения соседних молекул в элементарной струне за счет термически активированных изгибных колебаний значительно превышают величину (15) (полагаем  $b \approx 0.7$  нм):

$$\delta^* = A(\pi/L)b = (256kT L b^2 / \pi^3 d^4 E)^{1/2} > 3 \text{ \AA} \gg 0.1 \text{ \AA} \quad (16)$$

Это еще раз подтверждает, что амплитуда термически активированных изгибных колебаний элементарной струны настолько велика, что последние перестают быть линейными. При этом оценка (12) приводит к следующему соотношению:

$$A \approx (\delta_0 / \pi b) L \approx 3 \cdot 10^{-3} L \quad (17)$$

Как следует из соотношения (17), амплитуда изгибающих колебаний достаточно длинных элементарных струн ( $L = 100$  мкм – 1 мм) заведомо превышает характерный диаметр микроскопических струн  $d \sim 1$  мкм. Так как величина амплитуды изгибающих колебаний элементарных струн существенно больше диаметра формирующейся из них микроскопической струны, эта амплитуда вполне достаточна для того, чтобы вызвать перехлест элементарных струн и последующее формирование суперспирализованных струн большого диаметра, а также, возможно, и реализацию других кооперативных процессов в гелях.

Экспериментально установлено, что элементарные струны, спонтанно образующиеся в растворах гомохиральных ТФААС, из которых (как установлено ранее) все струны большего диаметра формируются в виде иерархической системы путем последовательного, уровень за уровнем, спирального скручивания, являются молекулярно тонкими и макроскопически длинными, то есть их диаметр не превышает 1-2 нм (оценка диаметра по данным ИК-спектроскопии), а длина составляет не менее 200-300 нм (оценка длины снизу по ширине пиков рентгеновских дифрактограмм), но скорее всего, достигает 1 мм (оценка длины

исходя из гладкости микроскопируемых струн, состоящих из элементарных струн, а также оценка, исходящая из времени, в течение которого наблюдается эффект памяти). Подтвержден полученный ранее результат, что элементарные струны не содержат в своем составе растворителя, но окружены им и в таком виде входят в состав струн большего диаметра. Установлено, что амплитуда термически активированных изгибных колебаний элементарных струн вполне достаточна для того, чтобы вызвать перехлест элементарных струн и последующее формирование суперспирализованных струн большего диаметра.

Таблица 1.

### Характеристики полос поглощения (см-1) в ИК-спектрах гелей и ксерогелей струн на основе ТФААС-4(S,S).

| Мода колебаний  | Растворитель     |           |               |           |        |           |
|---|------------------|-----------|---------------|-----------|--------|-----------|
|   | CCl <sub>4</sub> |           | Циклогексан   |           | Гептан |           |
|   | гель             | ксерогель | гель          | ксерогель | гель   | ксерогель |
| $\nu$ (O-H) несвяз                                    | 3550             |           |               |           |        |           |
| $\nu$ (O-H) связан                                    | 3424             |           |               |           |        |           |
| $\nu$ (N-H) «амид А»                                  | 3287             | 3287      | 3295          | 3292      | 3286   | 3287      |
| 2 $\nu$ «амид II»                                     | 3101             | 3106      | 3093          | 3107      | 3107   | 3106      |
| $\nu_{\text{асим}}$ (CH <sub>3</sub> )                | 2969             | 2967      |               |           | 2958   | 2958      |
| $\nu_{\text{асим}}$ (CH <sub>2</sub> )                | 2934             | 2921      | 2923          | 2922      | 2922   | 2918      |
| $\nu_{\text{сим}}$ (CH <sub>3</sub> )                 | 2882             | 2884      |               |           | 2873   |           |
| $\nu_{\text{сим}}$ (CH <sub>2</sub> )                 | 2860             | 2851      | 2851          | 2853      | 2854   | 2849      |
| $\nu$ (C=O) «амид I»                                  | 1700             | 1699      | 1699          | 1701      | 1699   | 1699      |
| $\nu$ (C=O) «амид I» (втор. структура или связан.)    | 1677             |           | 1676+<br>1646 |           | 1672   |           |
| «амид II»   | 1557             | 1560      | 1560          | 1562      | 1560   | 1561      |
| $\delta$ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> (ножничн.) | 1464             | 1464      |               | 1465      | 1465   | 1463      |
| $\delta$ (CH <sub>3</sub> )                           | 1385             | 1372      | 1378          | 1379      | 1379   | 1377      |
| $\nu$ (C-N)   | 1254             | 1257      | 1257          | 1260      | 1278   | 1258      |
| $\nu_{\text{асим}}$ (CF <sub>3</sub> )                | 1205             | 1205      | 1208          | 1210      | 1207   | 1208      |
| $\nu_{\text{сим}}$ (CF <sub>3</sub> )                 | 1186             | 1183      | 1183          | 1185      | 1183   | 1183      |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )                             | 1164             | 1159      | 1163          | 1165      | 1163   | 1164      |

| Мода колебаний               | Растворитель     |           |             |           |        |           |
|------------------------------|------------------|-----------|-------------|-----------|--------|-----------|
|                              | CCl <sub>4</sub> |           | Циклогексан |           | Гептан |           |
|                              | гель             | ксерогель | гель        | ксерогель | гель   | ксерогель |
| $\nu(\text{C-O})$            | 1068             | 1068      | 1066        | 1070      | 1070   | 1069      |
| $\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$ | 1036             |           | 1039        | 1041      |        | 1040      |
| $\delta(\text{C=O})$         |                  | 868       |             | 870       |        | 869       |
| $\delta(\text{CF}_3)$        |                  | 726       | 726         | 729       |        | 728       |
| $\rho \text{CF}_3$           | 1164             | 1159      | 1163        | 1165      | 1163   | 1164      |
| n                            | 1068             | 1068      | 1066        | 1070      | 1070   | 1069      |
| n                            | 1036             |           | 1039        | 1041      |        | 1040      |
|                              | 980              |           |             | 975       |        | 973       |
| $\delta(\text{C=O})$         |                  | 868       |             | 870       |        | 869       |
| $\delta(\text{N-H})$ амидн   |                  |           |             |           |        |           |
| $\delta \text{CF}_3$         |                  | 796       |             |           |        |           |
| $\delta \text{CF}_3$         |                  | 726       | 726         | 729       |        | 728       |

Примечания к Табл.1 и 2:  $\nu$  - валентное колебание;  $2\nu$  - первый обертоп валентного колебания;  $\delta$  - деформационное колебание;  $\rho$  - деформационное маятниковое колебание; сим - симметричное колебание; асим - асимметричное колебание; несвяз - колебания хромофора, несвязанного водородными связями; связан - колебания хромофора, связанного водородными связями; ножничн - внутривалентное деформационное «ножничное» колебание; втор структура - колебание C=O в составе квази-пептидной цепи (C=O, связанная водородными связями); (+) - расщепление полосы при переходе из геля в ксерогель.

Таблица 2.

### Характеристики полос поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК-спектрах гелей и ксерогелей струн на основе ТФААС-6(R)

| Колебательная мода                                       | Растворитель     |           |             |           |        |           |
|--|------------------|-----------|-------------|-----------|--------|-----------|
|  | CCl <sub>4</sub> |           | Циклогексан |           | Гептан |           |
|  | гель             | ксерогель | гель        | ксерогель | гель   | ксерогель |
| $\nu(\text{O-H})$ несвяз                                 |                  |           |             |           |        |           |
| $\nu(\text{O-H})$ связан                                 |                  |           |             |           |        |           |
| $\nu(\text{N-H})$ «амид А»                               | 3292             | 3296      | 3293        | 3293      | 3293   | 3292      |
| $2\nu$ «амид II»   | 3109             | 3108      | 3108        | 3108      | 3106   | 3107      |
| $\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_3)$                         | 2960             | 2969      | 2960        | 2957      | 2958   | 2958      |
| $\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_2)$                         | 2918             | 2918      | 2922        | 2919      | 2923   | 2921      |
| $\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_3)$                          |                  | 2886      |             |           | 2873   |           |
| $\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_2)$                          | 2850             | 2849      | 2851        | 2850      | 2857   | 2851      |
| $\nu(\text{C=O})$ «амид I»                               | 1699             | 1700      | 1699        | 1699      | 1699   | 1699      |
| $\nu(\text{C=O})$ «амид I» (втор. структура или связан.) | 1672             | 1672      | 1672        |           |        |           |
| «амид II»  | 1560             | 1560      | 1561        | 1561      | 1562   | 1561      |
| $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ (ножничн.)             | 1463             | 1465      | 1463        | 1463      | 1460   | 1464      |
| $\delta(\text{O-H})$                                     |                  | 1425      |             |           |        |           |
| $\delta(\text{CH}_3)$                                    | 1375             | 1374      | 1375        | 1376      | 1379   | 1376      |

| Колебательная мода                     | Растворитель     |            |             |           |           |           |
|--|------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
|  | CCl <sub>4</sub> |            | Циклогексан |           | Гептан    |           |
|  | гель             | ксерогель  | гель        | ксерогель | гель      | ксерогель |
| $\nu$ (C–N)                            | 1264             | 1265       | 1258        | 1265      | 1267      | 1265      |
| $\nu_{\text{асим}}$ (CF <sub>3</sub> ) | 1211             | 1209       | 1210        | 1210      | 1209      | 1211      |
| $\nu_{\text{сим}}$ (CF <sub>3</sub> )  | 1183             | 1180       | 1182        | 1182      | 1183      | 1183      |
| $\rho$ (CF <sub>3</sub> )              | 1164             | 1156       | 1164        | 1164      | 1165+1140 | 1162      |
| $\nu$ (C–O)                            | 1059             | 1072+ 1058 | 1058        | 1058      | 1059      | 1058      |
| $\nu$ (CH <sub>2</sub> –OH)            |                  | 1003       |             | 1004      |           | 1003      |
| $\delta$ (C=O)                         |                  | 899        |             | 888       | 900       | 887       |
| $\delta$ (N–H)                         | 866              | 865        |             | 865       | 865       | 865       |
| $\delta$ (CF <sub>3</sub> )            |                  | 726        | 726         | 726       | 723       | 726       |
| $\eta$                                 |                  | 1003       |             | 1004      |           | 1003      |
|  |                  | 927        |             | 926       | 931       | 926       |
| $\delta$ (C=O)                         |                  | 899        |             | 888       | 900       | 887       |
| $\delta$ (N–H) амидн                   | 866              | 865        |             | 865       | 865       | 865       |
| $\delta$ CF <sub>3</sub>               | 778              | 794        |             |           |           | 783       |
| $\delta$ CF <sub>3</sub>               |                  | 726        | 726         | 726       | 723       | 726       |

Таблица 3.

**Формальный расчет (в приближении линейной теории упругости по формуле (8)) амплитуды в ангстремах длинноволновых собственных термически активированных изгибных колебаний цилиндрической струны диаметром  $d = 1$  нм при температуре  $T = 300$  К. Расчет произведен при двух значениях модуля Юнга  $E$ , характерных для кристаллических тел.  $L$  – длина струны.**

| $L$ , мкм →<br>$E$ , дин/см <sup>2</sup> ↓ | $10^{-1}$ | 1                | 10               | $10^2$               | $10^3$               |
|--|-----------|------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| $10^{11}$                                  | 50        | $1.5 \cdot 10^3$ | $5 \cdot 10^4$   | $1.5 \cdot 10^6 > L$ | $5 \cdot 10^7 > L$   |
| $10^{12}$                                  | 15        | $5 \cdot 10^2$   | $1.5 \cdot 10^4$ | $5 \cdot 10^5$       | $1.5 \cdot 10^7 > L$ |

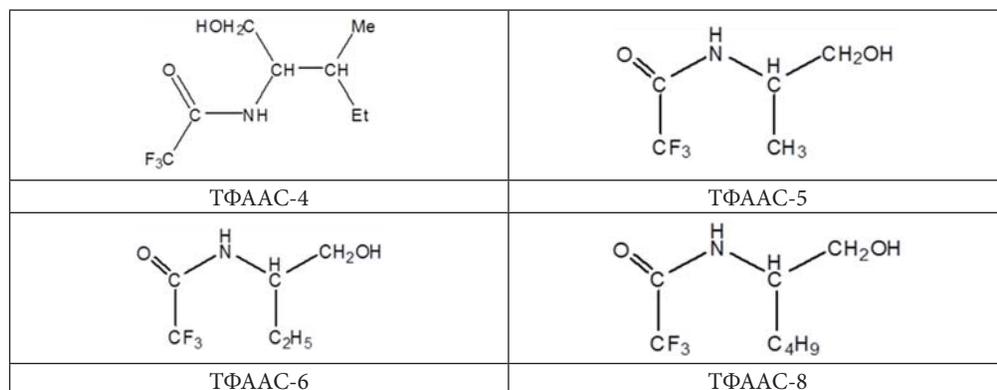


Рис. 1. Структурные формулы ТФААС-4, ТФААС-5, ТФААС-6, ТФААС-8.

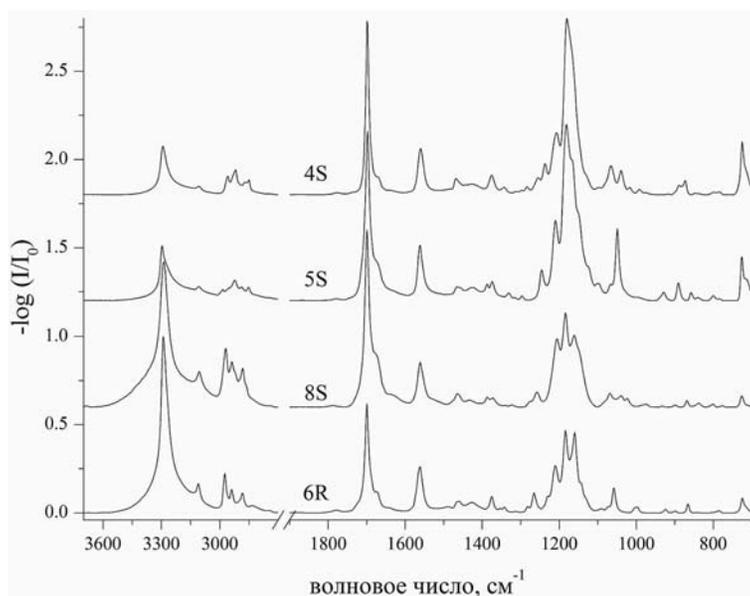


Рис. 2. Примеры ИК-спектров ксерогелей струн (после полного испарения растворителя). Приведены спектры ксерогелей гомохиральных растворов в четыреххлористом углероде соединений (снизу вверх): ТФААС-6R, ТФААС-8S, ТФААС-5S, ТФААС-4SS. Для улучшения обзора, спектры сдвинуты один относительно другого вдоль оси ординат.

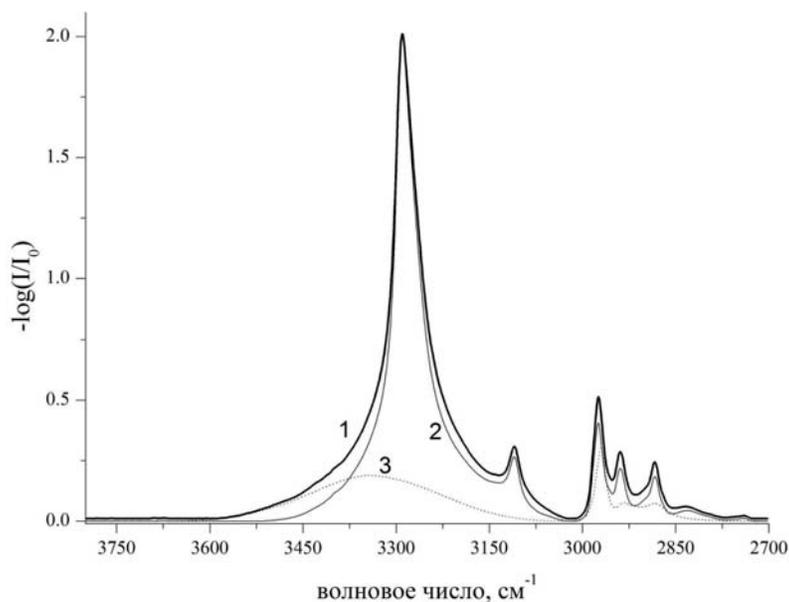


Рис. 3. Сопоставление полос поглощения, принадлежащих колебаниям  $\nu(\text{N-H})$  и  $\nu(\text{O-H})$ , в ИК-спектрах струн на основе ТФААС-6(R). 1 – гель в изопропанол; 2 – ксерогель; 3 – спектр чистого изопропанола

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гольданский В.И., Кузьмин В.В. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии в природе и происхождение жизни // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 1. С. 3–50.
2. Зленко Д.В., Стовбун С.В. Модель супрамолекулярной гомохиральной струны // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 9. С. 3–10.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учебное пособие в 10-ти т. Т. VII: Теория упругости / 4-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1987. 246 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика (Теоретическая физика, т. I) / Под ред. Л.П. Питаевского; 4-е изд. М.: Физматлит, 2007. 224 с.
5. Сердюк И., Заккаи Н., Заккаи Дж. Методы в молекулярной биофизике. Т. 1. М.: КДУ, 2009. 568 с.
6. Стовбун С.В. Структурообразование в растворах хиральных биомиметиков: дис... докт. физ.-мат. наук. М., 2012. 293 с.
7. Стовбун С.В., Скоблин А.А. Струны, анизометрические гели и растворы в химических и биологических системах // Вестник Московского университета. Серия 3 «Физика и астрономия». 2012. № 4. С. 3–15.
8. Эффекты соразмерности в хиральных струнах / С.В. Стовбун и др. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 450. № 5. С. 553–556.
9. Chirality-directed organogel formation / R.G. Kostyanovsky et al. // Mendeleev Commun. 2005. V.15, Is. 4. P. 140–141.
10. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry / 2nd ed. Chichester: J. Wiley & Sons, 2009. 990 p.

