

**ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ТУРКМЕННОЙ ССР**

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ
И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

6

1966

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|------------|
| Оразов Г., Чопанов О. — Об одной теореме Г. Роббинса | 3 |
| Бердыев А. А., Шубина М. Г., Лежнев Н. Б., — Поглощение ультразвука в водных растворах CdI и CdCl ₂ | 10 |
| Агаев Я., Смирнова Н. Н., Слободчиков С. В. — Электрические свойства сплавных <i>p</i> и <i>n</i> -переходов в In As | 14 |
| Байрамов Р., Рыбакова Л. Е. — К вопросу конденсации и испарения в солнечных опреснителях | 19 |
| Беркелиев М., Дубровская Е. К. — Неустойчивое изменение ионизации <i>F</i> области ионосферы в годы минимума солнечной активности над Ашхабадом | 23 |
| Овезова А., Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А. — О строении предельных углеводородов фракции 350—450° морской (челекенской) нефти | 30 |
| Абдурагимов Р. А., Рза-Заде П. Ф., Седельников Г. С. — Изотерма растворимости четверной системы MgO—V ₂ O ₅ —MgCl ₂ —H ₂ O при 70°С | 35 |
| Гуревич М. Г., Колесникова Л. П., Самозванцева М. С., Бобылева А. А., Салимова Э. Р. — Исследование индивидуального углеводородного состава методом капиллярной хроматографии | 42 |
| Ниязов А. Н., Вахабова Х. Д., Ниязбердыева Е. Ф. — Очистка нафтенных кислот методом адсорбционной хроматографии | 51 |
| Курбанов М., Потапова А. — Некоторые результаты количественной интерпретации гравиметрических исследований Предколетдагского краевого прогиба | 59 |
| Глазунова А. В. — Определение состава пород палеозойского фундамента по характерным особенностям аномального магнитного поля | 65 |
| Алешина З. И. — История развития Байрам-Али-Марыйской зон дислокаций Мургабской впадины и перспективы ее нефтегазоносности | 75 |
| Кривошеев В. Т. — Основные черты палеогеографии и истории геологического развития Центральных и Северных Кара-Кумов в раннемеловую эпоху | 84 |
| Тановицкая Т. Х., Кожевникова Г. Е. — Условия осадконакопления центрального Колет-Дага в палеогене | 90 |
| Амманиязов К. — Стратиграфия келловейских и оксфордских отложений Большого Балхана | 97 |
| Ванчуров И. А. — Новые виды брахиопод из сеномана Туркмении | 107 |
| КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ | 113 |

| | |
|--|-----|
| Файнберг Э. Б. — К методике учета нелинейности шкалы приборов (113) | 113 |
| Таиров Б. Д. — Исследование массообмена при конденсации водяного пара из паровоздушной смеси, движущейся внутри винтового змеевика (115) | 115 |
| Бердыев А. А., Хемраев Б. — Поглощение ультразвука в смеси бензол-хлористый метилен (116) | 116 |
| Курбанниязов Н., Черемушкина А. В., Мындыев В. М. — Термоэлектродвижущая сила в сплавах железо-никель (118) | 118 |
| Баранова Р. Х., Бердыев Б. М. — Влияние примесей Си Те на термоэлектрические свойства природного галенита (119) | 119 |
| Кулиев А. М., Ягшиев Б., Мамедов Ф. Н. — Конденсация третичных алкилфенолов и их моносульфидов с формальдегидом и пиперидином (123) | 123 |
| Ходжакулиев Я. А., Быков Р. И., Вагин С. Б., Гаврилов В. П. — Юрская эпоха поднятий и ее влияние на палеогеогеологические условия формирования зон регионального нефтегазоаккумуляции туранской плиты (125). | 125 |

МЕТЕОРНЫЙ БЮЛЛЕТЕНЬ

| | |
|---|-----|
| Аругюнова А. — Визуальные наблюдения дрейфа метеорных следов в ноябре 1965 года | 128 |
|---|-----|

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ

130

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Отв. редактор — академик Академии наук Туркменской ССР С. Р. Сергиенко.
 Отв. секретарь — кандидат физико-математических наук А. А. Аширов.
 Академики Академии наук Туркменской ССР Р. П. Аннаев, В. А. Баум, П. И. Қалугин, К. К. Машрыков, Г. С. Седельников; члены-корреспонденты Академии наук Туркменской ССР А. А. Бердыев и А. Н. Ниязов; кандидаты физико-математических наук Я. Агаев, А. Нарчаев, Р. Непесов, А. Ханбердыев, О. Худайверенов; кандидат геолого-минералогических наук О. Одекюв.

3
0
4
9
3
0
5
2
1
9
5
5
4
0
7
7
3

ТУРКМЕНИСТАН ССР
ЫЛЫМЛАР АКАДЕМИЯСЫНЫҢ
ХАБАРЛАРЫ

ФИЗИКА-ТЕХНИКИ, ХИМИКИ ВЕ ГЕОЛОГИК
ЫЛЫМЛАРЫҢ СЕРИЯСЫ

6

1966

28
28
30

А ш г а б а т

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ТУРКМЕНСКОЙ ССР

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ
И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

6

1966

Ашхабад

УДК 519.21

Г. ОРАЗОВ
 О. ЧОПАНОВ

ОБ ОДНОЙ ТЕОРЕМЕ Г. РОББИНСА

1. Пусть $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots$ последовательность независимых, одинаково распределенных случайных величин и

$$\left. \begin{aligned} F(x) = P(\xi_j < x), \quad a = M\xi_j = \int_{-\infty}^{\infty} x dF(x), \quad b = M\xi_j^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 dF(x), \\ c = M\xi_j^3 = \int_{-\infty}^{\infty} x^3 dF(x), \quad v^2 = D\xi_j = \int_{-\infty}^{\infty} (x-a)^2 dF(x) \quad (0 < v^2 < \infty), \quad f(t) = Me^{it\xi_j} \end{aligned} \right\} (1)$$

Пусть $v = v(\lambda)$, где λ — параметр, случайная величина, принимающая значения 1, 2, 3, ... и

$$\left. \begin{aligned} \omega_k = P(v = k), \quad \alpha = Mv = \sum_1^{\infty} \omega_k k, \quad \beta = Mv^2 = \sum_1^{\infty} \omega_k k^2 \\ \gamma^2 = Dv = \sum_1^{\infty} \omega_k (k-\alpha)^2 = \beta - \alpha^2, \quad \Theta(t) = Me^{it(v-\alpha)/\gamma} = \sum_1^{\infty} \omega_k e^{it(k-\alpha)/\gamma} \end{aligned} \right\} (2)$$

Если v не зависит ни от каких ξ_j , то для случайной величины

$$\zeta_v = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_v, \quad (3)$$

функция распределения (ф. р.) которой будет зависеть от λ , легко найти

$$M\zeta_v = \alpha v, \quad D\zeta_v = \sigma^2 = \alpha v^2 + a^2 \gamma^2, \quad (4)$$

характеристическая функция (х. ф.) случайной величины

$$\eta_\lambda = \frac{\zeta_v - M\zeta_v}{\sqrt{D\zeta_v}} = \frac{\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_v - \alpha v}{\sigma} \quad (5)$$

будет

$$\psi(t) = Me^{it\eta_\lambda} = \sum_1^{\infty} \omega_k e^{-iaat/\sigma} f^k(t/\sigma). \quad (6)$$

Введем условия:
при $\lambda \rightarrow \infty$

$$\sigma^2 \rightarrow \infty \text{ и } \gamma = o(\sigma^2) \quad (\text{A})$$

$$\alpha = O(\gamma^2) \text{ и } \Delta = \Delta(\lambda) = 1 - \frac{\ln \gamma}{\ln \alpha} > 0. \quad (\text{B})$$

В работе Г. Роббинса [3] исследуется предельное поведение х. ф. (6) и при условии (А) доказывается справедливость соотношения

$$\psi(t) = \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2} + o(1),$$

где

$$\delta = \frac{a\gamma}{\sigma} = \left(\frac{a^2\gamma^2}{\alpha v^2 + a^2\gamma^2} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

2. В настоящей работе речь будет идти о близости этих х. ф., когда условия (А) и (В) имеют место (очевидно $\alpha \rightarrow \infty$ и $\Delta \leq \frac{1}{2}$).

Случай $\gamma^2 = O(\alpha)$ рассмотрен в работе [1].

Как известно [2], при некоторых дополнительных условиях, по близости х. ф. находят оценку расхождения между соответствующими ф. р.

При доказательстве теоремы будет использован метод, аналогичный методу доказательства теоремы в [1].

Теорема 1.

Если (А) и (В) имеют место и ξ_j имеют конечные третьи моменты, то при

$$|t| \leq T_\lambda = C_1 \alpha^{\frac{2}{3}} \Delta^* \quad (8)$$

имеет место следующее соотношение:

$$\int_{|t| \leq T_\lambda} |[\psi(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2}] / t| dt = O(\alpha^{-\frac{2}{3}} \Delta). \quad (9)$$

При малых Δ полезны следующие теоремы.

Теорема 2.

При $a \neq 0$ в условиях теоремы 1 имеет место

$$\int_{|t| \leq T'_\lambda} |[\psi(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2}] / t| dt = O(\alpha^{-\frac{1}{5}}), \quad (10)$$

где

$$T'_\lambda = C_2 \alpha^{\frac{1}{5}}.$$

Теорема 3.

В условиях теоремы 2 справедливо соотношение

$$\int_{|t| \leq T''_\lambda} |[\psi(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2}] / t| dt = O(\alpha^{-\frac{2(1-\Delta)}{7}}) \quad (11)$$

$$T''_\lambda = C_3 \alpha^{\frac{2(1-\Delta)}{7}}.$$

*) Здесь и далее C_1, C_2, \dots положительные величины, независимые от t и λ .

Проследив ход доказательства теорем, можно заметить, что если $(\nu - \alpha)/\gamma$ будет иметь абсолютный момент S -го порядка, то есть

$$\mu_S = M \left| \frac{\nu - \alpha}{\gamma} \right|^S = \frac{\gamma_S}{\gamma^S} < \infty, \quad (S \geq 2),$$

то оценки в теоремах 1–3 можно несколько улучшить.

Доказательство теоремы 1.

Напишем соотношение (6) в форме

$$\psi(t) = \sum_1^{\infty} \omega_k e^{i(k-\alpha)at/\sigma} [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^k \quad (12)$$

и обозначив

$$\psi_1(t) = \sum_1^{\infty} \omega_k e^{i(k-\alpha)at/\sigma} [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^\alpha, \quad (13)$$

будем иметь

$$\begin{aligned} |\psi(t) - \psi_1(t)| &\leq \sum \omega_k | [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^k - [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^\alpha | + \\ &\quad |_{|(k-\alpha)/\sigma^2| > d} \\ &+ | [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^\alpha | \sum \omega_k | [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^{k-\alpha} - 1 | = I_1(t) + I_2(t). \quad (14) \\ &\quad |_{|(k-\alpha)/\sigma^2| \leq d} \end{aligned}$$

Имеем

$$\begin{aligned} I_1(t) &= \sum_{d < |r| < l} \omega_k | [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^k - [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^\alpha | + 2 \sum_{|r| > l} \omega_k \leq \\ &\leq | [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^\alpha | \max_{d < |r| < l} | [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^{k-\alpha} - 1 | \cdot \sum_{|r| > d} \omega_k + 2 \sum_{|r| > l} \omega_k \leq \\ &\leq | \exp \left\{ -\frac{\nu^2 t^2 \alpha}{2 \sigma^2} \left[1 + 2i C_1 \frac{t}{\nu^2 \sigma} - 2 C_2 \frac{t^2}{\nu^2 \sigma^2} + o \left(\frac{t^2}{\sigma^2} \right) \right] + o(1) \right\} | \times \\ &\times \max_{d < |r| < l} | \exp \left\{ -\frac{\nu^2 t^2}{2} r \left[1 + 2i C_1 \frac{t}{\nu^2 \sigma} - 2 C_2 \frac{t^2}{\nu^2 \sigma^2} + o \left(\frac{t^2}{\sigma^2} \right) \right] + o(1) \right\} - 1 | \frac{\gamma^2}{\sigma^4 a^2} + \\ &+ 2 \frac{\gamma^2}{\sigma^4 l^2} \leq C_4 e^{-C_5 \frac{\alpha}{\sigma^2} t^2} \nu^2 l t^2 e^{\nu^2 l t^2} \frac{\gamma^2}{\sigma^4 d^2} + 2 \frac{\gamma^2}{\sigma^4 l^2}. \quad (*) \end{aligned}$$

Здесь

$$r = \frac{k-\alpha}{\sigma^2}, \quad C_1 = \frac{3ab-2a^3-c}{6}, \quad C_2 = \frac{4a^4-3a^2b+2ac}{12}$$

и $l > d$ могут меняться.

$$\text{Подберем } d = \frac{\gamma^{\frac{2}{3}} \frac{1}{\alpha^3}}{\sigma^2}, \quad l = C_5 \frac{\alpha}{2\nu^2 \sigma^2}.$$

Тогда (*) примет вид

$$I_1(t) \leq C_4 C_5 \frac{\alpha}{2\sigma^2} \frac{\gamma^{\frac{2}{3}}}{\alpha^{\frac{2}{3}}} t^2 e^{-C_5 \frac{\alpha}{2\sigma^2} t^2} + \frac{8\nu^4}{C_5^2} \frac{\gamma^2}{\alpha^2}.$$

Учитывая, что

$$\gamma = \alpha^{1-\Delta(\lambda)} \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} x^n e^{-bx^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2b^{(n+1)/2}}, \quad b > 0, \quad n > -1,$$

будем иметь

$$\int_{1 < |t| < T_\lambda} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt \leq 2 C_4 C_5 \frac{\alpha}{2\sigma^2} \alpha^{-\frac{2}{3}\Delta} \frac{2\sigma^2}{2C_5\alpha} + \alpha^{-2\Delta} \ln T_\lambda = O\left(\alpha^{-\frac{2}{3}\Delta}\right). \quad (15)$$

Пусть $l=1$, тогда при $\alpha^{-\frac{2}{3}\Delta} < |t| \leq 1$ (*) можно записать в усиленном виде

$$I_1(t) \leq C_6 \alpha^{-\frac{2}{3}\Delta} t^2 e^{v^2 t^2} + C_7 \alpha^{-\frac{2}{3}\Delta} |t|,$$

поэтому

$$\int_{\alpha^{-\frac{2}{3}\Delta} < |t| < 1} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt = O\left(\alpha^{-\frac{2}{3}\Delta}\right). \quad (15_1)$$

Если в (*) $l = \alpha^{\frac{2}{3}\Delta}$, то при $\alpha^{-2\Delta} < |t| < \alpha^{-\frac{2}{3}\Delta}$

$$I_1(t) \leq C_6 t^2 e^{v^2 \cdot \alpha^{\frac{2}{3}\Delta} \cdot t^2} + C_7 \alpha^{-\frac{2}{3}\Delta} |t|.$$

Отсюда

$$\int_{\alpha^{-2\Delta} < |t| < \alpha^{-\frac{2}{3}\Delta}} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt = O\left(\alpha^{-\frac{4}{3}\Delta}\right). \quad (15_2)$$

Взяв

$$l = \alpha^{\frac{8}{3}\Delta}, \quad \text{можно получить}$$

$$\int_{\alpha^{-\frac{20}{3}\Delta} < |t| < \alpha^{-2\Delta}} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt = O\left(\alpha^{-2\Delta}\right). \quad (15_3)$$

Этот процесс можно продолжить и дальше, но

$$\begin{aligned} \int_{|t| < 1} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\varepsilon < |t| < 1} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{\alpha^{-\frac{20}{3}\Delta} < |t| < 1} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt + \int_{\alpha^{-2\Delta} < |t| < \alpha^{-\frac{20}{3}\Delta}} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt + \dots \right] = \\ &= O\left(\alpha^{-2/3\Delta}\right) + O\left(\alpha^{-4/3\Delta}\right) + O\left(\alpha^{-6/3\Delta}\right) + \dots = O\left(\alpha^{-2/3\Delta}\right). \end{aligned} \quad (17)$$

Если учесть

$$\frac{\alpha}{\sigma^2} - d = \frac{\alpha}{\sigma^2} - \frac{\gamma^{2/3} \alpha^{1/3}}{\sigma^2} = \frac{\alpha^{1/3}}{\sigma^2} (\alpha^{2/3} - \gamma^{2/3}) = C_8 \frac{\alpha}{\sigma^2}, \quad 0 < C_8 < 1,$$

то нетрудно показать

$$\begin{aligned}
 I_2(t) &= \left| \frac{[e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^\alpha}{|(k-\alpha)/\sigma^2| < d} \cdot \sum \omega_k [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^{k-\alpha} - 1 \right| \ll \\
 &\ll C_9 e^{-C_{10} t^2 \frac{\alpha}{\sigma^2}} \max_{|(k-\alpha)/\sigma^2| < d} | [e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma)]^{k-\alpha} - 1 | \ll \\
 &\ll C_{11} d \cdot t^2 e^{-C_{12} t^2 \frac{\alpha}{\sigma^2}}, \quad 0 < C_{12} < C_{10}. \quad (18)
 \end{aligned}$$

Поэтому

$$\int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{I_2(t)}{t} \right| dt \ll 2 \int_0^\infty \left| \frac{C_{11} d \cdot t^2 e^{-C_{12} \frac{\alpha}{\sigma^2} t^2}}{t} \right| dt = C_{13} d \frac{\sigma^2}{\alpha} = C_{13} \alpha^{-\frac{2}{3}} \Delta. \quad (19)$$

Так как

$$\begin{aligned}
 \psi_1(t) &= \left[\sum_1^\infty \omega_k e^{i(k-\alpha)at/\sigma} \right] \left[e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma) \right]^\alpha = \\
 &= [\Theta(\delta t)] \left[\exp \left\{ -\frac{t^2}{2} \frac{\alpha}{\sigma^2} (1 + 2iC_1' \frac{t}{v^2 \sigma} - 2C_2' \frac{t^2}{v^2 \sigma^2} + o\left(\frac{t^2}{\sigma^2}\right)) \right\} + o(1) \right],
 \end{aligned}$$

имеем

$$\begin{aligned}
 \psi_1(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2} &\ll e^{-t^2(1-\delta^2)/2} |\Theta(\delta t)| \cdot |e^{-iC_1' \frac{at^3}{\sigma^3} + C_2' \frac{at^4}{\sigma^4} + o(1)} - 1| \ll \\
 &\ll C_{14} \frac{\alpha |t|^3}{\sigma^3} e^{-t^2(1-\delta^2)/2} e^{C_{15} \frac{\alpha |t|^3}{\sigma^3}} \ll C_{14} \frac{\alpha |t|^3}{\sigma^3} e^{-C_{16} \frac{\alpha}{\sigma^2} t^2},
 \end{aligned}$$

нбо

$$\frac{t^2}{2} (1 - \delta^2) - C_{15} \frac{\alpha |t|^3}{\sigma^3} = \frac{t^2}{2} \frac{\alpha v^2}{\sigma^2} - C_{15} \frac{\alpha |t|^3}{\sigma^3} \geq \frac{t^2}{2} \frac{\alpha v^2}{\sigma^2} \left(1 - C_{15} \frac{T_\lambda}{\sigma} \right) = C_{16} \frac{\alpha}{\sigma^2} t^2,$$

тогда

$$\int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\psi_1(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2}}{t} \right| dt \ll 2 \int_0^\infty C_{14} \frac{\alpha}{\sigma^3} t^2 e^{-C_{16} \frac{\alpha}{\sigma^2} t^2} dt = C_{17} \frac{\alpha}{\sigma^3} \frac{\sigma^2}{\alpha}. \quad (20)$$

Из (14), (15), (17), (19) и (20) вытекает справедливость теоремы 1.

Ход доказательства второй и третьей теоремы почти аналогичный доказательству первой теоремы. Отметим лишь, что при доказательстве теоремы 2

$$I_2(t) \ll C_{18} d |t| \max_t |t| e^{-C_{10} \frac{\alpha}{\sigma^2} t^2} = C_{19} d |t| \frac{\sigma}{\alpha^{1/3}},$$

здесь выбираем

$$d = \frac{\alpha^{1/10}}{\sigma}, \quad T_\lambda = C_2 \alpha^{1/5}.$$

При доказательстве теоремы 3

$$I_2(t) \ll C_{20} dt^2, \quad d = \sigma^{-\frac{6}{7}}, \quad T_\lambda = C_3 \alpha^{\frac{2(1-\Delta)}{7}}.$$

3. Рассмотрим несколько примеров.

1. При $a=0$ и $\Delta=0$ никакой эффективной оценки из теоремы 1 не получается. Это ясно, ибо в этом случае

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \psi(t) \neq \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2} + o(1)$$

(см., например, [3]).

2. При $a=0$, очевидно, $\delta=0$ и поэтому

$$\int_{|t| < C_1 \alpha^{2/3} \Delta} \left| \frac{\psi(t) - e^{-t^2/2}}{t} \right| dt = O(\alpha^{-2/3} \Delta).$$

3. Пусть $a \neq 0$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \Theta(t) = g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} dG(x).$$

В частности может быть

$$g(t) = e^{-t^2/2}.$$

Пусть

$$\int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\Theta(t) - g(t)}{t} \right| dt = \varepsilon(\lambda) \quad \text{и} \quad \int_{|t| < T_\lambda} |\Theta(t)| dt < \infty,$$

тогда можно найти

$$\int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\psi(t) - g(\text{sign} \delta \cdot t)}{t} \right| dt = O\left\{ \max\left[\min\left(\alpha^{-\frac{2}{3}\Delta}; \alpha^{-\frac{1}{5}}; \alpha^{-\frac{2(1-\Delta)}{7}} \right); \varepsilon(\lambda); \sqrt{1-|\delta|} \right] \right\}.$$

Здесь $T_\lambda = \min$ обратных величин, находящихся в фигурной скобке. Действительно, имеем

$$\begin{aligned} L &= \int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\psi(t) - g(\text{sign} \delta \cdot t)}{t} \right| dt < \int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\psi(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2}}{t} \right| dt + \\ &+ \int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\Theta(|\delta| t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2} - \Theta(t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2}}{t} \right| dt + \\ &+ \int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\Theta(t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2} - \Theta(t)}{t} \right| dt + \int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\Theta(t) - g(t)}{t} \right| dt = L_1 + L_2 + L_3 + L_4 \\ L_1 &= O\left[\min\left(\alpha^{-\frac{2}{3}\Delta}; \alpha^{-\frac{1}{5}}; \alpha^{-\frac{2(1-\Delta)}{7}} \right) \right] \end{aligned}$$

и по предположению

$$L_4 = \int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\Theta(\text{sign} \delta \cdot t) - g(\text{sign} \delta \cdot t)}{t} \right| dt = \int_{|t| < T_\lambda} \left| \frac{\Theta(t) - g(t)}{t} \right| dt = \varepsilon(\lambda).$$

Легко показать, что

$$|\Theta(|\delta| t) - \Theta(t)| = |\Theta[t + (|\delta| - 1)t] - \Theta(t)| \ll ||\delta| - 1| \cdot |t|,$$

поэтому

$$\begin{aligned}
L_2 &= \int_{|t| < T_\lambda} e^{-t^2(1-\delta^2)/2} \left| \frac{\Theta(\delta t) - \Theta(\text{sign } \delta \cdot t)}{t} \right| dt = \\
&= \int_{|t| < T_\lambda} e^{-t^2(1-\delta^2)/2} \left| \frac{\Theta(|\delta| \cdot t) - \Theta(t)}{t} \right| dt \leq 2|1-|\delta|| \int_0^\infty |t| \frac{e^{-t^2(1-\delta^2)/2}}{|t|} dt = \\
&= (1-|\delta|) \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{1-\delta^2}} = O(\sqrt{1-|\delta|}); \\
L_3 &= \int_{|t| < T_\lambda} |\Theta(\text{sign } \delta \cdot t)| \cdot \left| \frac{e^{-t^2(1-\delta^2)/2} - 1}{t} \right| dt \leq \\
&\leq \int_{|t| < T_\lambda} |\Theta(t)| \frac{t^2(1-\delta^2)}{2|t|} e^{t^2(1-\delta^2)/2} dt \leq \frac{T_\lambda}{2} (1-\delta^2) e^{\frac{T_\lambda^2}{2}(1-\delta^2)} \int_{|t| < T_\lambda} |\Theta(t)| dt = \\
&= C_{22} \frac{1-\delta^2}{\sqrt{1-|\delta|}} e^{o(1)} = O(\sqrt{1-|\delta|}).
\end{aligned}$$

Собирая все оценки для L_1 , L_2 , L_3 и L_4 , находим доказательство утвержденного.

Если отказаться от требования

$$\int_{|t| < T_\lambda} |\Theta(t)| dt < \infty,$$

то, взяв $T_\lambda = \frac{C_{23}}{(1-|\delta|)^{1/3}}$, для L_3 находим

$$\begin{aligned}
L_3 &\leq \int_{|t| < T_\lambda} \frac{t^2(1-\delta^2)}{2|t|} e^{\frac{T_\lambda^2}{2}(1-\delta^2)} dt \leq (1-|\delta|) T_\lambda^2 e^{\frac{T_\lambda^2}{2}(1-\delta^2)} = \\
&= C_{24} (1-|\delta|) (1-|\delta|)^{-\frac{2}{3}} e^{C_{25}(1-\delta^2)^{1/3}} = O((1-|\delta|)^{1/3})
\end{aligned}$$

и в общей оценке $O(\sqrt{1-|\delta|})$ заменяется на $O((1-|\delta|)^{1/3})$.

Туркменский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
29 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сираждинов С. Х., Оразов Г. — Известия АН УзССР, сер. физ.-мат. наук, № 1, 30–39, 1966.
2. Гнеденко Б. В., Колмогоров А. Н. — Предельные распределения для сумм независимых случайных величин, М., ГИТТЛ, 1949.
3. Robbins H. — Bull. Amer. Math. Soc., v. 54, № 12, 1151–1161, 1948.

А. А. БЕРДЫЕВ
М. Г. ШУБИНА
Н. Б. ЛЕЖНЕВ

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ CdJ_2 и $CdCl_2$

Исследованиями [1, 2] обнаружено необычное поведение скорости ультраакустических волн в водных растворах $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 . В водном растворе хлорида кадмия скорость растет очень незначительно с увеличением концентрации. Водные же растворы бромидов и йодида кадмия обнаруживают уменьшение скорости с ростом концентрации. Несмотря на это адиабатическая сжимаемость во всех этих случаях с ростом концентрации уменьшается и удовлетворяет уравнению

$$\beta = \beta_0 + AC + BC^{3/2}.$$

Из измерений коэффициентов активности, чисел перехода и других термодинамических свойств также следует, что указанные электролиты проявляют отклонения от нормального поведения электролитических растворов [3].

Между тем данных по поглощению ультразвуковых волн в водных растворах CdJ_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$ нет. В связи с этим большой интерес представляют исследования поглощения ультразвуковых волн в указанных электролитах в широком диапазоне частот и концентраций, с целью изучения релаксационных процессов.

В качестве объектов исследования выбраны CdJ_2 и $CdCl_2$.

Поглощение ультразвуковых волн измерялось импульсным методом с использованием нерезонансной генерации и приема звука кварцевыми прутками X-среза, расположенными в коаксиальных резонаторах. Измерения проводились при температуре 20°C.

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость поглощения ультразвуковых волн в водном растворе йодида кадмия на частоте 130 Мгц. Из полученных результатов следует, что при малых содержаниях соли поглощение раствора близко к поглощению в чистой воде и в области малых концентраций не меняется. Начиная с концентрации $\sim 0,05$ м/л наблюдается значительное возрастание поглощения по мере увеличения содержания CdJ_2 в растворе. Аналогичная картина наблюдается в водном растворе хлорида кадмия.

Тот факт, что в области малых концентраций поглощение по своей величине близко к поглощению в чистой воде качественно можно

объяснить, исходя из следующих соображений. Известно, что свойства водных растворов электролитов во многом зависят от взаимодействия ионов с молекулами воды. Рентгенографические исследования показали, что в разбавленных растворах электролитов средние координационные числа молекул воды, окружающих ионы, близки к координационным

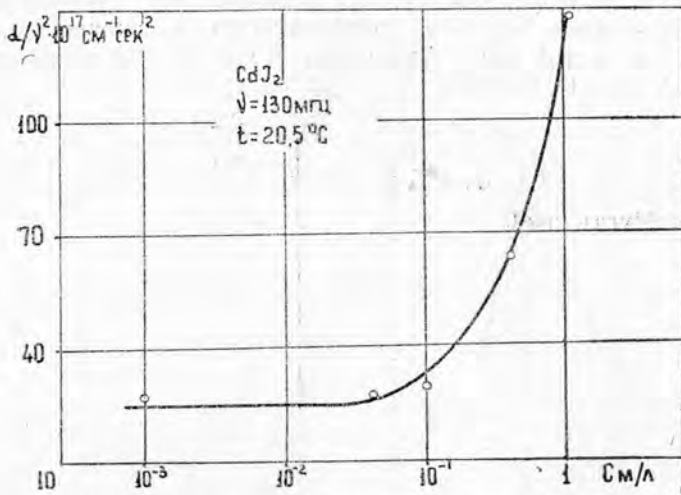


Рис. 1. Концентрационная зависимость поглощения ультразвука в растворе электролита CdJ_2 .

числам молекул в чистой воде. Конечно, ионы искажают структуру воды. Но, как оказалось, координационное число если и меняется при этом, то в очень незначительной степени. Таким образом, состояние ионов в разбавленных водных растворах соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора [4].

С ростом концентрации соли, растворенной в воде, строение водных растворов постепенно меняется. При этом происходит разрушение водородных связей между молекулами воды и постепенный рост среднего координационного числа. Кроме того, тяжелая масса ионов CdCl_2 и CdJ_2 в растворе ответственна за быстрое изменение плотности этих растворов и, следовательно, за уменьшение скорости с концентрацией [1]. Все эти факторы, вероятно, и ведут к увеличению поглощения с ростом концентрации.

Для изучения релаксационных явлений проведены исследования частотной зависимости поглощения в диапазоне 21,3 — 920,0 Мгц.

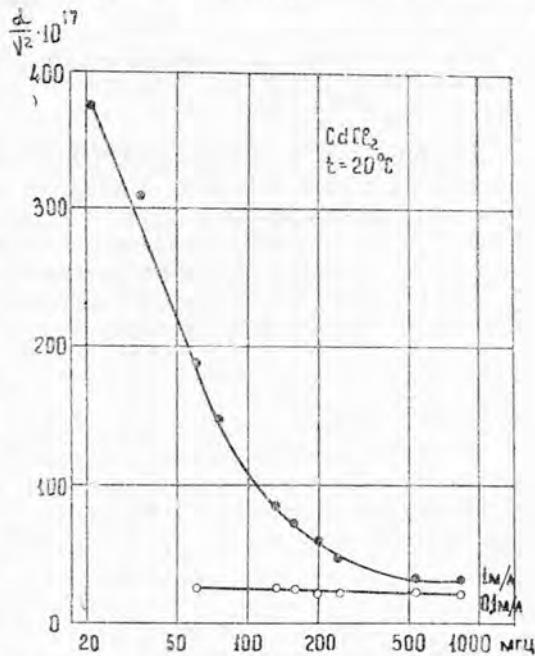


Рис. 2. Частотная зависимость поглощения в растворе электролита CdCl_2 для концентраций 0,1 и 1,0 м/л.

Результаты этих измерений в 0,1 и 1 м/л растворах хлорида кадмия приведены на рис. 2. Из полученных данных следует, что в растворах с малым содержанием соли (0,1 м/л) имеется очень небольшое избыточное поглощение. В растворах с содержанием хлорида кадмия 1 м/л на низких частотах наблюдается большое избыточное поглощение. С повышением частоты величина $\alpha \nu^2$ резко уменьшается и на частотах выше 500 Мгц приближается к значениям, близким к значениям в чистой воде. Аналогичный ход поглощения имеет и водный раствор иодида кадмия.

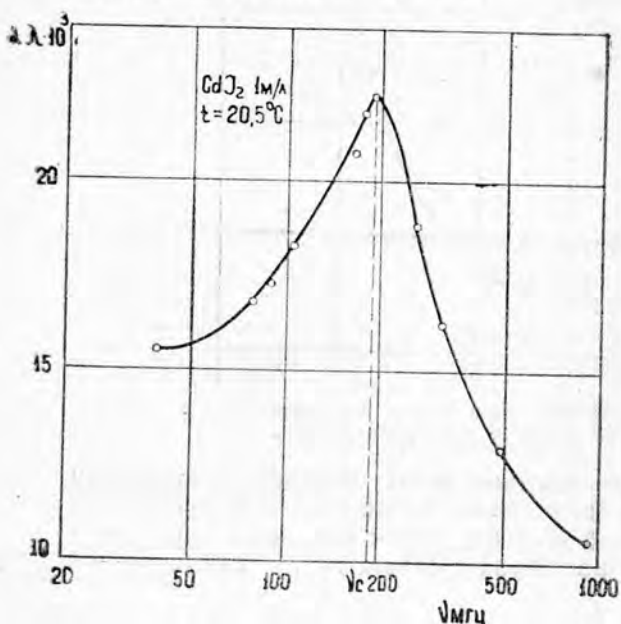


Рис. 3. Частотная зависимость поглощения на длину волны в растворе электролита CdJ_2 концентрации 1 м/л.

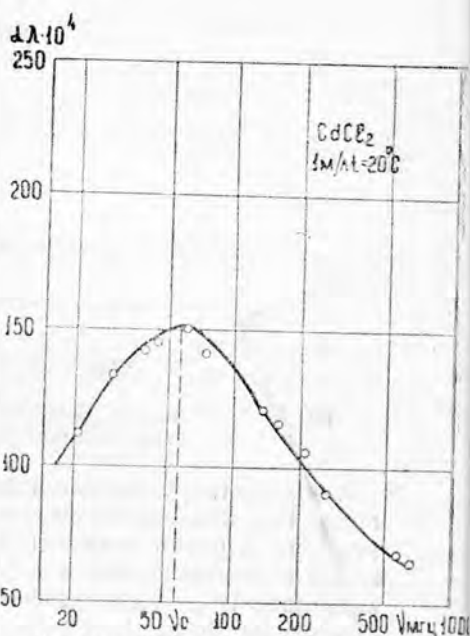


Рис. 4. Частотная зависимость поглощения на длину волны в растворе электролита CdCl_2 концентрации 1 м/л.

На рис. 3 и 4 изображена зависимость величины $\alpha \lambda$ от частоты для 1 м/л растворов иодида и хлорида кадмия. При вычислении величины $\alpha \lambda$ использовались значения избыточного коэффициента поглощения. Из полученных графиков следует, что в растворах обоих исследованных электролитов наблюдается отчетливый максимум величины $\alpha \lambda$. В водном растворе CdJ_2 величина максимума $\alpha \lambda$ равна 0,022 и приходится на частоту $\nu_c = 185$ Мгц. Время релаксации, вычисленное по формуле $\tau = \frac{1}{2\pi\nu_c}$, соответственно равно $8,6 \cdot 10^{-10}$ сек. В водном растворе CdCl_2 $(\alpha \lambda)_{\text{макс}} = 0,015$, $\nu_c = 57$ Мгц, $\tau = 2,8 \cdot 10^{-9}$ сек.

В исследованных нами электролитах, при содержании соли 1 м/л, наблюдается заметное релаксационное поглощение, которое должно сопровождаться дисперсией скорости звука. Величина дисперсии связана с величиной $(\alpha \lambda)_{\text{макс}}$ соотношением

$$\frac{V^2 - v_0^2}{v_0 v_\infty} = \frac{2}{\pi} (c \lambda)_{\text{макс}} \frac{(\omega/\omega_m)^2}{1 + (\omega/\omega_m)^2}$$

При $\omega = \omega_m$ это уравнение принимает вид

$$\frac{v_\infty - v_0}{v_\infty} = \frac{(\alpha \lambda)_{\text{макс}}}{\pi}$$

Значения дисперсии, вычисленные по этой формуле, равны для 1 м/л раствора CdJ_2 —0,7%, для CdCl_2 —0,5%. Как видно из этих данных, дисперсия в исследованных электролитах очень мала. Действительно, согласно нашим результатам, в водном растворе CdJ_2 в диапазоне частот 7—267 Мгц скорость ультразвуковых волн в пределах ошибки измерения не изменяется (табл. 1).