## REFERENCES

1. Gol'danskii V.I., Kuz'min V.V. Spontannoe narushenie zerkal'noi simmetrii v prirode i proiskhozhdenie zhizni [Spontaneous violation of mirror symmetry in nature and the origin of life] // Usp. Fiz. Nauk. 1989. vol. 157, no. 1. Pp. 3–50.
2. Zlenko D.V., Stovbun S.V. Model' supramolekulyarnoi gomokhiral'noi struny [Model of a homochiral supramolecular string] // Khimicheskaya fizika. 2014. vol. 33, no. 9. Pp. 3–10.
3. Landau L.D., Lifshitz E.M. Theory of Elasticity (Volume 7 of A Course of Theoretical Physics). Oxford: Pergamon Press, 1970. 165 p.
4. Landau L.D., Lifshits E.M. Mechanics (Volume 1 of A Course of Theoretical Physics). Oxford: Pergamon Press, 1969. 165 p.
5. Serdyuk I.N., Zaccai N.R., Zaccai J. Methods in Molecular Biophysics: Structure, Dynamics, Function. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1101 p.
6. Stovbun S.V. Strukturoobrazovanie v rastvorakh khiral'nykh biomimetikov: dis... dokt. fiz.-mat. nauk [Structure formation in solutions of chiral biomimetics: dis... doctor physical and mathematical sciences]. M., 2012. 293 p.
7. Stovbun S.V., Skoblin A.A. Struny, anizometricheskie geli i rastvory v khimicheskikh i biologicheskikh sistemakh [Strings, anatomic gels and solutions in chemical and biological systems] // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 3 «Fizika i astronomiya». 2012. no. 4. Pp. 3–15.
8. Effekty sorazmernosti v khiral'nykh strunakh [The effects of proportionality in chiral strings] // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2013. vol. 450. no. 5. Pp. 553–556.
9. Kostyanovsky R.G. et al. Chirality-directed organogel formation // Mendeleev Commun. 2005. vol. 15, no. 4. Pp. 140–141.
10. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry / 2nd ed. Chichester, J. Wiley & Sons, 2009. 990 p.

**ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ**

*Литвин Яков Александрович* – младший научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;

e-mail: j.a.litvin@gmail.com

*Скоблин А.А.* – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;

e-mail: ab1954@yandex.ru

*Щеголихин Александр Никитович* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук;

e-mail: shchegol@deom.chph.ras.ru

*Стовбун Сергей Витальевич* – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией химической физики биосистем Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;

e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*Litvin Yakov A.* – junior researcher of the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: j.a.litvin@gmail.com;

*Skoblin Alekslei A.* – candidate of physical and mathematical sciences, researcher at the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: ab1954@yandex.ru;

*Schegolikhin Alexander N.* – candidate of chemical sciences, senior researcher at the N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: shchegol@deom.chph.ras.ru ;

*Stovbun Sergey V.* – doctor of physical and mathematical sciences, head of the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems at the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

*Литвин Я.А., Щеголихин А.Н., Скоблин А.А., Стовбун С.В.* Экспериментальное определение размеров элементарных струн, спонтанно формирующихся в растворах хиральных трифторацетилированных аминоспиртов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 121-134.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-121-134

**BIBLIOGRAPHIC REFERENCE**

*Ya. Litvin, A. Schegolihin, A. Skoblin, S. Stovbun.* Experimental determination of the diameter of elementary strings spontaneously formed in solutions of chiral trifluoroacetylated amino alcohols // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 121-134.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-121-134

УДК 541.1 + 535

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-135-143

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В РАСТВОРАХ ХИРАЛЬНЫХ ТРИФТОРЗАМЕЩЁННЫХ АЦЕТАМИДОВ

**Литвин Я.А.<sup>1</sup>, Кузина С.И.<sup>2</sup>, Михайлов А.И.<sup>2</sup>, Стовбун С.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химической физики им. НН.Семенова РАН

119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН

142432 Московская обл., г. Черноголовка, Российская Федерация

**Аннотация.** По термическим изменениям спектров ЭПР исследована молекулярная подвижность нитроксильного радикала (далее НР) как парамагнитного зонда в метилциклогексановых растворах хиральных гелаторов – трифторзамещённых ацетамидов (синтетические аналоги биологических молекул). Фазовое состояние систем анализировалась методом сканирующей низкотемпературной калориметрии. Обнаружена необычная концентрационно-температурная зависимость подвижности НР в разбавленных растворах ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  М) трифторзамещённых ацетамидов с молекулярной массой  $\leq 200$ . Чем выше концентрация гелатора (и концентрация анизометрических структур), тем при более низкой температуре наблюдается вращение нитроксильного радикала. По температурной зависимости частоты вращения радикала были оценены энергии активации вращения НР в метилциклогексане ( $E = 3.7$  ккал/моль) и в растворах гелатора ( $E = 2.1$ – $2.7$  ккал/моль). Данные ЭПР качественно согласуются со значениями энергии активации вращения НР в растворах биомиметиков и в чистом растворителе.

**Ключевые слова:** хиральные биомиметики – трифторзамещённые ацетамиды, нитроксильный радикал, молекулярная подвижность.<sup>1</sup>

## MOLECULAR MOBILITY OF NITROXIDE RADICALS IN SOLUTIONS OF CHIRAL TRIFLUORO ACETAMIDES

**Ya. Litvin<sup>1</sup>, S. Kuzina<sup>2</sup>, A. Mihaylov<sup>2</sup>, S. Stovbun<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

ul. Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia;

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

**Abstract.** Molecular mobility of the hydroxyl radical (as paramagnetic probe) in methylcyclohexane solutions of chiral gelators (trifluoro acetamides which are synthetic analogues of biological molecules) is investigated at different temperatures using EPR spectroscopy. The phase state of systems is analyzed by scanning low-temperature calorimetry. An unusual concentration-temperature dependence of the probe particle mobility is found in dilute solutions ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  M) of trifluoro acetamides with a molecular weight  $\leq 200^*$ ). The higher the concentration of the gelator (and concentration of anisometric structures), the lower temperature is needed to rotate

the nitroxyl radical. Activation energies of nitroxyl radical rotation are estimated using Arrhenius plots of radical rotation frequency vs temperature. The energies are found to be  $E = 3.7$  kcal/mol for methylcyclohexane and  $E = 2.1-2.7$  kcal/mol for gelator solutions. EPR data are qualitatively consistent with the values of the activation energy of rotation of probe particles in solutions of biomimics in pure solvent.

**Keywords:** chiral biomimetics – trifluoro acetamides, nitroxyl radical, molecular mobility.

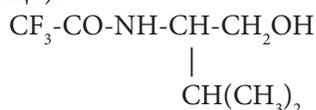
Хиральные соединения, обладающие отсутствием симметрии относительно правой и левой стороны, составляют молекулярную основу всего живого биоорганического мира. Все жизненно важные молекулы имеют одинаковую хиральность, т.е. гомотехиральны. Так, все протеины состоят из «левых» аминокислот, тогда как все нуклеиновые кислоты, крахмал, гликоген содержат сахара только «правой» формы. Гомотехиральность определяет стереоспецифичную идентичность межмолекулярных взаимодействий в процессах структурирования вещества, что необходимо для производства точных форм ферментов и двойной спирали ДНК.

Проблеме возникновения хиральной чистоты и ее роли в формировании предбиологических самоорганизующихся систем посвящен ряд работ академика В.И. Гольданского [3]. Исследования в этом направлении продолжены. В ряде работ последнего времени на примере простых физико-химических систем – хиральных биомиметиков, моделирующих особенности структурирования в биологических системах, обнаружено образование упругих анизометрических струн в гелеобразных растворах и сообщается о явлении физико-химической аннигиляции хиральных антиподов, что приводит к возникновению гомотехиральности [4-7]. Ахиральные соединения и рацемические смеси

свойством структурирования не обладают.

В работе исследована молекулярная подвижность парамагнитного зонда (нитроксильный радикал) в слабых метилциклогексановых растворах хиральных биомиметиков-гелаторов – трифторзамещенных ацетамидов, спонтанно формирующих струнообразные структуры при комнатной температуре.

**Методика эксперимента.** Трифторзамещенные ацетамиды<sup>1</sup> имели молекулярную массу  $\leq 200$ . Для оценки молекулярной подвижности парамагнитного зонда (ПМЗ) готовили 0.01 и 0.48 М растворы N-трифторацетил-R(+)-валинола (ВАЛ) в стеклующемся растворителе метилциклогексане (МЦГ):



(N-трифторацетил-R(+)-валинол)

Исследовали также растворы в МЦГ других ацетамидов  $\text{CF}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-OH}$  и  $\text{CF}_3\text{-CO-NH-C(C}_4\text{H}_9\text{)H-CH}_2\text{-OH}$ .

В образцы чистого растворителя и растворов в количестве  $(3-7) \times 10^{17}$  спин/г вводили зонд – стабильный нитроксильный радикал (НР) –

<sup>1</sup> Трифторзамещенные ацетамиды были синтезированы в лаборатории стереохимии Института химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, зав. лаб. проф. Р.Г. Костяновский; методика описана в [9].

2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинил-4-гидрокси-оксильный радикал Образцы постепенно охлаждали в парах жидкого азота или сразу замораживали до температуры 77 °К, после чего медленно разогревали в резонаторе, фиксируя температуру и регистрируя при этом спектры ЭПР. Регистрацию спектров проводили на радиоспектрометре X-диапазона ЭПР-21 при мощности СВЧ-поля  $\sim 10^{-5}$  Вт. Калориметрические кривые снимали на низкотемпературном сканирующем калориметре, созданным в ИПХФ РАН и подробно описываемом в [8], с чувствительностью  $10^{-5}$  кал/с и инерционность 50 с в диапазоне 77 – 200 °К.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Основу метода ПМЗ составляет анализ по спектрам ЭПР вращательной подвижности стабильных НР, введенных в исследуемую среду. Уникальным свойством НР является способность вступать в химические реакции без участия свободной валентности. В зависимости от типа химической связи, которая образуется между радикалом и молекулой среды, различают спиновые метки (ковалентная связь) и парамагнитные зонды. Зонд может быть низкомолекулярной добавкой, дающей информацию об интегральной подвижности среды, встраиваться в структурированные области или локализоваться вблизи определенных химических групп, образуя с ними водородные или ионные связи. В собственной кристаллической фазе спектр НР за счет спин-спиновых взаимодействий регистрируется в форме изотропного синглета ( $\Delta H \approx 1.4$  мТл) Лоренцевой формы как при 77, так и 300 °К. В растворе проявляется сверхтонкая структура от взаимодействия

неспаренного электрона с ядром азота (ядерный спин 1), однако триплетная форма спектра зависит от температуры регистрации и подвижности молекул окружения. В вязких средах при низких температурах проявляется анизотропная компонента, которая полностью усредняется при комнатной температуре. Для оценки интенсивности вращательного молекулярного движения используют параметры *время корреляции* и *частота вращения радикала* [2]. *Время корреляции*  $\tau$  (в секундах) – время, за которое значение экспоненциальной функции корреляции, описывающей скорость изменения магнитных взаимодействий в радикале, уменьшается в  $e$  раз. *Частота вращения радикала* – величина  $\nu = (\tau)^{-1}$ , обратная времени корреляции.

По данным [5; 7] в слабых растворах хирального биомиметика-гелатора ВАЛ в МЦГ при 20-25 °С спонтанно формируются нерегулярные решетки идеальных струн в виде правильного цилиндра длиной от  $10^{-2}$  до 1 см и постоянным диаметром  $\sim 1$  мкм. В фазу струны конденсируется практически 100% молекул гелатора. В струне молекулы связываются многоцентровыми межмолекулярными связями и диполь-дипольным взаимодействием. Все водородные связи находятся внутри струны, боковая поверхность инертна. Струны окружены мезофазой и взаимодействуют между собой за счет сил Ван-дер-Ваальса. На рис.1 приведена микрофотография струн, сформированных молекулами ВАЛ в растворе циклогексана.

Перед введением зонда методом сканирующей низкотемпературной калориметрии было проверено фазовое состояние систем (без стабильного

радикала). Калориметрические кривые для чистого растворителя (кривая 1) и 0.48 М раствора ВАЛ (кривая 2) представлены на рис.2. Как видно на рисунке, термические изменения стеклообразной матрицы МЦГ и раствора ВАЛ начинаются вблизи температуры жидкого азота в области расстеклования (80-85 °К). Кривые 1, 2 практически идентичны и отличаются только небольшим сдвигом (на несколько градусов) пика кристаллизации (в области 120 °К) и плавления (~150 °К). Следовательно, введение ВАЛ мало влияет на фазовое состояние растворителя и обе системы – раствор и растворитель выше 150 °К находятся в жидком состоянии.

При введении НР в спектрах ЭПР растворителя и растворов при комнатной температуре регистрируется полностью разрешенный изотропный триплет с интенсивностью линий 1 : 1 : 1,  $g = 2.006$ , константой изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $\alpha_{\text{изо}} = 1.5\text{--}1.58$  мТл, индивидуальной шириной линий  $\Delta H_{\text{и}} = 0.37$  мТл (рис.3, спектр 1). Спектр соответствует ситуации свободного вращения радикала и полного усреднения анизотропной составляющей. Используя данные, приведенные в [2] для стабильного радикала ТЕМПОН, можно принять, что *время корреляции* для состояния НР при комнатной температуре в растворах МЦГ соответствует  $\tau \cong 10^{-11}$  с.

При охлаждении образцов наблюдается тенденция сужения линий (до  $\Delta H_{\text{и}} = 0.2\text{--}0.15$  мТл), небольшое увеличение расщепления ( $\alpha_{\text{изо}} = 1.6\text{--}1.66$  мТл) и интенсивности сигнала. Соотношение интенсивностей линий триплета НР (1:1:1) сохраняется неизменным до 215–230 °К, после чего на

замедление скорости вращения радикала указывает уменьшение интенсивности высокопольной компоненты без изменения её ширины (спектр 2). Этой ситуации радикала соответствует *время корреляции*  $\tau \approx 5 \times 10^{-10}$  с.

В твердой фазе при 77 °К для всех образцов спектр ЭПР является слабо разрешенным триплетом с широкими анизотропными по СТВ компонентами и соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1 (спектр 3). Константа анизотропного СТВ, соответствующая взаимодействию вдоль оси Z,  $A_{\parallel} = 3.7\text{--}3.5\text{--}3.3$  мТл для спектра в растворителе, 0.01 и 0.48 М растворах соответственно. Спектр соответствует случаю неподвижного зонда и отражает ситуацию хаотической ориентации парамагнитных центров. При этом триплетная форма спектра свидетельствует также о полном растворении НР и образовании во всех системах истинного раствора радикала. Выделения НР в собственную фазу, как это наблюдали в [1], не происходит, синглет шириной  $\Delta H \approx 1.4$  мТл в спектрах ЭПР отсутствует. *Время корреляции* при 77 °К, согласно [2],  $\tau \geq 10^{-7}$  с.