Таблица 1

| Скорость ультразвуковых волн в CdJ_2 $t=20^\circ\text{C}$ | | | | |
|---|---------------|-------|--------|--------|
| С м/л | Частота в Мгц | | | |
| | 7,04 | 21,22 | 171,78 | 267,66 |
| 0,5 | 1422 | 1421 | 1420 | 1420 |
| 1,0 | 1384 | 1362 | 1367 | 1365 |

Релаксационное поглощение в водных растворах электролитов может быть вызвано различными причинами. Так как ионы хлорида и нитрида кадмия имеют большую массу, можно предполагать, что здесь играет роль инерция ионов при их движении относительно растворителя [6]. Возможна также релаксация ионных атмосфер согласно теории Леонтовича для сильных электролитов [5].

Выводы

Исследовано поглощение ультразвуковых волн в водных растворах CdJ_2 и CdCl_2 в диапазоне частот 21,3—920,0 Мгц. В растворах с содержанием соли 1 м/л обнаружено релаксационное поглощение. Частота релаксации в водном растворе CdJ_2 равна 185 Мгц, в CdCl_2 $\nu_c = 57$ Мгц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Subrahmanya S. V. — Trans. Faraday Soc. 56, 7, 1960.
2. Padmini P. R., K. L. — B. Ramachandra Rao. Ind. J. Phys. 43, 12, 1960.
3. Харнед Х., Оуэн Б. — Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, 1952.
4. Самойлов О. Я. — Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
5. Леонтович М. А. — ЖЭТФ, 8, 1, 1938.
6. Шлюмис М. И. — Акустический журнал, 6, 1, 1960.

Я. АГАЕВ
Н. Н. СМЕРНОВА
С. В. СЛОБОДЧИКОВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВНЫХ *p* И *n*-ПЕРЕХОДОВ В InAs

Получение и исследование сплавных *p* и *n*-переходов на основе InAs представляет не только научный, но и практический интерес.

Это связано с потенциальными возможностями создания на их основе высокочастотных диодов, туннельных диодов и пр.

В настоящей статье излагаются результаты измерений электрических характеристик сплавных диодов на арсениде индия, полученных с использованием разных легирующих примесей. Некоторые данные по одному из типов диодов приведены в работе [1].

Особенности технологии

Ряд технологических операций, необходимых для получения сплавных диодов на основе *n*-InAs с использованием сплава In+(0,1—5) % Zn, описан в [1]. Технология сплавных диодов с применением сплава In+(3—15) % Cd аналогична и в основном состоит в следующем. Шлифованные и травленные в смеси 1 ч·HNO₃+5 ч·H₂O₂ пластины *n*-InAs с концентрацией электронов $8 \cdot 10^{16}$ — $1 \cdot 10^{17}$ см⁻³ с шариками сплава помещались в печь. Сплавление проводилось в токе водорода при температуре 420—450°C от 1 до 30 мин. После соответствующего травления диоды приобретают выпрямительные свойства, в то время как роль примесей Zn и Cd, являющихся акцепторами в InAs, понятна, роль In, составляющего необходимую компоненту сплава, не совсем ясна.

Результаты измерений и их обсуждение

Вольтамперные характеристики диодов со сплавом In+0,5% Zn, снятые при различных температурах, приведены на рис. 1. Прямые ветви их описываются экспоненциальной зависимостью

$$I = I_0 \left(e^{\frac{eV}{\beta RT}} - 1 \right),$$

причем коэффициент β может принимать в различных температурных интервалах значения $1 \ll \beta \ll 2$ [1], в то время как значения $1 \ll \rho \ll 2$ могут быть объяснены с помощью классических теорий Шокли и Шокли—Нойса-Саа, для объяснения величин $\beta > 2$ следует прибегнуть

к представлению о полевой эмиссии на микронеоднородностях в области объемного заряда p и n -переходов. Вследствие более быстрой диффузии по дислокациям и иным возможным дефектам фронт диффузии акцепторной примеси не должен быть достаточно резким и плоским, и в отдельных его участках могут быть области с более высоким значением электрического поля. Наличие большого обратного тока («мягкость» характеристики), как и некоторые фотоэлектрические измерения, также может свидетельствовать в пользу этого объяснения. Аналогичная ситуация наблюдается в кремниевых диодах [2], в вольтамперных характеристиках которых $\beta > 2$, где наблюдается слабый медленный пробой; при этом в p -области, образованной диффузией акцепторной примеси, обнаружено огромное количество дислокаций и выпадений разного рода.

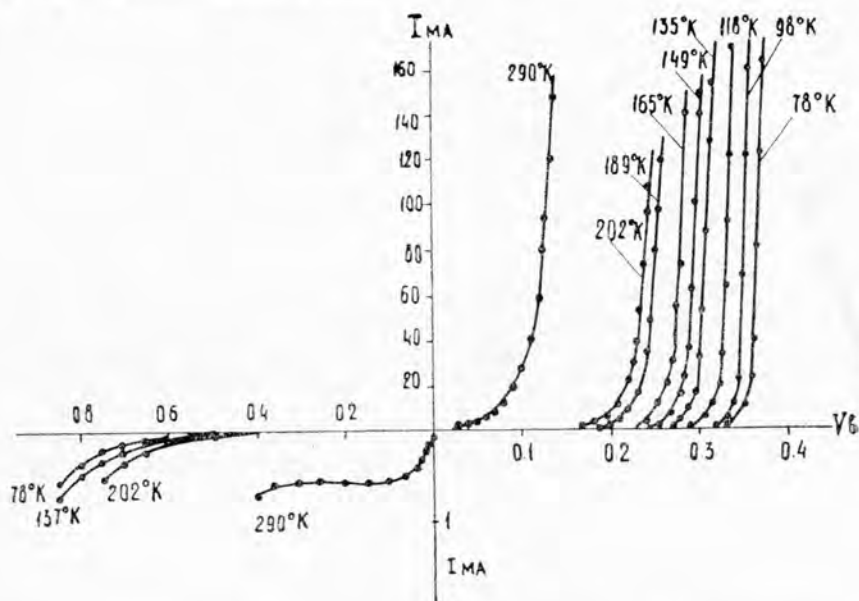


Рис. 1. Вольтамперные характеристики диода на основе InAs (выпрямляющий контакт In+0,5% Zn).

На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе представлена зависимость прямого тока от напряжения при различных температурах типичного диода, полученного сплавлением в арсенид индия сплава, содержащего In+10% Cd. Из графика видно, что при температурах ниже комнатной имеет место значительный вклад туннельного тока. Как известно, коэффициент диффузии кадмия в арсениде индия на полтора порядка меньше коэффициента диффузии цинка при той же температуре. Из этого следует, что при одинаковых технологических условиях диоды, полученные сплавлением сплава, содержащего кадмий, должны иметь область пространственного заряда меньше, а напряженность электрического поля в слое объемного заряда больше, чем диоды, полученные с применением сплава, содержащего цинк. Диоды с цинком имели ширину слоя объемного заряда порядка $(1-6) \cdot 10^{-5}$ см и максимальную напряженность поля в слое объемного заряда порядка 10^4 в/см.

Вероятность туннельного перехода электрона в 1 сек. есть

$$Z = \frac{2\pi aeE}{h} e^{-\frac{1}{3} \sqrt{\frac{4\pi m^* E_g}{hcE}}^3}$$

где a — постоянная решетки; e — заряд электрона; E — однородное электрическое поле в барьере; E_g — ширина запрещенной зоны; m^* — эффективная масса электрона.

При изменении напряженности поля от 10^4 в/см до 10^6 в/см вероятность туннельного перехода изменяется от 10^{-130} до 10^{-2} соответственно. Поскольку напряженность электрического поля в p и n -переходах с кадмием больше, чем в p и n -переходах с цинком, то ясно, что вклад туннельного тока в этом случае должен быть более ощутимым.

Вклад туннельного тока должен быть большим при более низких температурах, вследствие увеличения вырождения.

Из-за больших обратных токов не удалось измерить емкость p и n -переходов с кадмием. Однако зависимости емкости от обратного напряжения при различных температурах были сняты для диодов с цинком. При этом установлены закономерности распределения примесей в слое объемного заряда. По соотношениям

$$W = 1,14 \frac{S}{C} \quad E_m = 1,5 \frac{(V_c - V)}{W}$$

где S — площадь p и n -перехода, C — емкость, v_c — напряжение отсечки, подсчитаны ширина слоя объемного заряда и максимальная напряженность электрического поля в нем. Кривые на рис. 3 показывают, что с понижением температуры W и E_m несколько возрастают. Температурная зависимость W и E_m определяется только температурной зависимостью α . Так как область обратных смещений, при которых исследовалась емкость, невелика, и в этой области $|\alpha T| \approx (V_c - V)$, то W и E_m должны нелинейно изменяться с температурой, что и наблюдается на опыте.

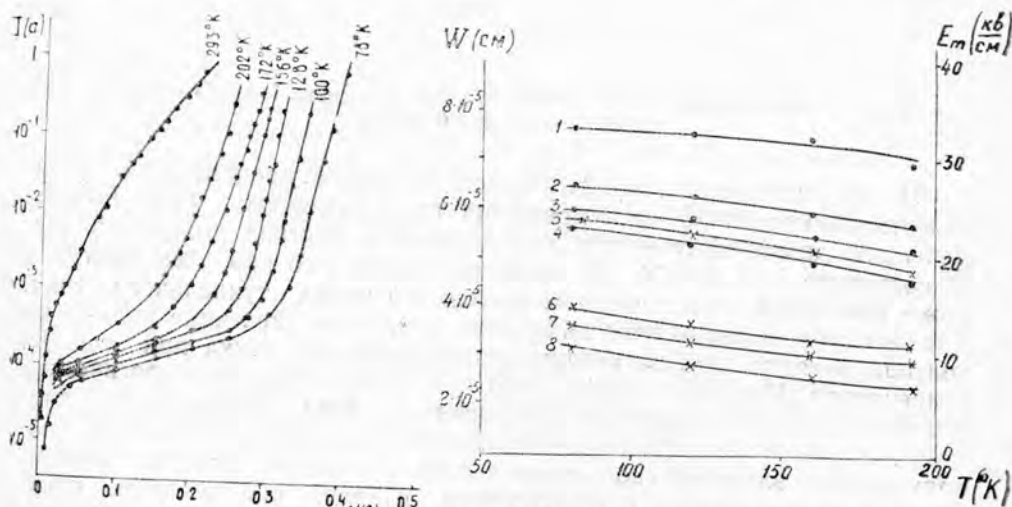


Рис. 2. Вольтамперные характеристики диода на основе InAs (выпрямляющий контакт In + 10% Cd).

Рис. 3. Зависимость ширины слоя объемного заряда (W) и максимальной напряженности электрического поля (E_m) от температуры при постоянном смещающем напряжении. Кривые 1—4 для W , 5—8 для E_m , напряжение смещения 1,5—0,7 в, 2,6—0,2 в, 3,7—0,1 в, 4,8—0 в.

При аналогичном поведении E_m диодов с кадмием при понижении температуры будет возрастать вклад туннельного тока.

Обратный ток диодов, полученных сплавлением сплава $\text{In}+(3-15)\% \text{Cd}$ в арсенид индия, существенно отличается от обратного тока диодов, полученных сплавлением сплава, содержащего цинк. В исследованном интервале температур вслед за областью малых напряжений, где ток линейно зависит от приложенного напряжения, следует область напряжений, где зависимость тока от напряжения имеет вид $I \sim V^a$ ($1 \leq a \leq 1,5$). Поскольку для типичных туннельных диодов имеет место соотношение $I \sim V^2$, то можно считать, что обратный ток сплавных p и n -переходов, полученных сплавлением сплава $\text{In}+10\% \text{Cd}$ в InAs в основном определяется туннельным процессом.

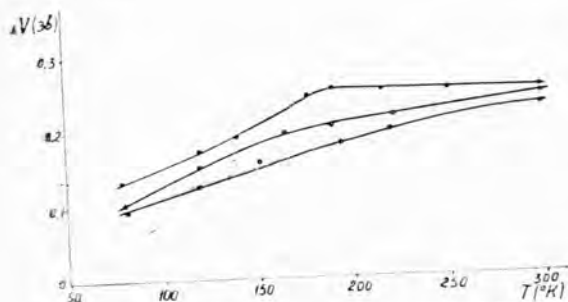


Рис. 4. Зависимость разности между диффузионным потенциалом V_d и напряжением отсечки V_c для трех диодов от температуры.

Таблица 1

| T, K | φ_n | φ_p |
|---------------|----------------------|----------------------|
| 290 | $-2,6 \cdot 10^{-3}$ | $-1,9 \cdot 10^{-2}$ |
| 190 | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,6 \cdot 10^{-3}$ |
| 150 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | $7,8 \cdot 10^{-3}$ |
| 120 | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1,1 \cdot 10^{-2}$ |
| 77 | $2,2 \cdot 10^{-2}$ | $1,5 \cdot 10^{-2}$ |

Интересно было провести сопоставление величин диффузионного потенциала, определяемого соотношением

$$V_d = E_g - (\varphi_p + \varphi_n),$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, φ_p и φ_n — приведенные уровни Ферми в p и n -областях соответственно, с напряжением отсечки. В табл. 1 приведены вычисленные для диодов с цинком значения положения приведенных уровней Ферми в p и n -областях ($p=3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n=1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при различных температурах. Из таблицы видно, что при всех температурах, кроме комнатной, имеет место слабое вырождение электронного газа в p и n -областях. На рис. 4 представлена разность между вычисленным диффузионным потенциалом и напряжением отсечки в зависимости от температуры для трех образцов. Из графика видно, что разность достигает наибольшей величины при температурах, близких к комнатной. Если учесть еще то обстоятельство, что при этих же температурах отмечается влияние влаги на диоды из арсенида индия, то можно предположить, что диффузионный потенциал в этой области температур, возможно, в значительной степени снижается за счет влияния поверхности.

Выводы

1. Получены сплавные p и n -переходы на основе $n\text{-InAs}$ использованием сплава $\text{In}+(3-15)\% \text{Cd}$ и исследованы их вольтамперные характеристики. Установлено, что при температуре ниже комнатной имеет место значительный вклад туннельного тока, следовательно, обратный ток сплавных p и n -переходов, полученных сплавлением спла-

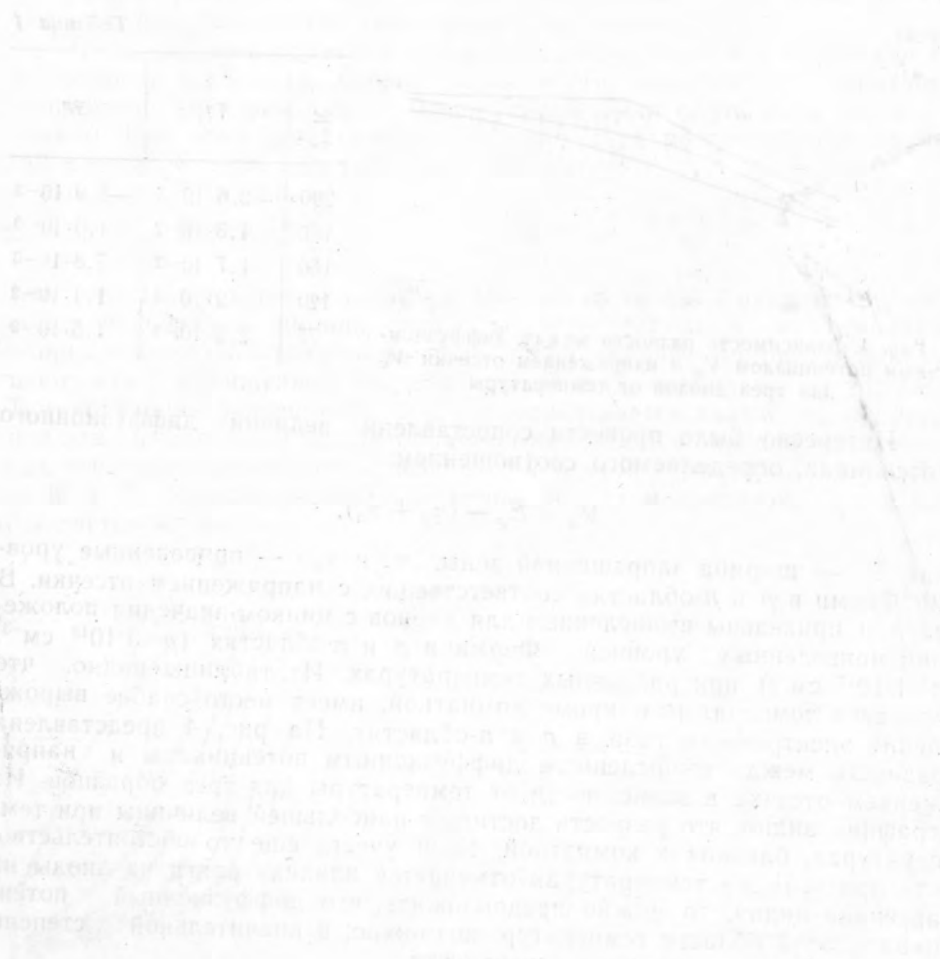
ва $\text{In}+(3-15)\% \text{Cd}$ в InAs , в основном определяется туннельным процессом.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
5 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наследов Д. Н., Смирнова Н. Н., Слободчиков С. В. — Радиотехника и электроника, т. 10, № 9, 1707, 1965.
2. Queisser H. J. — Z. fur Physik, 176, 313—322, 1963.



... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

УДК 621.472

Р. БАЙРАМОВ
Л. Е. РЫБАКОВА

К ВОПРОСУ КОНДЕНСАЦИИ И ИСПАРЕНИЯ В СОЛНЕЧНЫХ ОПРЕСНИТЕЛЯХ

В последнее время все большую актуальность у нас и за рубежом приобретает вопрос получения пресной воды с помощью солнечных опреснителей парникового типа.

В литературе описаны методы расчета различных конструкций таких установок.

Принцип работы всех этих опреснителей одинаковый, то есть испарение подлежащей к опреснению соленой воды происходит за счет падающей в ее естественной плотности солнечной радиации с последующей конденсацией на поверхности конденсации. Тем не менее конструктивные их отличия могут быть очень разнообразными по формам расположения поверхностей конденсации и испарения: односкатными, двухскатными с различными углами наклонов, плоскими с различными расстояниями между поверхностями конденсации и испарения и другие.

При этом в качестве прозрачного покрытия могут быть использованы оконное стекло и различные прозрачные пленки.

Вопрос составления точных, в то же время упрощенных методов расчета, главным образом, зависит от правильного учета влияющих факторов на происходящие физические процессы внутри таких устройств.

Определяющим для всех этих конструкций является правильный учет коэффициентов тепло- и массоотдачи как при испарении, так и при конденсации для рассматриваемой конфигурации.

В существующих методах расчета из-за отсутствия экспериментально полученных, применительно к каждому конкретному случаю, расчетных формул, коэффициенты тепло- и массоотдачи принимаются приближенными [1, 8, 9, 10].

В работе [3] приводятся соотношения в виде критериальной зависимости, полученные на основе эксперимента для определения этих коэффициентов. Однако применимость этих формул установлена для солнечных опреснителей односкатного типа и в первом приближении можно ими пользоваться также для двухскатных опреснителей.

В работе [3] сказано о неаналогичности происходящих физических процессов в солнечных опреснителях с явлениями испарения с открытой поверхности и явлением конденсации пара из неподвижной паровоздушной смеси на горизонтальной и вертикальной плоскостях.

Однако количественное сопоставление экспериментальных данных не приведено.

Кроме того, полученные экспериментально критериальные зависимости применимы полностью и с определенным приближением для расчета коэффициентов тепло- и массоотдачи при испарении и конденсации в конструкциях, где, главным образом, подлежащая опреснению вода остается на горизонтальной поверхности.

Существует ряд конструкций солнечных опреснительных установок, у которых взаимное расположение поверхностей испарения и конденсации не изменяется, а изменяется угол ориентации самой установки. Такие установки, как правило, имеют сравнительно большую производительность с 1 м² площади испарения.

Не вызывает сомнения целесообразность применения таких установок для мелких передвижных потребителей (чабанская бригада, поисковые экспедиции и т. д.). При создании методов расчета таких конструкций, для правильного определения коэффициентов тепло- и массоотдачи, необходимо провести соответствующий опыт, который позволит установить критериальные зависимости, приемлемые для последних названных случаев.

В данной работе мы приводим сопоставление опытных данных для тепло- и массоотдачи при конденсации, полученных различными авторами для различных сходных случаев.

В работе [4] приведены результаты обработки опытных данных по конденсации водяного пара из неподвижной паровоздушной смеси на горизонтальной поверхности при содержании воздуха ($\varepsilon_{0,r} > 3\%$). Эти данные хорошо описываются зависимостью

$$Ki = 135 \cdot \varepsilon_{0,r} \cdot \left(\frac{P_c}{P_1} \right) \cdot \left(\frac{P_n - P_{ст}}{P_c} \right),$$

где $Ki = \frac{g_n \cdot l_{эк}}{D_p \cdot P_c}$ — критерий интенсивности конденсации.

Для сопоставления опытных данных массоотдачи при конденсации [4] с данными, приведенными в работе [3] для случая конденсации водяного пара из паровоздушной смеси в солнечных опреснителях односкатного типа, мы использовали методику обработки, применяемую в [4].

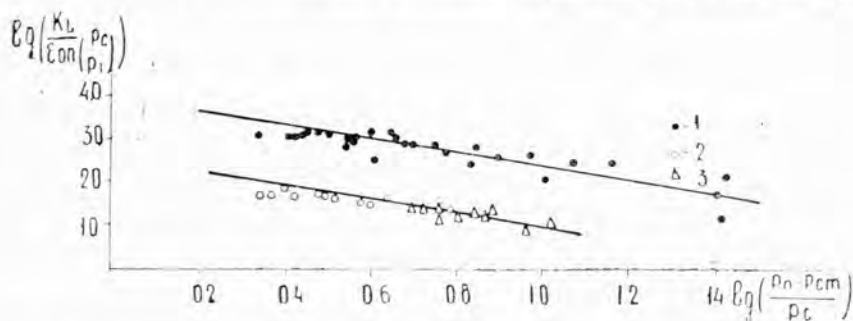


Рис. 1. Логарифмические графики зависимости критерия Ki от $\frac{P_n - P_{ст}}{P_c}$ по данным: 1 — Р. Байрамова, 2 — П. М. Брдлика, 3 — И. В. Мазюкевича.

На рис. 1 приведено сопоставление зависимостей критерия Ki от симплекса $\frac{P_n - P_{ст}}{P_c}$ для данных [3] и [4] в логарифмических координатах.

Как видно из рисунка, ход процессов в обоих случаях происходит одинаково, но процесс массообмена в опреснителях происходит более интенсивно, чем при конденсации водяного пара из неподвижной паровоздушной смеси на горизонтальной поверхности. Это объясняется тем, что при влажности $\varphi=1$ объемное содержание пара всегда максимально при любых температурах.

На интенсификацию процесса конденсации в солнечных опреснителях влияет также упорядоченная циркуляция парогазовой смеси в опреснителе.

Для случая испарения пара из паровоздушной смеси рассматривались данные, приведенные в [3], с данными А. В. Нестеренко.

Пределы изменения температуры в солнечных опреснителях $93,7 \div 20^\circ\text{C}$, при $Gr_{\text{н}} \cdot Pr_{\text{н}} = 1,78 \cdot 10^7 \div 2,17 \cdot 10^6$, пределы изменения температуры для испарения при свободном движении воздуха с открытой поверхности $68,0 \div 19,6^\circ\text{C}$, при $Gr_{\text{н}} \cdot Pr_{\text{н}} = 4,3 \cdot 10^7 \div 2,18 \cdot 10^6$.

Экспериментальные данные указанных авторов обрабатывались в виде зависимости $Nu = f \cdot \varepsilon^m (Gr_{\text{н}} \cdot Pr_{\text{н}})^n$, за определяющий размер принималась сторона эквивалентного квадрата поверхности испарения. Для случая солнечных опреснителей определяющий размер был равен 0,334 м, в опытах А. В. Нестеренко — 0,221 м.

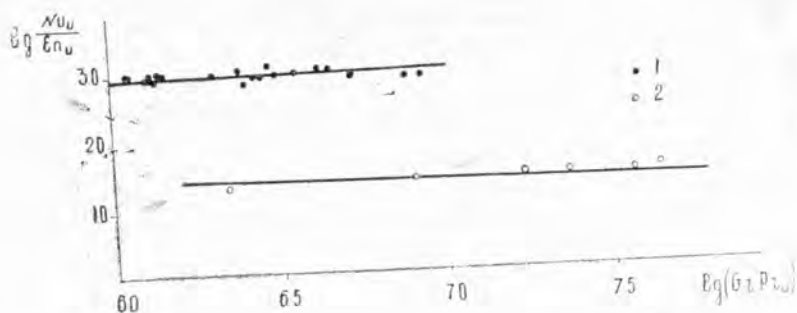


Рис. 2. Логарифмические графики зависимости $\frac{Nu_{\text{н}}}{\varepsilon_{\text{п,н}}} = f \cdot (Gr_{\text{н}} \cdot Pr_{\text{н}})^n$ по данным: 1 — Р. Байрамова, 2 — А. В. Нестеренко.

Из рис. 2 видно, что для случая испарения в солнечных опреснителях критерии Нуссельта значительно больше, чем в опытах А. В. Нестеренко, для испарения с открытой поверхности при свободном движении воздуха. Это значит, что процесс испарения в солнечных опреснителях протекает интенсивнее, чем для случая испарения воды с открытой поверхности при свободном движении воздуха. Объясняется это взаимообусловленностью процессов испарения и конденсации в солнечных опреснителях. Процесс испарения интенсифицируется постоянной конденсацией пара из паровоздушной смеси с непрерывным отводом последнего.

Выводы

1. Процессы испарения и конденсации в солнечных опреснителях взаимообусловлены и интенсифицируют друг друга.
2. Массообмен в опреснителях при конденсации происходит более интенсивно, чем при конденсации водяного пара из неподвижной паровоздушной смеси на горизонтальной поверхности за счет упорядоченной

циркуляции парогазовой смеси и за счет максимального объемного содержания пара в паровоздушной смеси в опреснителе.

3. Испарение в опреснителе усиливается постоянной конденсацией пара из паровоздушной смеси с непрерывным отводом конденсата.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
25 мая 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baum V. A. — Solar Distillers United Nations Conference ON NEW Sources of Energy. Rim, 1961.
2. Баум В. А. — Теплоэнергетика, вып. 2. Использование солнечной энергии. Изд. АН СССР 1960.
3. Баум В. А., Байрамов Р. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1963.
4. Брдлик П. М. — ИФК, т. II, № 3, 1959.
5. Нестеренко А. В. — ЖТФ, т. XXIV. Изд. АН СССР, 1954.
6. Брдлик П. М. — Использование солнечной энергии. Сборник I. Изд. АН СССР, 1957.
7. Исследования по использованию солнечной энергии. Под ред. Ф. Даниэльса и Д. Даффи, М., 1957.
8. Опреснение соленых вод. Под ред. О. Н. Мартыновой, М., 1963.
9. Обессоливание и опреснение соленых и солоноватых вод, М., 1960.
10. Вейнберг В. Б., Вейнберг Б. П. — Солнечные опреснители, Л., 1933.
11. Telces M. — Proceedings, World Symposium Appl. Sol. Energ. Phoenix Arisond, 1955, Ind and Eng. chemistru, May, 1953. P. 1108.

НЕУСТОЙЧИВОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ F ОБЛАСТИ ИОНОСФЕРЫ В ГОДЫ МИНИМУМА СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ НАД АШХАБАДОМ

В зависимости от степени активности Солнца в F области ионосферы выше высоты 180—200 км наблюдаются различные аномальные максимумы ионизации. В годы высокой активности Солнца суточный максимум ионизации в интервале высот 200—280 км для всех сезонов устойчиво приходится на предполуденные часы, причем зимой и в равноденствие около 10.00, а летом—08.00. С приближением к высоте максимума ионизации (h_m) характер суточного хода ионизации для равноденственного и летнего сезонов несколько изменяется, суточный максимум ионизации приходится соответственно на 12.00 и 13.00. Послеполуденные максимумы относительно небольшие [1, 2].

Однако картина существенно изменяется, если рассмотреть суточный ход ионизации за год минимума солнечной активности. В этот период суточный ход ионизации претерпевает большие флуктуации от часа к часу и ото дня ко дню. Поэтому очень интересно более подробно изучить суточные аномалии ионизации для различных уровней F области над Ашхабадом в годы минимума солнечной активности. Мы рассчитали $N(h)$ -профили для десяти суток за 1964 г. (табл. 1).

Таблица 1

Сумма планетарных суточных магнитных индексов (K_p и A_p)

| Месяцы | Январь | | | | Март | Апрель | | Июнь | | |
|--------|--------|----|----|----|------|--------|----|------|---|----|
| | 12 | 20 | 21 | 22 | | 12 | 13 | 5 | 7 | 8 |
| Дни | 12 | 20 | 21 | 22 | 17 | 12 | 13 | 5 | 7 | 8 |
| K_p | 11 | 12 | 3 | 8 | 17 | 7 | 10 | 5 | 8 | 16 |
| A_p | 6 | 6 | 2 | 4 | 10 | 4 | 5 | 3 | 5 | 9 |

Рассчитывались $N(h)$ -профили для обыкновенной волны интегральным методом с учетом магнитного поля Земли через равные интервалы частот $\Delta f=0,1$ Мгц на электронно-цифровой машине БЭСМ-2М по программе, разработанной в ИЗМИРАНе [3]. Анализы суточного поведения ионизации проводились на основании полученных $N(h)$ -профилей для указанных 10 дней, рассчитанных для каждого пятнадцати-

минутных замеров. Из рисунка видно, что до высоты порядка 160 км суточный ход ионизации N_h в основном имеет чепменовскую форму с максимумом в околополуденные часы. Выше 180 км флуктуации N_h -кривых от часа к часу и ото дня ко дню очень большие и суточный ход ионизации существенно отклоняется от суточного хода

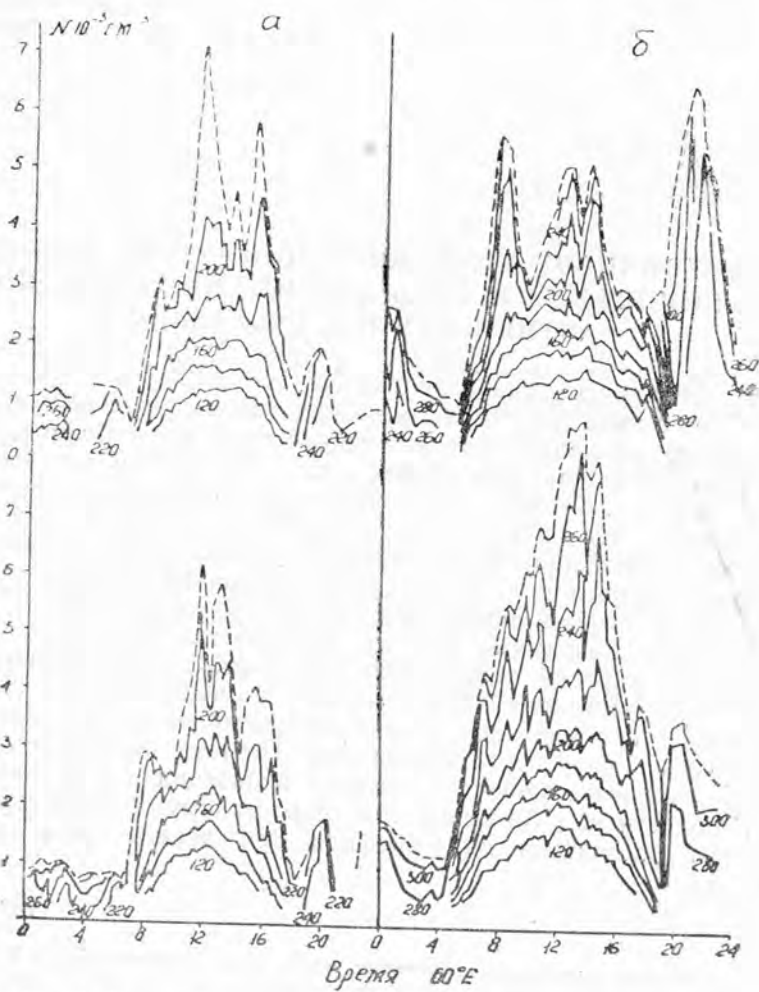


Рис. 1. Суточный ход ионизации на фиксированных уровнях N_h (сплошная линия) и максимума ионизации N_m (пунктирная линия); а — 21 января (верхний), 22 января (нижний), б — 7 июня (верхний), 8 июня (нижний).

зенитного угла Солнца. Так, например, 21 января на высоте 180 км в интервале 11.00—16.00 наблюдаются три небольших максимума в 12.00, 13.45 и 15.30. С увеличением высоты два крайних из них резко возрастают и образуют два больших непродолжительных максимума.

Суточный ход N_h для указанных высотных уровней 22 января существенно отличается от предыдущего дня. 22 января на высоте 180 км отмечается хорошо выраженный околополуденный максимум в интервале 11.45—13.30. С увеличением высоты временное расположение

этого максимума остается такое же и, кроме того, начиная с высоты 200 км, появляется еще один максимум в интервале 15.00—16.30. N_h -кривые для 4, 12 и 20 января также существенно изменяются от часа к часу. Общим в ходе ионизации для всех дней зимы является то, что в утренние часы в интервале 08.00—09.00 и вечерние — 19.00—20.00 отмечаются небольшие максимумы.

Приведенные на рис. 16 N_h -кривые для двух дней лета имеют совершенно разные формы. Для 7 июня N_h -кривые имеют чепменовскую форму до высоты 180 км, а для 8 июня до 200 км. Выше этой высоты форма суточного хода ионизации резко отклоняется от нормальной. Флуктуация ионизации от часа к часу особенно резко выражена 8 июня. Для 7 июня в суточном ходе ионизации на высотах, начиная с 200 км, отмечается три четко выраженных максимума, тогда как для 8 июня в основном ход ионизации выше высоты 220 км, постепенно увеличиваясь с 05.00 до 14.00—15.00, образует один максимум. Ионизация резко уменьшается с 15.00 до 19.00. Для 5 июня N_h -кривые также, как для 7 июня, имеют три максимума. Однако временное расположение этих максимумов несколько неодинаковое. Так, утренний максимум 7 июня приходится на 07.30—08.00, а 5 июня на 08.00—10.00. Кроме того, 7 июня вечерний максимум больше дневных, а 5 июня самый большой утренний. Летом в годы минимума солнечной активности почти регулярно отмечается вечерний максимум ионизации около 20.00—21.00. Однако величина этого максимума, как видно из рис. 1, по дням существенно изменяется. Максимальная величина N_m в дневное время 8 июня почти в 2 раза больше, чем для предыдущих дней.

Для рассмотренных трех дней равноденствия (17 марта, 12, 13 апреля) также характерно наличие неустойчивого изменения в суточном ходе ионизации для фиксированных уровней N_h выше высоты 200 км.

Анализ поведения полной ионизации (n) от основания ионосферы до максимума F области также показывает наличие больших флуктуаций от часа к часу и от дня ко дню. Для указанных зимних дней время появления суточного максимума полной ионизации (n) колеблется в интервале 10.00—15.00. При этом для 21 января преобладают предполуденные, для 12 января послеполуденные значения n , а для 20 и 22 января отмечается окологолуденный максимум. Наибольшие значения n для этих суток составляют около $4,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Для 5 и 7 июня поведение полной ионизации (n) характеризуется быстрым ростом в первую половину дня. Максимального значения n достигает 5 июня около 08.00 и в основном сохраняет его до 13.00, тогда как 7 июня увеличение n продолжается до 12.00—13.00. Совершенно другой суточный ход полной ионизации наблюдается 8 июня, для которого отмечается симметричный ход относительно полудня, с максимальной величиной $8,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Максимальная величина n 5 и 7 июня составляет около $4,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, то есть почти в два раза меньше, чем 8 июня.

Более полное совпадение суточного хода n отмечается для двух суток равноденствия (12, 13 апреля). Однако и для этих дней наблюдается некоторое отличие. Максимальное значение n 12 апреля приходится на 14.00—16.00, а 13 апреля на 12.00—13.00.

Большие флуктуации в суточном ходе наблюдаются также для высоты максимума h_m и полутолщины $Y_m F$ области для всех рассмотренных дней. Таким образом, для годов минимума солнечной активности характерно наличие резких флуктуаций от часа к часу и от дня ко дню в суточном ходе всех параметров F области ионосферы (N_h , N_m , n , h_m , Y_m).

Интересно проследить, как происходит развитие высотно-частотных характеристик ($h'f$) за эти же дни по ионограммам. Анализы показывают, что в большинстве случаев в освещенное время суток перед появлением максимумов в суточном ходе $N_m F$ нормальное поведение $h'f$ -характеристик сильно нарушается. Область F значительно расширяется и в ряде случаев появляется дополнительный максимум ионизации вблизи или выше критической частоты слоя F_2 (вблизи $f^o F_2$ отмечается U -об-

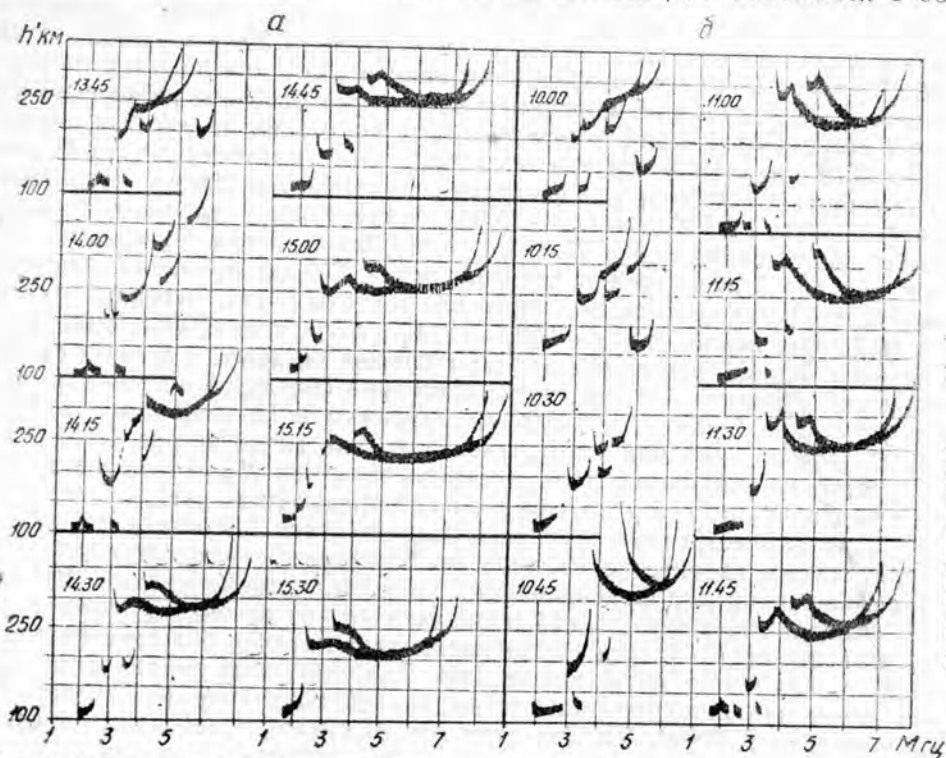


Рис. 2. Серия ионограмм высотно-частотных характеристик за 4 и 21 января 1942 г.

разная конфигурация). На рис. 2 (а—4 января, б—21 января) представлена серия ионограмм, где можно проследить весь этот процесс. Слева каждой $h'f$ -характеристики указано время. Из рисунка видно, что исчезновение дополнительного максимума ионизации приводит к заметному увеличению $f^o F_2$ ($N_m F$). В данных примерах максимальные увеличения $N_m F$ наблюдаются в 15.15 и 11.15 соответственно 4 и 21 января: На рис. 3 (а—4 января, б—21 января) приведена частотно-истинно высотная зависимость ($h'(f)$) для ионограмм, приведенных на рис. 2. Цифры над кривыми соответствуют порядкам $h'f$ -характеристик на рис. 2. Кривые 2 (для а) и 2, 3 (для б) соответствуют периоду появления дополнительного максимума вблизи $f^o F_2$. Из рисунка видно, что с появлением дополнительного максимума высота $h_m F$ резко увеличивается, несколько возрастает и $f^o F_2$ ($N_m F$). С исчезновением дополнительного максимума $h_m F$ постепенно уменьшается, а ионизация, наоборот, увеличивается выше уровня 190 км (кривые 3—7 (а) и 4—6 (б)). Ниже этого уровня ионизация в основном следует за высотой Солнца. В дальнейшем по мере восстановления области F изменение ионизации происходит согласно обычному суточному ходу. Указанный эффект изменения суточного хода ионизации одинаково часто встре-

Таблица 2

| Дата и время | $N_m F$ | $h_m F$ | $Y_m F$ | Дата и время | $N_m F$ | $h_m F$ | $Y_m F$ |
|--------------|---------|---------|---------|--------------|---------|---------|---------|
| 4.1.1964 | | | | 21.1.1964 | | | |
| 13,15 | 32,0 | 197 | 48 | 09,45 | 22,3 | 223 | 52 |
| 13,30 | 32,0 | 201 | 72 | 10,00 | 29,1 | 209 | 70 |
| 13,45 | 31,0 | 207 | 80 | 10,15 | 36,0 | 274 | 154* |
| 14,00 | 43,1 | 279 | 104* | 10,30 | 38,2 | 289 | 148* |
| 14,15 | 50,7 | 257 | 72 | 10,45 | 50,0 | 255 | 68 |
| 14,30 | 55,6 | 243 | 80 | 11,00 | 59,9 | 246 | 54 |
| 14,45 | 64,3 | 228 | 40 | 11,15 | 70,7 | 240 | 50 |
| 15,00 | 73,5 | 233 | 56 | 11,30 | 67,0 | 238 | 60 |
| 15,15 | 81,3 | 219 | 40 | 11,45 | 61,6 | 238 | 64 |
| 15,30 | 57,3 | 208 | 48 | 12,00 | 58,2 | 226 | 44 |
| 2.1.1964 | | | | 12,15 | 53,2 | 236 | 74 |
| 12,15 | 38,2 | 212 | 72 | 12,30 | 45,4 | 231 | 68 |
| 12,30 | 34,7 | 210 | 88 | 12,45 | 43,9 | 227 | 66 |
| 12,45 | 38,2 | 249 | 116* | 13,00 | 38,7 | 251 | 126* |
| 13,00 | 41,0 | 218 | 56 | 13,15 | 42,4 | 237 | 78 |
| 13,15 | 41,7 | 220 | 78 | 13,30 | 46,0 | 223 | 54 |
| 13,30 | 33,4 | 204 | 66 | 13,45 | 42,4 | 224 | 76 |
| 13,45 | 35,5 | 267 | 128* | 14,00 | 35,5 | 226 | 84 |
| 14,00 | 42,4 | 252 | 86 | 14,15 | 35,5 | 220 | 70 |
| 14,15 | 51,6 | 272 | 114 | 13.IV.1964 | | | |
| 14,30 | 59,0 | 241 | 52 | 06,15 | 34,8 | 226 | 53 |
| 14,45 | 58,2 | 229 | 48 | 06,30 | 36,2 | 229 | 81 |
| 15,30 | 41,0 | 207 | 46 | 07,00 | 42,4 | 240 | 72* |
| 15,45 | 31,6 | 202 | 46 | 07,15 | 43,9 | 217 | 51 |
| 20.1.1964 | | | | 07,30 | 46,9 | 225 | 55 |
| 09,15 | 32,8 | 194 | 36 | 07,45 | 47,6 | 221 | 60* |
| 09,30 | 28,0 | 197 | 56 | 08,00 | 49,2 | 211 | 41 |
| 09,45 | 29,1 | 260 | 130* | 08,15 | 46,1 | 217 | 69 |
| 10,00 | 35,5 | 235 | 78 | 08,30 | 43,2 | 228 | 84 |
| 10,15 | 41,0 | 223 | 50 | 7.VI.1964 | | | |
| 10,30 | 39,6 | 223 | 56 | 14,45 | | | |
| 10,45 | 39,6 | 238 | 90 | 15,00 | A | A | A |
| 11,00 | 56,5 | 266 | 108 | 15,15 | 29,2 | 259 | 178 |
| 11,15 | 70,7 | 234 | 46 | 15,30 | 30,5 | 307 | 210 |
| 11,30 | 67,0 | 218 | 40 | 15,45 | A | A | A |
| 11,45 | 42,4 | 200 | 44 | 16,00 | 30,4 | 243 | 89 |
| 12,00 | 36,6 | 234 | 100 | 16,15 | 29,6 | 241 | 101 |
| | | | | 16,45 | 27,4 | 247 | 116 |
| | | | | 17,00 | 27,2 | 252 | 110 |
| | | | | 17,15 | 21,8 | 221 | 94 |

чается как в ветви роста ионизации в первую половину дня, так и в ветви спада во вторую. Это видно из рис. 3 и табл. 2. В табл. 2 вместе с параметрами $N_m F$, $h_m F$ приведена и полутолщина области $F(Y_m F)$ для выбранных шести случаев. Из таблицы видно, что во время появления дополнительных максимумов вблизи $f^o F_2$ (это время отмечается звездочкой) сильно увеличивается и полутолщина области F . С исчезновением этого дополнительного максимума $Y_m F$ постепенно уменьшается. Так как в данных случаях область F вблизи критической частоты слоя F_2 трудно аппроксимировать параболой, расчет полутолщины может быть не совсем точным.

Для этих шести случаев появления непродолжительных максимумов рассчитаны скорости изменения высоты максимума ионизации $N_m F (v_m)$ и высоты для фиксированного значения ионизации $N_N F (v_N)$ с момента появления дополнительного максимума при $\Delta t = 15$ мин. Полученные результаты показывают, что в первый 15-минутный период исчезновения дополнительного максимума скорости v_m , v_N имеют наибольшие значения и соответственно колеблются в интервале 25—35

и 50—70 м/сек. В последующие периоды скорости резко уменьшаются и в среднем через 30—45 мин. изменение высоты прекращается, что соответствует максимальному значению ионизации, после чего ионизация начинает уменьшаться.

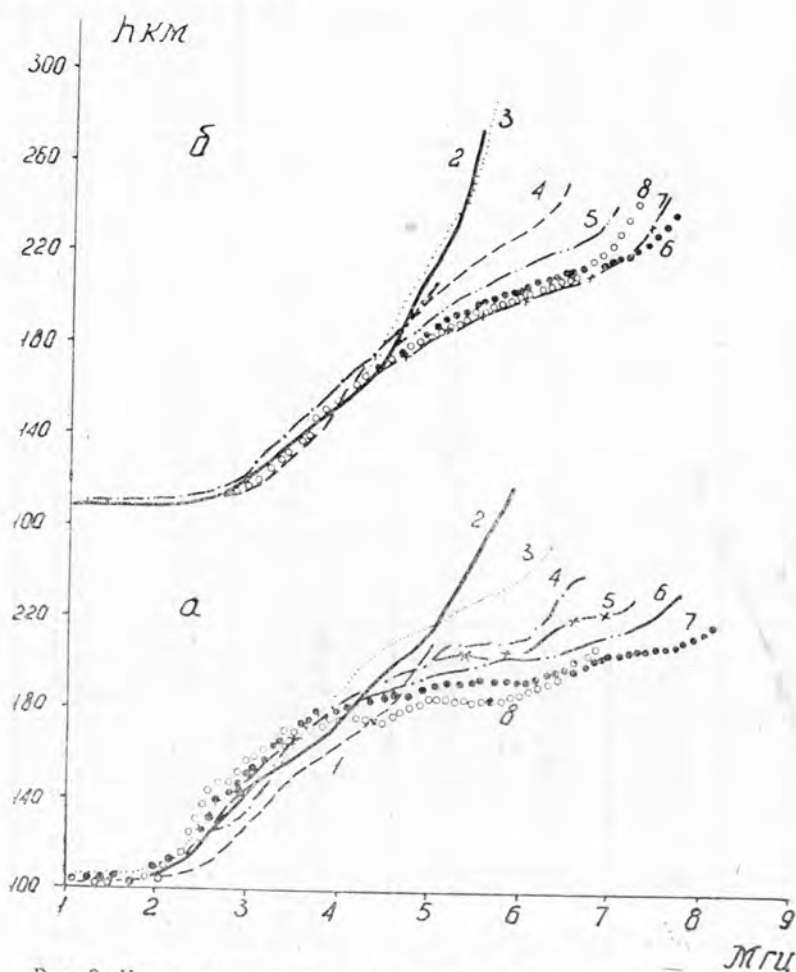


Рис. 3. Частотно-истинно высотная зависимость для 4 и 21 января 1964 г.

Анализ данных показывает, что зимой большинство случаев появления резко выраженных непродолжительных максимумов в суточном ходе ионизации для фиксированных уровней вызвано резким нарушением $h'f$ -характеристики, изменением высоты максимума $h_m F$ и полутолщины $Y_m F$. Однако для лета, в отличие от зимы, появление различных дневных максимумов ионизации не всегда сопровождается такими изменениями ионосферных параметров. Для большинства летних дней характерен суточный ход с тремя максимумами (утренний, околополуденный, вечерний), как, например, 7 июня (рис. 1б—верхний). Однако суточный ход ионизации 8 июня резко отличается от хода с тремя максимумами и характеризуется одним большим послеполуденным максимумом (рис. 1б—нижний). Анализ показал, что эти дни характеризуются различным уровнем магнитной активности и почти постоянным потоком радиоизлучения Солнца на длине 20 см. В нашем примере 7 июня соответствует спокой-

ному магнитному дню ($K_p=8$, $A_p=5$), тогда как 8 июня соответствует началу большой магнитной бури ($K_p=16$, $A_p=9$), активный период которой приходится на 10 июня ($K_p=37$, $A_p=49$). Интенсивность потока радиоизлучения Солнца 7 и 8 июня соответственно равна 45 и $47 \cdot 10^{-22}$ Вт, м⁻² гц⁻¹. Указывается [4], что в годы минимума 11-летнего цикла солнечной активности верхняя атмосфера существенно реагирует на геомагнитные возмущения, изменяется плотность атмосферы. Возможно это резкое отличие в суточном ходе ионизации в нашем примере связано с изменением уровня магнитной активности.

Выводы

1. В годы минимума солнечной активности суточный ход ионизации для фиксированных уровней N_h выше 200 км, максимума ионизации N_m и полной ионизации i для всех сезонов неустойчив, наблюдаются существенные изменения от часа к часу и ото дня ко дню. Поэтому для объяснения различных суточных аномалий ионизации в области F в годы минимума солнечной активности необходимо рассматривать роль влияющих факторов на ход ионизации для каждого дня в отдельности.

2. Появление дневных максимумов ионизации для фиксированных уровней зимой сопровождается резким нарушением высотно-частотных характеристик и в некоторых случаях образованием дополнительных максимумов вблизи f^oF2 и изменением параметров h_m и $U_m F$ области.

Авторы выражают признательность члену-корр. АН ТССР Н. М. Ерофееву за ценные замечания и сотруднику Сиб. ИЗМИРАН Л. Н. Корсуновой за помощь, оказанную при выполнении вычислительной работы.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
17 мая 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беркелиев М. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1965.
2. Беркелиев М. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 1965.
3. Шапиро Б. С., Винникова Т. Л. — Геомагнетизм и аэрономия, т. 3, № 2, 1963.
4. Reber C. A., Nicolet M. — Planet Space. Sci. v. 13, № 7, 1965.

УДК 547. 21.

А. ОВЕЗОВА
С. Р. СЕРГИЕНКО
В. А. ГАРБАЛИНСКИЙ

О СТРОЕНИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ФРАКЦИИ 350—450° МОРСКОЙ (ЧЕЛЕКЕНСКОЙ) НЕФТИ

В ранее опубликованных работах [1—9] детально охарактеризованы состав, свойства и строение высокомолекулярных предельных углеводородов нефтей западно-туркменских месторождений (алигульской, котуртепинской, челекенской морской).

Хотя в свойствах и химической природе углеводородов этих нефтей имеются существенные различия, все они характеризуются высоким содержанием высокомолекулярных предельных углеводородов.

Для детального исследования химического строения, реакций и каталитических превращений высокомолекулярной углеводородной части была взята челекенская морская нефть.

Как видно из данных табл. 1, 100-градусная фракция этой нефти, выкипающая в пределах 350—450°, составляет 25% сырой нефти и характеризуется высоким содержанием парафинов (темп. пл. 15°). Химическая характеристика предельных углеводородов этой фракции и явилась объектом настоящего исследования.

Экспериментальная часть

Нефть для исследования отобрана* в феврале 1965 г. из скважины № 211 в прибрежной полосе Каспийского моря у полуострова Челекен. Общая характеристика сырой нефти дана ранее [10].

Фракционирование нефти проводилось на установке типа аппарата Гадаскина. Легкая часть, выкипающая до 200°, отбиралась при атмосферном давлении, а выше 200° — в вакууме при остаточном давлении 2—3 мм рт. столба. Температура нефти в кубе во время разгонки не превышала 250°.

Фракция 350—450° охарактеризована и подвергнута хроматографическому разделению на крупнопористом силикагеле.

Групповой углеводородный состав фракции и свойства выделенных групп углеводородов приведены в табл. 2.

Содержание предельных углеводородов в этой фракции составляет 82,5% или 20,3% на нефть. Образуют комплекс с карбамидом 33% предельных углеводородов (темп. пл. 37°C).

* Проба отобрана Б. Таимовой.

Более половины ароматических углеводородов приходится на долю моноциклоароматических структур.

Для установления количественного содержания гексагидроароматических углеводородов, а также для определения соотношения циклопентановых и циклогексановых структур в предельных углеводородах использован метод избирательной каталитической жидкофазной дегидрогенизации на платинированном угле промотированном железом.

Таблица 1

Фракционный состав и свойства фракций челекенской (морской) нефти

| Пределы кипения фракций, °C | Содержание фракций в нефти, % | Температура застывания, °C | d_4^{20} | n_D^{20} |
|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------|------------|
| 25—200 | 19,7 | — | 0,7455 | 1,4164 |
| 200—300 | 8,9 | — | 0,7961 | 1,4443 |
| 300—350 | 7,6 | -13 | 0,8168 | 1,4570 |
| 350—450 | 24,6 | +15 | 0,8398 | 1,4683 |
| Выше 450 | 37,0 | — | — | — |

Таблица 2

Групповой углеводородный состав фракции 350—450°

| Углеводороды | % во фракции | d_4^{20} | n_D^{20} |
|------------------------|--------------|------------|------------|
| Исходная фракция | 100,0 | 0,8398 | 1,4683 |
| Предельные | 82,5 | 0,8219 | 1,4566 |
| Моноциклоароматические | 7,3 | 0,9182 | 1,5108 |
| Бициклоароматические | 3,8 | 1,0054 | 1,5840 |
| Полициклоароматические | 2,8 | 1,0351 | 1,6138 |
| Смоли | 2,3 | — | — |

Дегидрирование проводилось при атмосферном давлении и температуре 318—320° в три ступени (продолжительность каждой ступени 5 часов). Исходным материалом для II и III ступеней дегидрирования служили предельные углеводороды, выделенные из катализата предыдущей ступени.

В I ступени дегидрирования (рис. 1) выделилось 0,62 моля водорода на 1 моль исходных углеводородов, причем за первые три часа выделилось 0,54 моля водорода (или 87%), за последние два часа 0,08 моля водорода (13%).

Количество ароматических углеводородов, образовавшихся в I ступени процесса и выделен-

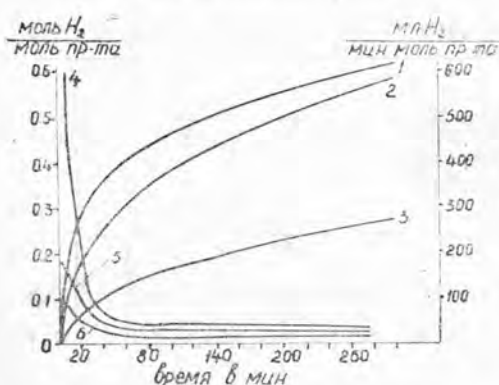


Рис. 1. Кинетика выделения водорода при дегидрогенизации предельных углеводородов. 1, 2, 3—Количество выделенного водорода в I, II и III ступенях дегидрирования; 4, 5, 6—скорость выделения водорода в $\frac{\text{мл H}_2}{\text{мин. моль}}$ продукта.

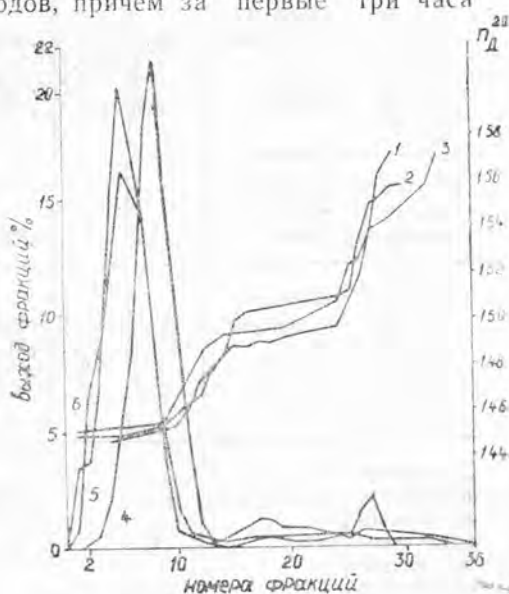


Рис. 2. Хроматограммы катализатов. 1, 2, 3—Показатель преломления фракций I, II и III ступеней дегидрирования; 4, 5, 6—выход фракций в I, II и III ступенях дегидрирования.

ных из катализата хроматографией на силикагеле АСК (рис. 2), составляет 12% (7,5 МЦА и 4,5 БЦА); содержание циклопарафиновых колец в предельных углеводородах снизилось на 9% (табл. 3).

Таблица 3

Свойства и структурно-групповой состав ПЦП углеводородов фракции 350—450° до и после дегидрирования

| Углеводороды | | Выход, вес. % | | d_4^{20} | n_D^{20} | Молекулярный вес | Структурно-групповой состав | | | | | |
|---|---------------|---------------------|--------------|------------|------------|------------------|-----------------------------|------|------|------------------------|----------------|-----------------|
| | | на исходный продукт | на катализат | | | | содержание С-атомов, % | | | число колец в молекуле | | |
| | | | | | | | Са | СЦП | СП | К ₀ | К _А | К _{ЦП} |
| Исходные ПЦП углеводороды | | 100,0 | | 0,8264 | 1,4566 | 291 | 0 | 30,4 | 69,6 | 1,1 | 0 | 1,1 |
| Продукты I степени дегидрирования | Неразделенные | 97,0 | 100,0 | 0,8304 | 1,4604 | | | | | | | |
| | ПЦП | 84,2 | 86,8 | 0,8208 | 1,4542 | | 0 | 26,5 | 73,5 | 1,0 | 0 | 1,0 |
| | МЦА | 7,5 | 7,7 | 0,8767 | 1,4917 | | | | | | | |
| | БЦА | 4,5 | 4,6 | 0,9375 | 1,5297 | | | | | | | |
| ПЦП углеводороды после I степени дегидрирования | | 100,0 | | 0,8208 | 1,4542 | | 0 | 26,5 | 73,5 | 1,0 | 0 | 1,0 |
| Продукты II степени дегидрирования | Неразделенные | 96,7 | 100,0 | 0,8223 | 1,4566 | | | | | | | |
| | ПЦП | 87,7 | 90,7 | 0,8171 | 1,4530 | | 0 | 22,8 | 77,2 | 0,8 | 0 | 0,8 |
| | МЦА* | 2,7 | 2,8 | 0,8920 | 1,4954 | | | | | | | |
| | БЦА* | 3,3 | 3,4 | 0,9502 | 1,5334 | | | | | | | |
| ПЦП углеводороды после II степени дегидрирования | | 100,0 | | 0,8171 | 1,4530 | | 0 | 22,8 | 77,2 | 0,8 | 0 | 0,8 |
| Продукты III степени дегидрирования | Неразделенные | 97,5 | 100,0 | 0,8184 | 1,4547 | | | | | | | |
| | ПЦП | 91,5 | 93,8 | 0,8135 | 1,4524 | 298 | 0 | 17,8 | 82,2 | 0,7 | 0 | 0,7 |
| | МЦА* | 2,2 | 2,3 | 0,8920 | 1,4958 | | | | | | | |
| | БЦА* | 2,0 | 2,1 | 0,9502 | 1,5383 | | | | | | | |
| Суммарное количество ароматических углеводородов после трех стадий дегидрирования | МЦА | 11,4 | | 0,8826 | 1,4938 | 294 | 24,8 | 15,2 | 60 | 1,6 | 0,8 | 0,8 |
| | БЦА | 8,8 | | 0,9447 | 1,5324 | 293 | 34,1 | 26,5 | 39,4 | 2,7 | 1,3 | 1,4 |
| | Всего | 20,2 | | | | | | | | | | |

*Удельный вес и показатель преломления определены для объединенных (после II и III ступеней дегидрирования) МЦА и БЦА.

Суммарное количество водорода, выделившегося во II ступени дегидрирования (рис. 1) 0,56 моля на 1 моль исходных углеводородов, причем за первые три часа выделилось 0,48 моля водорода (85,7%), за оставшиеся два часа 0,08 моля водорода (14,3%).

Во II ступени дегидрирования образовалось 5,1% ароматических углеводородов в расчете на исходные предельные углеводороды.

Число циклопарафиновых колец на усредненную молекулу предельных углеводородов (табл. 3) снизилось с 1,0 до 0,8 (20%).

В III ступени процесса выделилось 0,26 моля водорода на 1 моль исходных углеводородов — за первые три часа — 0,48 молей водорода (84,6%), за оставшиеся два часа — 0,04 моля (15,4%).

В III ступени дегидрирования образовалось 3,1% ароматических углеводородов, то есть в пределах чувствительности метода.

В результате трех ступеней дегидрирования выделилось всего 20,2% ароматических углеводородов, из которых 11,4% (56,4% суммарного количества образовавшихся ароматических углеводородов) составляют моноциклоароматические углеводороды.

Состав предельных углеводородов до и после дегидрогенизации, а также образовавшихся ароматических углеводородов приведен в табл. 4.

Таблица 4

Состав продуктов дегидрирования предельных углеводородов

| Углеводороды | Температура застывания | Молекулярный вес | Элементарный состав, % | | Ф о р м у л а | |
|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|-------|--------------------|------------------|
| | | | С | Н | общая | ряд |
| | | | | | | |
| Предельные: | | | | | | |
| до дегидрирования | 17 | 291 | 85,56 | 14,60 | $C_{20,7}H_{42,5}$ | $C_nH_{2n+1,1}$ |
| после дегидрирования | 20,5 | 298 | 85,30 | 14,64 | $C_{21,2}H_{43,7}$ | $C_nH_{2n+1,3}$ |
| Моноциклоароматические | — | 294 | 86,88 | 11,54 | $C_{21,4}H_{43,9}$ | $C_nH_{2n-8,9}$ |
| Бициклоароматические | — | 293 | 88,90 | 10,72 | $C_{21,7}H_{41,4}$ | $C_nH_{2n-12,0}$ |

Содержание циклопарафиновых колец в ПЦП углеводородах снизилось на 36% (с 1,1 до 0,7 кольца на молекулу). Следовательно, циклогексановые кольца в общей сумме циклопарафиновых колец в усред-

Таблица 5

Результаты каталитической дегидрогенизации предельных углеводородов

| Ступень дегидрогенизации | Выделилось водорода моль H_2 на моль продукта | Образовалось ароматических углеводородов, % | | Количество гексаметиленовых колец от общей суммы циклопарафиновых колец в молекуле, % | Отношение колец циклопентановых к циклогексановым в молекуле исходных предельных углеводородов |
|--------------------------|---|---|-----|---|--|
| | | МЦА | БЦА | | |
| I | 0,62 | 7,5 | 4,5 | 36,4 | 1,7 |
| II | 0,56 | 2,3 | 2,8 | | |
| III | 0,26 | 1,6 | 1,5 | | |
| В с е г о | 1,44 | 11,4 | 8,8 | | |

ненной молекуле парафино-циклопарафиновых углеводородов фракции 350—450° составляют 36%. Остальное количество циклопарафиновых колец (64%) составляют циклопентановые (табл. 5).

В предельных углеводородах, не подвергшихся дегидрогенизации, определено содержание углеводородов, образующих комплекс с карбамидом — 40% (темп. пл. 37,5°C).

Выводы

1. Показано, что высокомолекулярная часть челекенской морской нефти (фракция 350—450°, составляющая около 25% на нефть) на 82,5% состоит из предельных углеводородов.

2. Предельные углеводороды фракции 350—450° представлены гибридными парафино-циклопарафиновыми структурами с одним циклопарафиновым кольцом на усредненную молекулу.

3. Методом избирательного каталитического жидкофазного дегидрирования определено количество гексаметиленовых колец в молекуле и соотношение гекса- и пентаметиленовых колец (1:1,7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурадова Г. А., Сергиенко С. Р., Короткий А. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 16, 1963.
2. Мурадова Г. А., Сергиенко С. Р., Короткий А. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 32, 1963.
3. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Таимова Б. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 30, 1963.
4. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 45, 1963.
5. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Абдуллаев Ф. З. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 19, 1964.
6. Сергиенко С. Р., Мурадова Г. А., Короткий А. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 46, 1964.
7. Сергиенко С. Р., Челпанова М. П., Гарбалинский В. А., Козырева А. С. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 33, 1965.
8. Мурадова Г. А., Короткий А. Г., Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Гарбалинский В. А., Овезова А. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 42, 1965.
9. Овезова А. А., Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 58, 1966.
10. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Челпанова М. П., Гукасова Р. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 48, 1965.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
15 сентября 1966 г.

УДК 550. 43

Р. А. АБДУРАГИМОВА
П. Ф. РЗА-ЗАДЕ
Г. С. СЕДЕЛЬНИКОВ

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$ при $70^\circ C$

Исследование физико-химических процессов равновесного состояния в системе окись магния и борный ангидрид в разных условиях позволяет высказать дополнительные соображения о генезисе боратов магния. Изучение тройной системы борной кислоты с окислами магния как компонентов в водном растворе показало, что ионы полиборной кислоты с катионами магния в широком температурном интервале $25-83^\circ C$ образуют трудно растворимые соли бората магния [1, 4, 5].

Тройная система $MgO-B_2O_3-H_2O$ изучена А. В. Николаевым и А. Г. Курнаковой при 25° [9] Д. Ансом и Берендтом при $25, 35$ и $83^\circ C$ [15], Г. Багировым, Г. С. Седельниковым и П. Ф. Рза-заде при 25° [7], П. Ф. Рза-заде, Р. Абдурагимовой и др. при 45 и $70^\circ C$ [2]. Для процессов образования боратов в природных условиях из концентратов морской воды большое влияние получает хлористый магний, который накапливается в конечных растворах. Борномагниевая система с хлористым магнием частично изучена Д. Ансом и Берендтом [6] при $83^\circ C$ с концентрацией $MgCl_2$ в растворе 25%. ими получены пинноит и гидроашарит.

Леман и Пепенчус [8] изучили систему в насыщенном растворе $MgCl_2$ при 60° и получили в осадке пятиводный триборат магния. Подробно эту систему при 25° изучили Г. Багиров, Г. С. Седельников и П. Ф. Рза-заде [1] и получили в осадке: триборат магния, индерит, курнаковит, гидроашарит и гидрокотоит и другие твердые фазы. В настоящее время известно примерно 15 боратов магния, найденных в природе и синтезированных в лаборатории.

С целью выяснения условий образования трудно растворимых боратов и их взаимных превращений в зависимости от температуры, а также обогащения мало изученных областей химии боратов новыми данными, нами и было предпринято исследование системы $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$ при $70^\circ C$.

Тройные системы, входящие в состав четверной: $MgO-B_2O_3-H_2O$, $MgO-MgCl_2-H_2O$ и $B_2O_3-MgCl_2-H_2O$, нами изучены [2, 3]. В первой системе получены твердые фазы — борная кислота, триборат магния, пинноит и гидроокись магния; во второй — гидроокись магния и оксихлорид состава — $2 MgO \cdot MgCl_2 \cdot 9H_2O$; в третьей системе получены — борная кислота и бишофит.

Экспериментальная часть

Для исследования системы $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 70°C использован изотермический метод растворимости физико-химического анализа водносолевых систем. Исходные вещества для исследования системы испытывались качественно и количественно на содержание основного вещества и примесей.

Исходными веществами являлись перекристаллизованная борная кислота, шестиводный хлористый магний, свежeproкаленная при 800°C окись магния и дистиллированная вода. Опыты проводились в сосуде емкостью 150—200 мл для определения растворимости. Заготовленная смесь (MgO с H_3BO_3) растиралась в фарфоровой ступке и загружалась в сосуд для определения растворимости, снабженный глицериновым затвором. Смесь без предварительного нагрева выдерживалась в термостате при постоянном перемешивании в течение длитель-

льного времени до установления равновесия в системе. Затем в систему добавлялся хлористый магний порциями до полного насыщения. Контроль за процессом велся путем периодического отбора жидкой фазы на анализ и сравнения результатов химического анализа. Твердые фазы контролировались кристаллооптическим методом. Применялись для идентификации фаз также термографический и рентгенографический методы.

Состав твердых фаз, в основном боратов магния, определялся анализом остатка, отжатого на стеклянном фильтре, затем промытого на фильтре водой и спиртом и просушенного на воздухе.

Применялся также косвенный метод остатков, когда истинный состав твердых фаз определяется путем экстраполяции по составу

свежеотжатого остатка и жидкой фазы. Имелась разница в подготовке остатка, о чем упоминалось выше. В том случае, когда осадок промывался на фильтре водой и спиртом и сушился в остатке, MgCl_2 отсутствовал, хотя в жидкой фазе он был. Если в соответствующем остатке MgCl_2 есть, то, следовательно, осадок не промывался и состав его использовался для построения лучей Скрейнемакерса [10].

Химический анализ жидкой и твердой фаз производился следующими методами: на магний трилонометрическим титрованием в присутствии хром-синего, на окись магния титрованием $0,01-0,1 \text{ N}$ раствором соляной кислоты, на хлор — аргентометрическим титрованием по методу Мора, на бор — титрованием $0,1 \text{ N}$ NaOH раствором в присутствии маннита.