При повышении температуры (от 77 °К) изменения в форме анизотропного триплета (спектр 3) наблюдаются в области расстеклования растворов при 80-82 °К. Во всех системах – МЦГ, 0.01 и 0.48 М растворах ВАЛ на широких компонентах убывающего триплета появляются слабые узкие линии (спектры ряда 4), отражающие ситуацию увеличения доли подвижных радикалов. Такие спектры «переходного периода» наблюдаются вплоть до температуры плавления растворов (150 – 155 °К). Полное усреднение анизотропии и появление изотропных три-

плетов, соответствующих быстрому вращению молекул ПМЗ, происходит после плавления матрицы, т.е. в жидкой фазе. Сначала (при  $\sim 170$  °К) появляется триплет в наиболее концентрированном, 0.48 М, растворе гелатора, затем при  $\sim 180$  °К в 0.01 М растворе и при  $\sim 202$  °К – в чистом растворителе (спектры рядов 5, 6). *Времена корреляции*, согласно [2], соответствуют  $\tau = 10^{-9} - 5 \times 10^{-10} - 10^{-10}$  с.

Таким образом, чем выше концентрация ацетамида-гелатора (и с ней концентрация микроанізотропических элементов), тем при более низких температурах появляются быстро вращающиеся молекулы ПМЗ (а значит, их энергия активации вращения более низкая, чем при более низких концентрациях гелатора). Такие необычные концентрационно-температурные зависимости свидетельствуют об уменьшении локальной микровязкости с повышением концентрации ВАЛ, хотя макровязкость системы при добавлении ВАЛ повышается (образуется гель). По-видимому, хиральные молекулы гелатора разрушают упорядоченную структуру растворителя и действуют как пластификатор. Возможно также, что необычная зависимость подвижности молекул зонда обусловлена свойствами гомохиральности структурных элементов струн и геля (однако проверить это напрямую не представляется возможным, т.к. в рацемических растворах струны не образуются).

При временах корреляции радикала в пределах  $10^{-9} - 10^{-11}$  с учетом изотропного вращательного движения НР в жидких растворах можно использовать приведенное в [2] уравнение для оценки времен корреляции  $\tau$  по пара-

метрам спектра ЭПР, регистрируемого при различных температурах в интервале 170–290 °К:

$$\tau = 6.65 \times 10^{-10} \times \Delta H_{\pm} \times [(I_{+}/I_{-})^{1/2} - 1],$$

где  $6.65 \times 10^{-10}$  (с×Гс) – коэффициент, определяемый величинами констант сверхтонкого и спин-орбитального взаимодействия;

$\Delta H_{\pm}$  – ширина низкопольной линии асимметричного триплета НР (Гс);

$I_{\pm}$  – интенсивность линий в слабом и сильном полях соответственно (мм).

По температурной зависимости частот вращения радикала  $\nu$  ( $\nu = 1/\tau$  с<sup>-1</sup>) с применением уравнения Аррениуса  $\nu = \nu_0 \times \exp(-E/RT)$  была построена зависимость  $\lg \nu = f(1/T)$ , из которой оценили энергию активации вращения радикала (E) и предэкспоненциальный множитель  $\nu_0$  (с<sup>-1</sup>) – частоту вращательных колебаний НР вокруг положения равновесия.

Зависимость  $\lg \nu = f(1/T)$  для трех систем нитроксильного радикала – в растворителе и в двух растворах ВАЛ (0.01 М и 0.48 М) – представлена на рис.4.

Как видно, зависимости (2, 3) для растворов мало отличаются друг от друга, энергии активации вращения радикала близки и составляют  $E = 2.1 - 2.3$  ккал/моль, предэкспонент (оценен в диапазоне температур 230–235 °К)  $\nu_0 = (1.7 - 2) \times 10^{12}$  с<sup>-1</sup>. Мало отличаются и частоты начала вращения зонда:  $\nu = 2.4 \times 10^9$  с<sup>-1</sup> (при 170 °К) в концентрированном (0.48 М) и  $\nu = 4.5 \times 10^9$  с<sup>-1</sup> (при 180 °К) в разбавленном (0.01 М) растворах ВАЛ. Но зависимости (2, 3) заметно отличаются от растворителя (1). Энергия активации вращения радикала в чистом МЦГ  $E = 3.7$  ккал/моль,  $\nu_0 = 1.9 \times 10^{13}$  с<sup>-1</sup>, частота начала вращения НР при 202 °К  $\nu = 5.2 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>.

Кинетические параметры вращения НР в растворах (в МЦГ) других гелаторов-ацетамидов  $\text{CF}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-OH}$  и  $\text{CF}_3\text{-CO-NH-C(C}_4\text{H}_9\text{)H-CH}_2\text{-OH}$  слабо зависят от концентрации гелатора и находятся в пределах 2.2 – 2.6 ккал/моль,  $\nu_0 = (3\text{--}6)\times 10^{12}$   $\text{с}^{-1}$ .

Таким образом, весь интервал значений энергий активации вращения НР в метилциклогексановых растворах исследованных гелаторов находится в пределах  $E = 2.1\text{--}2.7$  ккал/моль. Такие значения  $E$  соответствуют

энергетике Ван-дер-Ваальсовых связей НР с инертной поверхностью жёстких струнообразных структур. Для растворов ВАЛ кинетические данные ( $E$ ,  $\nu_0$ ) качественно согласуются с результатами электронного парамагнитного резонанса. В наиболее концентрированном растворе гелатора подвижность НР наблюдается (по спектрам) при самой низкой температуре (170 °К). Молекулам НР в этих условиях соответствует минимальная энергия активации вращения 2.1 ккал/моль, в чистом растворителе  $E = 3.7$  ккал/моль.



Рис. 1. Микрофотография жидкого раствора N-трифторацетил-R(+)-валинола в циклогексане (концентрация раствора 1 мг/мл) [7].

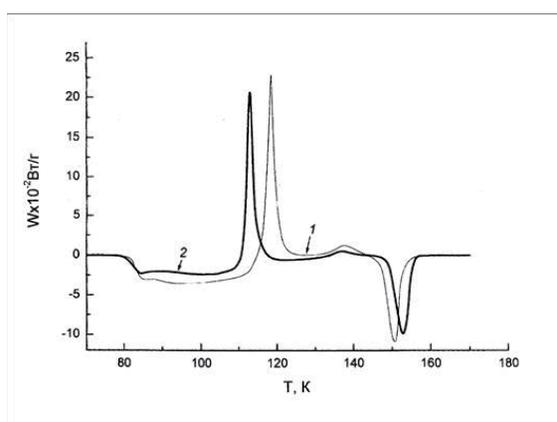


Рис. 2. Калориметрические кривые разогрева метилциклогексана (кривая 1) и 0.48 М раствора N-трифторацетил-R(+)-валинола в метилциклогексане (кривая 2).

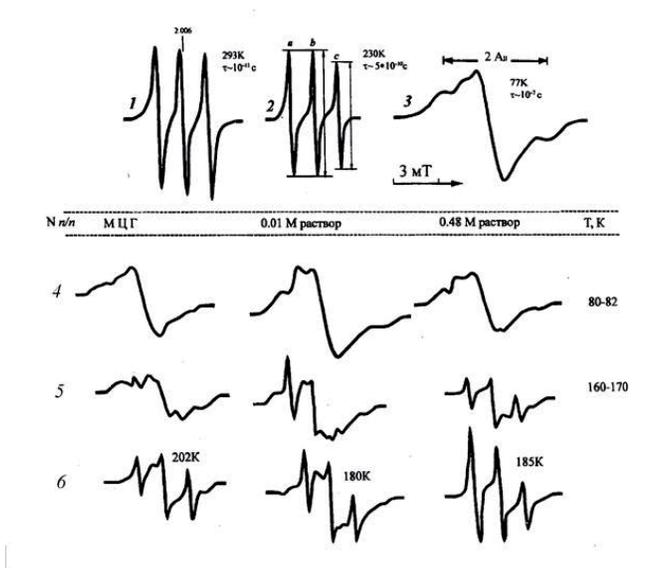


Рис. 3. Спектры ЭПР стабильного нитроксильного радикала, зарегистрированные при разных температурах в растворе чистого метилциклогексана, 0.01 и 0.48 М растворах N-трифторацетил-R(+)-валинола в метилциклогексанае.

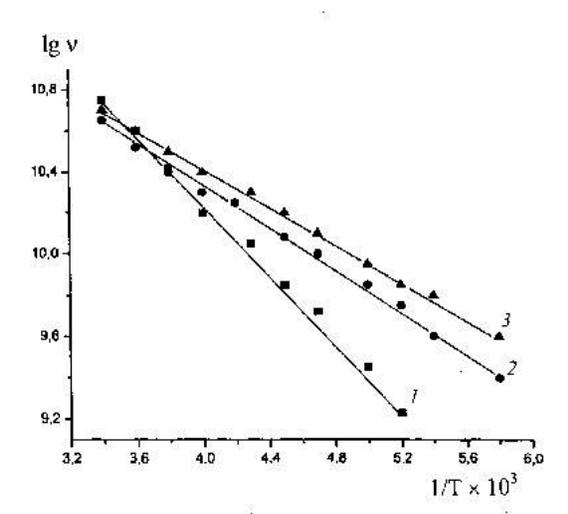


Рис. 4. Зависимость  $\lg v$  от  $1/T$  вращения нитроксильного радикала:  
 (1) – в метилциклогексанае;  
 (2) – в 0.01 М и 0.48 М (3) растворах N-трифторацетил-R(+)-валинола в метилциклогексанае.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Большаков А.И., Михайлов А.И., Гольданский В.И. Исследование молекулярной подвижности в органических кристаллах методом парамагнитного зонда // Доклады АН СССР. 1971. Т. 198. № 6. С. 1356–1360.
2. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые зонды и метки в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 245 с.
3. Гольданский В.И. Избранные труды. М.: Наука. 2008. 324 с.
4. Макроскопическая хиральность струн / С.В. Стовбун и др. // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 12. С. 55–59.
5. Стовбун С.В. Структурирование в растворах хиральных биомиметиков: автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., 2012. 49 с.
6. Стовбун С.В. Формирование конденсированной фазы (струн) в слабых растворах хиральных веществ // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 3–10.
7. Феноменологическое описание спонтанного образования макроскопических струн в низкоконцентрированных хиральных растворах и формирования анизометрических гелей / С.В. Стовбун и др. // Доклады академии наук. 2012. Т. 442. № 5. С. 645–648.
8. Barkalov, I.M., Kiryukhin, D.P. Kinetic calorimetry in study of the mechanism of low-temperature chemical reactions // Int. Rev. Phys. Chem. 1994. V.13. № 2. P. 337–367.
9. Chirality-directed organogel formation / R.G. Kostyanovsky et al. // Mendeleev Commun. 2005. V.15. Iss. 4. P. 140–141

## REFERENCES

1. Bol'shakov A.I., Mikhailov A.I., Gol'danskii V.I. Issledovanie molekulyarnoi podvzhnosti v organicheskikh kristallakh metodom paramagnitnogo zonda [Study of molecular mobility in organic crystals by the method of paramagnetic probe] // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1971. vol. 198. no. 6. Pp. 1356–1360.
2. Vasserman A.M., Kovarskii A.L. Spinovye zondy i metki v fizikokhimii polimerov [Spin labels and probes in physical chemistry of polymers]. M., Nauka, 1986. 245 p.
3. Gol'danskii V.I. Izbrannye trudy [Selected works]. M., Nauka, 2008. 324 p.
4. Stovbun S.V. et al. Macroscopic chirality of strings // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 30 (12). Pp. 55–59.
5. Stovbun S.V. Strukturirovanie v rastvorakh khiral'nykh biomimetikov: avtoref. dis. ... doktora fiz.-mat. nauk [Structure formation in solutions of chiral biomimetics: abstract of the thesis of doctor of physical and mathematical sciences]. M., 2012. 49 p.
6. Stovbun S.V. Formation of wirelike structures in dilute solution of chiral compounds // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 30 (8). Pp. 3–10.
7. Stovbun S.V. et al. Phenomenological description of the spontaneous formation of macroscopic strings in low-concentration chiral solutions and the formation of anisometric gels // Dokl. Phys. Chem. 2012. Vol. 442 (5). Pp. 645–648.
8. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. Kinetic calorimetry in study of the mechanism of low-temperature chemical reactions // Int. Rev. Phys. Chem. 1994. Vol. 13 (2). pp. 337–367.
9. Kostyanovsky R.G. et al. Chirality-directed organogel formation // Mendeleev Commun. 2005. Vol. 15 (4). Pp. 140–141.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Литвин Яков Александрович* – младший научный сотрудник ИХФ РАН Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;  
e-mail: j.a.litvin@gmail.com

*Кузина Светлана Игнатьевна* – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики Российской академии наук;

e-mail: info@panavir.ru

*Михайлов Альфа Иванович* – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института проблем химической физики Российской академии наук;

e-mail: info@panavir.ru

*Стовбун Сергей Витальевич* – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией химической физики биосистем Института химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук;

e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Litvin Yakov A.* – engineer of the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: j.a.litvin@gmail.com;

*Kuzina Svetlana I.* – doctor of chemical sciences, senior researcher at the Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: info@panavir.ru;

*Mihaylov Alpha I.* – doctor of chemical sciences, professor, Head of the Laboratory at the Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: info@panavir.ru;

*Stovbun Sergey V.* – doctor of physical and mathematical sciences, Head of the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems at the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Литвин Я.А., Кузина С.И., Михайлов А.И., Стовбун С.В.* Молекулярная подвижность нитроксильного радикала в растворах хиральных трифторзамещённых ацетамидов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 135-143.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-135-143

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*Ya. Litvin, S. Kuzina, A. Mihaylov, S. Stovbun.* Molecular mobility of nitroxide radicals in solutions of chiral trifluoro acetamides // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 135-143.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-135-143

УДК 66.0992.002.237

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-144-152

## ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ГРАНУЛИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ

**Макаренков Д.А.<sup>1</sup>, Назаров В.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА») 107076, г. Москва, ул. Богородский вал, 3, Российская Федерация

<sup>2</sup>Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ) 107023, Москва, ул. Большая Семёновская, 38, Российская Федерация

**Аннотация.** Рассмотрены основные принципы гранулирования многокомпонентных полидисперсных материалов с использованием совмещения процессов механоактивации и пластификации, описываемых на основе реологических моделей. Приведены физические модели гранулирования методами прессования и окатывания. Данный подход позволяет в несколько раз увеличить удельную объемную производительность аппаратов, существенно снизить энергозатраты и повысить качество получаемых продуктов.

**Ключевые слова:** гранулирование, многокомпонентные полидисперсные шихты, реологические модели, очаг деформации. <sup>1</sup>

## BASIC PRINCIPLES OF ENERGY-SAVING TECHNOLOGIES FOR GRANULATION OF MULTICOMPONENT POLYDISPERSE MATERIALS WITH THE HELP OF COMBINED PREPARATION PROCESSES

**D. Makarenkov<sup>1</sup>, V. Nazarov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise 'The State Scientific-Research Institute of Chemical Reagents and High-Purity Chemical Substances (IREA)' Bogorodskii val 3, 107076 Moscow, Russia;

<sup>2</sup>Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI) ul. Bol'shaya Semenovskaya 38, 107023 Moscow, Russia

**Abstract.** We consider the basic principles of granulation of multicomponent polydisperse materials with the use of combined processes of mechanical activation and plasticization, which are described on the basis of rheological models. Physical models of granulation by pressing and roll-on methods are presented. This approach allows one to increase several-fold the specific volume productivity of devices, to lower energy consumption, and to increase the quality of the received products.

**Keywords:** granulation, multicomponent polydisperse materials, rheological models, deformation zone.

В настоящее время энергосберегающие технологии получения гранулированных целевых продуктов нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Это достигается за счет выбора рациональных режимных параметров процесса и совершенствования аппаратного оформления. Однако этот путь не всегда обеспечивает получение гранулированного продукта заданного качества, что связано с тем, что в процесс гранулирования вовлекаются значительные количества отходов и техногенного сырья [5]. Эти материалы отличаются химической и физической неоднородностью, гранулометрическим и морфологическим составом.

Проанализируем процесс гранулирования таких продуктов, как органоминеральные удобрения, стекольные и эмалевые шихты, легкие и тяжелые наполнители строительной промышлен-

ности, твердотопливные композиции и комбикорма. Нами было установлено, что снижение энергозатрат обеспечивается за счет использования в совмещенных процессах измельчения и смешения дополнительной поверхностной обработки материала. Использование технологических добавок в процессах гранулирования также снижает энергозатраты [4; 7].