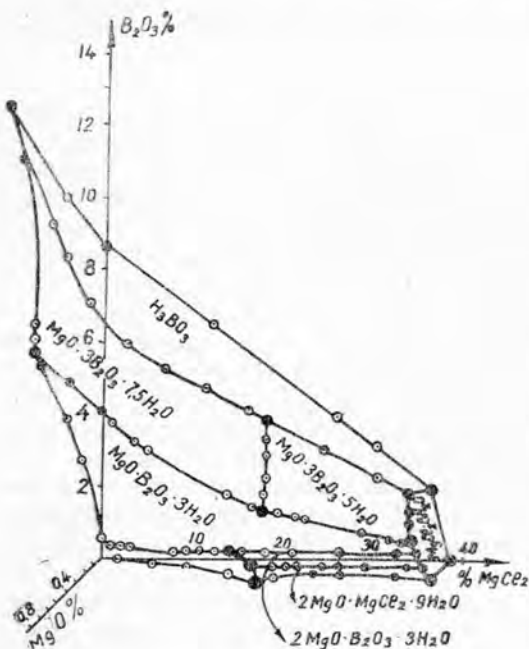


Рис. 1. Изотерма 70° растворимости системы $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Изотерма 70°C системы $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$

| Состав жидкой фазы, % | | | | Состав остатка, % | | | | Состав твердых фаз после промывки, % | | | Состав |
|-----------------------|-------|----------|--------|-------------------|-------|----------|--------|--------------------------------------|-------|--------|---|
| B_2O_3 | MgO | $MgCl_2$ | H_2O | B_2O_3 | MgO | $MgCl_2$ | H_2O | B_2O_3 | MgO | H_2O | |
| 8,580 | — | — | 91,42 | | | | | | | | } H_3BO_3 |
| 6,50 | | 12,00 | 81,50 | | | | | | | | |
| 3,98 | | 26,56 | 69,46 | | | | | | | | |
| 3,18 | | 30,52 | 66,30 | | | | | | | | |
| 2,03 | | 36,60 | 61,37 | | | | | | | | } $H_3BO_3 + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| | | 38,60 | 61,40 | | | | | | | | |
| 10,99 | 0,40 | | 88,61 | | | | | | | | } H_3BO_3 |
| 15,28 | 1,12 | — | 83,60 | | | | | | | | } $H_3BO_3 + MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ |
| 11,40 | 0,87 | 2,69 | 85,04 | | | | | | | | } $H_3BO_3 + MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ |
| 8,46 | 0,60 | 4,06 | 86,88 | 57,50 | 13,67 | 2,29 | 26,54 | 53,24 | 10,04 | 36,72 | |
| 7,31 | 0,59 | 8,00 | 84,10 | 50,30 | 11,07 | 2,19 | 36,44 | 54,56 | 10,49 | 34,95 | |
| 6,67 | 0,51 | 12,28 | 80,54 | 46,81 | 7,84 | 3,16 | 42,19 | 54,58 | 10,47 | 34,95 | |
| 5,69 | 0,41 | 15,39 | 78,51 | 45,98 | 16,36 | 6,93 | 30,73 | 55,46 | 10,32 | 34,22 | |
| 5,01 | 0,33 | 18,94 | 75,72 | 48,53 | 8,53 | 4,60 | 38,34 | 54,52 | 10,49 | 34,99 | |
| 4,76 | 0,33 | 21,25 | 73,66 | 53,03 | 15,72 | 6,41 | 24,84 | 54,43 | 10,52 | 35,05 | |
| 3,69 | 0,26 | 27,00 | 69,05 | 42,48 | 6,54 | 10,18 | 40,80 | 62,92 | 12,12 | 24,96 | |
| 2,69 | 0,14 | 31,72 | 65,45 | 42,54 | 6,48 | 10,01 | 40,97 | 62,01 | 12,34 | 25,65 | |
| 2,41 | 0,24 | 36,12 | 61,23 | | | | | 63,10 | 11,99 | 24,91 | |
| 1,58 | 0,22 | 36,40 | 62,09 | | | | | | | | } $H_3BO_3 + MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O + MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ |
| 3,40 | 0,21 | 19,98 | 76,41 | 42,01 | 7,38 | 6,83 | 43,78 | 61,82 | 11,36 | 26,82 | } $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O + MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| 3,51 | 0,47 | 22,59 | 73,43 | 51,27 | 12,05 | 4,71 | 31,97 | 60,63 | 13,25 | 26,12 | |
| 3,50 | 0,52 | 23,00 | 72,98 | | | | | | | | |
| 13,59 | 0,95 | — | 85,49 | | | | | | | | } $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ |
| 8,48 | 0,82 | — | 90,70 | 54,00 | 10,35 | | 35,65 | | | | |
| 8,05 | 0,80 | — | 91,15 | 54,30 | 10,55 | | 35,15 | | | | |
| 7,60 | 0,82 | | 91,58 | 54,90 | 11,29 | | 33,81 | | | | } $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O + MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ |
| 6,60 | 0,58 | 2,50 | 90,32 | 15,04 | 12,33 | 0,63 | 72,09 | 52,68 | 9,34 | 37,98 | } $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O + MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ |
| 5,30 | 0,50 | 4,72 | 89,48 | | | | | | | | |
| 5,33 | 0,54 | 6,25 | 87,88 | | | | | | | | |
| 4,54 | 0,50 | 8,60 | 86,36 | 10,89 | 9,88 | 6,04 | 73,19 | 34,81 | 13,80 | 51,39 | } $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O + MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O + MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O + MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O + MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ |
| 4,38 | 0,50 | 9,49 | 85,63 | | | | | | | | |
| 2,32 | 0,32 | 20,73 | 76,63 | | | | | | | | |
| 2,06 | 0,32 | 24,47 | 73,15 | | | | | | | | } $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O + MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ |
| 1,59 | 0,31 | 32,26 | 65,84 | 16,71 | 9,36 | 20,50 | 53,43 | 43,15 | 25,68 | 31,17 | |
| 1,27 | 0,30 | 36,71 | 61,72 | 19,56 | 8,95 | 21,80 | 49,51 | 43,99 | 23,81 | 32,20 | |
| 1,33 | 0,32 | 37,63 | 60,72 | 18,71 | 6,25 | 24,09 | 50,95 | 45,08 | 21,69 | 33,23 | } $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O + MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| 7,19 | 0,71 | | 92,10 | 42,78 | 24,70 | | 32,52 | | | | } $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ |
| 4,94 | 0,43 | | 94,63 | 44,50 | 23,91 | | 31,59 | | | | |
| 3,37 | 0,24 | | 96,39 | 42,00 | 23,57 | | 32,53 | | | | |
| 0,042 | 0,017 | | 99,94 | | | | | | | | } $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O + Mg(OH)_2$ |
| 0,32 | 0,04 | 0,98 | 98,65 | 5,77 | 8,81 | | 85,42 | 26,92 | 27,29 | 45,79 | |
| 0,22 | 0,02 | 1,94 | 97,82 | 6,72 | 9,14 | | 84,14 | 25,24 | 34,79 | 39,97 | |
| 0,22 | 0,03 | 3,40 | 96,35 | 6,00 | 8,95 | 0,79 | 84,22 | 24,91 | 34,80 | 40,29 | |
| 0,22 | 0,03 | 7,96 | 91,79 | | | | | | | | |

| Состав жидкой фазы, % | | | | Состав осадка, % | | | | Состав твердых фаз после промывки, % | | | Состав |
|-------------------------------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------------------|------------------|--------------------------------------|-------|------------------|---|
| B ₂ O ₃ | MgO | MgCl ₂ | H ₂ O | B ₂ O ₃ | MgO | MgCl ₂ | H ₂ O | B ₂ O ₃ | MgO | H ₂ O | |
| 0,21 | 0,03 | 9,64 | 90,12 | | | | | | | | } MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + +Mg(OH) ₂ |
| 0,22 | 0,03 | 12,83 | 85,92 | | | | | | | | |
| 0,28 | 0,05 | 13,85 | 85,8 | | | | | | | | } MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + + Mg(OH) ₂ + 2MgO· ·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O |
| 0,22 | 0,03 | 15,34 | 84,25 | | | | | | | | |
| 0,23 | 0,03 | 18,52 | 81,16 | | | | | | | | } MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + + 2MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O |
| 0,48 | 0,09 | 22,02 | 77,41 | | | | | | | | |
| 0,44 | 0,08 | 27,57 | 71,91 | 9,24 | 5,29 | 24,18 | 61,23 | | | | } MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + + 2MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O |
| 0,40 | 0,13 | 31,31 | 68,16 | 7,73 | 5,57 | 26,76 | 59,94 | 33,36 | 32,83 | 33,81 | |
| 0,43 | 0,13 | 33,26 | 66,18 | 12,14 | 9,47 | 24,01 | 54,38 | 33,37 | 32,79 | 33,84 | |
| 0,45 | 0,09 | 36,04 | | | | | | | | | } MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + + 2MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + + MgCl ₂ ·6H ₂ O |
| 0,08 | 0,04 | 17,76 | 82,12 | | | | | | | | |
| 0,09 | 0,04 | 20,62 | 79,26 | | | | | | | | } MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + + 2MgO·MgCl ₂ · ·9H ₂ O + Mg(OH) ₂ |
| 0,075 | 0,08 | 24,51 | 75,34 | 2,72 | 4,44 | 25,55 | 69,39 | 34,57 | 55,43 | 10 | |
| 0,08 | 0,08 | 26,12 | 73,73 | 2,43 | 5,90 | 24,09 | 67,58 | 3,72 | 10,14 | 86,14 | } 2MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + + 2MgO·MgCl ₂ ·9H ₂ O |
| 0,07 | 0,07 | 31,13 | 68,73 | 2,92 | 5,42 | 29,92 | 61,74 | | | | |
| 0,066 | 0,07 | 34,19 | 65,68 | | | | | | | | } 2MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O + + 2MgO·MgCl ₂ · ·9H ₂ O + MgCl ₂ ·6H ₂ O |
| 0,07 | 0,08 | 36,96 | 62,89 | | | | | | | | |
| 0,0098 | | | | | | | | | | | Mg(OH) ₂ |
| 0,01 | 1,41 | 98,58 | | 30,70 | 0,80 | 68,50 | | | | | } Mg(OH) ₂ |
| 0,018 | 5,88 | 94,10 | | 28,57 | 3,61 | 67,92 | | | | | |
| 0,03 | 10,65 | 89,32 | | 27,00 | 6,60 | 66,40 | | | | | } Mg(OH) ₂ |
| 0,045 | 15,79 | 84,16 | | 29,31 | 9,17 | 61,52 | | | | | |
| 0,05 | 17,60 | 82,34 | | 22,67 | 12,21 | 65,12 | | | | | } Mg(OH) ₂ + 2MgO· ·MgCl ₂ ·9H ₂ O |
| 0,09 | 20,00 | 79,91 | | 7,78 | 19,89 | 72,57 | | | | | |
| 0,086 | 20,36 | 79,55 | | 8,60 | 23,20 | 68,20 | | | | | } 2MgO·MgCl ₂ ·9H ₂ O |
| 0,08 | 22,00 | 77,92 | | 8,50 | 24,43 | 67,07 | | | | | |
| 0,07 | 23,35 | 73,57 | | 9,93 | 27,40 | 62,67 | | | | | } 2MgO·MgCl ₂ ·9H ₂ O |
| 0,065 | 28,88 | 71,05 | | 10,26 | 28,88 | 60,86 | | | | | |
| 0,12 | 38,60 | 61,28 | | 9,35 | 34,99 | 55,66 | | | | | } 2MgO·MgCl ₂ ·9H ₂ O + + MgCl ₂ ·6H ₂ O |
| 0,12 | 38,67 | 61,22 | | 3,56 | 47,00 | 54,44 | | | | | |

В результате изучения системы построена стабильная диаграмма растворимости (рис. 1), по данным, приведенным в табл. I. Диаграмма для четверной системы изображается в тетраэдре и проектированием на плоскость лучами, выходящими из вершины, обозначающей воду.

На чертеже откладываются весовые проценты трех компонентов: B₂O₃; MgO и MgCl₂ по трем направлениям, параллельным соответствующим осям. Выбор масштабов произвольный. На диаграмме видны восемь полей, соответствующих различным твердым фазам, кристаллизующимся в этой четверной системе: борной кислоте, триборату магния, пинноиту, гидроксиду магния, гидроашириту, гидрооксихлориду, бишофиту.

Каждое поле на диаграмме отвечает одной твердой фазе. В системе новый борат не обнаружен, но с увеличением концентрации хлористого магния происходит частичная дегидратация трибората магния. Поэтому за полем семиводного трибората магния на диаграмме растворимости в этой четверной системе при 70°C следует поле пятиводного трибората магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$. Эта фаза обнаружена также Н. А. Леманом и Н. Ю. Пегенфусом при 60°C [8]. Предел существования $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ в этой системе при 70° по $MgCl_2$ в жидкой фазе находится от 21,25 до 36,5—37,0%; $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ не образуется при 25, 45, 70, 83°C в тройной системе $MgO-B_2O_3-H_2O$. Эта фаза образуется в тех случаях, когда в растворе имеется хлористый магний.

Таким образом, $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$, возможно, образуется при более высоких температурах, а также в присутствии хлористого магния как фактора дегидратации.

Пятиводный триборат магния $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ возникает в системе через 35—40 суток и равновесие устанавливается через 120—130 суток. Обе фазы — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ и $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$

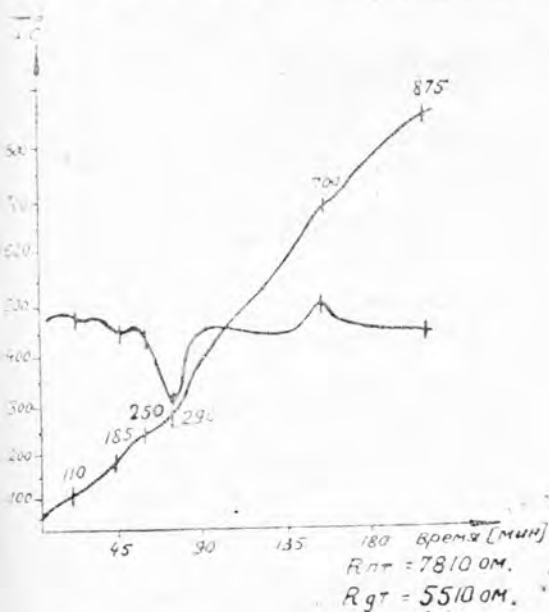


Рис. 2. Термограмма кристаллического $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$.

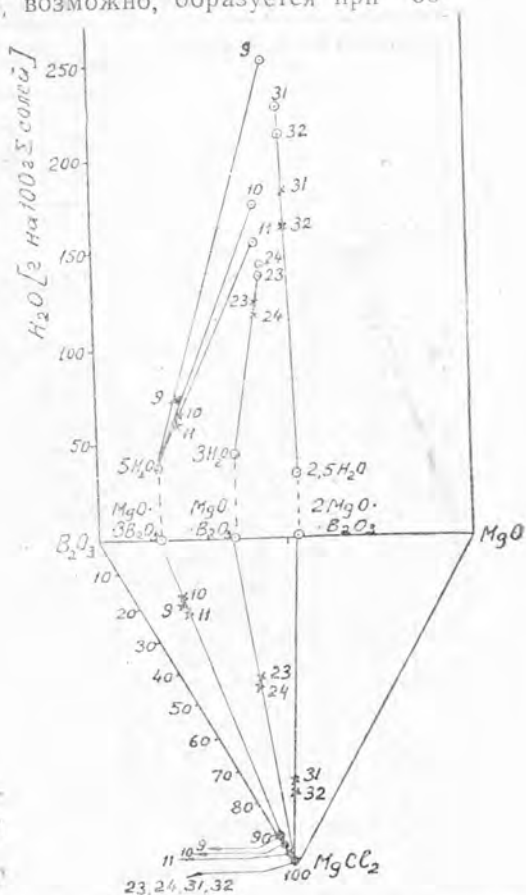


Рис. 3. Графическое определение состава боратов методом остатков.

хорошо различаются по своим кристаллооптическим характеристикам. Пятиводный триборат магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ получается в форме хорошо образованных четырехугольных пластинчатых кристаллов.

Термографическая запись образца (рис. 2) выявила три эндотермических эффекта при 110, 185 и 250°C, отвечающих потере воды, и один экзотермический эффект при 700°C, который в литературе носит название эффекта боратовой перегруппировки.

Пинноит $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ кристаллизуется сравнительно легко через 25—30 суток во всем интервале концентраций, вплоть до насыще-

ния бишофитом. Гидроашарит образуется в системе трудно, через 350—400 суток и равновесие устанавливается через 460—490 суток.

Щелочная область диаграммы ограничивается полями кристаллизации $Mg(OH)_2$ и оксихлорида — $2MgO \cdot MgCl_2 \cdot 9H_2O$, который нами синтезирован впервые в форме игольчатых кристаллов.

В табл. 2 приведены составы растворов, насыщенных чистыми боратами, триборатом, пятиводным триборатом, пинноитом и гидроашаритом. Состав полученных твердых фаз точно соответствует их химическим формулам, что доказывается графическим построением по методу остатков (рис. 3).

Таблица 2

Синтез боратов при 70°C в системе $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$

| Номер опыта | Состав жидкой фазы, % | | | | Состав остатка, % | | | | Состав твердой фазы после промывки, % | | | Состав | |
|-------------|-----------------------|-------|----------|--------|-------------------|-------|----------|--------|---------------------------------------|-------|--------|--------|---|
| | B_2O_3 | MgO | $MgCl_2$ | H_2O | B_2O_3 | MgO | $MgCl_2$ | H_2O | B_2O_3 | MgO | H_2O | | |
| | | | | | | | | | B_2O_3 | MgO | H_2O | | |
| 1 | 11,20 | 0,85 | 1,89 | 86,06 | | | | | | | | | |
| 2 | 7,70 | 0,62 | 5,18 | 86,50 | | | | | 54,52 | 10,62 | 34,86 | | |
| 3 | 5,32 | 0,60 | 8,70 | 85,38 | 49,53 | 9,14 | 1,32 | 40,01 | 54,57 | 8,86 | 36,59 | | MgO·3B ₂ O ₃ ·7,5H ₂ O |
| 4 | 5,09 | 0,42 | 8,90 | 85,59 | | | | | | | | | |
| 5 | 4,33 | 0,53 | 11,13 | 84,01 | | | | | | | | | |
| 6 | 4,03 | 0,48 | 16,04 | 78,45 | 48,99 | 9,23 | 10,06 | 31,72 | 54,49 | 10,49 | 35,02 | | |
| 7 | 3,45 | 0,52 | 20,13 | 75,90 | | | | | 54,57 | 10,55 | 34,88 | | |
| 8 | 3,50 | 0,50 | 24,40 | 71,60 | | | | | | | | | |
| 9 | 2,35 | 0,15 | 25,80 | 71,70 | 39,27 | 6,66 | 11,34 | 42,73 | 60,63 | 11,89 | 27,48 | | MgO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O |
| 10 | 1,77 | 0,09 | 34,01 | 64,13 | 41,82 | 7,22 | 12,55 | 39,41 | 63,39 | 11,49 | 25,12 | | |
| 11 | 2,15 | 0,10 | 31,36 | 66,39 | 41,69 | 7,19 | 12,06 | 39,06 | 61,98 | 11,77 | 26,25 | | |
| 12 | 6,35 | 0,71 | 1,57 | 91,37 | 37,40 | 10,14 | 1,16 | 51,30 | 47,10 | 12,88 | 40,02 | | MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O |
| 13 | 6,45 | 0,68 | 2,81 | 90,06 | | | | | | | | | |
| 14 | 3,66 | 0,46 | 5,35 | 90,53 | | | | | | | | | |
| 15 | 2,67 | 0,41 | 9,78 | 87,14 | 21,33 | 10,88 | 5,59 | 62,20 | 43,62 | 24,58 | 31,80 | | |
| 16 | 2,88 | 0,45 | 13,37 | 83,30 | | | | | | | | | |
| 17 | 1,53 | 0,15 | 16,82 | 81,50 | | | | | 42,48 | 24,32 | 33,20 | | |
| 18 | 1,29 | 0,14 | 19,05 | 79,52 | | | | | | | | | |
| 19 | 1,11 | 0,16 | 26,64 | 72,09 | 14,19 | 7,26 | 19,85 | 58,70 | 44,34 | 23,62 | 32,04 | | MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O |
| 20 | 1,04 | 0,22 | 31,67 | 67,07 | 15,18 | 6,13 | 22,83 | 55,86 | 42,02 | 24,49 | 33,49 | | |
| 21 | 1,10 | 0,23 | 33,57 | 65,10 | 16,70 | 8,20 | 22,65 | 52,45 | 39,31 | 23,25 | 37,44 | | |
| 22 | 1,07 | 0,24 | 35,75 | 62,94 | 16,71 | 8,22 | 22,75 | 52,31 | 46,03 | 22,12 | 31,85 | | |
| 23 | 0,67 | 0,17 | 31,07 | 68,09 | 15,97 | 9,73 | 19,91 | 54,39 | | | | | |
| 24 | 0,49 | 0,11 | 31,52 | 67,88 | 15,98 | 8,99 | 20,00 | 55,03 | | | | | |
| 25 | 0,17 | 0,08 | 16,74 | 83,01 | | | | | | | | | |
| 26 | 0,20 | 0,08 | 18,64 | 81,08 | | | | | | | | | |
| 27 | 0,23 | 0,07 | 23,50 | 76,50 | 6,07 | 3,72 | 20,11 | 70,00 | 8,58 | 7,72 | 83,70 | | |
| 28 | 0,31 | 0,06 | 25,04 | 74,59 | 4,11 | 4,86 | 22,61 | 68,42 | 25,46 | 43,91 | 30,63 | | 2MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O |
| 29 | 0,31 | 0,07 | 27,73 | 71,89 | 3,11 | 3,96 | 26,25 | 66,68 | 25,63 | 43,77 | 30,60 | | |
| 30 | 0,31 | 0,08 | 29,74 | 69,87 | 4,14 | 4,81 | 26,55 | 64,50 | 25,48 | 44,05 | 30,47 | | |
| 31 | 0,31 | 0,08 | 30,68 | 69,53 | 4,21 | 4,70 | 26,62 | 64,47 | 25,46 | 43,99 | 30,50 | | |
| 32 | 0,20 | 0,08 | 31,57 | 68,15 | 4,39 | 4,47 | 28,90 | 62,24 | 30,92 | 45,37 | 23,71 | | |

Из всех синтезированных при изучении системы боратов в природных условиях распространен пинноит. Гидроашарит в природе встречается в виде безводной формы ашарита. Триборат магния в природе до сих пор не найден.

Выводы

1. Изучена система $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$ при 70°C и построена стабильная диаграмма растворимости, которая ограничена восьмью

полями кристаллизации твердых фаз: H_3BO_3 , $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $2\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Впервые синтезирован гидрооксихлорид $2\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и установлены пределы его устойчивости.

2. Установлены границы кристаллизации основных боратов в изученной системе при 70°C . Концентрация хлористого магния в жидкой фазе для $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ колеблется от 0 до 21%, для $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — от 21 до 37%, а для гидрошарита — от 16 до 36,8%. Пинноит кристаллизуется в этой системе во всех интервалах изменения концентрации MgCl_2 от 0 до насыщения.

Полученные данные позволяют выбрать условия для синтеза чистых боратов магния.

3. Исследование системы $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 70°C имеет теоретическое значение для выяснения условий образования первичных и вторичных боратов магния в процессе генезиса солевых отложений морского типа.

Институт неорганической и физической химии

АН Аз. ССР

Институт химии

АН Туркменской ССР

Поступило

10 августа 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багиров Г., Седельников Г. С., Рзазаде П. Ф. — Журнал неорганической химии, т. X, № 8, 1965.
2. Рзазаде П. Ф., Абдурагимова Р. А., Седельников Г. С., Афузова А. — Изотерма растворимости системы $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 45°C и 70°C . Исследования в области неорганической и физической химии. Изд. АН АзССР, 1966.
3. Абдурагимова Р. А., Седельников Г. С., Рзазаде П. Ф. — Изотерма растворимости системы $\text{MgO} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 70°C . Исследования в области неорганической и физической химии. Изд. АН АзССР, 1966.
4. Вант-Гофф Я. Г. — Океанические соляные отложения. Перевод с немецкого под ред. А. В. Николаева. Химтеорет., 1936.
5. Рзазаде П. Ф. — Докторская диссертация, Баку, 1965.
6. I. D'Ans, кн Behrendt. Über die Existenzbedingungen einiger magnesium borate. «Kali und steinsalz» Bd 2. H-4, 1957.
7. Рзазаде П. Ф., Багиров Г., Седельников Г. С. — Азербайджанский химический журнал, № 2, 1964.
8. Н. А. Vehmann, Н. I. Pappenfus. I. anorg und allgem. chem, Band—301, S. 228—232, 1959.
9. Николаев А. В. — Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР, М., 1947.
10. Дукельский М. П. — Метод остатка Шрейнемакера в применении к изучению химических систем из трех компонентов.
11. Фейгельсон И., Грушвицкий В. Е., Коробочкина Т. — ДАН, XXII, № 5, 1939.
12. Валяшко М. Г., Спириягина А. И. — Зап. Всерос. минералог. общ-ва, часть 80, № 3, 1951.
13. Гюде Г. К. — Химия боратов. АН Латв. ССР, Рига, 1953.
14. Лобанова В. В. — ДАН СССР, т. 143, № 3, 1962.
15. Торопов П. В. — Журнал физической химии, т. 14, № 8, 1940.

УДК 665.592.55

М. Г. ГУРЕВИЧ
Л. П. КОЛЕСНИКОВА
М. С. САМОЗВАНЦЕВА
А. А. БОБЫЛЕВА
Э. Р. САЛИМОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА КОНДЕНСАТОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Изучался индивидуальный углеводородный состав конденсатов месторождений Туркмении методом капиллярной хроматографии. Полученные результаты могут быть использованы для выявления генетической связи различных конденсатных месторождений. Проведенные в Академии наук Туркменской ССР исследования конденсатов некоторых месторождений Средней Азии (Газли, Кара-Кумы) комбинированным методом показали, что они являются ценным химическим сырьем [1, 2]. В данной работе сообщаются результаты исследования индивидуального углеводородного состава конденсатов трех месторождений Туркмении: Котур-Тепе (Восток, скважина № 282), пределы выкипания конденсата 45—305°C (до 125°C выкипает 62%, до 200°C—90%); Кизыл-Кумы (скважина № 202), пределы выкипания конденсата 37—360°C (до 125°C—38,6%, до 200°C—68,0%); Гугуртлы (скважина № 1), пределы выкипания конденсата 104—300° (до 125°—18,3%, до 200°—63,0%)*.

Методом жидкостной хроматографии из конденсата выделялись ароматические и парафино-нафтеновые углеводороды. Исследовались фракции н. к. 125° парафино-нафтеновых углеводородов и фракции н. к. 185° ароматических углеводородов. Разделение указанных углеводородов проводилось на капиллярной колонке ($l=50$ м, $d=25$ мм). Для парафино-нафтеновых углеводородов применялась неподвижная жидкая фаза — сквалан, для ароматических — тетрахлордibuтилфталат. Для того, чтобы разделить некоторые совместно идущие компоненты хроматограммы парафино-нафтеновых углеводородов, снимались при температурах колонки 70, 50, 30°C, по несколько измененной методике, предложенной ранее [3, 4].

Разделение ароматических углеводородов проводилось при температуре 100°C. В работе использован хроматограф «Цвет-1», детектор — пламенно-ионизационный, газ-носитель — гелий. На рис. 1, 2 приведены хроматограммы парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов конденсата Котур-Тепе. В табл. 1 приведен индивидуальный состав парафино-нафтеновых углеводородов (н. к. 125°C) исследо-

* Все три образца конденсатов отбирались Туркменским филиалом ВНИИ под давлением в контейнерах.

Таблица 1

Индивидуальный состав парафино-нафтяных углеводородов
Туркменских конденсатов фракции н. к. 125°C (% вес.).

| Углеводороды в порядке выхода на хроматограмме | Когур-Тепе, скв. № 282 | | Кизыл-Кумы скв. № 202 | | Гугуртлы, скв. № 1 | |
|---|---------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | на фрак- цию | на кон- денсат | на фрак- цию | на кон- денсат | на фрак- цию | на кон- денсат |
| Изобутан | 0,15 | 0,09 | 0,21 | 0,08 | | |
| Н-бутан | 0,80 | 0,48 | 0,88 | 0,33 | | |
| 2-метилбутан | 3,32 | 1,99 | 3,35 | 1,24 | 0,13 | 0,02 |
| Н-пентан | 4,84 | 2,90 | 4,98 | 1,84 | 0,11 | 0,01 |
| 2,2-диметилбутан | 0,29 | 0,17 | 0,40 | 0,15 | 0,05 | 0,01 |
| Циклопентан | 0,64 | 0,39 | 0,35 | 0,13 | 0,06 | 0,01 |
| 2,3-диметилбутан | 0,53 | 0,32 | 0,57 | 0,21 | 0,06 | 0,01 |
| 2-метилпентан | 3,85 | 2,31 | 4,33 | 1,60 | 0,82 | 0,10 |
| 3-метилпентан | 2,95 | 1,77 | 2,89 | 1,07 | 0,62 | 0,07 |
| Н-гексан | 8,92 | 5,35 | 8,76 | 3,24 | 1,94 | 0,23 |
| 2,2-диметилпентан | 0,26 | 0,16 | 0,36 | 0,13 | 0,11 | 0,01 |
| 2,4-диметилпентан | 0,60 | 0,36 | 0,55 | 0,20 | 0,30 | 0,04 |
| Метилциклопентан | 4,86 | 2,91 | 2,27 | 0,84 | 1,95 | 0,23 |
| 2, 2, 3-триметилбутан | 0,08 | 0,05 | 0,08 | 0,03 | 0,08 | 0,01 |
| 3-диметилпентан | 0,17 | 0,10 | 0,24 | 0,09 | 0,16 | 0,02 |
| Циклогексан | 4,34 | 2,62 | 4,02 | 1,49 | 5,78 | 0,68 |
| 2-метилгексан | 3,45 | 2,07 | 3,84 | 1,42 | 3,42 | 0,04 |
| 2, 3-диметилпентан | 1,12 | 0,67 | 1,25 | 1,57 | 0,78 | 0,09 |
| 3-метилгексан | 3,67 | 2,20 | 3,81 | 1,41 | 3,04 | 0,36 |
| 1, 1-диметилциклопентан | 0,75 | 0,45 | 0,78 | 0,29 | 0,60 | 0,07 |
| 1, 3-диметилциклопентан цис | 1,02 | 0,61 | 0,49 | 0,18 | 1,00 | 0,12 |
| 3-этилпентан | 0,22 | 0,13 | 0,25 | 0,09 | 0,01 | 0,00 |
| 1, 3-диметилциклопентан транс | 1,15 | 0,69 | 0,62 | 0,23 | 0,92 | 0,11 |
| 1, 2-диметилциклопентан транс | 2,39 | 1,43 | 1,18 | 0,44 | 1,89 | 0,22 |
| Н-гептан | 10,32 | 6,19 | 13,13 | 4,86 | 8,99 | 1,05 |
| 2, 2-диметилгексан | 0,14 | 0,08 | 0,20 | 0,08 | 0,29 | 0,03 |
| 1,2-диметилциклопентан цис | 0,37 | 0,22 | 0,17 | 0,06 | 0,25 | 0,03 |
| 2,5-диметилгексан | 0,68 | 0,41 | 0,36 | 0,13 | 0,45 | 0,05 |
| 1,1,3-триметилциклопентан | следы | | 0,24 | 0,09 | — | |

| Углеводороды в порядке выхода на хроматограмме | Котур-Тепе, скв. № 282 | | Кизыл-Кумы, скв. № 202 | | Гугуртлы, скв. № 1 | |
|--|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | на фрак- цию | на кон- денсат | на фрак- цию | на кон- денсат | на фрак- цию | на кон- денсат |
| Метилциклогексан | 10,12 | 6,08 | 9,66 | 3,58 | 25,12 | 2,94 |
| 2,4-диметилгексан | 0,68 | 0,41 | 0,31 | 0,11 | 0,35 | 0,04 |
| Этилциклопентан | 0,81 | 0,48 | 0,42 | 0,15 | 0,94 | 0,11 |
| 2,2,3-триметилпентан | 0,11 | 0,07 | 0,16 | 0,06 | 0,10 | 0,01 |
| 1,2,4-триметилциклопентан транс, транс | 0,68 | 0,41 | 0,39 | 0,14 | 0,68 | 0,08 |
| 3,3-диметилгексан | 0,14 | 0,08 | 0,15 | 0,06 | 0,40 | 0,05 |
| 1,2,3-триметилциклопентан транс, транс | 1,08 | 0,65 | 0,48 | 0,18 | 0,60 | 0,07 |
| 2,3,4-триметилпентан | 0,21 | 0,12 | 0,26 | 0,10 | — | — |
| 2,3-диметилгексан | 0,36 | 0,22 | 0,51 | 0,19 | 0,59 | 0,07 |
| 2,3-метилэтилпентан | | | | | | |
| 2,3,3-триметилпентан | | | | | | |
| 1,1,2-триметилциклопентан | следы | | следы | | — | |
| 2-метилгептан | 4,00 | 2,40 | 5,42 | 2,01 | 5,10 | 0,60 |
| 4-метилгептан | 1,57 | 0,94 | 1,53 | 0,57 | 1,96 | 0,02 |
| 3,4-диметилгексан | следы | | следы | | следы | |
| 3-метилгептан | 2,71 | 1,63 | 3,39 | 1,26 | 4,63 | 0,54 |
| 3-этилгексан | 0,13 | 0,08 | 0,10 | 0,04 | 0,23 | 0,03 |
| 1,2,4-триметилциклопентан цис, цис | следы | 0,11 | — | 0,05 | — | 0,02 |
| 1,2,4-триметилциклопентан транс, цис | | | | | | |
| 1,2,3-триметилциклопентан транс, цис | 0,32 | 0,19 | 0,17 | 0,06 | 0,15 | 0,02 |
| 1,3-диметилциклогексан цис | 2,80 | 1,68 | 2,63 | 0,97 | 7,29 | 0,85 |
| 1,4-диметилциклогексан транс | | | | | | |
| 1,1-диметилциклогексан | | | | | | |
| 1,3-метилэтилциклопентан цис | 0,65 | 0,39 | 0,51 | 0,19 | 1,33 | 0,16 |
| 1,3-метилэтилциклопентан транс | | | | | | |
| 1,2-метилэтилциклопентан транс | 1,13 | 0,68 | 0,43 | 0,16 | 0,70 | 0,08 |
| 1,1-метилэтилциклопентан | следы | | следы | | 0,07 | 0,01 |
| Н-октан | 7,67 | 4,54 | 10,74 | 3,98 | 11,91 | 1,39 |
| 1, 2, 3, 4-тетраметилциклопентан транс, транс, транс | 0,38 | 0,23 | — | | 0,16 | 0,02 |
| 1,2-диметилциклогексан транс | 1,75 | 1,05 | 1,34 | 0,50 | 2,49 | 0,29 |
| 1,3-диметилциклогексан транс | 0,71 | 0,43 | 0,66 | 0,25 | 1,61 | 0,15 |
| 1,4-диметилциклогексан цис | | | | | | |

ванных конденсатов. Идентификация компонентов проводилась по индивидуальным углеводородам, а также для парафино-нафтенных углеводородов (C₄—C₈) по расшифрованному составу специально приготовленных изомеризатов н-октана, изооктана, циклогексана и др. [5, 7]. В конденсатах Котур-Тепе и Кизыл-Кумов преобладают парафиновые углеводороды, в конденсате Гугуртлы преобладают нафтенные углеводороды (табл. 2).

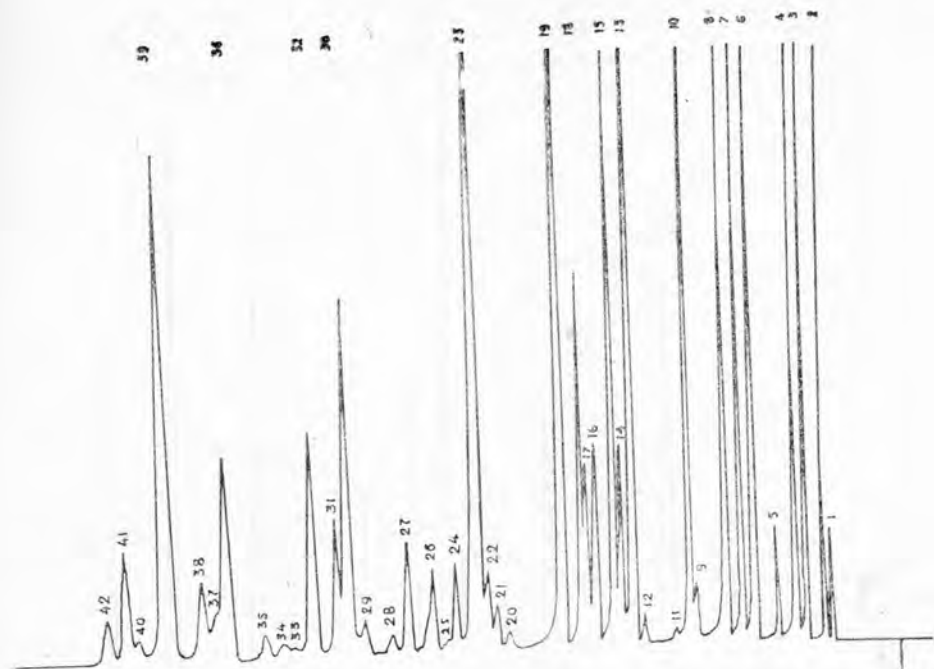


Рис. 1. Индивидуальный углеводородный состав парафино-нафтенной части конденсата месторождения Котур-Тепе (фр. и. к. 125°C) $t_{\text{кол.}}=70^\circ$.