Процессы гранулирования осуществляются при компактировании на валках с гладкой поверхностью, прокаткой на роторных грануляторах с кольцевой или плоской матрицей и на тарельчатых и турболопастных грануляторах при скоростном окатывании [1; 2; 13]. Выбор рационального метода гранулирования (рис.1) проводится на основе системного анализа с учетом структурно-деформационных и реологических характеристик.

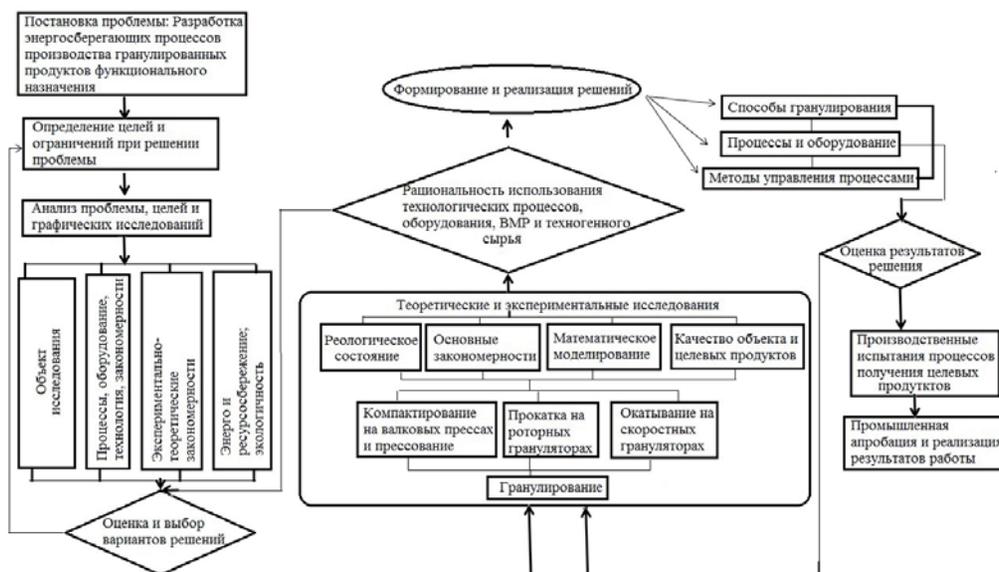


Рис.1 Алгоритм оценки и выбора метода гранулирования и аппаратного оформления при переработке многокомпонентных полидисперсных материалов (МПМ).

Указанный алгоритм выбора оптимальной технологии гранулирования учитывает изменения реологических параметров, физико-механических характеристик и кинетику гранулообразования. При её оценке используются физические модели уплотнения материалов при компактировании, прокатке и окатывании. При расчете процесса компактирования на валковом прессе используются основные положения механики дисперсных сред [1; 10]. Уплотнение материала осуществляется в очаге деформации, ограниченном цилиндрическими поверхностями валков и загрузочного бункера. При движении материала на него действуют силы тяжести, трения, адгезии и когезии и внешнее давление от объема шихты в бункере. Также необходимо учитывать капиллярные, молекулярные силы и межфазное поверхностное натяжение связующей жидкости [2; 14].

Использование дополнительной подготовки на стадии смешения приводит к перераспределению влаги по объему, и среда переходит из коагуляционной в коагуляционно-кристаллизационную [3]. Соответственно, меняются такие характеристики среды, как сыпучесть  $Q$  (кг/м<sup>2</sup>сек) и пластическая прочность  $P_m$  (МПа) [5]. При прохождении элемента шихты через очаг деформации под действием внешних нагрузок валкового пресса в нем возникают упруго-пластические деформации. При этом напряженно-деформационное состояние описывается на основе теории предельного равновесия. Расчет распределения контактных напряжений на поверхности валка сводится к определению поля напряжений в слоях порошка в очаге деформа-

ции. При рассмотрении элементарного объема материала в очаге деформации нами была получена зависимость распределения контактных напряжений в зоне уплотнения с учетом дополнительной подготовки шихты [6]:

$$\sigma_n(\alpha) = \Delta \cdot \exp \left[ T \left[ \left( \frac{1}{\alpha} + \alpha \right) - \left( \frac{1}{\alpha_i} + \alpha_i \right) \right] \right], \quad (1)$$

где

$$\Delta = [3\sigma_c(1 + \sin\varphi) + C\sin\varphi] \cos\alpha_n, \quad (2)$$

$$T = f \frac{1 + \sin\varphi}{1 - \sin\varphi} \quad (3)$$

$\sigma_c$  – среднее нормальное максимальное напряжение определяется экспериментально при прессовании в закрытой матрице; для МПМ оно является функцией сыпучести ( $Q$ ) и пластической прочности ( $P_m$ );  $f$  – коэффициент внешнего трения материала по поверхности валка;  $\varphi$  – угол внутреннего трения;  $\alpha_n$ ,  $\alpha_n$  – текущий и нейтральный углы прокатки, соответственно. В результате уменьшается величина среднего нормального напряжения, что снижает энергозатраты при компактировании.

Получение гранул при прокатке на роторном грануляторе происходит при взаимодействии ролика, катящегося по поверхности перфорированной матрицы с каналами переменного сечения со слоем материала и основывается на пластической деформации гранулируемой среды. Впервые предложено рассматривать процесс образования гранул в роторном грануляторе как совокупность последовательно сменяющихся фаз уплотнения шихты: захват и предварительное уплотнение массы материала между роликом и матрицей, деформирование при движении массы по кана-

лам переменного сечения матрицы без разрыва сплошности с образованием твердого пористого тела на выходе.

При этом установлено нами, что плотносточные прессовки без разрыва сплошности материала в грануле получаются только в случае постоянного силового воздействия прокатывающих роликов на материал, проходящий через каналы матрицы. Снижение энергозатрат обеспечивается за счет определенного режима движения материала, характеристик шихты (влажность ( $W$ ), грансостав ( $d_{0,5}$ ) и плотность ( $\rho$ )), геометрии канала, соотношения живых сечений на внешней поверхности матрицы и на поверхности выхода гранул из каналов [7].

Энергосбережение МПМ с использованием техногенного сырья с вторичными материальными ресурсами (ВМР) методами окатывания обеспечивается за счет использования скоростных динамических режимов работы гранулирующего оборудования<sup>1</sup>. Использование повышенных скоростей движения вала с лопатками в горизонтальном аппарате и скорости вращения чаши тарельчатого гранулятора приводит к интенсивным соударениям между частицами и перераспределению влаги. Гранулообразование в таком случае происходит при взаимодействии между собой совокупности «пакетов» частиц, движущихся по спиральной траектории. Подбор оптимальных траекторий дви-

жения пакетов частиц осуществлялся с использованием лицензионной программы расчёта роторных смесителей формовочных материалов «Rotor v.2»<sup>2</sup>.

Нами было установлено, что увеличение частоты вращения ротора от 300 об/мин до 1300 об/мин приводит к изменению траектории и направлению выброса частиц, а их сход с лопасти происходит веерообразно. Установлено, что при углах наклона лопатки  $\alpha=5^{\circ}, 20^{\circ}$  смесь движется по направлению оси  $y$ , при этом время движения пакета частиц до встречи со следующей лопаткой увеличивается. При углах наклона лопатки  $\alpha=40^{\circ}, 45^{\circ}$  время схода смеси с лопатки уменьшается. Таким образом, можно регулировать время пребывания материала в грануляторе, кинетику гранулообразования и гранулометрический состав целевого продукта [5]. В рассмотренных процессах гранулирования МПМ с использованием ВМР также применяется дополнительная механическая подготовка и пластификация (за счет ввода связующих и термонагрева) [3; 11].

Выбор энергосберегающей технологии определяется оптимальными физико-механическими и реологическими характеристиками МПМ [1; 8]. Так, при прессовании методами компактирования и прокатки изменение плотности определяется по компрессионным кривым, а структурообразование при прохождении материала через очаг деформации описывается в виде четырех последовательных стадий (рис. 2) с помощью реологических моделей [4].

<sup>2</sup> Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ «Программа расчета роторных рабочих органов смесителей формовочных материалов (ROTORv.2)» (М.Ю. Ершов и Д.В. Филонов): Роспатент, 16.08. 2000 г., № 200061749.

<sup>1</sup> См. Способ гранулирования дисперсных материалов (Д.А. Макаренко, В.И. Назаров, Р.А. Санду): Патент РФ 2515293, МПК В01J2/14, подача заявки 27.12.2012 г., публикация 10.05.2014 г., патентообладатель – Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП).

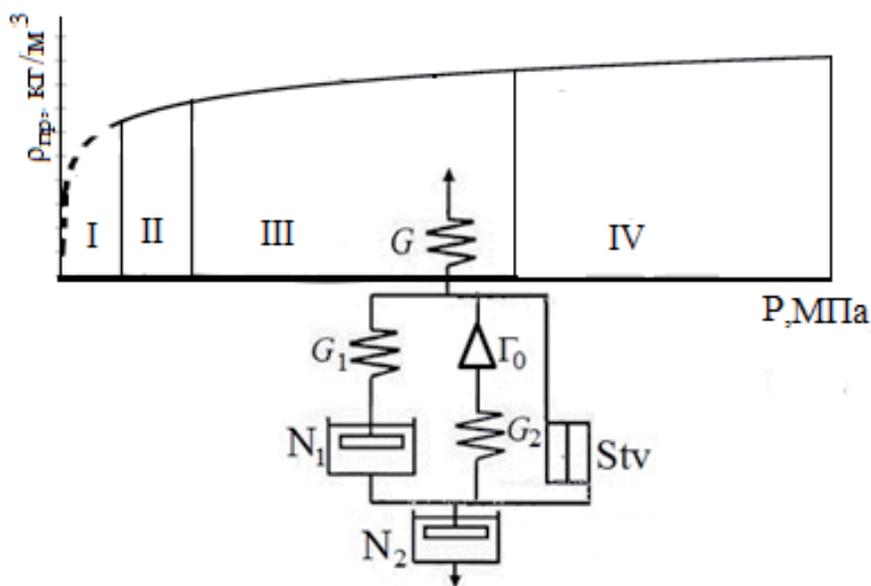


Рис. 2. Структурно-реологическая модель формирования гранул при объемном деформировании в процессе компактирования: (I-IV) – стадии уплотнения

На первой стадии в бункере валкового пресса происходит деаэрация порошков и изменение плотности от насыпной  $\rho_n$  к плотности после утряски  $\rho_{утр}$ . В этой зоне за счёт микровибраций вращающихся валков, действующих на увлажненную шихту, упругий элемент с модулем  $G$  характеризует капиллярную жидкость. Упругий элемент мгновенно воздействует на вязкий «амортизатор Ньютона» с постоянной вязкостью. Жидкость, являясь демпфером, перераспределяется в межпоровом пространстве и обеспечивает плотность  $\rho_{утр}$ .

На второй стадии до момента получения прессовок с минимальной прочностью происходит образование прочно-плотной структуры, и среда ведет себя как сыпуче-пластичная, описываемая моделью Бюргера. На третьей стадии плотность и прочность прессовок растет до постоянной величины

в определенном диапазоне удельных давлений. При этом материал становится условно-пластичным, а его поведение описывается моделью Шведова. Разрушение внутренней структуры смеси сопровождается одновременным возрастанием сопротивления объемной деформации, то есть упрочнением структуры. На четвертой стадии плотность прессовок остается практически постоянной, а прочность увеличивается в процессе хранения за счет протекания твердофазных реакций. Например, при гранулировании минеральных веществ, среда становится упруго-пластичной, а на основе растительных отходов – упруго-твердеющей. Состояние таких сред после снятия нагрузок и во время хранения описывается моделью Максвелла-Томпсона [4; 6; 7].

Обобщенная структурно-реологическая модель при объемном деформировании МПМ имеет вид [6]:

$$\text{МПМ}_0 = G - (G_1/\Gamma_0 - N_1/G_2)/\text{Stv} - N_2, \quad (5)$$

где  $G_1, G_2$  – упругие элементы Гука, зависящие от сопротивления внутреннему трению и вязкости связующего;  $N_1, N_2$  – вязкий элемент Ньютона;  $\Gamma_0$  – стопор, характеризующий одностороннее деформирование;  $\text{Stv}$  – пластичный элемент Сен-Венана, характеризующий перемещение частиц МПМ.

Система уравнений относительно деформаций и напряжений при компактировании упруговязкого материала имеет вид [9]:

$$\varepsilon \approx \frac{\sigma}{3K_1} + \frac{\sigma}{3K_2} \left[ 1 - e^{-\frac{K_2}{\eta n} t} \right], \quad (6),$$

$$\sigma = 3\varepsilon \left[ K_1 + K_2 \left( 1 - e^{-\frac{K_1 + K_2}{\eta n} t} \right) \right], \quad (7),$$

где:  $K_1, K_2$  – модули упругости неуплотненной смеси зависящий от внутреннего трения и связующего, соответственно;  $\eta_n$  – коэффициент объемной вязкости смеси.

На всех стадиях прессования изменяется структурная прочность гранулируемой системы.

При окатывании материалов с содержанием влаги более 20% (например, органоминеральных удобрений) происходят пространственные перемещения частиц, что определяется количеством связанной или капиллярной жидкости. Процесс гранулообразования при скоростном окатывании происходит в три стадии: формирование и рост зародышей гранул из первичных агрегатов; рост и упрочнение гранул (без перестройки структуры); уплотнение гранул с перестройкой структуры. В зависимости от влажности шихты процесс структурообразо-

вания описывается комбинацией реологических моделей (рис. 3) [4; 7].

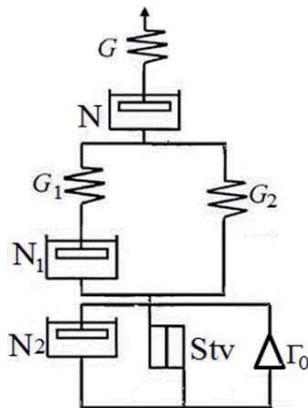


Рис. 3 Структурно-реологическая модель окатывания (на примере гранулирования органоминеральных удобрений)

Структурный вид реологической модели записывается в виде  $\text{МПМ}_{\text{ок}} = G - N - ((G_1 - N_1)/G_2) - (N_2/\text{Stv}/\Gamma_0)$ , (4) где  $G, G_1, G_2$  – упругие элементы Гука, зависящие от сопротивления внутреннему трению и вязкости связующего;  $N_1, N_2$  – вязкий элемент (амортизатор) Ньютона;  $\Gamma_0$  – стопор, характеризующий одностороннее деформирование;  $\text{Stv}$  – элемент Сен-Венана, характеризующий перемещение частиц.

Таким образом, проведенный анализ трех методов гранулирования на основе реологических моделей позволяет в определенном диапазоне влажности МПМ выбирать рациональную технологию гранулирования методами компактирования, прокатки и скоростного окатывания. Такой выбор обеспечивается совмещенными процессами подготовки шихты, включающие измельчение, смешение, поверхностную обработку и ввод дополнительных связующих.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Генералов М.Б. Механика твердых дисперсных сред в процессах химической технологии: учебное пособие. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2002. 592 с.
2. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия, 1991. 240 с.
3. Макаренков Д.А. Классификация дисперсных сред на основе вторичных материальных ресурсов по реологическим свойствам // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2012. № 3. С. 66–73.
4. Макаренков Д.А., Назаров В.И. Вопросы применения прикладной реологии в процессах гранулирования многокомпонентных полидисперсных шихт // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2013. № 3 (72). С. 185–191.
5. Макаренков Д.А., Назаров В.И. Особенности процесса гранулирования комплексных и органоминеральных удобрений в скоростных и тарельчатых грануляторах окатывания // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2012. № 4. С. 81–88.
6. Макаренков Д.А., Назаров В.И. Разработка процессов гранулирования целевых продуктов с использованием техногенного сырья методами прессования и окатывания // Пути решения экологических проблем газовых выбросов и сточных вод в производстве минеральных удобрений: материалы международной научно-практической конференции (г. Москва, 21 мая 2013 г.). М.: Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. А.Я. Самойлова, 2013. С. 13–18.
7. Макаренков Д.А., Назаров В.И., Мавлюдова Я.А. Особенности процесса граулирования топливных композиций методом прокатки на роторных грануляторах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2015. № 1. С. 42–49.
8. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепция, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 506 с.
9. Матвеев И.В., Исагулов А.З. Формование и стержневое оборудование литейных цехов. Караганда: Изд-во КарГТУ, 2004. 215 с.
10. Перельман В.Е. Формование порошковых материалов. М.: Металлургия, 1979. 232 с.
11. Промтов М.А. Синергетический подход к энергосберегающим процессам // Успехи современного естествознания. 2004. № 4. С. 163–164.
12. Систер В.Г., Мартынов Ю.В. Принципы повышения эффективности тепломассообменных процессов. Калуга: Изд-во Н.Бочкаревой, 1998. 508 с.
13. Таран А. Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: дис... докт. техн. наук. М., 2001. 524 с.
14. Теория управления окомкованием сыпучих материалов / Е.А. Исаев и др. Старый Оскол: ООО «ТНТ», 2004. 384 с.