1—2-метилпропан; 2—н-бутан; 3—2-метилбутан; 4—н-пентан; 5—2,2-диметилбутан; 6—циклопентан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан; 7—3-метилпентан; 8—н-гексан; 9—2,2-диметилпентан; 10—2,4-диметилпентан, метилциклопентан; 11—2,2,3-триметилбутан; 12—3,3-диметилпентан; 13—2-метилгексан, циклогексан; 14—2,3-диметилпентан; 15—3-метилгексан, 1,1-диметилциклопентан; 16—1,3-диметилциклопентан цис, 3-этилпентан; 17—1,3-диметилциклопентан транс; 18—1,2-диметилциклопентан цис, 2,4-диметилгексан; 19—н-гептан; 20—2,2-диметилгексан; 21—1,2-диметилциклопентан транс, транс; 22—2,5-диметилгексан; 23—метилциклогексан; 24—этилциклопентан; 25—2,2,3-триметилпентан; 26—1,2,4-триметилциклопентан транс, транс; 27—1,2,3-триметилциклопентан транс, транс; 28—2,3,4-триметилпентан; 29—2,3-диметилгексан, 2,3-метилэтилпентан; 30—2-метилгептан; 31—4-метилгептан; 32—3-метилгептан; 33—3-этилгексан; 34—1,2,4-триметилциклопентан транс, цис; 35—1,2,3-триметилциклопентан транс, цис; 36—1,3-диметилциклогексан, цис, 1,4-диметилциклогексан транс; 37—1,1-диметилциклогексан, 1,3-метилэтилциклопентан цис; 38—1,3-метилэтилциклопентан транс, транс; 39—н-октан; 40—1,2,3,4-тетраметилциклопентан транс, транс, транс; 41—1,2-диметилциклогексан транс; 42—1,3-диметилциклогексан транс, 1,4-диметилциклогексан цис.

Соотношения гексаметиленовых, парафиновых и пентаметиленовых углеводородов в конденсатах следующие: Котур-Тепе 1:3:1, Кызыл-Кумы 2:7:1 и Гугуртлы 4:5:1,

Из данных табл. 3 видно, что среди парафиновых углеводородов (фракция C_4-C_8) преобладают углеводороды н. строения. Среди их изомеров большая доля приходится на монозамещенные структуры, несколько меньше на дизамещенные и совсем мало на тризамещенные. Среди дизамещенных большая доля приходится на углеводороды с заместителями в положении 2,4 и 2,5.

Из приведенных выше соотношений групп углеводородов видно, что конденсаты богаты циклогексановыми углеводородами, среди которых преобладает метилциклогексан. Особенно богат метилциклогексаном конденсат Гугуртлы (25% вес. на фракцию и 3% на конденсат). Среди дизамещенных циклогексанов преобладают углеводороды в положении 1,3 и 1,4. По составу гексаметиленовых углеводородов рассмотренные конденсаты мало отличаются друг от друга.

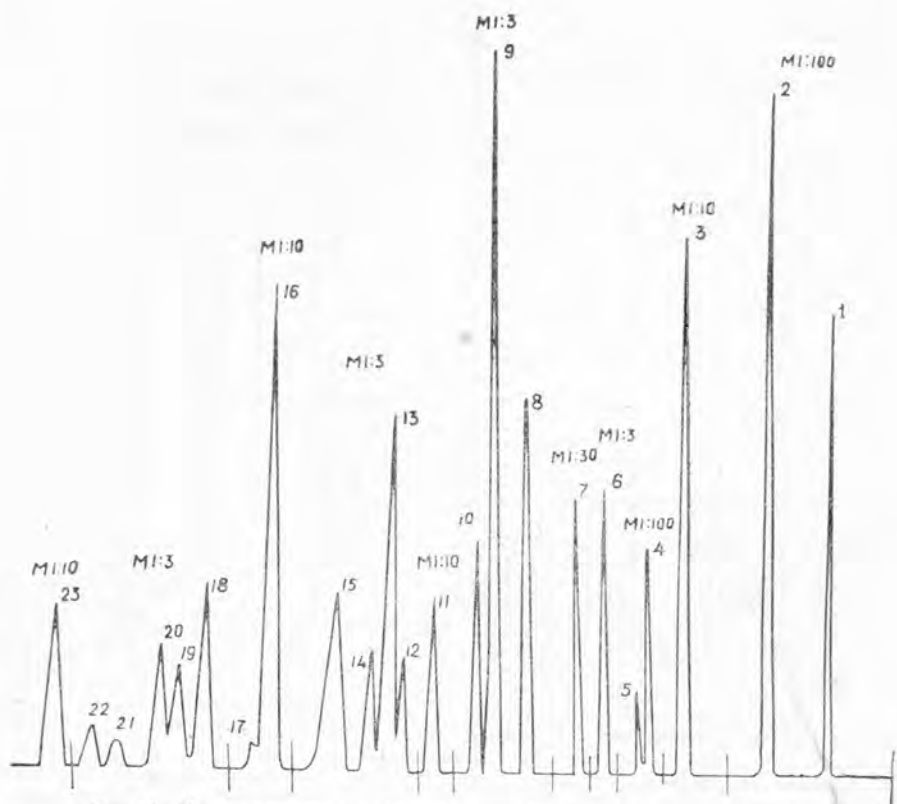


Рис. 2. Хроматограмма разделения ароматических углеводородов фракции н. к. 185°C месторождения Котур-Тепе. 1—Бензол; 2—толуол; 3—этилбензол; 4—*m*-ксилол; 5—*p*-ксилол; 6—изопропилбензол; 7—*o*-ксилол; 8—*n*-пропилбензол; 9—1-метил-3-этилбензол; 10—1-метил-4-этилбензол; 11—1, 3, 5-триметилбензол; 12—вторичный бутилбензол; 13—1-метил-2-этилбензол; 14—*m*. цимол; 15—*p*. цимол; 16—1, 2, 4-триметилбензол; 17—1-метил-4-*n*. пропилбензол; 18—1-метил-3-*n*. пропилбензол; 19—неидентифицированный пик; 20—*n*-бутилбензол; 21—1,2-диэтилбензол; 22—неидентифицированный пик, 23—1,2,3-триметилбензол.

Наибольшее содержание циклопентановых углеводородов наблюдается в конденсате Гугуртлы. Соотношение циклопентана с суммой его изомеров хорошо совпадает для конденсатов Котур-Тепе и Кызыл-Кумов. Среди изомеров циклопентановых углеводородов преобладают дизамещенные структуры. Наибольшая доля приходится на замещение в положении 1,2. Среди монозамещенных — метилциклопентана значительно больше, чем этилциклопентана. Среди тризамещенных преобладают углеводороды с заместителями в положении 1, 2, 3. Содержание тетразамещенных незначительно.

Конденсат месторождения Гугуртлы резко выделяется по содержанию ароматических углеводородов — 23,3% на конденсат. Соответствующие содержания ароматики для других конденсатов составляют: Котур-Тепе — 4,82%, Кызыл-Кумы — 2,57% (табл. 4). В исследованных конденсатах большая часть ароматических углеводородов приходится на бензол, толуол, ксилолы и 1, 2, 3-, 1, 2, 4-, 1, 3, 5-триметилбензолы. Содержание монозамещенных бензола уменьшается с удлинением алкильного радикала (табл. 4). Среди дизамещенных ароматических углеводородов преобладают ксилолы, причем наибольший процент падает на мета-ксилол. Для этилтолуолов преоблада-

ют мета-изомеры во всех конденсатах. Среди ароматических углеводородов C_9 преобладают триметилзамещенные структуры, большая доля среди них падает на углеводород с положением заместителя 1, 2, 4.

Таблица 2

Содержание парафиновых и циклопарафиновых углеводородов фракции н. к. 125°C конденсатов (% вес.)

| Углеводороды | Котур-Тепе, скв. № 282 | Кизыл-Кумы, скв. № 202 | Гургуртлы, скв. № 1 |
|--|------------------------|------------------------|---------------------|
| Сумма C_4H_{10} | 1,48 | 1,48 | — |
| из них Н.— C_4H_{10} | 84,09 | 81,00 | |
| из них изо— C_4H_{10} | 15,91 | 19,00 | |
| Сумма C_5H_{12} | 12,78 | 11,41 | 0,51 |
| из них Н.— C_5H_{12} | 59,27 | 59,81 | 47,47 |
| из них изо— C_5H_{12} | 40,73 | 40,19 | 52,53 |
| Сумма C_6H_{14} | 25,91 | 23,22 | 7,50 |
| из них Н.— C_6H_{14} | 53,97 | 51,66 | 55,38 |
| из них изо— C_6H_{14} | 46,03 | 48,34 | 44,62 |
| Сумма C_7H_{16} | 31,15 | 32,20 | 35,24 |
| из них Н.— C_7H_{16} | 51,90 | 55,83 | 53,20 |
| из них изо— C_7H_{16} | 48,10 | 44,17 | 46,80 |
| Сумма C_8H_{18} | 28,68 | 31,69 | 55,76 |
| из них Н.— C_8H_{18} | 41,34 | 46,42 | 45,79 |
| из них изо— C_8H_{18} | 58,66 | 55,58 | 54,21 |
| Сумма C_4-C_8 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Сумма Н.— C_4-C_8 | 58,11 | 58,94 | 50,46 |
| Сумма изо— C_4-C_8 | 41,89 | 41,06 | 49,54 |
| Сумма циклопентановых циклопентан | 43,59 | 30,11 | 18,91 |
| из них Н.—циклопентан | 4,09 | 4,26 | 0,58 |
| из них изо—циклопентан | 95,91 | 95,76 | 99,42 |
| Сумма изомеров циклогексановых циклогексан | 56,41 | 69,89 | 81,09 |
| из них Н.—циклогексан | 21,43 | 21,37 | 13,36 |
| из них изо—циклогексан | 78,57 | 78,63 | 86,64 |
| Сумма нафтен | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Таблица 3

Соотношения между изомерами одинакового углеводородного состава (%)

| Изомеры | Котур-Тепе, скв. № 282 | Кизыл-Кумы, скв. № 202 | Гургуртлы, скв. № 1 | |
|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|-------------|
| C_6H_{14} | 2-метилпентан | 89,28 56,64 | 88,13 59,96 | 92,56 57,14 |
| | 3-метилпентан | 43,36 | 40,04 | 42,86 |
| | 2,2-диметилбутан | 10,72 35,29 | 11,87 51,51 | 7,44 46,60 |
| | 2,3-диметилбутан | 64,71 | 58,49 | 53,40 |
| C_7H_{16} | 2-метилгексан | 76,80 47,00 | 76,05 48,61 | 81,81 52,87 |
| | 3-метилгексан | 50,00 | 48,21 | 47,01 |
| | 3-этилпентан | 3,00 | 3,18 | 0,12 |
| | 2,2-диметилпентан | 22,39 12,28 | 23,17 15,08 | 17,71 8,31 |
| | 3,3-диметилпентан | 7,81 | 10,16 | 11,92 |
| | 2,3-диметилпентан | 52,08 | 51,76 | 57,38 |
| | 2,4-диметилпентан | 27,83 | 23,00 | 22,39 |
| 2,2,3-триметилбутан | 0,81 | 0,87 | 0,43 | |

| | | Котур-Тепе, скв. № 282 | Кизыл-Кумы, скв. № 202 | Гугуртлы, скв. № 1 |
|--------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| C ₈ H ₁₈ | Изомеры | | | |
| | 2-метилпентан | 47,51 | 51,91 | 42,79 |
| | 3-метилпентан | 32,24 | 32,47 | 38,82 |
| | 4-метилпентан | 18,69 | 14,68 | 16,45 |
| | 3-этилгексан | 1,16 | 0,94 | 1,94 |
| | 2,2-диметилгексан | 6,97 | 13,34 | 14,16 |
| | 3,3-диметилгексан | 6,93 | 10,05 | 19,05 |
| | 2,4-диметилгексан | 34,02 | 19,95 | 16,74 |
| | 2,5-диметилгексан | 34,08 | 23,28 | 21,46 |
| | 2,3-диметилгексан | | | |
| | 2,4-метилэтилциклопентан | 18,00 | 33,38 | 28,59 |
| 2,2,3-триметилпентан | 35,29 | 37,11 | 0,68 | |
| 2,3,4-триметилпентан | 64,71 | 62,89 | | |
| Сумма изомеров парафинов | | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Изомеры циклопентана | Метилциклопентан | 85,72 | 84,51 | 67,58 |
| | Этилциклопентан | 14,28 | 14,49 | 32,42 |
| | 1,1-диметилциклопентан | 11,06 | 21,33 | 10,98 |
| | 1,2-диметилциклопентан транс | 35,01 | 32,08 | 34,87 |
| | 1,2-диметилциклопентан цис | 5,44 | 4,58 | 4,55 |
| | 1,1-метилэтилциклопентан | следы | следы | 1,37 |
| | 1,2-метилэтилциклопентан транс | 45,07 | 47,18 | 54,09 |
| | 1,3-метилэтилциклопентан транс | 16,63 | 11,62 | 12,90 |
| | 1,3-диметилциклопентан транс | 16,90 | 16,94 | 16,90 |
| | 1,3-диметилциклопентан цис | 14,96 | 13,45 | 18,43 |
| | 1,1,3-триметилциклопентан | следы | 17,07 | — |
| | 1,2,3-триметилциклопентан транс, транс | 47,79 | 34,10 | 38,25 |
| | 1,2,3-триметилциклопентан транс, цис | 14,98 | 12,21 | 9,85 |
| | 1,2,4-триметилциклопентан транс, транс | 30,05 | 27,64 | 43,64 |
| | 1,2,4-триметилциклопентан транс, цис | 8,25 | 8,8 ^а | 8,25 |
| | 1,2,3,4-тетраметилциклопентан транс, транс, транс | 2,50 | — | 1,57 |
| | Сумма изомеров циклопентана | | 100,00 | 100,00 |
| Изомеры циклогексана | Метилциклогексан | 63,13 | 65,25 | 67,01 |
| | 1,2-диметилциклогексан транс | 29,56 | 26,03 | 20,10 |
| | 1,3-диметилциклогексан цис | | | |
| | 1,4-диметилциклогексан транс | 47,41 | 51,08 | 58,95 |
| | 1,3-диметилциклогексан транс | 36,87 | 34,75 | 32,99 |
| | 1,4-диметилциклогексан цис | 12,09 | 12,92 | 10,20 |
| 1,1-диметилциклогексан | | | | |
| 1,3-метилэтилциклопентан цис | 10,94 | 9,97 | 10,75 | |
| Сумма изомеров парафинов | | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

По содержанию и распределению ароматических углеводородов в конденсатах Котур-Тепе и Кизыл-Кумов наблюдается сходимость, конденсат Гугуртлы резко отличается по содержанию ароматики (толуол — 5,57%, ксилолы — 9,12% на конденсат).

Таблица 4

Индивидуальный состав ароматических углеводородов туркменских конденсатов фракции н. к. 185°C (%)

| Углеводороды | Котур-Тепе, скв. № 282 | | Кизыл-Кумы, скв. № 202 | | Гугуртлы, скв. № 1 | |
|--------------------------|--|--------------|--|--------------|--|--------------|
| | на фракцию ароматических углеводородов | на конденсат | на фракцию ароматических углеводородов | на конденсат | на фракцию ароматических углеводородов | на конденсат |
| Бензол | 12,94 | 0,623 | 15,19 | 0,391 | 2,4 | 0,55 |
| Толуол | 27,69 | 1,333 | 21,22 | 0,545 | 23,89 | 5,57 |
| Этилбензол | 3,55 | 0,171 | 0,64 | 0,016 | 2,83 | 0,66 |
| m-ксилол | 16,00 | 0,774 | 19,10 | 0,491 | 21,90 | 5,10 |
| p-ксилол | 4,10 | 0,197 | 3,95 | 0,101 | 7,48 | 1,75 |
| изопропилбензол | 0,81 | 0,039 | 0,25 | 0,006 | 0,62 | 0,14 |
| o-ксилол | 7,94 | 0,383 | 1,80 | 0,046 | 9,73 | 2,27 |
| n-пропилбензол | 1,24 | 0,059 | 0,64 | 0,016 | 1,34 | 0,31 |
| 1-метил-3-этилбензол | 2,71 | 0,130 | 1,66 | 0,043 | 4,70 | 1,10 |
| 1-метил-4-этилбензол | 0,93 | 0,044 | 0,53 | 0,014 | 1,62 | 0,38 |
| изобутилбензол | | | 0,22 | 0,005 | | |
| 1,3,5-триметилбензол | 2,39 | 0,115 | 5,03 | 0,129 | 5,96 | 1,39 |
| вторичный бутилбензол | 0,45 | 0,022 | 0,18 | 0,005 | 0,35 | 0,08 |
| 1-метил-2-этилбензол | 1,61 | 0,077 | 1,52 | 0,039 | 1,42 | 0,33 |
| m-цимол | 0,53 | 0,025 | 0,35 | 0,009 | 0,61 | 0,14 |
| p-шимол | 0,77 | 0,037 | 0,20 | 0,005 | 0,16 | 0,04 |
| 1,2,4-триметилбензол | 9,05 | 0,436 | 15,47 | 0,398 | 9,18 | 2,14 |
| 1-метил-4-n-пропилбензол | 0,48 | 0,023 | 0,78 | 0,020 | 0,38 | 0,09 |
| 1-метил-3-n-пропилбензол | 1,03 | 0,052 | 0,85 | 0,022 | 1,00 | 0,24 |
| * пик | 0,59 | 0,028 | 0,48 | 0,012 | 0,88 | 0,21 |
| n-бутилбензол | 0,78 | 0,038 | 0,45 | 0,012 | 0,69 | 0,16 |
| 1,2-диэтилбензол | 0,12 | 0,005 | 0,11 | 0,003 | | |
| * пик | 0,23 | 0,011 | | | 0,61 | 0,14 |
| 1,2,3-триметилбензол | 4,00 | 0,193 | 9,38 | 0,242 | 2,25 | 0,52 |
| | 100,00 | 4,815 | 100,00 | 2,570 | 100 | 23,31 |

* Неидентифицированные пики.

Таблица 5

Групповой состав конденсатов

| Группа углеводородов | Конденсаты (% вес.) | | |
|----------------------|---------------------|------------|----------|
| | Котур-Тепе | Кизыл-Кумы | Гугуртлы |
| Фр. н. к. 125°C | | | |
| Парафины | 61,7 | 69,9 | 34,0 |
| Нафтены | 35,0 | 25,8 | 29,7 |
| Ароматика | 3,3 | 4,3 | 36,3 |
| Фр. н. к. 125—200°C | | | |
| Парафины | 54,6 | 66,3 | 29,8 |
| Нафтены | 34,7 | 26,9 | 25,9 |
| Ароматика | 10,7 | 6,8 | 44,3 |
| Фр. н. к. 200—250°C | | | |
| Парафины | 57,0 | 66,7 | 39,1 |
| Нафтены | 29,4 | 27,2 | 25,5 |
| Ароматика | 13,6 | 6,3 | 35,4 |

Данные фракций 125—200 и 200—250°C приводятся по результатам Туркменского филиала ВНИИ.

В табл. 5 приведен групповой состав конденсатов для фракции н. к. 250°C.

Выводы

1. Методом капиллярной хроматографии исследован индивидуальный состав парафино-нафтеновых (н. к. 125°) и ароматических (н. к. 185°) углеводородов трех конденсатов месторождения Туркмении.

2. В конденсатах исследованных фракций идентифицировано 85 углеводородов: парафиновых — 33, нафтеновых — 28 и ароматических — 24.

3. Показано, что в конденсатах Котур-Тепе и Кизыл-Кумов преобладают парафиновые, а в Гугуртлы — нафтеновые углеводороды.

Несмотря на различные количественные содержания фракций н. к. 125° в конденсатах Котур-Тепе и Кизыл-Кумов (62 и 38%) соотношение парафинов одинакового углеводородного состава, относительно содержание нормальных и изо-структур, а также соотношение между одинаковыми изомерами очень близки. Так как в конденсате Гугуртлы фракции н. к. 125° выкипает только 18%, то содержание парафиновых углеводородов состава C₄—C₅ несколько меньше.

4. Исследованные конденсаты, особенно конденсат месторождения Гугуртлы, богатый ароматическими и гексаметиленовыми углеводородами, являются ценным сырьем для нефтехимии.

Московский Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимической и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
10 августа 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р., Атамередова К. Р., Петрова А. А., Чирова Е. В. — Известия АН ТССР, 5, 26, 1962.
2. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Курбанова Т. К. — Известия АН ТССР, 6, 68, 1965.
3. Брянская Э. К., Петров Ал. А., Захаренко В. А. — Нефтехимия, 6, 1966.
4. Гуревич М. Г., Колесникова Л. П., Самозванцева М. С., Бобылева А. А., Брянская Э. К. — Химия и технология топлив и масел, 12, 1966.
5. Петров Ал. А. — Каталитическая изомеризация углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1960.
6. Kern D. M., *Petroleum Technology*, 4, 435, 1964.
7. Брянская Э. К., Захаренко В. А., Петров Ал. А. — Нефтехимия, № 5, 1966.

А. Н. НИЯЗОВ
Х. Д. ВАХАБОВА
Е. Ф. НИЯЗБЕРДЫЕВА

ОЧИСТКА НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При существующем способе получения нефтяных кислот, они захватывают различные примеси, главным образом углеводороды, смолистые и фенольные вещества. Эти примеси оказывают отрицательное влияние на свойства кислот и их производных; наблюдается резкое снижение реакционной способности нафтеновых кислот, затрудняется получение их производных и определение состава и молекулярного строения их.

Разработка дешевых и эффективных методов очистки нафтеновых кислот является поэтому одним из важных условий рационального их использования.

В литературе описаны различные методы очистки нафтеновых кислот от углеводородов и других примесей. Наиболее распространенные из них — перегонка под вакуумом или с водяным паром, горячая обработка сырья анилином, толуидином, газOLIном и некоторыми другими агентами [1, 2, 3]. Известен также способ очистки нафтеновых кислот через их метиловые эфиры.

Используют для очистки кислот и метод адсорбционной хроматографии. Применение этого метода основано на том, что кислоты как соединения более полярные, чем углеводороды, должны более энергично адсорбироваться на твердом адсорбенте и при десорбции выходить из колонки отдельными зонами.

Кнотнерус [4] использовал окись алюминия для очистки кислот, выделенных из смазочного масла венесуэльской нефти, причем хроматографирование кислот он проводил в растворе бензола, а десорбцию — бензолом, спирто-бензолом и смесью бензол-ледяная уксусная кислота. Последним десорбентом вытеснялась большая часть кислот, свободная от нейтральных примесей.

Крянгэ и Лереску [5] очищали нефтяные кислоты, выделенные из фракции 350—400° румынской нефти методом хроматографирования на силикагеле марки «ВДН» английского производства. Элюирование нейтральной части проводилось легким петролейным эфиром (30—40°), а десорбция изопропиловым и абсолютным этиловым спиртами. Подчеркивается возможность таким способом полной очистки нефтяных кислот от углеводородов.

Эти авторы [6] пытались разделить очищенные кислоты на том же силикагеле на сходные по строению углеводородной части группы.

Но результаты опытов показали, что фракционировка произведена недостаточно четко. По всей вероятности, различие в строении углеводородных частей молекулы не могло проявиться, вследствие высокой полярности карбоксильной группы.

За последние годы все большее применение в различных областях науки и техники находят ионообменные высокомолекулярные соединения. Это объясняется их избирательной способностью, легкой регенерируемостью и долговечностью.

Большое значение приобретают иониты для очистки и разделения органических кислот [7—10] и аминокислот [11—12]. Имеются единичные указания [13] об очистке смазочных масел от содержащихся в них нафтеновых кислот и других кислородсодержащих соединений перколяцией через сильноосновные анионообменные смолы. В качестве растворителя применялись ароматические углеводороды, кетоны или их смесь.

Имеются сведения о хроматографическом разделении ряда органических кислот на анионите. Для работы брались свободные кислоты или их натриевые и аммонийные соли, а в качестве растворителя и элюента — раствор муравьиной кислоты различной концентрации [14].

Нами поставлена задача найти более доступный метод очистки нефтяных кислот от примесей и дальнейшего разделения их методами адсорбционной хроматографии на силикагеле и на анионитах на типичные структурные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Очистка и разделение нефтяных кислот на силикагеле АСК

Исходным сырьем для настоящей работы явились щелочные остатки Красноводского нефтеперерабатывающего завода, полученные при выщелачивании керосино-газойлевой фракции нефти Западной Туркмении.

Из щелочных отходов нефтяные кислоты выделены обработкой серной кислотой и разогнаны при небольшом разрежении на ректификационной колонке в 30 т. т.

Исследованию подвергались три фракции кислот: две — после однократной перегонки под вакуумом, коричневого цвета, третья — более узкая, очищенная многократной перегонкой, соломенного цвета. Характеристика этих кислот приведена в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства неочищенных нефтяных кислот

| Температура отбора, °С/мм рт. ст. | Кислотное число, мг КОН/г | n_D^{20} | d_4^{20} | Молекулярный вес по кислотному числу | Неомыляемые по ГОСТу, % | Элементарный состав, % | | |
|-----------------------------------|---------------------------|------------|------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------|-------|
| | | | | | | С | Н | О |
| 110—230/7 | 193 | 1,4760 | 0,9462 | 290 | 15,1 | 77,22 | 11,49 | 11,29 |
| 140—150/5—6 | 180 | 1,4670 | 0,9205 | 312 | 30,1 | 77,69 | 12,30 | 10,01 |
| 176—183/12 | 257 | 1,4648 | 0,9513 | 217 | 1,7 | 73,80 | 11,38 | 14,82 |

Для очистки кислот от примесей применен метод адсорбционной хроматографии на силикагеле марки АСК, предварительно просушенном при температуре 150—160° в течение 6—7 часов. Активность его по α -метилнафталину в смеси с нормальным гексадеканом составляла 36.

Хроматографирование проводили в трехступенчатых стеклянных колонках при комнатной температуре. В качестве растворителя и элюента применяли петролейный эфир (30—60°), предварительно очищенный на силикагеле АСМ. Соотношение продукта к адсорбенту брали 1:10. Продукт растворяли в петролейном эфире в отношении 1:2. Элюирование нейтральной части производили петролейным эфиром, взятым в количестве от 2,2 до 3,0 л независимо от количества адсорбента, а десорбцию — в две ступени, 5%-ным изопропиловым спиртом и этиловым спиртом.

Для снятия теплоты адсорбции и вытеснения воздуха силикагель перед началом опыта смачивался петролейным эфиром. Результаты адсорбционной хроматографии нефтяных кислот фракции 110—230°/7 мм и 176—183°/12 мм приведены в табл. 2 и 3 и на рис. 1.

Из полученных данных видно, что петролейным эфиром полностью удаляются углеводороды. Эти элюированные продукты лишены специфического запаха нафтеновых кислот и не содержат кислых компонентов.

На рисунке нейтральная часть исследуемых фракций выражена отдельным максимумом. Концентрация элюированных веществ в последующих фракциях постепенно снижается и доходит до нуля. Очистка кислот от нейтральных примесей проходит без промежуточных фракций. Затем следует зона десорбции, выраженная двумя максимумами — для десорбции 5%-ным изопропиловым спиртом и этиловым спиртом. Кривая, обозначающая выход в процентах к введенному веществу, имеет также два изгиба: от петролейного эфира к изопропиловому спирту и от изопропилового спирта к более сильному десорбенту — этиловому спирту.

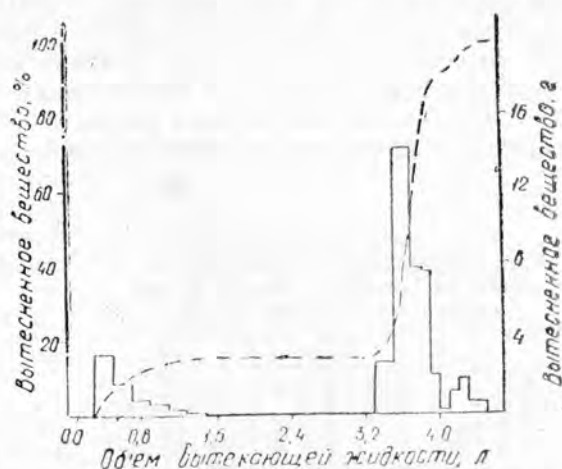


Рис. 1. Хроматограмма адсорбционного разделения нефтяных кислот фр. 110 — 230°/7 мм на силикагеле. Сплошная линия — содержание вытесненного вещества в граммах на каждую вытекающую фракцию элюента; пунктирная — содержание вытесненного вещества в процентах к введенному веществу.

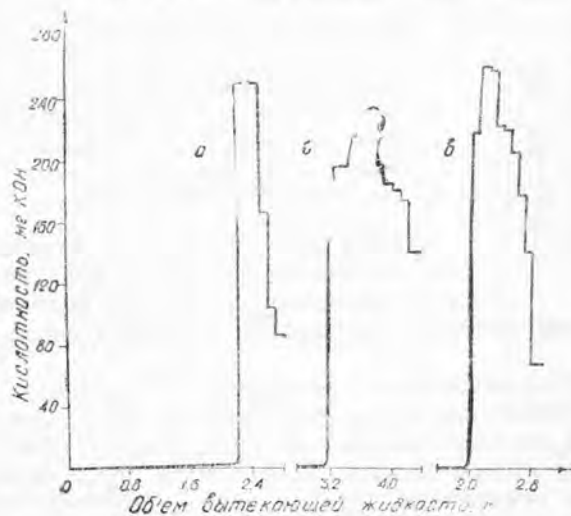


Рис. 2. Изменение кислотности в зависимости от природы элюирующего вещества и его объема.

Для фракций: а—140—150°/5—6 мм; б—110—230°/7 мм; в—176—183°/12 мм.

более сильному десорбенту — этиловому спирту.

На рис. 2 показано изменение кислотности фракций в зависимости от количества и природы элюирующего вещества. Зона элюирования петролейным эфиром не содержит кислот. Кислотное число элюированных фракций петролейным эфиром практически равно нулю. В зоне десорбции изопропиловым спиртом кислотность резко повышается и в последующих фракциях постепенно снижается. Причем почти во всех опытах последняя фракция имеет более густую мазеобразную или кристаллическую консистенцию и низкое кислотное число.

Из приведенных данных видно, что очистка кислот от нейтральных примесей при помощи адсорбционной хроматографии на силикагеле марки АСК происходит полностью без промежуточных фракций. В некоторой степени происходит также разделение самих кислот.

Таблица 2

Результаты адсорбционной хроматографии нефтяных кислот фракции 110—230°/7 мм рт. ст. на силикагеле (навеска 45,8 г)

| Номера фракций | Отбор, мл | Выход | | n_D^{20} | Кислотное число, мг КОН/г |
|----------------|-----------|-------|--------------|------------|---------------------------|
| | | % | суммарный, % | | |
| 1 | 300 | — | — | — | — |
| 2 | 200 | 7,10 | 7,10 | 1,4521 | 0 |
| 3 | 200 | 3,71 | 10,81 | 1,4558 | 0 |
| 4 | 200 | 2,01 | 12,82 | 1,4610 | 0 |
| 5 | 200 | 1,46 | 14,28 | 1,4945 | 0 |
| 6 | 200 | 0,70 | 14,98 | 1,4970 | 0 |
| 7 | 200 | 0,18 | 15,16 | 1,5569 | 0 |
| 8 | 200 | 0,05 | 15,21 | 1,5685 | 0 |
| 9 | 200 | 0,04 | 15,25 | 1,5500 | 0 |
| 10 | 200 | 0,04 | 15,29 | — | — |
| 11 | 200 | 0,02 | 15,31 | — | — |
| 12 | 200 | 0,02 | 15,33 | — | — |
| 13 | 200 | — | — | — | — |
| 14 | 200 | — | — | — | — |
| 15 | 200 | — | — | — | — |
| 16 | 200 | — | — | — | — |
| 17 | 200 | 5,98 | 21,31 | 1,4698 | 195,6 |
| 18 | 200 | 31,00 | 52,31 | 1,4700 | 217,8 |
| 19 | 100 | 17,21 | 69,52 | 1,4748 | 232,2 |
| 20 | 100 | 16,77 | 86,29 | 1,4848 | 226,1 |
| 21 | 100 | 4,45 | 90,74 | 1,4927 | 196,5 |
| 22 | 100 | 0,50 | 91,24 | 1,4902 | 185,3 |
| 23 | 100 | 2,58 | 93,82 | 1,4949 | 180,0 |
| 24 | 100 | 4,04 | 97,86 | 1,4990 | 174,3 |
| 25 | 200 | 1,53 | 99,49 | 1,5000 | 147,0 |
| Потери | | 0,61 | | | |

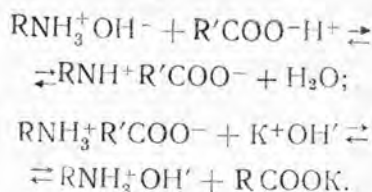
раствором щелочи. Подготовка анионита проводилась обычным способом [15, 16].

Раствор нефтяных кислот в петролейном эфире (30—60°) фильтровался через анионит. Соотношение кислоты к петролейному эфиру бралось 1:10. Очистка продукта, не вступившего в реакцию ионного обмена, проводилась чистым петролейным эфиром. Контроль за процессом отмывки велся по изменению показателя преломления петролейного эфира до тех пор, пока из колонки не начал вытекать чистый петролейный эфир. Примерный расход петролейного эфира на вытеснение — 100 мл чистого эфира на 4 г исходной кислоты. Вытеснение поглощенных, то есть вступивших в реакцию ионного обмена, нефтяных кислот проводилось 3%-ным водным раствором щелочи. Контроль за

2. Очистка и разделение нефтяных кислот на анионите

Для опыта был взят анионит ЭДЭ-10п, работающий в слабокислой среде. Предварительными исследованиями установлено, что лучше всего ионообмен между анионитом ЭДЭ-10п и нафтенной кислотой происходит в условиях, когда анионит находится в ОН-форме, а нафтенная кислота — в виде раствора кислоты в петролейном эфире.

Процесс ионного обмена между анионитом и кислотой можно представить в следующем виде:



Регенерация анионита и выделение поглощенной нафтенной кислоты проводились 3%-ным водным

процессом вытеснения проводился по изменению концентрации вытекающей из колонки щелочи до тех пор, пока она не становилась равной концентрации исходной щелочи, что определялось титрованием раствора щелочи 0,1 N раствором соляной кислоты. Расход щелочи составлял 1000 мл на 4 г кислоты. Анионит далее отмывался дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора. Процесс ионного обмена на этом считался законченным, и колонка была готова для повторного цикла.

Таблица 3

Результаты адсорбционной хроматографии нефтяных кислот фракции 176—183°/12 мм. рт. ст. на силикагеле АСК (навеска 11,75 г)

| Номера фракций | Отбор, мл | В ы х о д | | n_D^{20} | Кислое число, мг КОН/г | Примечание |
|----------------|-----------|--------------|-------|------------|------------------------|---|
| | | суммарный, % | % | | | |
| 1 | 2000 | 2,40 | 2,40 | — | 0 | элюирован петролевым эфиром |
| 2 | 100 | 3,20 | 0,80 | 1,4620 | 218 | |
| 3 | 100 | 45,66 | 42,46 | 1,4621 | 260 | десорбция 5%-ным изо-пропиловым спиртом |
| 4 | 100 | 79,70 | 34,04 | 1,4680 | 258 | |
| 5 | 100 | 85,40 | 5,70 | 1,4681 | 222 | |
| 6 | 200 | 87,40 | 2,00 | 1,4681 | 221 | |
| 7 | 200 | 88,08 | 0,68 | 1,4690 | 205 | десорбция этиловым спиртом |
| 8 | 200 | 88,28 | 0,20 | — | 178 | |
| 9 | 100 | 97,28 | 9,00 | 1,4762 | 140 | |
| 10 | 100 | 98,56 | 1,28 | 1,4720 | 68 | |
| Потери | | | 1,44 | | | |

Выделившуюся калиевую соль нефтяных кислот разлагали 10%-ным раствором соляной кислоты. Нефтяные кислоты извлекали петролевым эфиром, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили безводным сульфатом натрия. От продукта отгоняли растворитель на водяной бане в токе инертного газа до постоянного веса.

Прошедший через анионит раствор нейтральных веществ сушился безводным сульфатом натрия и аналогично предыдущим освобождался от растворителя. После этого определялись константы полученных фракций кислот и нейтральных веществ и по ним устанавливали ионообменный процесс между анионитом и кислотой.

Процесс ионного обмена проводился в стеклянной колонке высотой 650 мм и внутренним диаметром 18 мм. Емкость колонки по аниониту ЭДЭ-10п составляла 96,7 г.

На рис. 3 дана выходная кривая поглощения для кислоты 110—230°/7 мм [15]. Как видно из графика, количество поглощенной кислоты постепенно увеличивается и по достижении 4,8 г кислоты на 96,7 г анионита остается постоянным, независимо от количества пропущенного раствора. Отсюда вычислена полная динамическая емкость анионита ЭДЭ-10п по отношению нефтяных кислот — 0,18 мг экв/г.

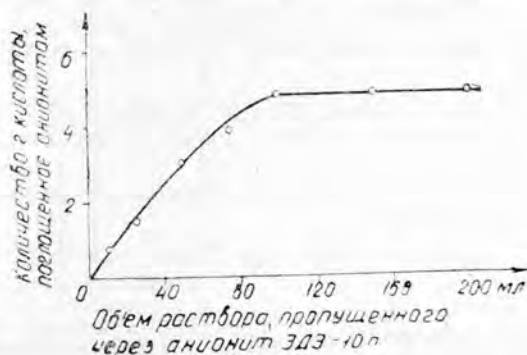


Рис. 3. Выходная кривая поглощения кислоты 110—230°/7 мм анионитом ЭДЭ-10 п.

Из расчета полученной емкости проведены опыты по очистке указанных кислот от присутствующих в них нейтральных продуктов.

Результаты опытов показали, что содержание примесей во фракциях (110—230°/7, 140—150°/5—6 и 176—183°/12 мм рт. ст.), установленной ионообменной хроматографией (21,3; 29,6 и 2,0%), очень близко к данным, полученным при адсорбционной хроматографии на силикагеле (15,4; 30,4 и 2,4%) и по ГОСТу соответственно (табл. 1).

Нейтральные вещества, выделенные из кислот на анионите ЭДЭ-10п, имеют кислотные числа, равные нулю, а кислотные числа очищенных кислот заметно увеличиваются по сравнению с исходными кислотами, особенно для недостаточно очищенных кислот 110—230°/7 (228 мг КОН/г) и 140—150°/5—6 мм (255 мг КОН/г). Кислотное число предварительно хорошо очищенной кислоты фракции 176—183°/12 мм осталось без изменения (табл. 1). Очищенные кислоты значительно светлее, чем исходные кислоты.

Далее была предпринята попытка фракционировки указанных образцов кислот. Для этого были взяты две кислоты — широкая фракция 110—230°/7 мм и более узкая очищенная фракция 176—183°/12 мм. Эти кислоты несколько раз пропущены через анионит ЭДЭ-10п.

Как следовало ожидать, в первую очередь анионитом поглощаются кислоты, имеющие более высокое кислотное число, а кислотные числа промежуточных фракций резко падают за счет увеличения концентрации нейтральных продуктов (табл. 4).

Таблица 4

Разделение нефтяных кислот на анионите ЭДЭ-10п и характеристика промежуточных фракций

| Пределы кипения кислот, °С/мм рт. ст. | Номера опытов | Фракция* | Кислотное число, мг КОН/г | d_4^{20} | n_D^{20} | Молекулярный вес по кислотному числу |
|---------------------------------------|---------------|----------|---------------------------|------------|------------|--------------------------------------|
| 110—230°/7 | 1 | I | 181,6 | 0,9916 | 1,4824 | — |
| | | II | 245,4 | 0,9398 | 1,4734 | 229 |
| | 2 | I | 169,5 | 0,9252 | 1,4726 | — |
| | | II | 236,0 | 0,9730 | 1,4776 | 238 |
| | 3 | I | 82,1 | — | 1,4770 | — |
| | | II | 231,2 | 0,9595 | 1,4750 | 243 |
| | 4 | I | 12,0 | — | 1,4711 | — |
| | | II | 226,5 | 0,9569 | 1,4715 | 248 |
| 176—183°/12 | 1 | I | 241,0 | 0,9295 | 1,4597 | — |
| | | II | 265,0 | 0,9746 | 1,4713 | 212 |
| | 2 | I | 224,0 | — | 1,4613 | — |
| | | II | 242,6 | 0,9637 | 1,4700 | 232 |
| | 3 | I | 124,9 | — | — | — |
| | | II | 231,4 | 0,9400 | 1,4651 | 242 |

* I фракция — та часть, которая проходит через анионит, не вступая в реакцию ионного обмена; II фракция — кислота, вступившая в реакцию ионного обмена и выделенная щелочной обработкой анионита.

При сравнении плотностей и показателей преломления видно, что для узкой фракции кислоты 176—183°/12 мм эти константы снижаются параллельно снижению кислотных чисел, в то время как для широкой фракции 110—230°/7 мм такой зависимости не наблюдается.

В табл. 5 представлены результаты последовательного разделения

нефтяных кислот на анионите без выделения и характеристики промежуточных фракций. Для этого взяты примерно трехкратные количества исходных кислот по сравнению с емкостью анионита. Данные таблиц показывают, что нефтяные кислоты разделяются на анионите ЭДЭ-10п на узкие фракции, отличающиеся друг от друга по кислотному числу, плотности, показателю преломления и элементарному составу. Снижение плотности и показателей преломления в этом случае также более характерно для узкой фракции кислоты. Конечным продуктом разделения являются нейтральные примеси с кислотным числом равным нулю или близким к нулю.

Таблица 5.

Характеристика фракций, полученных в результате последовательного разделения кислот на анионите ЭДЭ-10п

| Пределы кипения кислот, °С/мм рт. ст. | Номера опытов | Фракция | Кислотное число, мг КОН/г | d_4^{20} | n_D^{20} | Молекулярный вес по кислот. числу | Элементарный анализ, % | | | Эмпирическая формула | Выход, % | Потери, % |
|---------------------------------------|---------------|---------|---------------------------|------------|------------|-----------------------------------|------------------------|-------|-------|-------------------------|----------|-----------|
| | | | | | | | С | Н | О | | | |
| 110—230°/7 | 1 | II | 234,8 | 0,9705 | 1,4773 | 239 | 73,58 | 11,50 | 14,92 | $C_{12,74}H_{23,32}O_2$ | 32,20 | |
| | 2 | II | 225,9 | 0,9685 | 1,4778 | 248 | 75,60 | 11,43 | 12,97 | $C_{15,56}H_{28,32}O_2$ | 16,40 | |
| | 3 | II | 216,5 | 0,9479 | 1,4810 | 259 | 75,26 | 11,66 | 13,14 | $C_{15,28}H_{28,10}O_2$ | 10,95 | |
| | 1 | I | 14,3 | 0,8606 | 1,4050 | — | — | — | — | — | 19,10 | |
| Итого | 4 | II | 213,4 | 0,9799 | 1,4718 | 233 | — | — | — | — | 8,05 | 13,39 |
| 176—183°/12 | 1 | II | 251,24 | 0,9677 | 1,4708 | 215 | 72,79 | 11,19 | 16,02 | $C_{12,10}H_{22,02}O_2$ | 70,37 | |
| | 2 | II | 235,17 | 0,9539 | 1,4696 | 239 | 74,72 | 11,41 | 13,87 | $C_{14,38}H_{26,12}O_2$ | 20,09 | |
| | 3 | I | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,08 | |
| Итого | 11 | II | 232,47 | — | — | 241 | — | — | — | — | 2,20 | 5,26 |

Выводы

1. Изучены адсорбционные свойства силикагеля и анионита ЭДЭ-10п по отношению к нефтяным кислотам и возможность их использования для разделения и очистки таких кислот от нейтральных примесей.

2. Очистка нефтяных кислот от нейтральных примесей при помощи адсорбционной хроматографии на силикагеле марки АСК происходит полностью без промежуточных фракций.

3. Анионит ЭДЭ-10п в ОН-форме также очищает нефтяные кислоты от нейтральных примесей.

4. С помощью анионита ЭДЭ-10п можно разделить нефтяные кислоты на более однородные по свойствам фракции.

5. При очистке нефтяных кислот от нейтральных продуктов на анионите ЭДЭ-10п значительно ускоряется процесс очистки, снижается расход растворителя и упрощается регенерация адсорбента.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
30 июля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гутт И. Ф. и др. — АНХ, № 9, 138, 1930.
2. Маляцкий А. Б. — АНХ, № 10, 87, 1932.
3. Рыбак Б. М. — Нафтенновые кислоты, ОНТИ, М., 1948.

4. Knotnerus J.—Journal of the Institute of petroleum, 11, 307, 1957.
5. Creanga C., Lerescu C. — Lucrarile Institutului de petrol, gaze si geologie din Bucuresti, 5, 57—83, 1959.
6. Creanga C., Lerescu C. — Buletinul Institutului de petrol, gaze si geologie din Bucuresti, 6, 205—221, 1960.
7. Салдадзе К. М. — ДАН СССР, № 3, 457, 1951.
8. Салдадзе К. М., Казакова А. А.—Способ очистки органических кислот от примесей анионов. Автор. свид. 7851, 1949.
9. Салдадзе К. М. — Химическая промышленность, № 10, 11, 1950.
10. Tokuchiro Seki — J. Biochemistry (Tokyo), 45, 855, 1958; Zit rasch c 1960, 17561.
11. Дермантерик З. Г., Салдадзе К. М. — Способ очистки α -аминокислот. Автор. свид. 105441, 1958.
12. Ионный обмен. Сб. статей под редакцией проф. К. В. Чмутова. Издательство, 1951.
13. Ayers George W., Krewer William A. Пат. США, 2963424, 6, 12, 60.
14. Davies C., Harley R. D., Lawson G. J.—«J. Chromatogr», 18, № 1, 47—52, 1965.
15. Тростянская Е. Б. — Ионообменные смолы (иониты). В сб. Ионный обмен и его применение. Изд-во АН СССР, М., стр. 11, 1959.
16. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. — Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, М., 1960.

О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕДКОПЕТДАГСКОГО КРАЕВОГО ПРОГИБА

Изучение глубинного геологического строения территории Предкопетдагского краевого прогиба до сего времени является сложной проблемой. Мощный осадочный чехол затрудняет выяснение глубинного геологического строения этого региона геологическими методами. Поэтому основное значение в познании глубинного строения имеют данные геофизических исследований.

В пределах Предкопетдагского краевого прогиба в течение 20 лет ведутся, наряду с геологическими работами, геофизические исследования, причем геофизические работы в широких масштабах проводились лишь в последние десять лет.

К сожалению, в значительно малом объеме проведены исследования по определению физических свойств горных пород.

В настоящей работе на основе имеющихся геофизических данных произведена интерпретация аномалий силы тяжести.

Как известно, гравитационное поле, наблюдаемое на поверхности Земли, является суммарным полем, зависящим от распределения масс в земной коре и в более глубоких частях ее [3]. Поэтому такая интенсивность изменения гравитационного поля на территории прогиба не может быть объяснена строением верхних этажей земной коры, а, вероятно, обусловлена глубинными факторами.

Средние значения плотностей горных пород, в основном слагающих поверхностную часть земной коры в центральной и южной частях Туркмении, на основе фактических материалов, а также из литературных источников [1, 2, 10], нами приняты следующие: осадочных пород — $\sigma_{\text{ср}} = 2,4$, гранитного — $\sigma = 2,7$ и базальтового — $\sigma = 2,9$, комплексов и поверхности подкорового субстрата — $\sigma = 3,2$ г/см³. Соответствующие им разности плотностей следующие: между слоем осадочных пород и гранитным слоем — $\sigma = 0,3$, между гранитным и базальтовым слоями — $\Delta\sigma = 0,2$ и между базальтовым слоем и субстратом — $\Delta\sigma = 0,3$ г/см³.

Для определения глубины залегания основных плотностных границ раздела земной коры, в пределах прогиба, использован ряд профилей, пересекающих его вкрест простирания. Один профиль проведен вдоль железной дороги от Кызыл-Арвата до Душака.

При помощи геологических и геофизических данных (МОВ,

КМПВ и ГСЗ) выяснялся качественный характер поведения этих границ в отдельных пунктах профилей. Окончательная картина земной коры уточнялась путем последовательного приближения вычисленных значений силы тяжести к наблюдаемым значениям методом подбора, по формуле плоско-параллельного слоя методом, предложенным Б. К. Балавадзе, где суммарный эффект вычислялся по формуле

$$\Delta g_a = \Sigma (\sigma_i - \sigma_0)a + (\sigma_0 - \sigma')b + (\sigma' - \sigma'')c + 2\pi f(\sigma' - \sigma_0)(H_2 - H_1),$$

здесь σ_i — средняя плотность осадочных пород; σ_0 — средняя плотность пород гранитного слоя; σ' — средняя плотность пород базальтового слоя; σ'' — средняя плотность пород подкорового слоя; a, b, c — количество клеток, отсчитанных по галетке, при помощи которой вычисляется гравитационный эффект аномальных масс 1, 2, 3 слоев; $(H_2 - H_1)$ — мощность горизонтального плоско-параллельного слоя АББА [2]. Анализом ряда проб установлено, что для наших разрезов слой АББА имеет мощность 16 км и залегает на глубине 16 км.

Для построения границ раздела земной коры, кроме перечисленных методов, использован и метод, предложенный японским геофизиком Ч. Тцубой [4], заключающийся в том, что для исследуемого профиля аномалий силы тяжести вычисляется среднее значение Δg по формуле

$$\Delta g(x) = b \int_0^1 \cos mx dm = b \frac{\sin x}{x}$$

(где b — некоторая постоянная, а $\frac{\sin x}{x}$ — есть переменная величина), которое соответствует некоторой средней глубине залегания масс (d — среднюю глубину залегания масс необходимо взять по данным бурения или сейсмических исследований и др.). Разность аномалий в каждой точке от среднего значения соответствует разности в этой точке глубины залегания масс от средней глубины.

Точность определения границ раздела земной коры этим методом зависит от правильного определения Δg_{cp} и d_{cp} и от величины выбранного шага: чем меньше шаг, тем выше точность.

При построении границ раздела земной коры по профилям: Кизыл-Арват — Душак (рис. 1) и Геок-Тепе — Серный завод (рис. 2) применялись все указанные методы: исходными пунктами взяты Душак, Геок-Тепе, Кизыл-Арват по данным ГСЗ. Кроме того, для уточнения границы поверхности Мохоровичича применялся еще и метод Э. Э. Фотиади [9], при этом использовалась формула

$$H_m = 24,7 - 0,238H_\phi(r) + 0,689H_0(r) - 0,066\Delta g_p(r),$$

где H_m — глубина залегания земной коры до поверхности Мохоровичича; $H_\phi(r)$ — глубина залегания поверхности кристаллического фундамента; $H_0(r)$ — глубина залегания базальтового слоя; $\Delta g_p(r)$ — региональная аномалия.

Мощность осадочных пород по этому профилю (рис. 1), определенная путем количественной интерпретации, колеблется в пределах 4,0—11,5 км; в районе Ашхабадской депрессии наблюдается максимальная мощность осадочных пород до 11,5 км.

Мощность гранитного слоя меняется от 16 до 26 км, а мощность всей земной коры изменяется в пределах 32—34 км в районе Кизыл-Арвата и до 45 км в районе Ашхабада.

По графику поля силы тяжести видно, что Кизыларватскому структурному выступу соответствует увеличение Δg и уменьшение мощности земной коры, в то время как Ашхабадской депрессии соответствует интенсивное уменьшение Δg и повышение мощности земной коры.

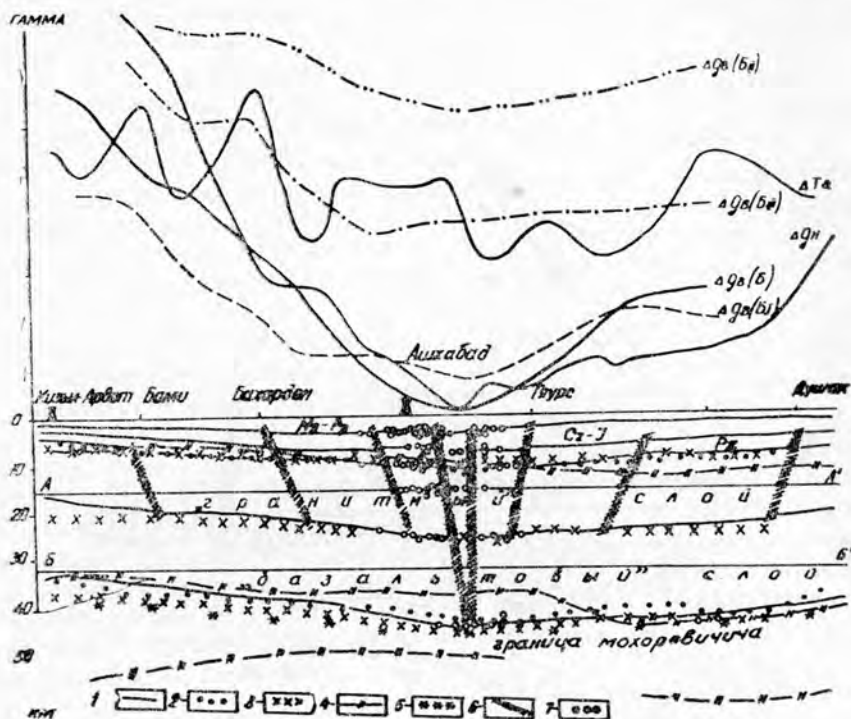


Рис. 1. Схематический геолого-геофизический разрез земной коры по профилю Кизыларват — Ашхабад — Душак. Границы раздела земной коры: 1 — по методу подбора и формуле $\Delta g = 2 f \Delta \sigma \Delta H$; 2 — по методу Тцубои; 3 — по методу Балавадзе; 4 — по сейсмологическим данным; 5 — по методу Фотиади; 6 — разломы; 7 — гипоцентры землетрясений.

Границы раздела, построенные методом подбора, по формуле плоско-параллельного слоя, методом Тцубои (для поверхностей кристаллического фундамента и Мохоровичича) и методом Б. К. Балавадзе, очень хорошо совпадают, не считая концов профиля, где границы, построенные по методу Б. К. Балавадзе, занижены примерно на 3—5 км, по сравнению с границами, построенными другими методами, что, видимо, объясняется недоучетом соковых масс.

Граница Мохоровичича, построенная методом Фотиади [9], прошла ниже указанных границ примерно на 2—3 км, что не превышает ошибку, которую дает эта формула (± 6 км).

Построенные путем количественной интерпретации границы раздела земной коры сопоставлялись с данными сейсмологии. Результаты сопоставления показали, что граница кристаллического фундамента по сейсмологическим данным хорошо совпадает с теоретически построенной границей, за исключением районов Каахка и Душака, где она проходит ниже примерно на 2—3 километра, а граница Мохоровичича по сейсмологическим данным хорошо совпадает от Кизыларвата до Бахардена. Начиная от Бахардена до Гяурса, она проходит выше в среднем на 4—6 км, затем идет резко вниз и дальше хорошо совпадает с построенными границами.

По профилю Геок-Тепе — Серный завод, мощность земной коры уменьшается от 42 до 32 км.

Плотностные границы раздела земной коры, построенные в результате количественной интерпретации, хорошо совпадают с данными ГСЗ.

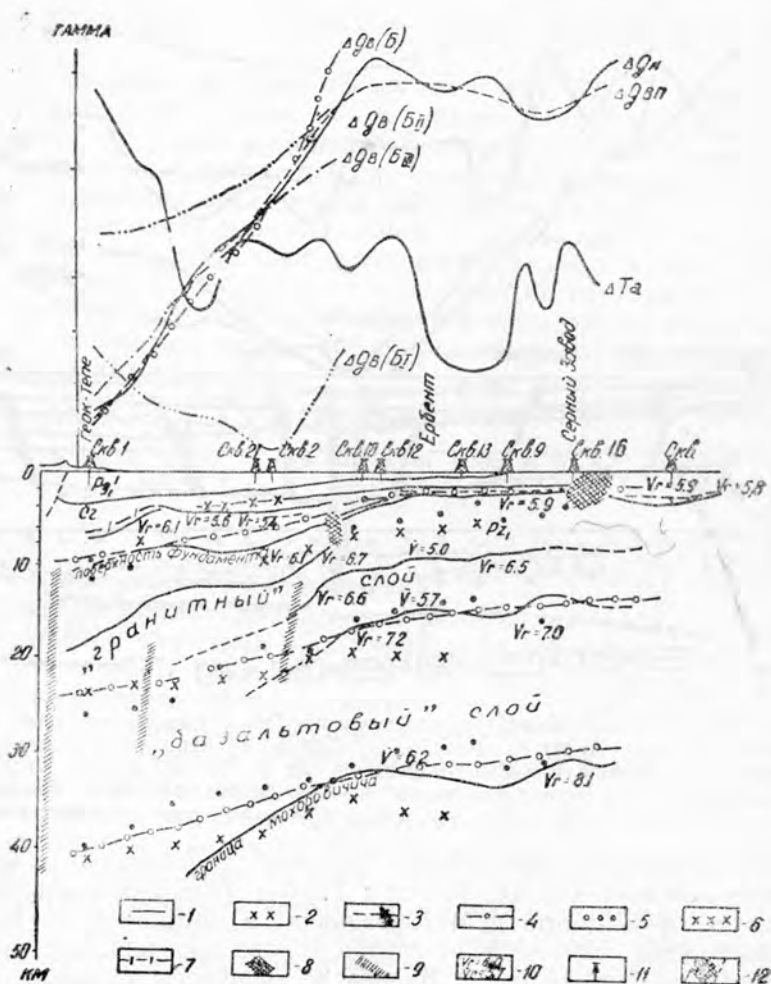


Рис. 2. Предполагаемый геолого-геофизический разрез земной коры по профилю Геок-Тепе — Серный завод. Границы раздела земной коры: 1 — по данным бурения (Г. Х. Дикенштейн, Г. А. Габриэлянц и др.); 2 — по данным бурения (Г. Х. Дикенштейн, Г. А. Габриэлянц и др.); 3 — по одиночным голограммам преломленных волн и неуверенным материалам (по результатам работ с/п 2 (62—63)); 4 — по методу подбора и по формуле плоско-параллельного слоя; 5 — по методу Тцубои; 6 — по методу Балавадзе; 7 — предполагаемое проведение границ раздела; 8 — зоны аномального затухания записи; возможно, связанные с дизъюнктивными нарушениями; 9 — разломы; 10 — значения граничных и средних скоростей в км/сек.; 11 — скважины глубокого бурения; 12 — по результатам работ с/п 26 (62—63).

В пределах Предкопетдагского краевого прогиба по двум профилям (рис. 1, 2) гравиметрическими методами определены зоны тектонических нарушений (разломы) в осадочных и нижележащих отложениях.

В районе между Бахардоком и Ашхабадом отмечаются в двух местах разломы с опущенным южным и приподнятым северным крыльями, амплитуды которых составляют около 1000 м. Эти зоны нарушения подтверждаются аэромагнитными данными.

Южнее Ашхабада нарушения имеют иной характер, то есть опущенным крылом является северное, а приподнятым южное, с амплитудой около 3000 м.

Количественная интерпретация гравиметрических данных дает нам возможность наметить по профилю Кызыл-Арват — Ашхабад — Душак (рис. 1) несколько поперечных разломов с различной амплитудой. Эти разломы делят Предкопетдагский краевой прогиб на отдельные блоки.

Восточная часть Кызыларватского структурного выступа отделяется от Бами-Ашхабадской впадины разломом, проходящим вблизи станции Бами. Он имеет северо-западное направление, опущенным крылом является восточное, приподнятым — западное.

Разлом, отмеченный в районе Бахардена, тоже имеет северо-западное направление, с опущенной восточной и приподнятой западной частью.

В районе Ашхабадской депрессии разломы расположены веерообразно, причем в центре этих вееров размещено большинство эпицентров землетрясений. В районе Геок-Тепе отмечается разлом северо-западного направления. Здесь опущенным крылом является западное, а приподнятым — восточное.

В районе Ашхабада отмечен разлом почти меридионального направления с приподнятым западным крылом и опущенным восточным, то есть опущенная часть является самым глубоким участком земной коры в пределах Предкопетдагского краевого прогиба.

Далее от города Ашхабада проходит разлом северо-восточного направления с опущенным западным крылом и приподнятым восточным.

Аксуйский структурный выступ с Каахкинской впадиной разделен разломом северо-западного направления, у которого также опущенным крылом является западное, приподнятым — восточное, с амплитудой в осадочных отложениях около 1000 м.

Кроме перечисленных разломов, существует целый ряд тектонических нарушений (сбросы, надвиги и др.) северо-западного, северо-восточного и меридионального направлений.

Выявленные по гравиметрическим данным глубинные разломы хорошо согласуются с магнитометрическими, сейсмическими и геологическими исследованиями. Это подтверждает определенную объективность произведенной интерпретации.

Выявленные глубинные разломы имеют существенно важное значение для изучения тектоники и для поисков и разведки месторождений полезных ископаемых.

Вышеуказанные геофизические и геологические особенности Предкопетдагского краевого прогиба дают возможность судить о блоковом строении прогиба.

Выводы

1. Все применяемые математические методы дают правильную картину строения земной коры Предкопетдагского краевого прогиба, что подтверждается хорошим совпадением с границами раздела земной коры по данным ГСЗ и КМПВ.

2. Из предложенных методов самым надежным является метод Тцубои, при условии точного выбора исходных параметров.

3. Геологическое строение Предкопетдагского краевого прогиба — блоковое.

4. Блоки между собой разделены зоной нарушений, то есть разломами с различной амплитудой.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
17 мая 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Б. А., Клушин И. Г. — Геологическое истолкование гравитационных аномалий. Гостоптехиздат, Л., 1962.
2. Балавадзе Б. К. — Гравитационное поле и строение земной коры в Грузии. Изд-во АН Груз.ССР, Тбилиси, 1957.
3. Брянская Э. К., Петров Ал. А., Захаренко В. А. — Нефтехимия, 33. Гостоптехиздат, М., 1962.
4. Грушинский Н. П. — Введение в гравиметрию и гравиразведку. Изд. МГУ, 1961.
5. Петров Ал. А. — Каталитическая изомеризация углеводородов. Изд-во АН ЧССР, М., 1961.
6. Лукавченко П. И. — Гравиметрическая разведка на нефть и газ. Гостоптехиздат, М., 1956.
7. Брянская Э. К., Захаренко В. А., Петров Ал. А. — Нефтехимия, т. 5, 1958.
8. Резанов И. А. — Тектоника и сейсмичность Туркмено-Хорасанских гор. Изд-во АН СССР, 1959.
9. Фотиади Э. Э., Каратаев Г. И. — Советская геология, № 10. Изд-во АН СССР, Сибирское отделение, 1963.
10. Курбанов М. — О некоторых закономерностях изменения плотностей горных пород Туркменистана. Известия АН ТССР, № 1, 1959.

УДК 550. 838

А. В. ГЛАЗУНОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОРОД ПАЛЕОЗОЙСКОГО ФУНДАМЕНТА ПО ХАРАКТЕРНЫМ ОСОБЕННОСТЯМ АНОМАЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Геологическое строение Туркмении характеризуется широким развитием мощной толщи мезо-кайнозойских осадков. Наиболее древними породами, известными на территории Туркмении, являются палеозойские, которые представлены магматическими и метаморфическими разностями. Палеозойские отложения обнажаются в Туаркырском районе, в окрестностях Красноводска, на Большом Балхане, на полуострове Мангышлак, в низовьях р. Аму-Дарьи, в хр. Султан-Уиз-Даг и в Гаурдак-Кугитангском районе, но при этом занимают крайне малую площадь. В большей степени палеозойские породы обнажаются на прилегающей к Туркмении с востока территории Узбекистана. Здесь ими сложены Центрально-Кизылкумские возвышенности. Наблюдаются также выходы палеозоя в Нуратинских горах, хр. Каратау и других хребтах Тянь-Шаньской складчатой системы. Палеозойский комплекс пород слагает фундамент молодой Каракумской платформы.

Нами сделана первая попытка разделения по составу горных пород, слагающих палеозойский фундамент геологически закрытой территории Туркмении, на основании характера аномального магнитного поля. Такое разделение проводится исходя из анализа физических свойств горных пород и особенностей аномального магнитного поля над известными комплексами пород палеозойского возраста, выходящими на дневную поверхность и вскрытыми скважинами.

Изучением магнитных свойств горных пород Туркмении на протяжении многих лет занимался целый ряд геофизических организаций: бывший трест «Средазнефтегеофизика», САЭ ВСЕГЕИ, АН ТССР и др. При написании данной статьи использованы материалы С. М. Виленской, И. М. Мельконовичко, Т. А. Синчуговой, Д. П. Голуб, И. А. Твороговой, Н. А. Туезовой.

В результате проведенных исследований выяснено, что осадочный комплекс горных пород, слагающих как мезокайнозойский покров, так и палеозойский фундамент исследуемой территории, в основе своей, практически немагнитен. Повышенными значениями магнитной восприимчивости и намагниченности характеризуются магматические породы ультраосновного и основного состава. Наиболее магнитными из них являются часть габброидов, серпентиниты, пироксениты, дуни-

ты, диабазы, а из эффузивных разностей магмы — порфириты, спилиты. Магматические породы гранитоидного ряда сильно различаются по своим магнитным свойствам. Гранодиориты, обнажающиеся в западных районах Узбекистана и вскрытые скважинами в Северной Туркмении и в Узбекистане, обладают большой магнитной восприимчивостью (порядка $100 \cdot 10^{-6}$ СГС и выше). Биотитовые граниты, лейкократовые, развитые в пределах Туркмении, немагнитны. Повышенными значениями χ и I характеризуются породы щелочного ряда: спелиты, спелитодориты.

Таким образом, данные о магнитных свойствах горных пород свидетельствуют о том, что аномалии магнитного поля обусловлены, главным образом, магматическим комплексом пород палеозойского возраста.

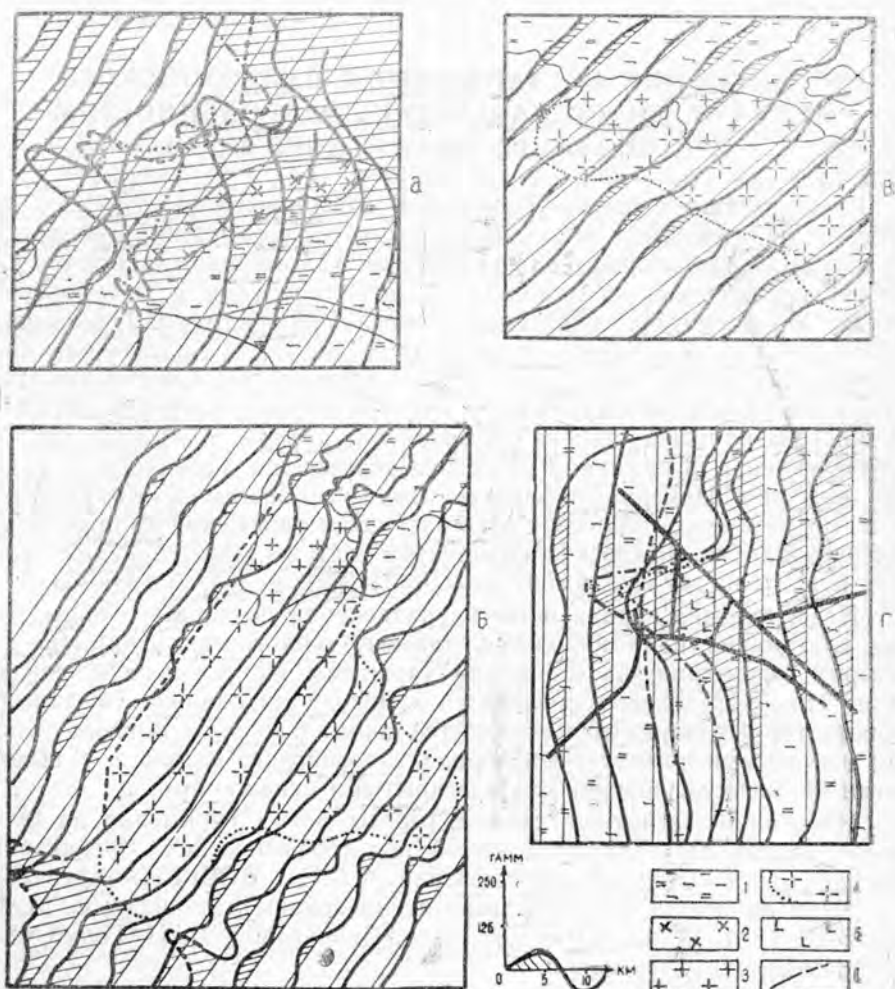


Рис. 1. Аномальное магнитное поле ΔT над интрузиями гранитоидного и щелочного состава. а — Над Бокалинским массивом гранодиоритов в Букантау; б — над Алтынтауским гранитным массивом Букантау; в — над гранитоидным массивом Каратау; г — над интрузией сиенитов в западных отрогах Чаткальского хребта; 1 — выходы на поверхность осадочных пород палеозойского возраста; 2 — гранодиориты верхнепалеозойские; 3 — граниты верхнепалеозойские; 4 — контуры гранитоидных массивов по аэромагнитным данным; 5 — сиениты, сиенито-диориты верхнепалеозойские; 6 — тектонические контакты.

Как известно, магматические породы в зависимости от своего состава, времени образования и конкретных для данной территории геологических условий характеризуются той или иной, типичной для них формой залегания, что, в свою очередь, находит соответствующее отражение в характере аномального магнитного поля и форме аномалий ΔT в плане. Это обстоятельство является одним из определяющих при выяснении состава пород палеозоя, что особенно существенно в случае, когда магматические породы различного состава характеризуются величинами χ и I_n одного порядка.

При решении вопроса о составе пород палеозойского фундамента на основании характерных особенностей аномального магнитного поля необходимо иметь ввиду глубины залегания объектов, которыми обусловлены аномалии ΔT , так как от глубины залегания зависит, как известно, интенсивность аномалии и ее форма.

Рассмотрим характерные магнитные поля над различными комплексами горных пород палеозойского возраста. В горах Букантау располагается один из наиболее крупных интрузивных массивов Центральных Кызыл-Кумов — Бокалинский. Этот массив сложен гранодиоритами. Над ним наблюдается положительная магнитная аномалия интенсивностью в 400—500 гамм при высоте полета 300 м (рис. 1а). Аналогичная аномалия ΔT отмечается также над Ихначским гранитонидным интрузивом Псемского хребта (Тянь-Шань).

Положительные аномалии такой же и большей по величине интенсивности наблюдаются над интрузиями щелочного ряда — сиенитами, сиецито-диоритами (рис. 1г), но характер аномального магнитного поля над этими породами менее сложный и аномалии ΔT в плане имеют примерно изометричную форму в отличие от магнитных аномалий над гранодиоритами, которые, как правило, несколько удлинены.