## REFERENCES

1. Generalov M.B. Mekhanika tverdykh dispersnykh sred v protsessakh khimicheskoi tekhnologii: uchebnoe posobie [Mechanics of solid dispersed environments in the processes of chemical technology: textbook]. Kaluga, Izdatel'stvo N. Bochkarevoi, 2002. 592 p.
2. Klassen P.V., Grishaev I.G., Shomin I.P. Granulirovanie [Granulation]. M., Khimiya, 1991. 240 p.
3. Makarenkov D.A. Klassifikatsiya dispersnykh sred na osnove vtorichnykh material'nykh resursov po reologicheskim svoistvam [Classification of disperse media on the basis of secondary material resources in their rheological properties] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2012. no. 3. Pp. 66–73.

4. Makarenkov D.A., Nazarov V.I. Voprosy primeneniya prikladnoi reologii v protsessakh granulirovaniya mnogokomponentnykh polidispersnykh shikht [The application of applied rheology in the processes of granulating polydisperse multicomponent mixes] // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2013. no. 3 (72). Pp. 185–191.
5. Makarenkov D.A., Nazarov V.I. Osobennosti protsessa granulirovaniya kompleksnykh i organomineral'nykh udobrenii v skorostnykh i tarel'chatykh granulyatorakh okatyvaniya [Features of pelletizing process and complex organic-mineral fertilizers in fast and disc pelletizing granulators] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2012. no. 4. pp. 81–88.
6. Makarenkov D.A., Nazarov V.I. Razrabotka protsessov granulirovaniya tselevykh produktov s ispol'zovaniem tekhnogennoho syr'ya metodami pressovaniya i okatyvaniya [Development of processes of granulation of target products with the use of technogenic raw materials by methods of extrusion and pelletizing] Puti resheniya ekologicheskikh problem gazovykh vybrosov i stochnykh vod v proizvodstve mineral'nykh udobrenii: materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsiya (g. Moskva, 21 maya 2013 g.) [Solutions to environmental issues of gas emissions and wastewater in the production of mineral fertilizers: materials of the international scientific-practical conference (Moscow, May 21, 2013)]. M., Nauchno-issledovatel'skii institut po udobreniyam i insektofungitsidam im. prof. A.Ya. Samoilova, 2013. Pp. 13–18.
7. Makarenkov D.A., Nazarov V.I., Mavlyudova Ya.A. Osobennosti protsessa granulirovaniya toplivnykh kompozitsii metodom prokatki na rotornykh granulyatorakh [Features of the process of granulation of fuel compositions by rolling on a rotary granulators] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2015. no. 1. Pp. 42–49.
8. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Reologiya: kontseptsiya, metody, prilozheniya [Rheology: concepts, methods, applications]. SPb., Professiya, 2007. 506 p.
9. Matveenko I.V., Isagulov A.Z. Formovanie i sterzhnevoe oborudovanie liteinykh tsekhov [Molding and core equipment foundries]. Karaganda, Izd-vo KarGTU, 2004. 215 p.
10. Perel'man V.E. Formovanie poroshkovykh materialov [Molding powder materials]. M., Metallurgiya, 1979. 232 p.
11. Promtov M.A. Sinergeticheskii podkhod k energosberegayushchim protsessam [A synergistic approach to energy-efficient processes] // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2004. no. 4. Pp. 163–164.
12. Sister V.G., Martynov Yu.V. Printsipy povysheniya effektivnosti teplomassoobmennyykh protsessov [The principles of increasing the efficiency of heat and mass transfer processes]. Kaluga, Izd-vo N.Bochkarevoi, 1998. 508 p.
13. Taran A.L. Teoriya i praktika protsessov granulirovaniya rasplavov i poroshkov: dis... dokt. tekhn. nauk [Theory and practice of processes of granulation of melts and powders: dis... doctor tech. sciences]. M., 2001. 524 p.
14. Teoriya upravleniya okomkovaniem sypuchikh materialov / E.A. Isaev i dr. [Management theory for pelletizing loose materials / E.A. Isaev et al.]. Staryi Oskol, OOO «TNT», 2004. 384 p.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Макаренков Дмитрий Анатольевич* – заведующий лабораторией Государственного ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательского института химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»);  
e-mail: makarenkovd@gmail.com

*Назаров Вячеслав Иванович* – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры инженерной экологии и альтернативной энергетики Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ);  
e-mail: nazarov\_vi41@mail

---

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Makarenkov Dmitrii Anatol'evich* – candidate of technical sciences, associate professor, head of the Laboratory of the Federal State Unitary Enterprise ‘The State Scientific-Research Institute of Chemical Reagents and High-Purity Chemical Substances (FSUE IREA);  
e-mail: makarenkovd@gmail.com;

*Nazarov Vyacheslav Ivanovich* – candidate of technical sciences, associate professor, assistant professor of the Chair of Engineering Ecology and Alternative Energy Sources at the Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI);  
e-mail: nazarov\_vi41@mail.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Макаренков Д.А., Назаров В.И.* Основные принципы энергосберегающих технологий гранулирования многокомпонентных полидисперсных материалов с использованием совмещенных процессов подготовки // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 144-152.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-144-152

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*D. Makarenkov, V. Nazarov.* Basic principles of energy-saving technologies for granulation of multicomponent polydisperse materials with the help of combined preparation processes // / Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 144-152.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-144-152

# РАЗДЕЛ III. НАУКИ О ЗЕМЛЕ

---

УДК 502/504:33

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-153-157

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ РЕКУПЕРАЦИИ ПАРОВ НА АВТОЗАПРАВОЧНЫХ КОМПЛЕКСАХ

**Кривошея И.В., Солтанов С.Х., Лялина И.Ю., Юнусов Х.Б.**

*Московский государственный областной университет  
105005, г.Москва, ул. Радио, д.10А, Российская Федерация*

**Аннотация.** Одним из способов предотвращения выбросов паров летучих углеводородов является установка на резервуарах для хранения нефтепродуктов систем рекуперации паров. Этот способ может улучшить экологическую ситуацию на прилегающих к автозаправочным станциям территориях и дать значительную экономическую выгоду. Внедрение таких, относительно простых систем способно вернуть до 95 процентов обогащённых паров для дальнейшего использования или реализации. На сегодняшний момент установки для улавливания и возврата паров эффективны с точки зрения как экономической выгоды, так и экологической безопасности.

**Ключевые слова:** рекуперация паров, автозаправочный комплекс, нефтепродукты, экологическая безопасность.

## APPLICATION OF A VAPOR RECOVERY SYSTEM ON PETROL STATIONS

**I. Krivosheya, S. Soltanov, I. Lyalina, Kh. Yunusov**

*Moscow State Regional University  
ul. Radio 10a, 105005 Moscow, Russia*

**Abstract.** One of the methods for preventing emissions of volatile hydrocarbon vapors is installation of vapor recovery systems on storage tanks of petroleum products. This method can improve the ecological situation in the areas adjacent to the filling stations and result in significant economic benefits. The installation of such relatively simple systems can recover up to 95 percent of enriched vapors for future use or sale. To date, the vapor recovery systems are effective in terms of both the economic benefits and environmental safety.

**Key words:** vapor recovery system, petrol station, ecological safety, economic benefits, financial losses, environmental protection.

---

© Кривошея И.В., Солтанов С.Х., Лялина И.Ю., Юнусов Х.Б., 2016.

Эксплуатационные потери нефтепродуктов – одна из главных причин негативного влияния на окружающую среду (ОС) прилегающих к автозаправочным комплексам территорий и нефтебаз. Финансовые потери владельцев таких объектов при испарении бесспорно велики, но все же несравнимы с экологическим ущербом. Испарения из резервуаров и емкостей – основной вид потерь нефтепродуктов. Экологический ущерб представлен загрязнением воздуха, почвы и воды в местах расположения автозаправочных комплексов (АЗК), экономический – прямой недостачей денежных средств от улетучившегося топлива.

Нефтепродукты подвержены быстрому испарению на открытом воздухе. Изменение агрегатного состояния сказывается на пожарной безопасности объектов АЗК. Для данной проблемы необходимо современное решение – система рекуперации паров. С помощью инвестиций через правовые механизмы со стороны государства, квоты, льготного налогообложения. Решение о массовом внедрении новых систем, в том числе систем рекуперации паров, является экологически и экономически целесообразным и передовым способом достижения поставленной цели – улучшения экологической обстановки в районах АЗК.

В России на протяжении прошлого века проблеме испарения нефтепродуктов при транспортировке и хранении не уделялось достаточного внимания. Из основных причин потерь можно отметить несоответствие оборудования для хранения и транспортировки свойствам нефтепродуктов. На сегодняшний момент существует множество объектов с устаревшей технологией

отпуска и хранения нефтепродуктов. Парк автомобилей неуклонно растет, а в условиях жесткой конкуренции владельцы не спешат модернизировать оборудование, поскольку это увеличивает их финансовые расходы.

Изменение агрегатного состояния нефтепродуктов в резервуарах – процесс постоянный, не зависящий от температуры ОС. Его связь прослеживается с тепловым движением молекул в приповерхностном слое. В герметичном резервуаре испарение полностью насыщает углеводородными фракциями паровоздушную смесь. При отсутствии герметичности испарение может происходить непрерывно. Также отмечается потеря при отпуске нефтепродуктов или перекачки топлива из бензовоза и цистерн. Исходя из причин возникновения, виды потерь нефтепродуктов можно разделить на следующие группы [1]:

- потери от «большого дыхания»;
- потери от «малых дыханий»;
- потери от насыщения;
- потери от «обратного выхода».

Стоит отметить, что в расчёт не берутся потери от насыщения «малых дыханий», такие потери характерны только для первого наполнения резервуара вновь построенных, либо же реконструируемых АЗК. Потери от «малых дыханий» не учитываются по причине нахождения большинства емкостей для хранения нефтепродуктов под землей и отсутствия значительных суточных колебаний температур. Таким образом, наиболее характерными и значимыми видами потерь нефтепродуктов являются «обратный выход» и потери при сливе бензовозов от «больших дыханий».

Немаловажен факт изношенности большинства оборудований объектов и

морально устаревший технологический процесс. Отечественные нефтеперерабатывающие заводы построены еще в середине прошлого века и ориентированы на дизельное топливо и мазут, поскольку доля легкового транспорта была незначительна. На 2016 г. легковому транспорту принадлежит большая часть производимого и реализуемого топлива.

На сегодняшний момент на рынке представлены несколько систем рекуперации паров нефтепродуктов [2]:

- абсорбция паров нефтепродуктов охлажденным абсорбентом в режиме противотока с уже последующей десорбцией (минусом данного способа является регулярная замена абсорбента, что сказывается на стоимости процесса);

- использование в качестве абсорбента охлажденного дизельного топлива (позволяет достигнуть практически стопроцентного извлечения и сокращения количества потребляемой электроэнергии, но к минусам можно отнести дороговизну самой установки и амортизационных отчислений абсорбента – дизельного топлива);

- активированный уголь в качестве абсорбента (имеет высокую степень улавливания, но сорбент прогревается до температуры 90°C-130°C и принудительное нагревание угля пропитанного парами бензина, да еще и электрическими нагревателями, может вызвать детонацию; дополнительным минусом является недолговечность угольных фильтров);

- хладагент – жидкий азот или углекислота (применяется принцип конденсации паров нефтепродуктов путем охлаждения, а поскольку в современных реалиях постоянный подвоз жидкого азота к установке проблематичен, в связи с тем, что транспортировка

такого вида грузов строго регламентирована, выходом может послужить подключение устройства к сети, что делает его неким подобием обычного бытового холодильника, при этом сразу же отпадает вопрос о необходимости постоянной замены абсорбентов).

На схеме (см. рис.) в наиболее общем представлен процесс работы системы рекуперации паров. Из распределителя, бензовоза, топливо поступает в резервуар. Обратный клапан препятствует вытеснению паров в противоположную сторону при окончании слива. При помощи компрессора или же под давлением, пары поступают на первичную стадию рекуперации, где они естественным образом конденсируются. Оставшаяся часть газообразного топлива поступает на вторую стадию, где, в зависимости от выбора вышеперечисленных способов, может применяться как абсорбент, так и хладагент. Очищенный на 95-99 % воздух выбрасывается в атмосферу [3].

Представленные технические решения частично перекрывают проблему потери внутри емкостей. Испарения при заправке автомобилей сопутствует любому АЗК. Сегодня предложено несколько способов решения, при которых рекуперация происходит в момент заправки автомобиля внутри топливораздаточной колонки. Определенное количество пара высасывается обратно в резервуар через специальное приспособление (пистолет, шланг, клапан и насос с механизмами возврата)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> См. Постановление Правительства Москвы от 20.08.2002 г. № 663-ПП «О мерах по предотвращению выбросов паров моторного топлива в окружающую среду на объектах топливного рынка г. Москвы на период до 2010 года».

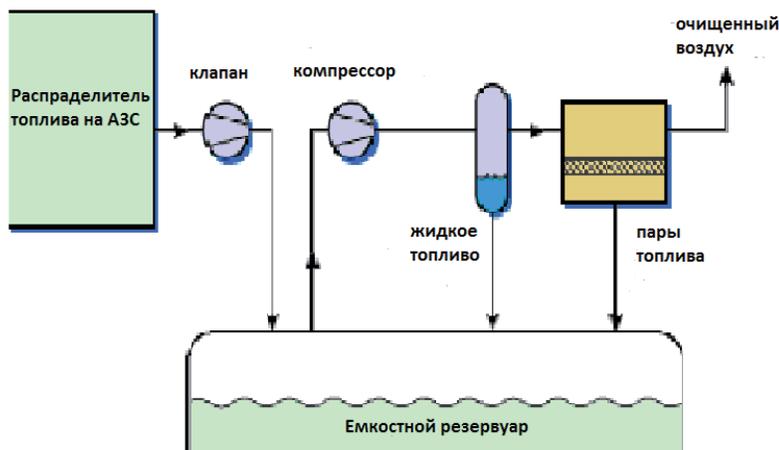


Рис. Схема процесса рекуперации паров.

Установка подобных систем нуждается в жестком административном регулировании со стороны государства<sup>1</sup>. Несмотря на разнообразие представ-

ленных решений, проблема оснащения АЗК системами рекуперации паров еще не решена и требует комплексного и рационального подхода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А.А., Архаров И.А., Емельянов В.Ю. Деньги на ветер: обзор действующих систем улавливания паров нефтепродуктов // Современная АЗС. 2005. № 10. С. 130–133.
2. Александров А.А., Архаров И.А., Емельянов В.Ю. Система улавливания легких фракций моторных топлив на автозаправочных станциях // Холодильная техника. 2004. № 3. С. 30–33.
3. Gasoline vapor recovery [электронный ресурс] // MTR: Membrane Technology & Research [сайт]. [2016]. URL: [http://www.mtrinc.com/gasoline\\_vapor\\_recovery.html](http://www.mtrinc.com/gasoline_vapor_recovery.html) (дата обращения: 20.04.2016).

#### REFERENCES

1. Aleksandrov A.A., Arkharov I.A., Emel'yanov V.Yu. Den'gi na veter: obzor deistvuyushchikh sistem ulavlivaniya parov nefteproduktov [Money: review of existing oil vapor recovery systems] // Sovremennaya AZS. 2005. no. 10. Pp. 130–133.
2. Aleksandrov A.A., Arkharov I.A., Emel'yanov V.Yu. Sistema ulavlivaniya legkikh fraktsii motornykh topliv na avtozapravochnykh stantsiyakh [System of recovery of volatile fractions of motor fuel at petrol stations] // Kholodil'naya tekhnika. 2004. no. 3. Pp. 30–33.
3. Gasoline vapor recovery [elektronnyi resurs] [Gasoline vapor recovery [electronic resource]] MTR: Membrane Technology & Research [sait]. [2016]. [MTR: Membrane Technology & Research [website]. [2016].]. – URL: [http://www.mtrinc.com/gasoline\\_vapor\\_recovery.html](http://www.mtrinc.com/gasoline_vapor_recovery.html) (request date 20.04.2016).