Аномальное магнитное поле над эффузивными образованиями палеозойского возраста показано на рис. 2б. Это положительное магнитное поле переменного характера и различной интенсивности. В случае, если эффузивы залегают в виде покровов не смятых в складки, то, как показывают проведенные расчеты, над ними будет наблюдаться магнитное поле типа фона.

Трещинные интрузии ультраосновных пород (габброиды, перидотиты, серпентиниты и т. п.) картируются в виде узких линейновытянутых положительных аномалий различной интенсивности: от 50 гамм до нескольких тысяч (рис. 2а).

Немагнитные гранитонидные интрузии отмечаются отрицательным магнитным полем сравнительно выдержанной напряженности. В плане они чаще всего имеют примерно изометричную форму (рис. 1б, в).

Изрезанное малоинтенсивное поле переменного знака, как правило, связано с развитием эффузивно-осадочного комплекса горных пород, а также с развитием метаморфических толщ фундамента (рис. 3). Спокойное малоинтенсивное магнитное поле интерпретируется нами как развитие осадочно-вулканогенных толщ фундамента.

На «закрытых» территориях магнитные породы залегают на сравнительно больших глубинах, что затушевывает некоторые характерные особенности аномального магнитного поля и тем самым сильно затрудняет их разделение по вещественному составу. Для облегчения поставленной задачи нами проводилось сравнение аномального магнитного поля с полем силы тяжести. В некоторых случаях это позволило из общего комплекса магматических пород, вызывающих положительные аномалии ΔT , выделить породы, которые обладают как повышенными

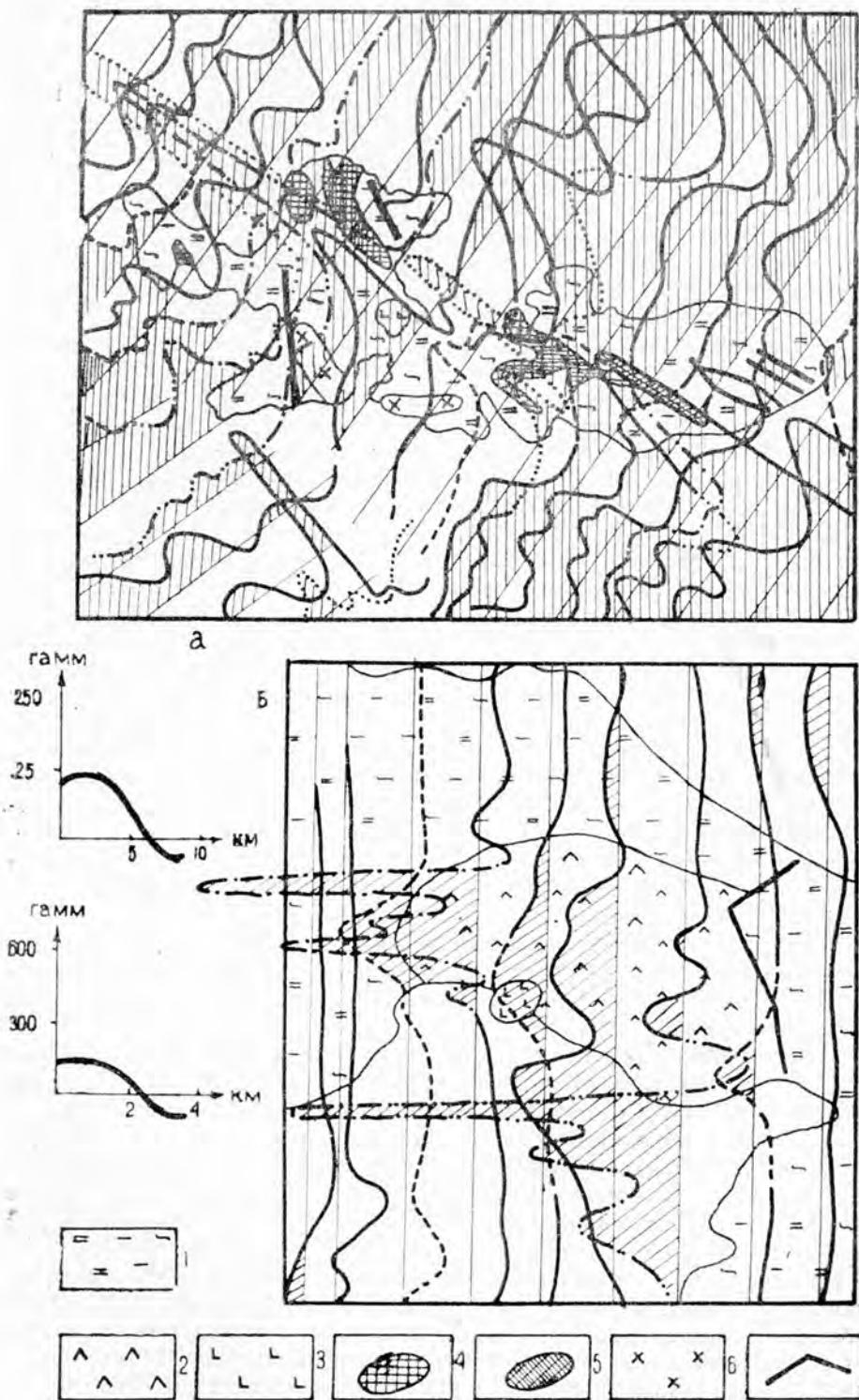


Рис. 2. Аномальное магнитное поле ΔT над магматическими породами основного и ультраосновного состава. а — Над ультраосновными породами хр. Султан-Уиз-Даг; б — над эффузивными образованиями основного состава палеозойского возраста (Кызыл-Кумы); 1 — осадочные породы палеозойского возраста; 2 — дацитовые, андезитовые порфириты; 3 — снениты, сиенито-диориты верхнепалеозойские; 4 — габбро, перидотиты среднепалеозойские; 5 — гранитоиды верхнепалеозойские; 6 — гранодиориты верхнепалеозойские; 7 — тектонические контакты.

магнитными свойствами, так и повышенной плотностью. Такие породы предположительно отнесены нами к интрузиям ультра-основного и основного состава. Следует указать, что подобный подход применялся лишь в случае, если аномалии ΔT и Δg совпадали между собой не только по местоположению (возможны небольшие смещения), но и по конфигурации, что давало нам большее основание считать, что они обусловлены одним и тем же объектом. В том же случае, когда такого соответствия не наблюдалось, магнитные породы рассматривались нами как эффузивно-интрузивный комплекс пород палеозойского фундамен-

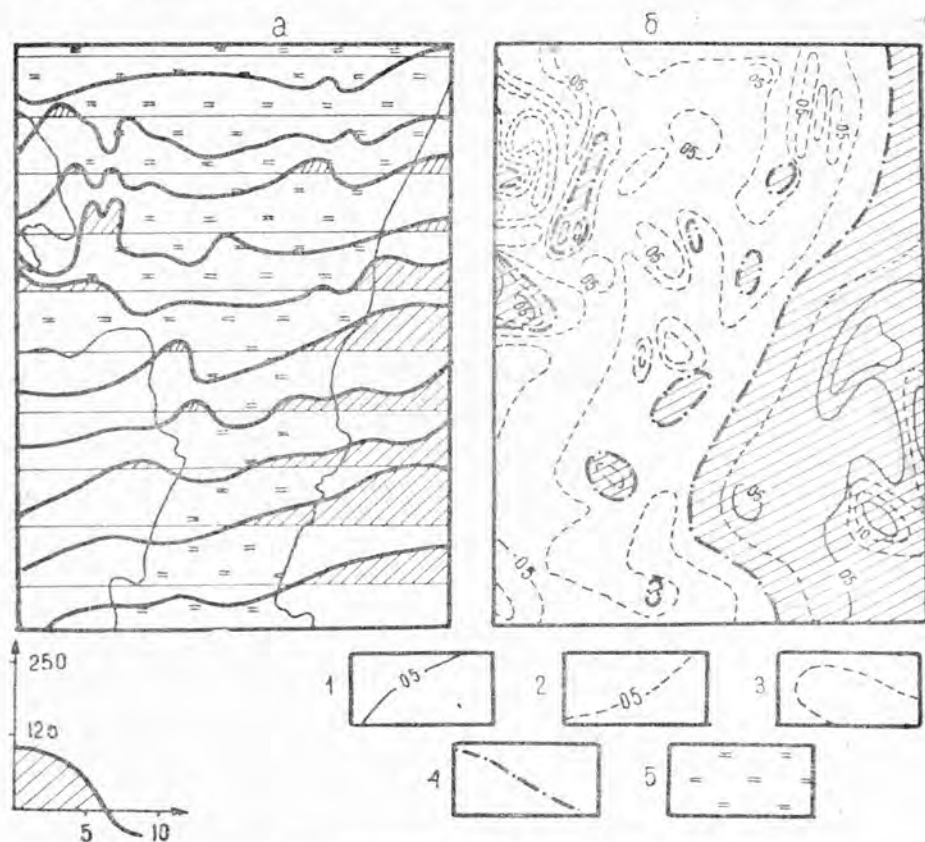


Рис. 3. Аномальное магнитное поле ΔT в графиках (а) и изолиниях (б) над метаморфической толщей палеозоя (район гор Букантау): 1—изолинии положительных значений аномального магнитного поля; 2 — изолинии отрицательных значений аномального магнитного поля; 3 — промежуточные изолинии положительных и отрицательных значений аномального магнитного поля; 4 — нулевые изолинии; 5 — метаморфическая толща палеозойского возраста. Области положительного магнитного поля заштрихованы.

та. При совпадении отрицательных магнитных аномалий с аномалиями Δg того же знака и соответствующем характере аномального магнитного поля, последнее трактовалось как отображение интрузивных пород кислого состава. Однако, учитывая суммарное влияние на гравитационное поле не только внутренней структуры фундамента, но и осадочной толщи, а также более глубоких горизонтов земной коры, в ряде случаев разделение пород палеозойского фундамента по составу проводилось на основании только характера аномального магнитного поля.

Подтверждением правильности изложенной выше методики определения состава пород палеозойского фундамента на геологической «закрытой» территории Туркмении является хорошее соответствие наших данных с данными глубокого бурения. Нами проведено сравнение предполагаемого состава пород фундамента с данными 27 глубоких скважин, вскрывших палеозойский фундамент. Результаты сопоставления сведены в табл. 1. Рассмотрим некоторые из них.

Таблица 1

Сравнение результатов интерпретации аномального магнитного поля с данными бурения

| Номера скважин | Глубина палеозойского фундамента, рассчитанная по кривым, км | Глубина залегания палеозойского фундамента по данным бурения, км | Расхождение, % | Характер аномального магнитного поля в районе скважины | Предполагаемый состав пород палеозойского фундамента | Породы, вскрытые скважинами |
|----------------|--|--|----------------|---|--|---|
| Карши 1 | 1,3 | 1,2 | 8 | отрицательное поле средней интенсивности 200 гамм, спокойного характера | немагнитные интрузии гранитов | диоритовый гранит |
| 2 | 1,0 | 1,1 | -10 | переменное положительное магнитное поле интенсивности 250 гамм | магматические породы | эффузивы андезито-дацитового и кварц-порфирового состава |
| 3 | 1,0 | 1,1 | -10 | положительное магнитное поле переменного характера | магматические породы, преимущественно эффузивной разности | метаморфизованные сланцы периферийной зоны эффузивного массива или метаморфизованные эффузивы |
| Омчалы 159 | 1,2 | 1,1 | 9 | отрицательное поле интенсивности 150 гамм | немагнитные интрузии гранитов | биотитовые граниты |
| 161 | 1,2 | 1,0 | 20 | то же | то же | то же |
| Кошоба 153 | 1,2 | 1,0 | 20 | периферия положительной аномалии | магматические породы в осадочно-метаморфической и эффузивной толще | гравелитовая толща |
| Дарваза 37 | 1,8 | 2,0 | -10 | спокойное малоинтенсивное положительное поле | вулканогенно-осадочная толща | эффузивы основного состава |
| 3 | 1,7 | 1,7 | 0 | положительное поле интенсивности 125 гамм | магматический комплекс пород | туфы липарит или дацитового состава, туффит, кварцевые порфиры |
| 12 | 1,5 | 1,7 | -12 | сложного характера | то же | эффузивы основного состава, под ними граниты |
| 2 | 1,7 | 1,6 | 6 | то же | то же | эффузивы среднего состава, под ними граниты |
| 6 | 1,7 | 1,6 | 6 | то же | то же | эффузивы среднего состава |
| 11 | — | 1,8 | — | положительное поле относительно пониженное, спокойное | вулканогенно-осадочная толща | эффузивы среднего состава |

| Номера скважин | Глубина палеозойского фундамента, рассчитанная по кривым, км | Глубина залегания палеозойского фундамента по данным бурения, км | Расхождение, % | Характер аномального магнитного поля в районе скважины | Предполагаемый состав пород палеозойского фундамента | Породы, вскрытые скважинами |
|----------------|--|--|----------------|---|---|--|
| 4 | 1,7 по ближайшим аномалиям | 1,7 | 0 | положительное поле относительно пониженное, спокойное | вулканогенно-осадочная толща | спелитовые порфириты, а под ними граниты |
| 11 | — | 1,7 | — | то же | то же | андезито-дацитовые порфириты |
| 13 | 2,4 | 1,8 | +33 | на границе положительного и отрицательного поля интенсивности $\pm 10-40$ гамм | на границе магматических пород с осадочно-вулканогенной толщей | лавобрекчия и туфолова кварцевого порфира |
| 18 п | — | 0,5 | — | варирующее положение магнитного поля | гранодиориты | гранодиориты |
| 117 | — | 0,35 | — | то же | область развития интрузивных и эффузивных пород основного и кислого состава | граниты и гранодиориты |
| 118 | — | 0,4 | — | | | |
| 119 | — | 0,35 | — | | | |
| 210 | — | 0,9 | — | | | |
| 201 | — | 1,0 | — | спокойное отрицательное поле интенсивности 10—50 гамм | осадочно-метаморфические породы | сланцевые черные глины, алевролиты |
| 203 | — | 0,9 | — | | | |
| Ходжейли 1 | — | 0,8 | — | узколокальная положительная аномалия интенсивности 40 гамм | эффузивы | туфовые порфириты |
| Нукус 5 | — | 0,7 | — | то же интенсивности 75 гамм | | |
| Фараб 8 | 2,6 | 2,6 | —7 | локальные положительные аномалии интенсивности 50 гамм на фоне отрицательного магнитного поля | мелкие магматические тела в ослабленной зоне | порфирит андезитового состава габбро, диабаз |
| 3 | 2,6 | 2,8 | —7 | | | |
| 2 | — | 3,1— —3,3 | — | отрицательное магнитное поле | немагнитные осадочно-метаморфические породы | конгломераты |

Согласно данным аэромагнитной съемки, вдоль Аму-Дарьи протягивается полоса отрицательного магнитного поля, на фоне которого на всем протяжении наблюдается цепочка положительных локальных аномалий ΔT . Согласно нашей интерпретации, цепочка локальных аномалий картирует разлом, по которому произошло внедрение мелких магматических тел в осадочную толщу палеозоя или рудная минерализация этой толщи [1]. По проведенным расчетам в северной части рассматриваемой зоны одна группа магматических тел залегает

на глубинах 0,6—0,8 км, другая — 1,8—2,4 км. В районе Чарджо рассчитанные глубины равны 2,6—3,0 км. Питнякская группа скважин на глубинах 0,9 и 2,0 км вскрыла, наряду с осадками палеозоя, сильно метаморфизованные габброндные породы палеозойского возраста. Скважины № 8 и 3 (Фараб), расположенные как раз в месте локальной аномалии ΔT , обнаружили на глубине 2,8 км габбро и диабазы, а скважина № 2, пробуренная в области отрицательного магнитного поля, — конгломераты [2].

На правом берегу Аму-Дарьи в районе г. Турткуль по характеру аномального магнитного поля выделяется осадочно-метаморфическая толща фундамента. Скважина № 27, пробуренная в этом месте, вскрыла палеозойские отложения, представленные глинистым известняком, сланцем и мрамором. Скважина № 18, расположенная в области развития положительного изрезанного поля ΔT_a , интерпретируемого по данным аэромагнитной съемки как область развития интрузивно-эффузивного комплекса пород, вскрыла гранодиориты. В районе пос. Магнит характер магнитного поля также указывает на развитие здесь магматических пород типа гранодиоритов. Скважины № 117, 118, 119 и 210, расположенные в области положительного магнитного поля с изрезан-

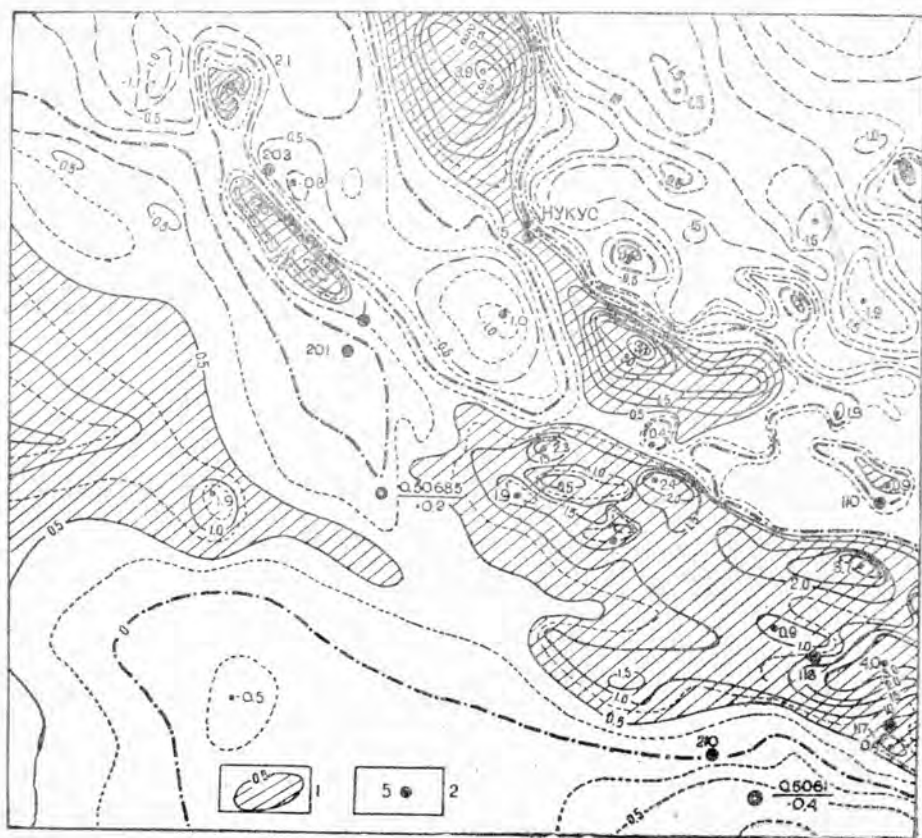


Рис. 4. Аномальное магнитное поле (изолинии ΔT_a) над сложным комплексом пород палеозойского возраста в районе Нукуса. 1 — Области положительного магнитного поля свыше 0,5 миллиэрстед; 2 — скважины, вскрывшие палеозойский фундамент. Остальные условные обозначения даны на рис. 3.

ным характером графиков, вскрыли граниты и гранодиориты (рис. 4). Далее на северо-запад наблюдается отрицательное магнитное поле, на фоне которого выделяются локальные вытянутые положительные аномалии ΔT (рис. 4). Эта область магнитного поля интерпретируется как область развития эффузивов среди осадочного комплекса пород. Скважины, пробуренные здесь, полностью подтверждают правильность такого истолкования. Скважины № 203 и 201, пробуренные в области отрицательного магнитного поля, вскрыли осадочный комплекс пород палеозоя (сланцевые черные глины, аргиллиты, алевролиты), а скважины № 1 и 5, расположенные в пределах узких положительных аномалий магнитного поля — туф порфириновый (скважины № 1) и порфириты андезитового состава (скважина № 5).

На территории полуострова Омчалы и северной части Южной Карабогазской косы (Западная Туркмения) отмечается отрицательное магнитное поле интенсивностью 100—200 гамм. По нашим данным, на всей территории Карабогазского свода, в пределах которого расположены указанные районы, развиты осадочно-метаморфические образования, пронизанные магматическими породами основного состава, а также немагнитными интрузиями гранитоидного ряда. Пробуренные здесь скважины № 1, 159, 161 на глубинах 1,0—1,2 км вскрыли биотитовые граниты. Согласно проведенным по кривым расчетам палеозойский фундамент залегает в районах указанных скважин на глубинах 1,2—1,3 км.

Скважина № 2 (Карши), расположенная в зоне положительного магнитного поля, обусловленного, по нашим данным, эффузивными породами, залегающими на глубине 0,7 км, вскрыла плотные породы предположительно определяемые Н. П. Куприным и М. К. Мирзахановым как эффузивы андезито-дацитового и кварц-порфирирового состава. Скважина № 3 (Карши) по данным аэромагнитных исследований располагается на границе области развития эффузивных образований и осадочно-метаморфических пород Карабогазского свода. Причем контакт между ними проходит по выделенному нами глубинному разлому. Эта скважина вскрыла сложный комплекс пород, которые, по мнению одних исследователей [3], представляют собой метаморфизованные сланцы периферийной зоны эффузивного массива; контакт эффузивов с осадочными породами, из которых образовались сланцы, был активным. Другие высказывают предположение о том, что породы, вскрытые скважиной № 3, представляют собой метаморфизованные эффузивы [2].

Проведенное сравнение результатов аэромагнитной съемки с данными бурения показывает эффективность аэромагнитных исследований при определении вещественного состава пород палеозойского фундамента геологически закрытой территории.

Выводы

1. Определение состава пород фундамента следует проводить на основе анализа физических свойств горных пород и особенностей аномального магнитного поля над открытыми территориями, где на поверхности обнажаются известные комплексы горных пород палеозойского возраста.

2. При разделении пород палеозойского фундамента по вещественному составу необходимо учитывать глубину залегания магнитных пород, которыми обусловлены аномалии ΔT .

3. На геологически закрытой территории анализ аномального маг-

нитного поля с точки зрения определения состава пород палеозойского фундамента следует проводить в комплексе с данными гравиразведки.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
1 января 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазунова А. В. — Использование данных аэромагнитной съемки с целью выяснения глубинного геологического строения территории Туркмении. Автореферат диссертации, Ашхабад, 1964.
2. Князев В. С., Шнип О. А. — О петрографическом составе пород фундамента Туркмении. В сб. Петрография фундамента и осадочных отложений нефтегазоносных областей СССР, М., 1962.
3. Куприн Н. П., Мирзаханов М. К. — БМОИП, отд. геол., XXXVII (2), 1962.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ БАЙРАМ-АЛИ—МАРЫЙСКОЙ ЗОНЫ ДИСЛОКАЦИЙ МУРГАБСКОЙ ВПАДИНЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ

В результате проведенных за последние годы геолого-геофизических исследований и поисково-разведочных работ на территории Туранской плиты открыты новые богатые нефтегазоносные области и районы, приуроченные к зонам развития крупных разломов. Эти зоны и области характеризуются специфическими особенностями геологического строения, историей тектонического развития, значительными мощностями мезо-кайнозойских отложений, содержащих мощные пласты хороших коллекторов, наличием надежных покрышек и других факторов, благоприятных для формирования и сохранения залежей нефти и газа.

Одной из таких областей является Мургабская впадина, располагающаяся к юго-востоку от Аму-Дарьинского регионального разлома. В ее пределах к настоящему времени уже установлены крупные газовые и газо-конденсатные месторождения (Шарапли, Байрам-Али, Ис-лим, Кара-Чоп и др.), и на ряде соседних площадей (Мары, Майская и др.) в процессе бурения наблюдались интенсивные нефтегазопроявления.

Некоторые из указанных месторождений связаны с молодыми тектоническими структурами, выраженными только в осадочном чехле мезо-кайнозоя и не имеющими корней в нижележащих палеозойских образованиях (Шарапли, Кели, Байрам-Али). Другие же приурочены к крупным унаследованным с палеозоя поднятиям (Мары, Майская). Однако и те и другие месторождения связаны с зонами разломов в теле погребенного палеозойского фундамента.

К настоящему времени на территории Мургабской впадины выявлено свыше шести крупных зон разломов. Это Репетек-Келифская зона молодых [10, 11] соляных дислокаций запад-северо-западного простирания и связанные с ней преимущественно газовые и газо-конденсатные месторождения (Кели, Шарапли); Мургабская зона [4, 6, 10, 11] молодых дислокаций того же возраста, почти меридионального простирания и связанные с ней Байрамалийское промышленное месторождение газа и ее северное продолжение — Камышлинский разлом [8, 9]; Южно-Каракумская зона [3] развития унаследованных поднятий (Марыйское и др.), осложненных альпийскими молодыми неоген-антропогеновыми движениями, и связанные с ней нефтегазопроявления (Мары, Майская); Герирудская система разломов [14] север-северо-западного направления, а также целый ряд широтных разломов, протягива-

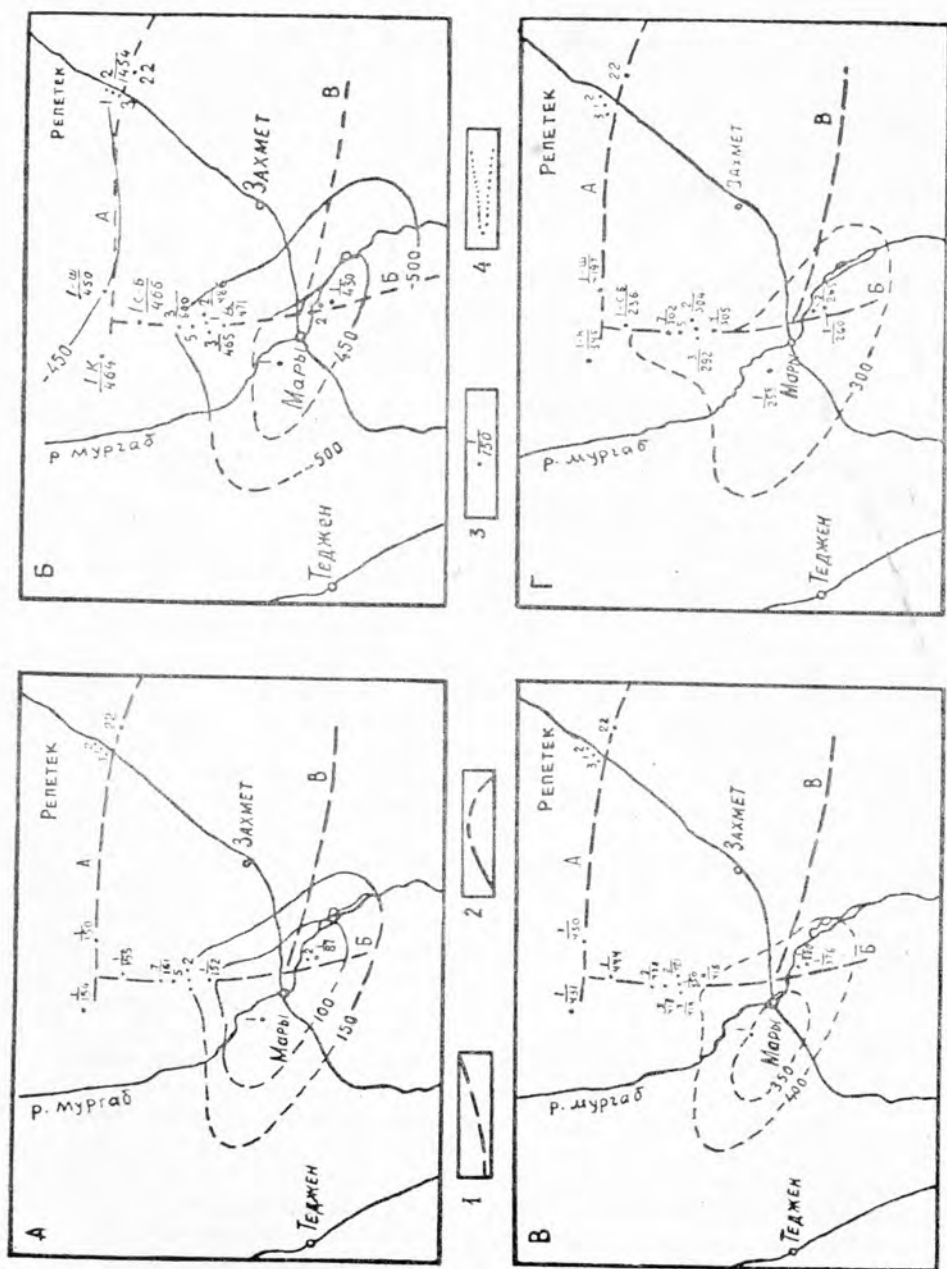


Рис. 1. Схематические карты мощностей мезозойских отложений: а — (кимеридж-лигон) карабильской свиты; б — неокома; в — альбского яруса; г — турецкого яруса. 1 — Разломы (А — Репетекский; Б — Мургабский; В — Южно-Каракумский); 2 — линии равных мощностей (прерывистые линии — условные); 3 — глубокие разведочные скважины (в числителе — номер скважины, в знаменателе — мощность отложений); 4 — границы полного или максимального размытия отложений.

ющихся вдоль северных бортов Калаиморского прогиба и северного склона Карабильского гравитационного максимума [2].

Учитывая, что строение перечисленных разломов и связанных с ними локальных поднятий в литературе освещено слабо, даем краткую характеристику истории развития Марыйского поднятия (рис. 1), приуроченного к Южно-Каракумской зоне дислокаций, а также Байрамалийского вала, связанного с зоной Мургабского разлома (рис. 2 б, в).

Марыйское и Байрамалийское поднятия расположены на юго-восточном погружении Туранской плиты и территориально занимают северо-западную часть Марыйской области Юго-Восточной Туркмении.

Первое из них, по данным исследований В. В. Гапеева (1963 г.), представляет погребенный выступ (массив) герцинского складчатого фундамента северо-западного и юго-восточного направления, близкого к широтному, осложненный на юго-востоке Мургабским глубинным разломом, а на северо-востоке — Южно-Каракумским. В осадочном чехле это выражено поднятием несколько расплывчатой и вытянутой формы с широким пологим сводом, небольшими амплитудами и сравнительно малыми углами падения (до $3-4^\circ$ в палеогеновых и верхнемеловых отложениях) на крыльях. С глубиной углы падения увеличиваются до $15-20^\circ$ и более в нижнемеловых и верхнеюрских отложениях. На юго-востоке в отложениях верхнего мела и кайнозоя (преимущественно в третичных) оно осложнено дислокациями Мургабского разлома.

Байрамалийский вал представляет собой линейное приразломное поднятие почти меридионального направления протяженностью 120 км, шириной 24 км. Ось вала наклонена к югу. По оси вала выделяются узкие вытянутые асимметричные брахантиклинальные складки (Северная Байрам-Али, Байрам-Али и Майская), имеющие более крутые восточные (до $4^\circ 30'$) и пологие западные (до $2^\circ 30'$) крылья.

Геолого-геофизические исследования и данные глубокого разведочного бурения показывают, что марыйское поднятие имеет унаследованное развитие. Унаследованность развития Марыйского поднятия подтверждается закономерным сокращением мощностей мезозойских (до верхнемеловых) отложений в районе Майской разведочной площади по сравнению с соседней Байрамалийской, расположенной севернее.

Вопрос о времени формирования локальных складок, приуроченных к зоне Мургабского разлома не решен: развивались ли эти поднятия в процессе осадконакопления или были сформированы в результате новейших неоген-антропогенных движений [2].

Л. Н. Смирнов [14], Д. М. Мильштейн [10] и др. образования этой группы поднятий связывают с наличием в теле кристаллического фундамента глубинного разлома, вдоль которого в альпийскую фазу тектогенеза произошли подвижки; А. А. Борисов [2] считает, что дислокации Мургабского разлома явились результатом неоген-антропогенных движений; Э. А. Бакиров и Д. Г. Сахатвалиев начало формирования Байрамалийских складок относят к сенонскому времени.

Несмотря на различный подход к анализу истории развития этих складок, большинство исследователей рассматривают их как результат движений по Мургабскому разлому. На основе анализа мощностей и фациальных условий накопления мезозойских отложений юго-восточной части Туранской плиты мы также пришли к выводу, что группа локальных структур, известная под названием «Байрамалийского вала» [7], образовалась в результате тектонических движений по Мургабскому и Репетекскому разломам. Однако начало формирования этих структур следует отнести к туронскому и, возможно, сенманскому

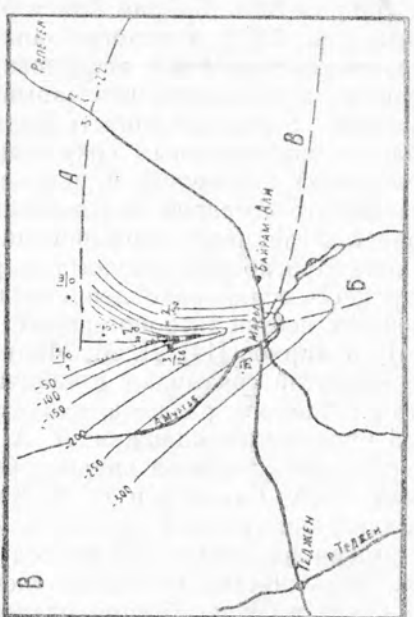
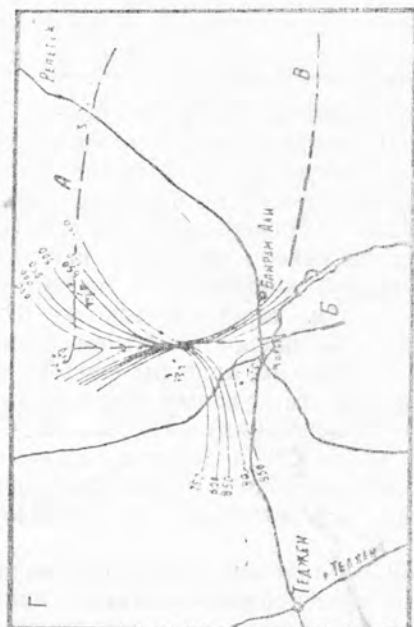
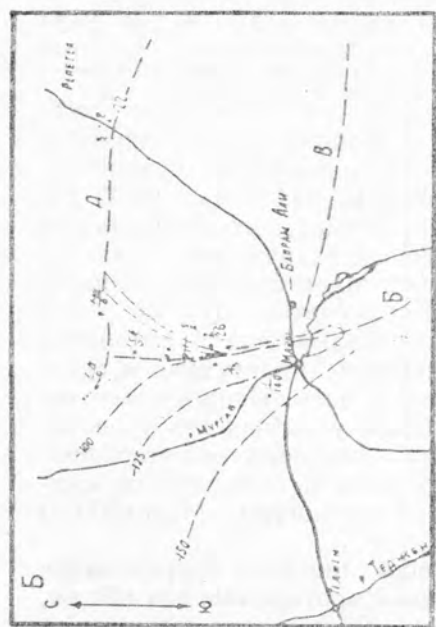


Рис. 2. Схематические карты мощностей мезозойских и кайнозойских отложений; а — сеноноско́вого яруса; б — бухарского яруса; в — палеогеновых (суммарная мощность); г — неоген-четвертичных. Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

времени с дальнейшим развитием их и формированием уже в альпийскую фазу тектогенеза.

Учитывая, что глубоким разведочным бурением здесь вскрыты полностью только самые верхние горизонты юры, историю развития указанных структур можно детально проследить только со времени накопления красноцветных глинисто-алевролитовых отложений карабильской свиты, то есть с конца верхнеюрского времени. Мощности отложений карабильской свиты в пределах Байрамалийской складки составляют 160 м (скважина № 7) — на севере и 152 м (скважина № 1) — на юге, тогда как на соседней Майской площади они сокращаются до 87 м (рис. 1 а и 3 а).