<sup>1</sup> См. Закон г. Москвы № 32 от 12 мая 2004 года № 32 «О государственном экологическом контроле в городе Москве» (действ. ред. с изм. от 21 ноября 2007 г.)

**ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ**

*Кривошея Игорь Витальевич* – аспирант кафедры общей биологии и биоэкологии Московского государственного областного университета;  
e-mail: coolplace@inbox.ru

*Солтанов Сеймур Хикметович* – аспирант кафедры общей биологии и биоэкологии Московского государственного областного университета;  
e-mail: sej99@yandex.ru

*Лялина Ирина Юрьевна* – старший преподаватель кафедры физиологии, экологии человека и медико-биологических знаний Московского государственного областного университета;  
e-mail: dekanbio@yandex.ru

*Юнусов Худайназар Бекназарович* – кандидат химических наук, доцент, декан биолого-химического факультета Московского государственного областного университета;  
e-mail: unn59@mail.ru

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*Krivosheya Igor V.* – post-graduate student of the Chair of General Biology and Bio-ecology at the Moscow State Regional University;  
e-mail: coolplace@inbox.ru;

*Soltanov Seymur Kh.* – post-graduate student of the Chair of General Biology and Bio-ecology at the Moscow State Regional University;  
e-mail: sej99@yandex.ru;

*Lyalina Irina Yu.* – senior lecturer of the Chair of Physiology, Human Ecology and Biomedicine at the Moscow State Regional University;  
e-mail: dekanbio@yandex.ru;

*Yunusov Khudainazar B.* – candidate of chemical sciences, associate professor, dean of the Department of Biology and Chemistry at the Moscow State Regional University;  
e-mail: hb.yunusov@mgou.ru;

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

*Кривошея И.В., Солтанов С.Х., Лялина И.Ю., Юнусов Х.Б.* Использование системы рекуперации паров на автозаправочных комплексах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 153-157.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-153-157

**BIBLIOGRAPHIC REFERENCE**

*I. Krivosheya, S. Soltanov, I. Lyalina, Kh. Yunusov.* Application of a vapor recovery system on petrol stations // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 153-157.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-153-157

УДК 504.06

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-158-164

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОД УГЛИЧСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПО ИНТЕГРАЛЬНЫМ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

**Лазарева Г.А.**

*Государственный университет «Дубна»*

*141980, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19, Российская Федерация*

**Аннотация.** Приведены основные результаты оценки качества вод Угличского водохранилища за период 2011-2014 гг. На основе анализа гидрохимических данных вод водохранилища выявлены преобладающие загрязняющие вещества. Рассчитаны интегральные показатели качества воды: индекс загрязнения воды, общесанитарный индекс качества воды и удельный комбинаторный индекс загрязненности воды. Итоговая оценка качества вод Угличского водохранилища показала, что в целом (по значению интегральных гидрохимических индексов) оно может быть оценено как вода «грязная».

**Ключевые слова:** Угличское водохранилище, качество вод, гидрохимические показатели.

## ESTIMATION OF WATER QUALITY OF UGLICHSKY RESERVOIR BY INTEGRATED HYDROCHEMICAL FACTORS

**G. Lazareva**

*Dubna State University*

*ul. Universitetskai 19, 141980 Dubna, Russia*

**Abstract.** We report the results of the assessment of water quality of the Uglichsky reservoir in the period from 2011 to 2014. Based on the analysis of hydrochemical data of the reservoir waters, we single out the main polluting substances. We have calculated the integrated parameters of the water quality, namely, water pollution index, all-sanitary index of water quality, and specific combinatory index of water pollution. The assessment of the water quality in the Uglichsky reservoir has shown that in general, the quality of the Uglichsky reservoir waters (based on integrated hydrochemical factors) is evaluated as 'dirty'.

**Keywords:** water quality, Uglichsky reservoir, integrated index of water quality.

Вода – один из важнейших природных ресурсов, имеет большое значение для промышленности и сельского хозяйства, но именно эти отрасли загрязняют воду и делают ее непригодной как для хозяйственно-бытового, так и питьевого использования. Дефицит чистой пресной воды становится общей мировой проблемой, поэтому крайне необходимо проводить гидрохимический анализ поверхностных вод и выявлять их качество для своевременного реагирования на изменяющуюся ситуацию. Целью нашей работы являлась оценка качества вод верхней и средней частей Угличского водохранилища по интегральным гидрохимическим показателям качества вод за 2011 - 2014 гг.

© Лазарева Г.А., 2016.

Угличское водохранилище [1] образовано плотиной Угличской ГЭС на р. Волге, на территории Ярославской, Тверской и Московской областей. Площадь зеркала водохранилища составляет 249 км<sup>2</sup>, объём 1,2 км<sup>3</sup>, длина 143 км, наибольшая ширина 5 км, средняя и максимальная глубина 5 м и 23 м соответственно, уровень колеблется в пределах 5,5 м. Водохранилище осуществляет сезонное регулирование стока, создало глубоководный подход

к каналу им. Москвы в целях развития энергетики и судоходства, используется для водоснабжения и рыбного хозяйства. На берегах водохранилища расположены такие города, как Углич, Калязин, Кимры и Дубна. В водохранилище впадают реки Медведица, Кашинка, Нерль. При проведении исследований были изучены 6 створов водохранилища (рис. 1) по гидрохимическим показателям за период с 2011-2014 гг.



Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб (створ № 29 - г. Дубна, Северная канава; створ № 30 - устье р. Дубна; створ № 31 - д. Абрамово, ниже г. Кимры; створ № 32 - пос. Белый Городок; створ № 33 - ниже г. Калязин; створ № 34 - д. Селище).

**Материалы и методы исследования.** В работе были использованы данные, предоставленные Дубнинской экоаналитической лабораторией (ДЭАЛ) ФГБУ «Центррегионводхоз», по 26 гидрохимическим показателям: температура, водородный показатель, цветность, аммоний-ион, нитрат-ион, нитрит-ион, железо общее, фосфат-ион, хлорид ион, сульфат-ион, марганец, магний, кремний, кадмий, общая жесткость, сухой остаток, ХПК, БПК,

растворенный кислород, медь, свинец, цинк, нефтепродукты, никель, кальций, удельная электрическая проводимость.

**Результаты исследований и их обсуждение.** При анализе гидрохимических данных по изученным створам Угличского водохранилища были выявлены приоритетные загрязняющие вещества, к ним относятся аммоний-ион, железо общее, марганец, нефтепродукты. Для этих веществ по всем

исследованным створам характерны высокие концентрации, превышающие ПДК<sub>в</sub>. Показатели цветности также не соответствовали нормативным значениям [3, с.183].

Для оценки качества вод Угличского водохранилища за 2011-2014 гг. были рассчитаны интегральные показатели качества вод (табл. 1) : индексы ИЗВ (индекс загрязнения воды), ИКВ (общесанитарный индекс качества воды) и УКИЗВ (удельный комбинаторный индекс загрязненности воды). В зависимости от степени загрязненности воды, выделяют 7 классов качества вод по значениям индекса ИЗВ. Расчет индекса проводится по шести показателям, из них обязательные – растворенный кислород и БПК<sub>5</sub>, остальные показатели – вещества, у которых выявлены наибольшие относительные концентрации (отношение  $C_i/PДК_i$ ) [2, с. 100]. Для определения индекса ИКВ проводится балльная оценка – каждому входящему в расчет показателю присваиваются баллы от 1 до 5, также учитывается вес показателя, после чего определяется величина индекса. По значениям индекса ИКВ выделяют 5 классов качества вод [2, с. 88]. Индекс УКИЗВ в настоящий момент становится приоритетным. При его расчете

определяется кратность превышения нормативных значений (ПДК) и повторяемость таких случаев. По значениям индекса УКИЗВ поверхностные воды разделяются на 5 классов качества, при этом 3 класс подразделяется на 2 разряда качества вод, а 4 класс – на 4 разряда [2, с. 118].

По среднегодовым значениям индекса ИЗВ в 2011 и 2013 гг. годах в большинстве створов вода характеризуется как «загрязненная» (класс качества воды – IV), в 2012 и 2014 гг. в створах наблюдается ухудшение качества воды до V класса качества – «грязная», а в створе № 30 – до V класса качества – «очень грязная». Отмечаются существенные сезонные вариации класса качества вод (рис. 2) на всех изученных створах. Так в створах № 29 и № 30 класс качества вод изменяется с IV по VI в течение года (на протяжении 2012-2014гг.), значение индекса варьировало в диапазоне от 2,6 до 10,1. Согласно среднегодовым значениям индекса ИКВ воды Угличского водохранилища с 2011 по 2014 годы во всех створах относятся к 5 классу качества, что характеризует их как «грязные». Существенных сезонных вариаций значений индекса (рис. 3) не отмечено.

Таблица 1

**Значение индексов ИЗВ, ИКВ, УКИЗВ, класс качества вод, качественное и экологическое состояние вод в створах Угличского водохранилища**

| год  | индекс                             | Створ                    |                          |                      |                          |     |     |
|------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|-----|-----|
|      |                                    | №29                      | №30                      | №31                  | №32                      | №33 | №34 |
| 2011 | ИЗВ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян. | 3,94<br>IV<br>Загрязнен. | 3,99<br>IV<br>Загрязнен. | 4,27<br>V<br>Грязные | 2,73<br>IV<br>Загрязнен. | -   | -   |

| год  | индекс                               | Створ  |  |  |  |  |  |
|------|--------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
|      |                                      | №29  | №30  | №31  | №32  | №33  | №34  |
| 2011 | ИКВ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян.   | 0,37<br>5<br>Грязные                               | 0,36<br>5<br>Грязные                               | 0,36<br>5<br>Грязные                               | 0,36<br>5<br>Грязные                               | -  | -  |
|      | УКИВЗ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян. | 4,83<br>4 -грязн.,<br>разряд "в"<br>очень грязная  | 4,00<br>4 -грязн.,<br>разряд "в"<br>очень грязная  | 4,08<br>4 -грязн.,<br>разряд "в"<br>очень грязная  | 4,07<br>4 -грязн.,<br>разряд "в"<br>очень грязная  | -  | -  |
| 2012 | ИЗВ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян.   | 5,28<br>V<br>Грязные                               | 5,07<br>V<br>Грязные                               | 4,30<br>V<br>Грязные                               | 4,58<br>V<br>Грязные                               | 4,14<br>V<br>Грязные                               | 3,88<br>IV<br>Загрязнен.                           |
|      | ИКВ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян.   | 0,34<br>5<br>Грязные                               | 0,34<br>5<br>Грязные                               | 0,35<br>5<br>Грязные                               | 0,35<br>5<br>Грязные                               | 0,34<br>5<br>Грязные                               | 0,34<br>5<br>Грязные                               |
|      | УКИВЗ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян. | 4,68<br>4-грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная  | 4,28<br>4-грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная  | 4,58<br>4-грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная  | 4,47<br>4-грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная  | 3,98<br>4-грязная,<br>разряд "б"<br>грязная        | 4,00<br>4-грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная  |
| 2013 | ИЗВ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян.   | 4,25<br>V<br>Грязные                               | 7,06<br>VI<br>Оч. грязн.                           | 3,64<br>IV<br>Загрязнен.                           | 3,60<br>IV<br>Загрязнен.                           | 3,72<br>IV<br>Загрязнен.                           | 3,76<br>IV<br>Загрязнен.                           |
|      | ИКВ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян.   | 0,36<br>5<br>Грязные                               | 0,33<br>5<br>Грязные                               | 0,36<br>5<br>Грязные                               | 0,36<br>5<br>Грязные                               | 0,34<br>5<br>Грязные                               | 0,34<br>5<br>Грязные                               |
|      | УКИВЗ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян. | 4,45<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,35<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,16<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,28<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,23<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,17<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная |
| 2014 | ИЗВ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян.   | 4,20<br>V<br>Грязные                               | 5,73<br>V<br>Грязные                               | 4,75<br>V<br>Грязные                               | 4,73<br>V<br>Грязные                               | 4,67<br>V<br>Грязные                               | 4,68<br>V<br>Грязные                               |
|      | ИКВ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян.   | 0,36<br>5<br>Грязные                               | 0,35<br>5<br>Грязные                               | 0,33<br>5<br>Грязные                               | 0,35<br>5<br>Грязные                               | 0,35<br>5<br>Грязные                               | 0,36<br>5<br>Грязные                               |
|      | УКИВЗ<br>Класс к-ва<br>Кач. состоян. | 4,56<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,56<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,32<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,34<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,36<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная | 4,33<br>4 -грязная,<br>разряд "в"<br>очень грязная |

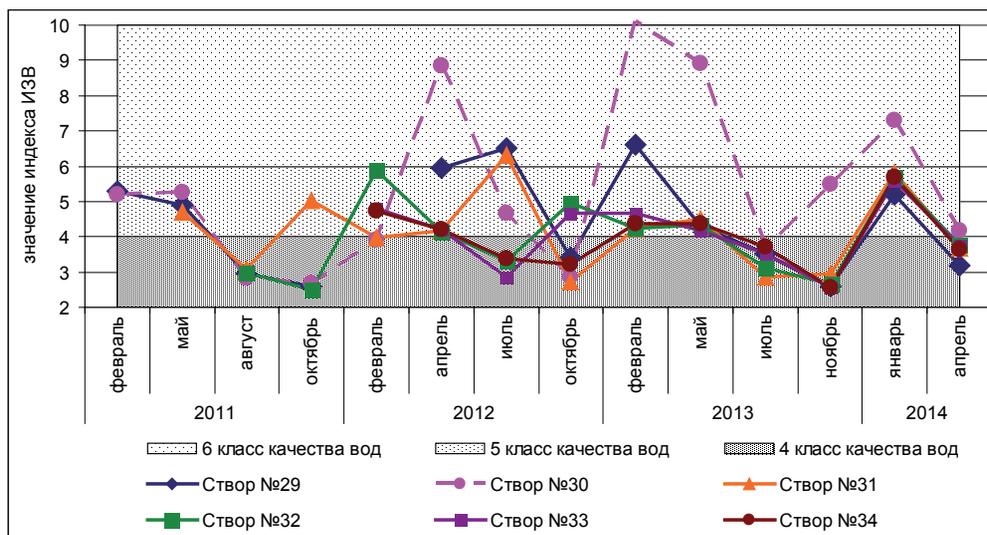


Рис. 2. Изменение значений индекса ИЗВ в створах за 2011-2014 гг.

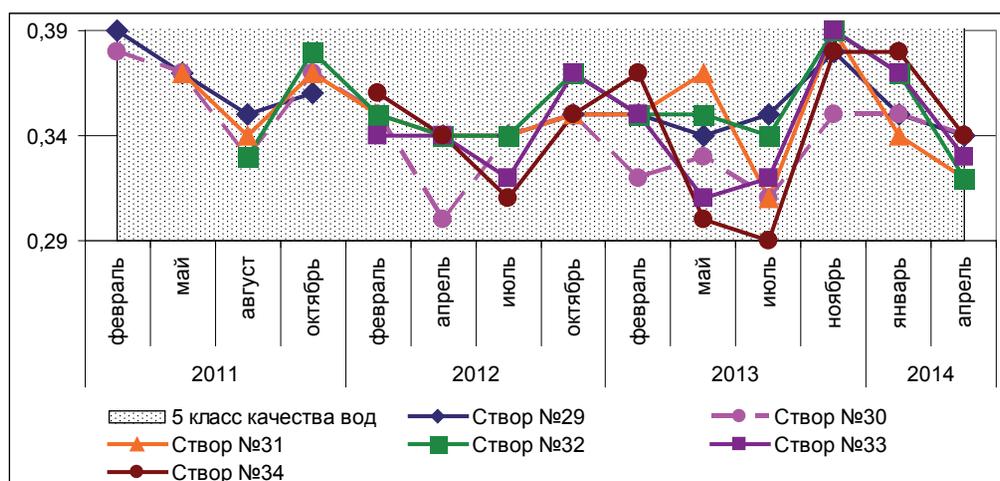


Рис. 3. Изменение значений индекса ИКВ в створах за 2011-2014 гг.

При расчете индекса УКИЗВ использовался полный обязательный перечень ингредиентов и показателей, с дополнениями по некоторым специфическим загрязняющим веществам. Классификация качества воды по степени загрязненности осуществлялась с учетом комбинаторного индекса загрязненности

воды, числа критических показателей загрязненности воды, коэффициента запаса, количества учтенных в оценке ингредиентов и показателей загрязненности. По значению индекса УКИЗВ воды Углицкого водохранилища в период 2011-2014 гг. (рис. 4) во всех створах характеризуется как «грязные» (4

класс, разряд *B* – «очень грязная»), за исключением створов №№ 30 (в 2011 г.), 33 и 34 (в 2012 г.), где вода относилась к 4 классу, разряду *B* – «грязная». В целом

состояние водохранилища за период наблюдения не изменилось, хотя в створах №№ 30, 33 и 34 после 2012 г. отмечается незначительное ухудшение качества вод.

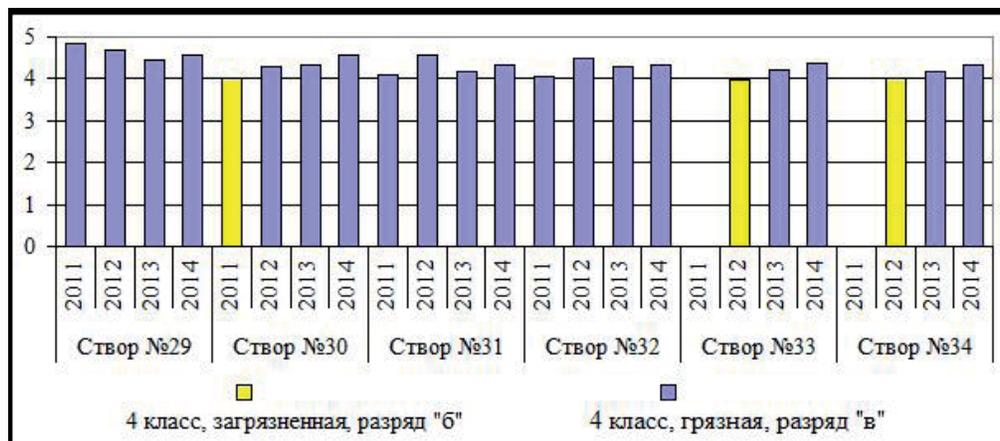


Рис. 4. Изменение значений индекса УКИЗВ в створах за 2011-2014 гг.

Расчет индексов загрязнения воды показал, что за исследуемый период (2011-2014 гг.) по значению индекса ИЗВ в целом вода водохранилища характеризуется как «загрязненная» - «грязная», IV-V класс качества. По значению индекса ИКВ вода во всех створах относится к 5 классу и характеризует их как «грязные». По значению индекса УКИЗВ качество вод изученных створов водохранилища относится к 4 классу, оценивается как «грязная» (разряд *B* – «очень грязная»), и хотя точность рассчитанной комплексной оценки нельзя считать абсолютно достоверной (т.к. число определений по каждому веществу

менее 8 в год), однако эти показатели адекватно отражают ситуацию на водном объекте. Основной недостаток использования индексов ИЗВ и ИКВ в том, что учитываются только несколько загрязняющих веществ. Применение индекса УКИЗВ дает более точную информацию о классе качества вод, т.к. при его расчете используются все гидрохимические показатели, определяемые в пробе.

В целом можно заключить, что согласно проведенной оценке вода в изученных створах Угличского водохранилища за период 2011-2014 гг. характеризуется как «грязная».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Большая Советская энциклопедия / гл. ред. М.А. Прохоров, 3-е изд. Т. 26: Тихоходки-Ульяново. М.: Советская энциклопедия, 1977. 622 с.
2. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: учебно-методическое пособие. Ижевск: Удмуртский университет, 2012. 199 с.

3. Лазарева Г.А., Огурцова О.С. Оценка экологического состояния Угличского водохранилища по гидрохимическим показателям // Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность: сборник трудов VII международной научной конференции молодых ученых и талантливых студентов (г. Москва, 11-13 дек. 2013 г.). М.: ИВП РАН, 2014. С. 180–183.

#### REFERENCES

1. Bol'shaya Sovetskaya entsiklopediya / gl. red. A.M. Prokhorov, 3-e izd. T. 26: Tikhokhodki-Ulyanovo [The great Soviet encyclopedia / Editor-in-chief A.M. Prokhorov, 3rd ed. Vol. 26: Tikhokhodki-Ulyanovo]. M., Sovetskaya entsiklopediya, 1977. 622 p.
2. Gagarina O.V. Otsenka i normirovanie kachestva prirodnykh vod: kriterii, metody, sushchestvuyushchie problemy: uchebno-metodicheskoe posobie [Evaluation and rating of quality of natural waters: criteria, methods, existing problems: a textbook]. Izhevsk, Udmurtskii universitet, 2012. 199 p.
3. Lazareva G.A., Ogurtsova O.S. Otsenka ekologicheskogo sostoyaniya Uglichskogo vodokhranilishcha po gidrokhimicheskim pokazatelyam [Assessment of the ecological state of the Uglich reservoir by hydrochemical factors] Vodnye resursy, ekologiya i gidrologicheskaya bezopasnost': sbornik trudov VII mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii molodykh uchenykh i talantlivykh studentov (g. Moskva, 11-13 dek. 2013 g.) [Water resources, ecology and hydrological safety: proceedings of the VII international scientific conference of young scientists and talented students] (Moscow, 11-13 December 2013)]. M., IVP RAN, 2014. Pp. 180–183.

---

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

*Лазарева Галина Александровна* – кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии и наук о Земле Государственного университета “Дубна”;  
e-mail: lazarevg@mail.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Lazareva Galina A.* – candidate of biological science, associate professor of the Department of Ecology and Earth Sciences at the Dubna State University;  
e-mail: lazarevg@mail.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Лазарева Г.А.* Оценка качества вод угличского водохранилища по интегральным гидрохимическим показателям // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 158-164.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-158-164

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*G. Lazareva.* Estimation of water quality of uglichsky reservoir by integrated hydrochemical factors // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 158-164.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-158-164

УДК 502.64

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-165-173

## ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА – ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ ПОНЯТИЕ ГЕОЭКОЛОГИИ

**Розанов Л.Л.**

*Московский государственный областной университет  
105005, г. Москва, ул. Радио, д.10А*

**Аннотация.** Обсуждается содержание понятия «окружающая среда», в том числе обращено внимание, что термин «environnement» (окружающая среда) введен в науку французским географом Э. Реклю в 1869 г. При этом уточнено определение экологии как науки данное немецким биологом Э. Геккелем во «Всеобщей морфологии организмов» (1866), в котором отсутствует указанный термин «Umwelt» (окружающая среда), что принципиально для установления. В качестве объекта исследования геоэкологии рассматривается окружающая среда как взаимодействие природных и техногенных веществ, тел, условий, факторов, оказывающих прямое или опосредованное влияние на людей, животных и растения. Представление об окружающей среде как природно-техногенном целом методологически важно для упорядочения пространственно-временной информации. Глобальная дестабилизация окружающей среды актуализирует гуманистическую функцию геоэкологии как дисциплины о выживании человека в условиях техногенной цивилизации.

**Ключевые слова:** геоэкология, окружающая среда, геоэкологические процессы, геоэкологическое пространство, геоэкологический предел, экология.

## ENVIRONMENT AS A BASIC CONCEPT OF GEOECOLOGY

**L. Rozanov**

*Moscow State Regional University  
ul. Radio 10a, 105005 Moscow, Russia*

**Abstract.** We discuss the content of the concept 'environment'. The definition of 'ecology' as a science, first presented by German biologist E. Gekkelem in his fundamental work 'The General Morphology of Organisms' (1866), is clarified. Attention is drawn to the fact that in his interpretation the word 'Umwelt' (environment) is absent, which is important in terms of priority and chronology. The term 'environment' was first introduced by French geographer E. Reclus in 1869. At a current level of knowledge, the object of study of geoeology is the environment that represents an interactive collection of natural and man-made materials, facilities, conditions, and factors having a direct or indirect impact on people, animals, and plants. Presentation of the environment as a natural and technogenic issue is of methodological importance for understanding and ordering space-time information, including geoeological processes, about 'territorial human dimensions'. The growing concern about the global destabilization of the environment promotes the humanistic function of geoeology as a discipline of human survival under conditions of technological civilization.

**Key words:** geoeology, environment, geoeological processes, geoeological space, environmental limit, ecology.

Для становления геоэкологии принципиальны хронология и приоритет введения в науку основополагающего понятия «окружающая среда». Понятие – это мысль, отражающая в обобщенной форме предметы и явления действительности и связи между ними посредством фиксации общих и специфических признаков, в качестве которых выступают свойства предметов и явлений и отношения между ними. Говоря кратко, термин – это, прежде всего, имя понятия, его словесное обозначение, а понятие есть единица знания, отмеченная термином [18]. Понятия и термины, формируя и развивая научное знание, означают объективную действительность и познавательную деятельность. «Реалии – понятия – термины: таков общий порядок формирования и развития научного языка» [1, с. 16].

**Исторический аспект понятия «окружающая среда».** В обзоре географических идей с древнейших времен до наших дней указано, что древнегреческий врач Гиппократ (460-377 гг. до н.э.) «впервые изложил взгляды о влиянии окружающей среды на характер человека» [5, с. 57]. В своей книге «О воздухах, водах и местностях» (424 г. до н.э.) Гиппократ перечисляет конкретные болезни жителей, которые можно ожидать в зависимости от преобладающих ветров, воды, рельефа местности, времен года, но в особенности от воды, «ибо ей принадлежит очень большая доля участия в установлении здоровья» [3, с. 283]. При этом отметим, что в самом тексте его книги, переведенной с греческого языка, не употребляются термины «природная среда» или «окружающая среда».

Во второй половине XX в. слово "экология" приобрело значительную

известность. Обычно под экологией понимают «науку об отношениях организмов или групп организмов к окружающей их среде, или как науку о взаимоотношениях между живыми организмами и средой их обитания» [10, с. 9]. Утверждается, что «начало развития экологии как самостоятельной науки следует отсчитывать от трудов Э. Геккеля, давшего четкое определение ее содержания» [22, с. 7]; термин «экология» предложен немецким биологом Эрнстом Геккелем (1834-1919) в 1866 г. в капитальном труде «Всеобщая морфология организмов» [23]. В публикациях [например, 2; 15; 22] используется следующий перевод с немецкого языка геккелевского определения экологии как науки: «Под экологией мы понимаем общую науку об отношениях организмов с *окружающей средой* (курсив мой – Л.Р.), куда мы относим в широком смысле все «условия существования». Они частично органической, частично неорганической природы» [9, с. 66].

Для установления научной корректности перевода приведем текст оригинала: «Unter Oecologie verstehen wir die gesammte Wissenschaft von den Beziehungen des Organismus zur umgebenden Aussenwelt, wohin wir im weiteren Sinne alle «Existenz-Bedingungen» rechnen können. Diese sind theils organischer, theils anorganischer Natur» [23, с. 286]. В цитированном определении экологии Э. Геккеля отсутствует само слово «Umwelt» (окружающая среда). Буквально (или более) отвечающий геккелевскому тексту сделанный нами перевод таков: «Под экологией мы понимаем общую науку об отношении организмов к окружающему наружному миру, под которым в широком смысле мы можем

считать все «условия существования». Это бывает частично органической, частично неорганической природы. Неорганическими условиями существования организмов Э. Геккель считал физические и химические свойства их местообитаний (свет, тепло, влажность, состав воды, почвы, атмосферное электричество), а пища отнесена им к категории неорганических и органических условий существования живых организмов. «Окружающий наружный мир» (*umgebenden Aussenwelt*) или «все условия существования» (*alle «Existenz-Bedingungen»*) подразумевались как естественная живая и неживая природа.

Приведенный текст перевода геккелевского определения экологии (без термина «окружающая среда») представляется содержательно правильным, что принципиально в приоритетном и хронологическом отношении. Использование термина «окружающая среда» в тексте столетней и более давности [9] со всей очевидностью свидетельствует, что к содержанию научного перевода, в котором применена современная единица знания (понятие) следует подходить весьма тщательно, образуясь с оригиналом.

Термин «окружающая среда» (*environnement*) ввел в науку французский географ Элизе Реклю (1830-1905) в 1869 г. в многотомном сочинении «Земля. Описание жизни земного шара». В переводе с французского языка на русский читаем: «Человек мало-помалу узнавал силы природы и научался воздействовать на окружающую среду» [13, с. 6]. В книге «Цивилизация и великие исторические реки (Географическая теория прогресса и социального развития)», изданной на фран-

цузском языке в 1889 г., отечественный ученый Л.И. Мечников (1838-1888) и в предисловии к ней французский географ Э. Реклю неоднократно применяли термин «окружающая среда» [7]. Наряду с ним, в книге использованы как синонимы термины «географическая среда», «физико-географическая среда», означавшие природную среду обитания людей. В частности в ней подчеркнуто: «Главную причину и характер социальных учреждений и цивилизации данного народа мы не должны искать всецело только во влиянии окружающей среды; характер цивилизации и социального строя зависит, главным образом, от того способа приспособления к условиям окружающей среды, какой практикует данный народ» [7, с. 33]. Также отмечено, что «окружающая среда и вообще все естественные условия влияют со своей стороны на форму кооперации, направляя и координируя усилия отдельных личностей» [7, с. 68]. На русском языке книга Л.И. Мечникова была издана в России через 10 лет, в 1899 г., а в полном виде – в 1924 г.

Поскольку термин *environnement* (окружающая среда) введен в науку в 1869 г. французским географом Э. Реклю, не представляется возможным согласиться с мнением, что «термин «окружающая среда» начал применяться в зарубежной литературе еще в начале XX столетия и возник от английского слова «environment – среда, среда, окружающая что-то» [6, с. 193]. Ошибочно утверждение, что «термин «окружающая среда» возник в русском языке» [4, с. 12], так как вполне очевиден приоритет введения его в научный оборот на французском языке (*environnement* – окружающая среда).

**Окружающая среда – природно-техногенное, пространственно-временное целое.** В условиях техногенной цивилизации обостряются проблемы окружающей среды, нарастают тенденции ее глобальной дестабилизации. «Понятие “окружающая среда” включает социальные, природные и искусственно создаваемые физические, химические и биологические факторы, т.е. все то, что прямо или косвенно воздействует на жизнь и деятельность человека» [8]. Глобальное развитие человечества определяется *геоэкологическим пределом*, под которым подразумеваются необратимые изменения в окружающей среде, вызванные техногенной деятельностью и угрожающие существованию людей [16]. Планетарный предел жизни человечества четко определен доступностью питьевой воды. Согласно естественной биотической регуляции окружающей среды геоэкологический предел развития человечества будет достигнут раньше, чем пределы роста ресурсопользования.

В рамках деятельности Международного географического союза рассматривался проект по созданию мировой карты в масштабе 1:5000000 состояния окружающей среды с выделением естественного, устойчивого, неустойчивого, критического, бедственного ее состояний [11]. Научно-практическая значимость окружающей среды для человека обусловила принятие закона Российской Федерации, в котором «окружающая среда – это совокупность компонентов природной среды, природных и природно-антропогенных объектов, а также антропогенных объектов»<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Федеральный закон № 7-ФЗ от 10.01.2002 г. «Об охране окружающей среды» (действ. ред., послед. изменения внесены 21.07.2014 г. № 219-ФЗ).

В 1985 г. автор предложил понимать под «окружающей средой взаимодействующую совокупность природных и техногенных тел, веществ, условий, явлений, т.е. то земное окружение, в котором происходит (осуществляется) деятельность человека, а также функционирование общества и развитие живых и неживых объектов природы» [14, с. 129-130]. Окружающая среда как разнокачественное, материальное целое не находится в статичном равновесии, изучение ее состояния существенно в прикладном отношении [15]. Изложенные представления об окружающей среде позволяют считать необоснованным заявление в учебном пособии для студентов и аспирантов о понятии «окружающая среда», что «как правило, оно плохо определено» [4, с. 12].

Важнейшей составляющей окружающей среды является околоземное космическое пространство, представленное магнитосферой, препятствующей проникновению в биосферу губительного для живых организмов корпускулярного излучения Солнца, изолирующей их от проникающей радиации. Одновременно магнитосфера пропускает к поверхности планеты электромагнитные волны – рентгеновские и ультрафиолетовые лучи, радиоволны и лучистую энергию. За верхнюю границу окружающей среды приняты пределы магнитосферы в околоземном космическом пространстве (10-11 радиусов Земли), а за нижнюю – распространение живых организмов в приповерхностной литосфере (до глубины 4-6 км, где температура достигает +120°C).

Понятие «окружающая среда» отражает субъект-объектные отношения. Причем в качестве субъекта

окружающей среды могут быть все человечество, население региона или государства, города, объекты производственной деятельности, живые и неживые объекты природы. В зависимости от типа, масштаба, уровня субъекта будут неизбежно меняться содержание и объем его природного, техногенно-природного (техноплагенного от лат. *plaga* – толчок), техногенного окружения в пространстве и времени. Геоэкологически окружающая среда представляет собой *геоэкологическое пространство*, т.е. совокупность естественных (природных) и искусственных (техногенных) веществ, тел, факторов, составляющих сферу жизнедеятельности человека, функционирования животных и растений.

В нашей стране понятие «окружающая среда» вошло в содержание Конституции Российской Федерации от 12 декабря 1993 года (ст. 36, 42, 58, 72). Конституционное понятие «окружающая среда», прежде всего, антропоцентрическое, свидетельствующее об условиях жизни людей (населения). В настоящее время позитивное качество окружающей среды является не только одним из необходимых условий эффективной и доходной работы, но и потребительским благом, сферой жизни людей в системе техногенной цивилизации.

Уникальность проблем окружающей среды, озабоченность ее состоянием для человека, международная и национальная значимость подчеркивают актуальность рассмотрения окружающей среды в качестве объекта изучения геоэкологии [16]. Окружающая среда изменяется под воздействием природных и техногенных факторов

на локальном, региональном, глобальном уровнях. Изучение свойств, функционирования, динамики реальной окружающей среды направлено на выявление пространственно-временных геоэкологических отношений и взаимосвязей с ней человека и его деятельности. На современном уровне знаний предметом исследования геоэкологии считаются *геоэкологические процессы* – изменения здоровья и жизнедеятельности человека, перемены в состоянии растительных и животных организмов под прямым или опосредованным воздействием окружающей среды. Изучая процессы в окружающей среде, специалисты обратили внимание на так называемый «неизвестный геологический фактор» (совокупное геофизическое и геохимическое воздействие в областях геологической нестабильности, влияющее на психическое состояние населения), в результате чего «люди становятся более эмоциональными, более внушаемыми, более агрессивными, мстительными» [21, с. 254].

Осознание окружающей среды как сферы жизнедеятельности людей, их местонахождения в объективном мире вызывает необходимость целенаправленной деятельности – субъектно-предметной активности в решении локальных, региональных, глобальных геоэкологических проблем.

В XXI столетии приоритетными считаются следующие глобальные проблемы жизнеобеспечения: дефицит пресной воды, загрязнение (главным образом химическое) окружающей среды, ослабление иммунитета и сопротивляемости болезням у людей, недостаток продуктов питания. Развертывание транснациональными корпорациями (ТНК) трансгенного

растениеводства в форме долгосрочного агробизнеса – применения генетически модифицированных организмов (ГМО), потребления продуктов полученных на основе ГМО, очевидно, в будущем приведет к существенному сокращению численности населения планеты из-за утраты способности к воспроизводству потомства. Недавно установленные вспышки инфекционных заболеваний (лихорадка Эбола, вирус Зика и др.) негативно повлияют на численность населения в странах Африки, Южной Америки уже в недалеком времени.

С позиции процессно-средового подхода геоэкология – это междисциплинарная наука о современном и будущем состоянии окружающей среды, сохранении ее жизнеобеспечивающих ресурсов, т.е. жизнеспособности для нынешних и будущих поколений людей [16]. Термин «геоэкология» ввел в науку в 1966 г. немецкий географ Карл Тролль (1899-1975), что подчеркнуто им в академической публикации [19]. Вопреки этому ошибочно утверждается, что «термин «Геоэкология» был впервые введен в 1939 году немецким географом К.Троллем» [20, с. 28]. В 1970 г. термин «геоэкология» впервые упомянут отечественными учеными на V съезде Географического общества СССР. Впоследствии понятие «геоэкология» получило широкое распространение, представители научных дисциплин рассматривают геоэкологию со своих профессиональных позиций, что приводит к разнообразным, подчас противоречивым, взглядам на ее содержание и структуру. В современных условиях актуально становление геоэкологического – научно-образовательной дисциплины о познании,

постижении геоэкологии как науки о состоянии окружающей среды и геоэкологических процессах [17].

Новизна проведенного исследования заключается в установлении приоритета введения в науку термина «окружающая среда» на французском языке (*environnement*); в обосновании объекта изучения геоэкологии – реальной окружающей среды как природно-техногенного и пространственно-временном целом с позиций, прежде всего, здоровья и жизнедеятельности человека; в уточнении перевода на русский язык определения Э. Геккелем экологии как науки; в аргументации геоэкологии как дисциплины о выживании человека в условиях техногенных и биологических угроз.

**Выводы.** Окружающая среда для человека выступает обычно как природно-техногенное целое, состоящее из взаимосвязанных природных, техногенных объектов и явлений, воздействующих на жизнь, здоровье, хозяйственную деятельность и отдых людей. Обобщающее представление об окружающей среде как природно-техногенном целом методологически принципиально для уяснения и упорядочения пространственно-временной геоэкологической информации, в том числе геоэкологических процессов в «территориально-человеческом измерении».

Выявление научной сущности противоречий, возникающих между необходимостью сохранения приемлемого качества окружающей среды для жизнедеятельности человека и усиленным использованием ее жизнеобеспечивающих ресурсов, – приоритетная задача геоэкологии. Многообразные отношения между человеком и окружающей

средой предопределяют важную функцию геоэкологии – обеспечение геоэкологической информацией людей и лиц, принимающих решения на местном, региональном, государственном уровнях.

В заключение автор выражает искреннюю признательность заведующему кафедрой общей и региональной

геоэкологии МГОУ, доктору географических наук, профессору В.В. Рудскому за предоставленный оригинальный текст из книги немецкого биолога Э. Геккеля «Generelle Morphologie der Organismen. Bd. II. Allgemeine Entwicklungsgeschichte der Organismen» 1866 г. издания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алаев Э.Б. Развитие понятийного аппарата географии // Основные понятия, модели и методы общегеографических исследований: материалы Всесоюзной теоретической конференции. – М.: Институт географии АН СССР, 1984. С. 14-21.
2. Антология экологии / Сост. и коммент. Г.С. Розенберга. Тольятти: ИЭВБ, 2004. 394 с.
3. Гиппократ. Избранные книги. М.: Биомедгиз, 1936. 736 с.
4. Григорьева И.Ю. Геоэкология: учебное пособие. М.: ИНФРА-М, 2014. 270 с.
5. Джеймс П., Мартин Дж. Все возможные миры: история географических идей. М.: Прогресс, 1988. 672 с.
6. Жиров А.И. Теоретические основы геоэкологии. СПб.: СПбГУ, 2001. 377 с.
7. Мечников Л.И. Цивилизация и великие исторические реки (Географическая теория прогресса и социального развития). М.: Книгоиздательство «Голос труда», 1924. 255 с.
8. Никитин Д.П., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек: учебное пособие / 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1986. 416 с.
9. Новиков Г.А. Очерк истории экологии животных. Л.: Наука, 1980. 288 с.
10. Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975. 742 с.
11. Проект карты «Состояние окружающей среды в мире» / Н.Ф. Глазовский и др. // Известия РАН. Серия географическая. 1999. № 1. С. 108-112.
12. Реймерс Н.Ф. Экология (теории, законы, правила, принципы и гипотезы). М.: Россия Молодая, 1994. 367 с.
13. Реклю Э. Земля. Описание жизни земного шара. Том XII: Труд и культура человека. М.: Изд. Т-ва И.Д. Сытина, 1914. 102 с.
14. Розанов Л.Л. Четвертичные отложения и охрана окружающей среды // XI Конгресс ИНКВА: итоги и перспективы. М.: Наука, 1985. С. 129-136.
15. Розанов Л.Л. Актуальные аспекты прикладной геоэкологии // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 4. С. 46-53.
16. Розанов Л.Л. Методологический аспект геоэкологии // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2015. № 2. С. 46-56.
17. Розанов Л.Л. Геоэкологведение: итоги и перспективы // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2015. № 3. С. 54-65.
18. Суперанская А.В., Подольская Н.В., Васильева Н.В. Общая терминология: вопросы теории. М.: Наука, 1989. 247 с.
19. Троль К. Ландшафтная экология (геоэкология) и биогеоценология, терминологическое исследование // Известия АН СССР. Серия географическая. 1972. № 3. С. 114-120.

20. Трофимов В.Т. Экологические функции абиотических сфер Земли: содержание и значение для формирования теоретического базиса геоэкологии как науки // Геоэкологические проблемы современности: доклады VI Международной конференции (г. Владимир, 8 октября 2014 г.) / Под ред. И.А. Карловича. Владимир: Аркаим, 2014. С. 28–33.
21. Фёдоров А.Е. Влияние геолого-геофизических факторов на социальные процессы и активность людей // Система «Планета Земля». М.: ЛЕНАНД, 2009. С. 214–284.
22. Шилов И.А. Экология / 2-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2000. 512 с.
23. Haeckel E. Generelle Morphologie der Organismen. Bd. II: Allgemeine Entwicklungsgeschichte der Organismen. Berlin: Verlag von Georg Reimer, 1866. 462 S.

#### REFERENCES

1. Alaev E.B. Razvitie ponyatiinogo apparata geografii [The development of conceptual geography] Osnovnye ponyatiya, modeli i metody obshchegeograficheskikh issledovaniy: materialy Vsesoyuznoi teoreticheskoi konferentsii. [Basic concepts, models and methods of geographical research: materials of all-Union theoretical conference]. М., Institut geografii AN SSSR, 1984. Pp. 14–21.
2. Antologiya ekologii [Anthology of ecology]. Togliatti, IEVB, 2004. 394 p.
3. Gippokrat. Izbrannye knigi [Hippocrates. Selected Works]. М., Biomedgiz, 1936. 736 p.
4. Grigor'eva I.Yu. Geoekologiya: uchebnoe posobie [Geoeology: Textbook]. М., INFRA-M, 2014. 270 p.
5. James P., Martin G. All Possible Worlds. The History of Geographical Ideas. New York: John Wiley & Sons, 1988. 672 p.
6. Zhirov A.I. Teoreticheskie osnovy geoekologii [Theoretical bases of Geoeology]. SPb., SPb-GU, 2001. 377 p.
7. Mechnikov L.I. Tsivilizatsiya i velikie istoricheskie reki (Geograficheskaya teoriya progressa i sotsial'nogo razvitiya) [Civilization and great historical rivers (Geographical theory of progress and social development)]. М., Knigoizdatel'stvo «Golos truda», 1924. 255 p.
8. Nikitin D.P., Novikov Yu.V. Okruzhayushchaya sreda i chelovek: uchebnoe posobie / 2-e izd., pererab. i dop [Environment and people: textbook / 2nd ed. Rev. and suppl.]. М., Vysshaya shkola, 1986. 416 p.
9. Novikov G.A. Oчерк istorii ekologii zhivotnykh [Sketch of the history of animal ecology]. L., Nauka, 1980. 288 p.
10. Odum E. Fundamentals of ecology. Philadelphia–London: W.B. Saunders Company, 1953. 392 p.
11. Proekt karty «Sostoyanie okruzhayushchei sredy v mire» [Project 'Maps: State of the environment in the world'] // Izv. Ross. Akad. Nauk. Seriya geograficheskaya. 1999. no. 1. Pp. 108–112.
12. Reimers N.F. Ekologiya (teorii, zakony, pravila, printsipy i gipotezy) [Ecology (theories, laws, rules, principles and hypotheses)]. М., Rossiya Molodaya, 1994. 367 p.
13. Reclus E. The earth: a descriptive history of the phenomena of the life of the globe. New York: Harper and Brothers, 1871. 576 p.
14. Rozanov L.L. Chetvertichnye otlozheniya i okhrana okruzhayushchei sredy [Quaternary deposits and environmental protection] XI Kongress INKVA: itogi i perspektivy [XI Congress of INQUA: results and prospects]. М., Nauka, 1985. Pp. 129–136.
15. Rozanov L.L. Aktual'nye aspekty prikladnoi geoekologii [Current aspects of applied geoeology] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2013. no. 4. Pp. 46–53.

16. Rozanov L.L. Metodologicheskii aspekt geoeologii [Methodological aspects of geocology] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2015. no. 2. Pp. 46–56.
17. Rozanov L.L. Geoeologovedenie: itogi i perspektivy [Geocological science: results and prospects] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2015. no. 3. Pp. 54–65.
18. Superanskaya A.V., Podol'skaya N.V., Vasil'eva N.V. Obshchaya terminologiya: voprosy teorii [Common terminology: theory]. M., Nauka, 1989. 247 p.
19. Troll C. 1971 Landscape Ecology (Geocology) and Biogeocenology – A Terminological Study // Geoforum. 1971. Vol. 8. Pp. 43–46.
20. Trofimov V.T. Ekologicheskie funktsii abioticheskikh sfer Zemli: sodержanie i znachenie dlya formirovaniya teoreticheskogo bazisa geoeologii kak nauki [Ecological functions of abiotic spheres of Earth: content and significance in the formation of the theoretical foundation of geology as a science] Geoeologicheskie problemy sovremennosti: doklady VI Mezhdunarodnoi konferentsii (g. Vladimir, 8 oktyabrya 2014 g.) [Geocological problems of the present: reports of the VI International conference (Vladimir, October 8, 2014)] / I.A. Karlovich. Vladimir, Arkaim, 2014. Pp. 28–33.
21. Fedorov A.E. Vliyanie geologo-geofizicheskikh faktorov na sotsial'nye protsessy i aktivnost' lyudei [The influence of geological and geophysical factors on social processes and activity of people] Sistema «Planeta Zemlya» [System "Planet Earth"]. M., LENAND, 2009. Pp. 214–284.
22. Shilov I.A. Ekologiya / 2-e izd., ispr [Ecology / 2nd ed.]. M., Vysshaya shkola, 2000. 512 p.
23. Haeckel E. Generelle Morphologie der Organismen. Bd. II: Allgemeine Entwicklungsgeschichte der Organismen. [Generelle Morphologie der Organismen. Bd. II: Allgemeine Entwicklungsgeschichte der Organismen.]. Berlin, Verlag von Georg Reimer, 1866. 462 p.

---

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

*Розанов Леонид Леонидович* – доктор географических наук, профессор кафедры общей и региональной геоэкологии Московского государственного областного университета;  
e-mail: rozanovleonid@mail.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Rozanov Leonid Leonidovich* – doctor of geographical sciences, professor of the Chair of General and Regional Geoecology at the Moscow State Regional University;  
e-mail: rozanovleonid@mail.ru

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Розанов Л.Л.* Окружающая среда – фундаментальное понятие геоэкологии // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 165-173.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-165-173

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*L. Rozanov.* Environment as a basic concept of geocology // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 165-173.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-165-173



## ВЕСТНИК МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ОБЛАСТНОГО УНИВЕРСИТЕТА

Научный журнал «Вестник МГОУ» основан в 1998 г. На сегодняшний день выходят десять серий «Вестника»: «История и политические науки», «Экономика», «Юриспруденция», «Философские науки», «Естественные науки», «Русская филология», «Физика-математика», «Лингвистика», «Психологические науки», «Педагогика». Все серии включены в составленный Высшей аттестационной комиссией Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук по наукам, соответствующим названию серии. Журнал включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

Печатная версия журнала зарегистрирована в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Полнотекстовая версия и архив журнала доступна в Интернете на платформе Научной электронной библиотеки ([www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru)), а также на сайте Московского государственного областного университета ([www.vestnik-mgou.ru](http://www.vestnik-mgou.ru)).

---

### ВЕСТНИК МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ОБЛАСТНОГО УНИВЕРСИТЕТА

СЕРИЯ «ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ»

2016. №2

Над номером работали:

менеджер Отдела по изданию журнала «Вестник МГОУ» И.А. Потапова  
литературный редактор О.О. Волобуев  
переводчик И.А. Улиткин  
корректор Н.Л. Борисова  
компьютерная верстка Д.А. Заботина

Отдел по изданию научного журнала «Вестник МГОУ»  
105005, г. Москва, ул. Радио, д.10А, офис 98  
тел. (499) 261-43-41; (495) 723-56-31  
e-mail: [vest\\_mgou@mail.ru](mailto:vest_mgou@mail.ru)  
Сайт: [www.vestnik-mgou.ru](http://www.vestnik-mgou.ru)

Формат 70x108/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Minion Pro».

Тираж 500 экз. Уч.-изд. л. 10,5, усл. п.л. 11.

Подписано в печать: 28.06.2016. Выход в свет: 06.07.2016. Заказ № 2016/09-08.

Отпечатано в типографии МГОУ  
105005, г. Москва, ул. Радио, 10А