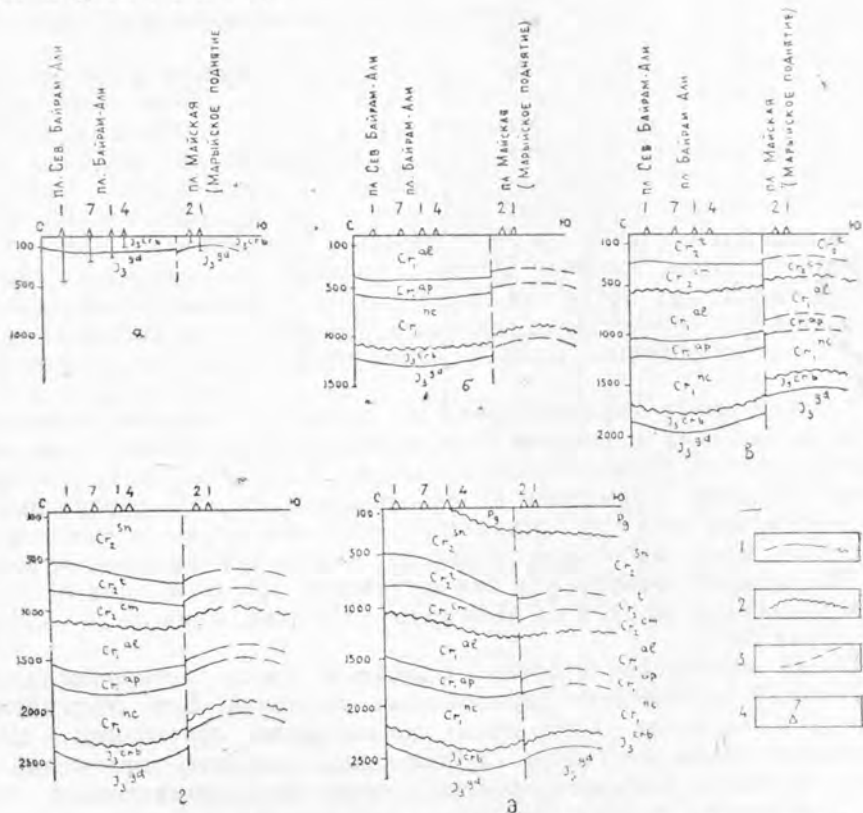


Рис. 3. Палеотектонические профили Байрам-Али — Марыйского района (по линии разведочных площадей Северный Байрам-Али — Байрам-Али-Майская) к концу накопления отложений: а — верхней юры (кимериджитона); б — нижнемеловых (альбских), туронского яруса; г — сеноманского яруса; д — палеогена. 1 — Границы геологических разделов (прерывистые линии — предполагаемые); 2 — поверхности размыва; 3 — глубокие разведочные скважины.

Литологические отложения карабильской свиты на обеих площадях почти идентичны — это преимущественно красноцветные аргиллиты и алевролиты. Однако на площади Байрам-Али в разрезе свиты присутствуют маломощные прослои известняков. На Майской же площади последние отсутствуют и весь разрез свиты характеризуется повышенной загипсованностью с прослоями ангидрита вверху, а в нижней части — повышенной засоленностью с прослоями галита. Это типично континентально-лагунная фация, тогда как в районе Байрам-

Али и Северный Байрам-Али развита прибрежно-мелководная фация периодически опреснявшегося водоема.

Неокомское время на юго-востоке Туранской плиты характеризовалось интенсивным проявлением нисходящих движений и повсеместным развитием трансгрессивных серий. Причем наиболее интенсивной были валанжинская и барремская трансгрессии, обусловившие накопление карбонатных пород (известняков, доломитов и мергелей) с прослоями терригенных (преимущественно зеленоцветных глин, алевролитов, реже песчаников). Исключением является готеривское время, которое характеризовалось здесь, как и на большей части юго-востока Туранской плиты, накоплением мелководных фаций, представленных на нашей территории красноцветными песчаниками и песками с прослоями известняков и доломитов.

Несмотря на значительные прогибания и широкое развитие неокомской трансгрессии, мощности осадков неокома также закономерно сокращаются в сторону Майской разведочной площади, то есть в сторону Марыйского поднятия. Если в скважинах на площади Байрам-Али мощности неокомских отложений с северо-запада на юго-восток изменяются в пределах 500—486 м, то на Майской площади они сокращаются (скважина № 1) до 430 м (рис. 16 и 36).

Красноцветная песчаная фация готерива (кызылташская свита) на обеих площадях почти идентична. Но на Байрамалийской заметно увеличиваются количество и мощности прослоев известняков, а в нижней части песчаники частично замещаются глинами и алевролитами.

Аптское время характеризовалось еще более широким развитием морского бассейна с повсеместным накоплением типично морских осадков, поэтому существенного различия в разрезе апта на всей рассматриваемой территории не наблюдается. Размах вертикальных движений в это время не отличается интенсивностью, о чем свидетельствуют здесь небольшие колебания мощностей аптских отложений. На площади Байрам-Али они составляют 160 (скважина № 7) — 155 м (скважина № 3), а на Майской — 150 (скважина № 2) — 143 м (скважина № 1).

Время накопления альбских отложений вновь сопровождалось интенсивным проявлением вертикальных движений. Вся Мургабская впадина испытывала в это время максимальное прогибание. Шло накопление преимущественно глубоководных морских отложений в первой половине альбского времени (черные богатые органикой глины и алевролиты, редко с прослоями песчаников), а в верхней половине — карбонатных и терригенных осадков (известняки с прослоями песчаников, глин и аргиллитов). Однако и в это время на фоне общего регионального погружения Марыйская зона поднятий испытывала подъем, о чем свидетельствует заметная дифференцированность мощностей альбских отложений и некоторые различия их литологического состава в пределах рассматриваемых площадей: на Майской площади разрез альба характеризуется повышенной песчаностью, тогда как на соседней Байрамалийской он более глинистый и отличается повышенной известковистостью.

Несмотря на значительную амплитуду прогибания, мощности альбских отложений на Майской площади по-прежнему значительно меньше, чем на Байрамалийской. Так, если на Байрамалийской они изменяются от 438 до 418 м, то на Майской площади — не превышают 380 м (рис. 1в и 36).

Заметные различия в мощностях наблюдаются также в отло-

жениях сеномана. В районе Байрамалийской площади они изменяются с северо-запада на юго-восток от 280 (скважина № 7) до 270 м (скважины № 5, 3, 1), а на Майской площади сокращаются до 242 (скважина № 2) и 224 м (скважина № 1). На последней увеличивается и песчанность, особенно в нижней части разреза сеноманских отложений (рис. 3в).

Таким образом, на Майской площади по сравнению с Байрамалийской наблюдается закономерное сокращение мощностей верхнеюрских и нижнемеловых отложений. Последнее обусловлено, по-видимому, присутствием в районе Майской разведочной площади древнего унаследованно развивавшегося поднятия. Присутствие его здесь подтверждается не только сокращением мощностей и характером изменения фациальных условий в сторону Майской разведочной площади, но и данными гравиметрических и сейсмических исследований.

Анализ карт мощностей (рис. 1 и 3) подтверждает приуроченность Майской площади к юго-восточному продолжению Марыйского погребенного палеозойского поднятия, выраженного на гравиметрических картах в виде крупного максимума силы тяжести.

Складки, расположенные к северо-западу от Майской структуры (Байрамалийское и др.), на всем протяжении своего развития располагались на погружении северного выступа упомянутого Марыйского максимума. Однако до отложения осадков туронского яруса они не представляли самостоятельных структур (рис. 1а, б, в; 3а, б).

Альбское время, как уже упоминалось, характеризовалось интенсивным проявлением тектонических движений, которые на Туранской плите проявились в виде дислокаций по древним швам-разломам и привели к поднятию отдельных блоков фундамента.

Эти тектонические движения сказались и в зоне Мургабского и Репетекского разломов. Они способствовали развитию процессов соляного диапиризма вдоль Репетекского разлома и обусловили подъем фундамента к западу от Мургабского разлома. На стыке Мургабского разлома с Репетекским разломом процессы воздымания были более интенсивными, так как здесь движения по разломам сопровождалось явлениями соляного диапиризма. Хотя районы Байрамалийской и Майской площадей несколько удалены от зоны проявления соляного диапиризма, но воздымание развивалось и здесь, особенно в сеноманское и палеогеновое время (рис. 1г, 2а, б, в; 3в, г, д).

К началу палеогена вся рассматриваемая территория была выведена на поверхность и подвергалась размыву. Наибольший подъем и соответственно максимальный размыв мезозойских и палеогеновых отложений отмечается в зонах развития приразломных структур Мургабского и Репетекского разломов (рис. 2а, в и 4).

В неокон-четвертичное время рассматриваемая территория, как и вся Мургабская впадина, вновь испытала погружение. Причем наиболее активно опускались юго-восточная и южная части впадины, включая зону развития унаследованных поднятий. В связи с этим Майская структура и Марыйское погребенное поднятие оказались гипсометрически ниже Байрамалийского и Северо-Байрамалийского поднятий по кровле меловых отложений на 300—320 м (рис. 3а и 4).

Такая значительная для платформенных областей разница в амплитудах погружения близ расположенных Майской и Байрамалийской структур должна быть обусловлена наличием разлома, который, по всей вероятности, проходит вдоль северо-восточного борта Марыйского поднятия (рис. 4).

Этот разлом, в свою очередь, по-видимому, является северо-западным продолжением Южно-Каракумского разлома [3] и составляет с последним единую зону разломов запад-северо-западного (близко к широтному) простирания, приуроченных к областям развития унаследованных погребенных поднятий (Марыйского, Южно-Каракумского и др.).

Таким образом, можно считать установленным, что указанные выше молодые структуры и унаследованные поднятия Байрамали-Марыйского района генетически связаны с упомянутыми зонами крупных разломов. Все они развивались на всем протяжении формирования осадочного чехла, начиная с нижнего мезозоя, но, однако, на некоторых из них, например в северной части Мургабского разлома, тектонические движения активизировались только с конца нижнего — начала верхнего мела.

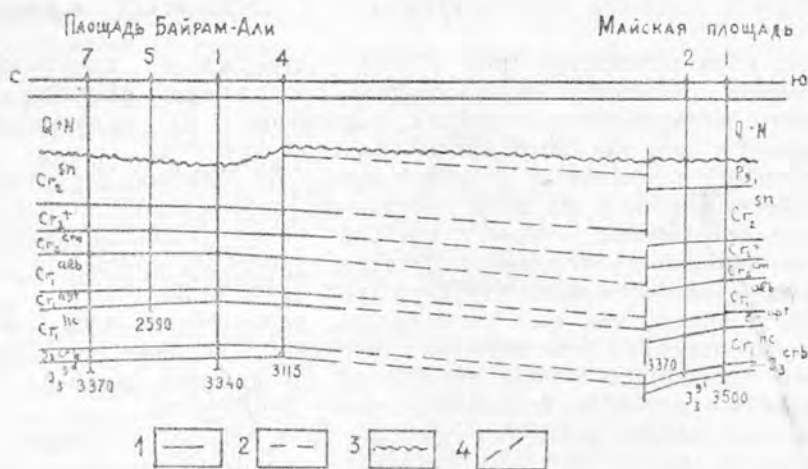


Рис. 4. Геологический профиль по линии Байрам-Али — Майская разведочных площадей. 1 — Границы геологических разделов — уверенные; 2 — границы геологических разделов — предполагаемые; 3 — поверхность размыва; 4 — нарушение.

Крупные погребенные поднятия, где в течение всей истории их длительного развития могли концентрироваться залежи углеводородов, несомненно, являются, при наличии комплекса других благоприятных условий, весьма перспективными объектами для поисков залежей нефти.

Структуры более молодого возраста, сформировавшиеся в процессе проявления тектонических движений альпийского цикла, характеризуются наличием в большинстве случаев преимущественно газовых залежей. Так, на площадях Байрам-Али и Шарапли (последняя входит в зону Репетекских альпийских дислокаций) установлены высокодебитные газовые залежи.

В зоне развития унаследованных поднятий промышленные залежи нефти и газа пока не установлены. Однако на Майской площади в скважине № 1 с глубины 3300—3500 м подняты керны, насыщенные нефтью. Признаки нефти в виде нефтяных пленок наблюдались и в альбских отложениях. В последнее время на Майской и Марыйской разведочных площадях наблюдалось и сильное газирование скважин. Наличие нефтегазопроявлений на территории Марыйского поднятия дает основание высоко оценить перспективы нефтегазоносности мезо-

зёйских отложений всей зоны развития упомянутых погребенных поднятий.

Выводы

1. Формирование структур Байрамали-Марыйской зоны дислокаций как унаследованных с доюрского времени, так и молодых — альпийских — обусловлено тектоническими подвижками по Южно-Каракумскому и Мургабскому разломам.

2. Движения в пределах этих разломов были различны и по характеру и по времени. Тектонические движения Южно-Каракумской разломной зоны, обусловившие формирование крупных положительных структур, соответствующих Марыйскому и Южно-Каракумскому максимумам силы тяжести, активизировались до юрского времени. В последующие периоды здесь господствовали преимущественно вертикальные движения. Структуры развивались по унаследованному плану.

Активизация тектонических движений по Мургабскому разлому, которые способствовали формированию в чехле узкой линейно вытянутой структуры Байрамалийского вала и его локальных поднятий, падает на конец нижнего — начало верхнего мела и палеоген. В неоген-четвертичное время здесь господствовали преимущественно вертикальные движения.

3. Перспективны в отношении нефтегазоносности обе рассматриваемые зоны дислокаций. Мургабская зона молодых дислокаций характеризуется преобладанием газовых и газо-конденсатных залежей.

Южно-Каракумская зона унаследованных длительно развивавшихся структур, вполне возможно, окажется более перспективной на нефть.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых
при Госплане СССР и АН СССР

Поступило
3 августа 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакиров А. А. и др. — Закономерности размещения нефти и газа эпигерцинской платформы юга СССР, т. 1. Гостоптехиздат, 1963.
2. Борисов А. А. — Геология нефти и газа, № 10, 1959.
3. Варенцов М. И., Левенко А. И. — ДАН СССР, т. 158, № 5, 1964.
4. Годин Ю. Н. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 1960.
5. Годин Ю. Н., Фоменко К. Е. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 1960.
6. Дикенштейн Г. Х. (гл. редактор). — Тектоника и нефтегазоносность западных районов Средней Азии. Гостоптехиздат, М., 1963.
7. Коц В. Г. — Геология нефти и газа, № 11, 1962.
8. Коц В. Г., Теплицкий В. А. — Геология нефти и газа, № 5, 1963.
9. Мильштейн Д. М. — Известия АН ТССР, № 5, 1960.
10. Машрыков К. К., Фоменко К. Е. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 6, 1961.
11. Резанов И. А. — Тектоника и сейсмичность Туркмено-Хорасанских гор. Изд-во АН СССР, М., 1959.
12. Ситников В. И. — Узбекский геологический журнал, № 3, 1964.
13. Смирнов Л. Н. — Геология нефти и газа, № 10, 1957.
14. Старобинцев А. Е. — Нефтегазовая геология и геофизика, № 8, ЦНИИТЭнефтегаз, М., 1963.

УДК 551.863.1

В. Т. КРИВОШЕЕВ

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ПАЛЕОГЕОГРАФИИ И ИСТОРИИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ ЦЕНТРАЛЬНЫХ И СЕВЕРНЫХ КАРА-КУМОВ В РАННЕМЕЛОВУЮ ЭПОХУ

История осадконакопления в Центральных и Северных Кара-Кумах в течение раннемеловой эпохи подразделяется на три крупных этапа.

Первый этап охватывает валанжинский век, второй — готеривский, третий — барремский, аптский и альбский века.

Первый этап (валанжин)

Позднеюрские (титонские) тектонические движения привели в ряде районов Туркмении к коренному изменению палеогеографии и условий осадконакопления.

В результате воздымания в зону денудации были выведены огромные пространства.

Накопившиеся к этому времени юрские толщи подверглись значительному размыву.

С наступлением нижнемеловой эпохи начинается новый импульс морской трансгрессии. Валанжинский ярус повсеместно распространен и залегает в большинстве случаев на различных горизонтах верхней юры. Наиболее интенсивно предмеловой размыв проявился в центральной части Кара-Кумов на Зеагли-Дарвазинском выступе, где валанжин над отдельными приподнятыми блоками фундамента залегает на размытой поверхности среднеюрских отложений.

В валанжинский век в морских условиях формируются осадки известняково-глинистой пачки, ранее относимой Г. А. Габриэлянцем к верхней юре. Преобладающими породами в разрезе валанжина являются слабо известковые глины и глинистые алевролиты зеленовато-серого и серого цвета.

Известняки в пачке встречаются прослоями небольшой мощности, представлены доломитизированными пелитоморфными разностями. На южном склоне Центрально-Каракумского свода мощности известняков увеличиваются.

Мощность валанжина постепенно увеличивается с севера на юг от 30 м в районе Ташауза, 55—65 — на большей части Центрально-Каракумского свода, до 122 м в районе Ербента, 146 — у колодца Казы и 160 м на Сансызской площади.

Второй этап (готерив)

В результате поднятия, охватившего обширную область Кара-Кумов, морские условия, существовавшие в валанжине, сменились в готериве континентальными.

В это время среднеазиатская часть эпигерцинской платформы по своей структуре была еще слабо дифференцирована, а Кара-Кумы представляли огромную аллювиальную равнину, на которой формируется толща преимущественно из терригенных красноцветных пород.

На фоне континентального осадконакопления периодически возникали лагуны. Об этом свидетельствует присутствие в низах разреза среди красноцветных отложений конкреций целестина и прослоев ангидрита. В южной части района (Дарваза, Модар, Казы) нередко фиксируются даже кратковременные трансгрессии, отражением которых являются слои известняков и доломитов с морской фауной.

Судя по мощности отложений (от нескольких десятков метров в районе Ташауза до 140—160 м в Центральных Кара-Кумах), в это время существовал региональный уклон аллювиальной равнины к югу и юго-востоку.

Анализ литологии, гранулометрии и условий залегания отдельных типов пород красноцветных отложений показывает, что транспортировка обломочного материала производилась потоками значительной силы. Широкое развитие красноцветных отложений на Каракумской платформе свидетельствует о том, что транспортировка обломочного материала по обширной аллювиальной равнине осуществлялась большой рекой, распадавшейся на множество рукавов, не имевших врезанных долин, легко менявших свое русло, в связи с чем отложения в деталях трудно сопоставимы на площади.

Интересно отметить, что в распределении обломочных пород готерива по площади наблюдается определенная закономерность. Так, грубозернистые породы чаще встречаются на южном склоне Центрально-Каракумского свода, а также в Северных Кара-Кумах, в центральной же части Кара-Кумов грубозернистые породы встречаются реже. По-видимому, в этой части платформы существовали старицы и озера, отлагавшие более дифференцированный мелкозернистый материал.

Наличие грубообломочных пород на южном склоне Центрально-Каракумского свода, расположенного вдали от главных источников сноса, свидетельствует о существовании более близких местных источников сноса обломочного материала, находившихся к западу от рассматриваемого района.

Третий этап (баррем-альб)

Начиная с раннебарремского времени, условия осадконакопления коренным образом изменились. Центральные и Северные Кара-Кумы оказались вовлеченными в прогибание, что привело к трансгрессии моря со стороны Копет-Дага.

В раннем барреме на большей части рассматриваемой территории установился мелководный морской режим. Об этом свидетельствуют оолитовые, органогенные, органогенно-обломочные известняки. Но подобные условия осадконакопления были не на всей площади бассейна.

В распределении осадков наблюдается фациальная зональность: в южной части района формируются карбонатные породы, к северу они постепенно замещаются терригенными, причем в этом же направлении укрупняется обломочный материал, а в крайних северных участ-

ках (район Ташауза) песчаники замещаются красноцветными конгломератами, по-видимому, континентального генезиса.

Несмотря на сходство фаций нижнего баррема центральной части района (Серный завод, Дарваза) и южного склона Каракумской платформы (районы Казы и Ербента), формирование осадков происходило в неодинаковых геотектонических условиях.

В то время, как в районе Центрально-Каракумского свода и на севере района дно бассейна прогибалось очень медленно, южный склон платформы прогибался более интенсивно, хотя и медленнее, чем в смежных районах геосинклинали (так на своде мощность нижнего баррема составляет 30—40 м, а на южном склоне платформы в районе Казы — 208, в районе Ербента — 196, в Бахардокской опорной скважине — 203 м*).

Из изложенного следует, что в раннебарремское время осевая часть зоны наиболее интенсивного прогибания сместилась к северу. В связи с этим в сферу интенсивного прогибания оказалась вовлеченной южная периферия платформы, бывшая в готериве пологой аллювиальной равниной. По-видимому, это связано с оживлением деятельности разлома, окаймляющего с юга Каракумский свод.

Условия осадконакопления в раннебарремское время на территории Центрально-Каракумского свода не были постоянными и несколько раз нарушались прывносом обломочного материала, в результате чего сформировались прослой терригенных, иногда красноцветных осадков.

С позднебарремского времени, условия морского осадконакопления на большей части рассматриваемого района существенно образом меняются. В связи с усилившимися тектоническими движениями в областях сноса обломочного материала на обширной территории Каракумской платформы формируется мощный (в центральной части Кара-Кумов около 1000 м) комплекс терригенных осадков, охватывающих по времени всю остальную часть нижнемеловой эпохи, а также сеноманский и туронский века, причем две трети мощности приходится на отложения верхнего баррема, апта и альба.

С начала позднебарремского времени морская трансгрессия распространилась и на крайние северные участки района. В это время в условиях мелководного морского бассейна с нормальной соленостью вод на всей территории отлагаются, в основном, песчано-алевритовые и глинистые осадки, в которых нередко присутствуют оолиты и толсто-стенные раковины моллюсков.

Конец позднего баррема характеризуется условиями осадконакопления, близкими к раннебарремским — формируются прослой оолитовых, оолитово-органогенных известняков, банки пеллеципод.

Анализ мощностей показывает, что южная часть исследуемой территории испытывала более интенсивное прогибание, чем северная и центральная. Мощность отложений верхнего баррема изменяется с севера на юг от 20 до 50 м. Следует отметить, что в преаптское время значительные воздымания испытывает район Ачкаканнской группы складок, в результате чего барремские отложения здесь почти полностью размыты.

В раннеаптское время продолжает существовать мелководный

* Не вдаваясь в подробное изложение вопроса о соотношении мощностей и темпа колебательных движений, автор (на основе исследования признаков, изложенных В. В. Белоусовым [2], В. Е. Хаиным [3], А. А. Бабаевым [1] и др.), считает, что в раннемеловое время на данной территории преобладало компенсированное осадконакопление и таким образом мощности отражают темп колебательных движений.

морской бассейн с неустойчивым гидродинамическим режимом. Формируются сероцветные песчано-алеврито-глинистые осадки с глауконитом. Они испытывают частые литологические замещения, связанные с существованием многочисленных отмелей и течений в морском бассейне.

Наиболее выдержанными были условия осадконакопления во время формирования средней части нижнего апта, когда почти повсеместно накапливались осадки, из которых сформировались оолитовые, оолито-органогенные и органогенные известняки. Эти слои регионально распространены и отсутствуют только на крайнем севере района. Наличие прослоев конгломератов, пород с двухвершинной кривой распределения обломочного материала, прослоев ожелезненных, а в низах толщи и пестроцветных пород свидетельствует о пульсирующих тектонических движениях, многочисленных размывах и перемывах осадка. Амплитуда прогибания дна бассейна в раннеаптское время была во много раз больше, чем в позднебарремское. В то время как мощность верхнего баррема изменяется с севера на юг от 20 до 50 м, мощность нижнего апта — от 75—120 до 270 м.

С позднеаптского времени на всей исследуемой территории существенно стабилизируются как тектонические, так и фациальные условия осадконакопления. В это время формируются, в основном, алевритово-глинистые отложения с прослоями песчаных, мощность их находится преимущественно в пределах 100—160 м, причем увеличение мощностей наблюдается как в северном, так и в южном направлении от центральной части района. В конце аптского века территория испытывает региональное воздымание, в связи с чем аптские отложения значительно размываются*.

В начале альба территория опять погружается, морская трансгрессия достигает максимума и сходные условия осадконакопления возникают на огромной территории Каракумской платформы. Разрез нижнего альба Центральных и Северных Кара-Кумов очень сходен с разрезами альба прилегающих районов — это в основном глинистые и алевритово-глинистые образования. В основном пелитовый состав нижнеальбских отложений связан не столько с глубиной бассейна осадконакопления, сколько с тем, что к этому времени область сноса была пенеппенизирована и не поставляла более крупного материала.

Мощность нижнего альба в центральной части Кара-Кумов — 45—55 м; к северу она несколько уменьшается, к югу незначительно увеличивается.

С наступлением среднеальбского времени питающие провинции испытали поднятие и в седиментационный бассейн стал поступать, в основном, песчаный материал. Песчаники слабо сцементированы, содержат значительное количество глауконита.

Сортировка в процессе транспортировки приводила к тому, что с зоны течений выносился глинистый материал и отлагался вблизи отмелей в более пониженных спокойных участках дна бассейна. Очень неустойчивой является верхняя часть песчаной толщи, характеризующаяся частыми литологическими замещениями.

Интенсивность прогибания морского дна в среднеальбское время была небольшой и довольно выдержанной на всей этой огромной территории (мощность среднеальбских отложений изменяется с севера на юг от 50 до 70 м).

В позднеальбское время продолжает существовать нормальносолевой мелководный морской бассейн с богатой органической жизнью.

* Клансей рассматривается в составе аптского яруса.

В это время накапливается толща песчано-глинисто-алевритовых пород, причем, как и в описанных выше толщах, наблюдается четкая закономерность в увеличении песчаности отложений и мощностей песчаных пород в северном и северо-восточном направлениях, то есть направлениях к источникам сноса. Иногда эта закономерность нарушается в связи с особенностями дифференциации обломочного материала на подводных отмелях. В этом случае даже далеко на юге формируются песчаные пласты значительной мощности, хотя в общем обломочный материал в южном направлении становится более мелкозернистым.

Венчается разрез нижнемеловых отложений почти повсеместно песчаной пачкой пород, которая в разных участках района характеризуется определенными и очень важными особенностями. Так, в районе колодца Шних это светло-серые песчаники, в районе Серного завода — красноцветные песчаники, южнее — ожелезненные песчаники с железистыми оолитами, в Северных Кара-Кумах — нередко пестроцветные породы. Такой характер строения свидетельствует о поднятиях в конце нижнемеловой эпохи и формировании отложений в очень мелководных приповерхностных окислительных условиях.

Мощность верхнего альба в Центральных Кара-Кумах составляет 180—200 м.

В Северных Кара-Кумах фаунистического материала для отделения верхнеальбских отложений от среднеальбских недостаточно, но суммарные мощности их близки к мощностям в Центральных Кара-Кумах. Исключение составляет район, расположенный непосредственно к северу от Ахчаканской группы складок. Здесь, в районе Койкырлана, по предварительным данным экспедиции «Союзбургаза», заметно увеличивается мощность альбских отложений. По-видимому, в альбском веке здесь существовал прогиб, отделявший Центрально-Каракумский свод от более северных районов низовья Аму-Дарьи.

Из вышесказанного видно, что Центрально-Каракумское сводовое поднятие относительно определено фиксируется уже в валанжине, по баррем-нижнеаптским отложениям хорошо выделяется южный его склон, а по альбским — северный.

Главную роль в распределении типов осадков и их мощностей в бассейне играют тектонические движения, которые выражаются в неравномерном накоплении осадочного материала, выклинивании отдельных слоев, изменении фаций на небольших расстояниях.

Наблюдаемые столь часто литологические замещения в апт-альбских отложениях связаны с мелкими пульсирующими движениями, происходившими на фоне регионального прогибания дна бассейна осадконакопления. Эти пульсирующие движения и определили географию дна бассейна, которая в сочетании с морскими течениями определила распределение обломочного материала.

Частые литологические замещения, наблюдающиеся на границах стратиграфических подразделений (ярусов и подъярусов), отражают тектонические подвижки между ними.

По нашему мнению, исследуемый район на протяжении большей части апта и альба находится в зоне мелководья и морских течений, проходивших в юго-западном направлении. Обилие подводных отмелей, связанных с активизацией тектонического режима, на которых происходило отмучивание осадка и осаждение более крупнозернистого материала, и пониженных участков, разделяющих эти отмели, куда сносился тонкоотмученный материал, определило пеструю картину в распределении пород. А это, в свою очередь, во многих случаях сыграло решающую роль в распределении газовых газелей на Зегли-Дарвазин-

ском месторождении, расположенном в центральной части Кара-Кумов.

На южном склоне платформы обстановка осадконакопления в это время была более спокойной, резких фациальных замещений не наблюдается. Здесь сформировались пачки песчано-алевритовых пород значительной мощности. Располагаясь в непосредственной близости от Прикопетдагского прогиба, исключительно перспективного на нефть и газ, эти толщи могут явиться прекрасными коллекторами нефти и газа.

В ы в о д ы

1. История осадконакопления в Центральных и Северных Кара-Кумах в течение раннемеловой эпохи подразделяется на три крупных этапа (валанжинский, готеривский, баррем-альбский), резко отличающихся друг от друга.

2. В раннем мелу формируются структуры первого порядка (Центрально-Каракумский свод, Южный склон платформы, Дарьялык-Дауданский прогиб, Верхнеузбойский прогиб) и ряд локальных структур, сыгравших важную роль в размещении газовых месторождений и отдельных залежей.

Туркменская геолого-геофизическая экспедиция
УГ СМ ТССР

Поступило
5 июня 1965 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабаев А. Г. — Литология, палеогеография и нефтегазоносность меловых отложений Западного Узбекистана. Изд. АН УзССР, Ташкент, 1959.
2. Белоусов В. В. — Советская геология, № 2-3, 1940.
3. Хайи В. Е. — Геотектонические основы поисков нефти. Азнефтеиздат, Баку, 1954.

УСЛОВИЯ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО КОПЕТ-ДАГА В ПАЛЕОГЕНЕ*

В нижнеэоценовое время на всей территории Туркмении трансгрессия моря достигла наибольшего своего развития. Начало среднеэоценового времени знаменуется опусканием земной коры и дальнейшим развитием трансгрессии моря. Существенно изменяются условия осадконакопления на большей части территории Туркмении в *верхнеэоценовую эпоху*. Эти изменения отражены в широком развитии в нижней части верхнего эоцена глинистых пород с тонкими прослоями неотсортированных плотных песчаников с остатками крупных фораминифер. Средняя и верхняя части верхнего эоцена сложены главным образом зеленовато-серыми и зелеными глинами, которые выдерживаются в разрезах на огромной территории.

Главнейшим пороодообразующим минералом глин в районе Келятинской гряды является монтмориллонит с примесью гидрослюды, минералами-сростками, хлоритом, каолинитом, кристобалитом. Монтмориллонит в данном случае представлен терригенной разновидностью. В глинах наблюдается чередование параллельно ориентированных и со спутанно-волокнистым строением частиц глинистых минералов. Существование таких фактов можно объяснить небольшими подводными течениями или волнениями придонных слоев вод в связи с близостью берега и периодическим характером накопления осадочного материала. Повышенная щелочность среды исключает возможность значительного развития бентосных организмов в глинистых илах, поэтому основная часть встреченных нами крупных фораминифер существовала, по-видимому, в момент образования терригенных прослоев, во время накопления которых, вероятно, создавались нормальные условия. Тем не менее, в глинах также найдены крупные фораминиферы, но из-за повышенной щелочности среды ($pH=8,0-8,7$), а также несколько большей глубины бассейна родовой состав их изменился, сократилось число нуммулитов, но возросло количество дискоциклин, имеющих более мелкие раковины. В осадках, кроме крупных фораминифер, существовали многочисленные мелкие фораминиферы, достигающие большого разнообразия в глинистых прослоях, но также обладающие меньшими

* Условия осадконакопления Центрального Копет-Дага в палеоэоценовое и нижнеэоценовое время на участках Арчмана и Куручайской гряды описаны ранее [16].

размерам. Из них наибольшее развитие получили бентосные известковистые фораминиферы: *Discorbis*, *Reussella*, *Bolivina*, *Asterigerina*, *Cibicides*, *Bolivina*, *Nonion* и многие другие. Песчаные формы почти отсутствуют. Из планктона встречаются: *Acarinina*, *Globigerinella*, *Globigerina*. Сохранность микрофауны хорошая, многие фораминиферы имеют сильно скульптурированную стенку, что говорит о тепловодности бассейна. Присутствие в некоторых образцах многочисленных раковин боливинелл, астеригерин, роталий и дискорбисов указывает на мелководность и тепловодный режим бассейна в начале позднеэоценового времени. Современные боливинеллы большей частью живут в прибрежной зоне и лагунах коралловых атоллов, на глубинах 20—80 м [7]. В теплых и умеренно теплых мелководных морях живут и современные астеригеринны. Как известно [8], крупные разновидности *Rotalia lithothamnica*, найденные нами в осадках нижней части верхнего эоцена Келятинской гряды, приурочены, главным образом, к отложениям литоральной зоны и встречаются в мелководных песчанниках совместно с нуммулитами и дискоциклинами. Присутствие в небольшом количестве роталиид, относящихся к группе *Rotalia heckeri*, по данным Н. К. Быковой [2], показывает, что отдельные участки моря испытывали небольшое опреснение, возможно, за счет приноса пресной воды впадающими в море реками. Более глубоководные представители мелких фораминифер: *Globigerina*, *Globigerinella*, *Acarinina*, а также *Bulimina*, *Uvigerina* и *Bolivina* имеют, как правило, мелкие размеры и не достигают своего расцвета, что, очевидно, связано с мелководностью бассейна. На прибрежный характер осадков указывает и нахождение в них спикул губок и мшанок.

В середине верхнего эоцена территория Центрального Копет-Дага представляла, судя по ориентированной текстуре пород, относительно глубоководный участок мелководного моря, куда в виде механической взвеси поступал глинистый материал гидрослюдистого состава с примесью каолинита и хлорита, а в верхней части, где большее содержание карбоната кальция—с примесью магниезиальных силикатов, среда осадконакопления была щелочной, тепловодной и слабовосстановительной, но имелся в наличии также и свободный кислород, о чем говорит присутствие таких минералов, как кальцит, пирит, опал, фосфаты, хлориты, магниезиальные силикаты.

В осадках средней части верхнего эоцена Келятинской гряды присутствуют мелкие фораминиферы, радиолярии, диатомовые водоросли, редкие остатки остракод, пластинчатожаберных моллюсков, а также рыбные чешуйки и кости. Из мелких фораминифер преобладают бентосные виды: баггины, робулюсы и увигеринны, составляющие 66—13%. Пелагические фораминиферы, так же, как и в осадках нижней части верхнего эоцена, представлены глобигеринами, глобигеринеллами и акарининнами, но, в основном, другого видового состава. Раковины фораминифер имеют средние и крупные размеры хорошей сохранности. Некоторые виды, особенно робулюсы, имеют размеры значительно большие, чем обычно. Все это говорит о благоприятных условиях для существования фауны. Бассейн имел несколько большие глубины по сравнению с началом верхнеэоценовой эпохи, нормальный солевой и газовый режим и довольно высокие температуры. Находки диатомовых водорослей указывают на повышение в водной среде содержания фосфатов и кремнезема.

В районе Актенинской гряды в это время существовали почти такие же условия осадконакопления, но более глубоководные. В данных осадках, помимо многочисленных мелких фораминифер, найдены радиолярии, диатомовые водоросли и спикулы губок. Из фораминифер

здесь преобладают бентосные формы: *Baggina*, *Uvigerina*, *Bolivina*, *Hopkinsina*, иногда *Robulus*. Из планктонных видов найдены: *Globigerinella*, *Globigerina*, реже *Acarinina* и *Gümbelina*. В начале процесса осадконакопления фораминиферы мелкие, иногда угнетенные, в конце — крупные, с преобладанием баггин и булиминид. В некоторых слоях присутствует в превалирующем количестве планктонный вид *Globigerinella micra* (Cole). Во всех образцах, часто в большом количестве, встречены скелеты радиолярий, для существования которых, как известно, необходимы нормально-морские условия и соленость, близкая к океанической (32—38‰). Помимо планктонных фораминифер и радиолярий, присутствуют булиминиды, которые, как указывает Э. М. Бургрова и др. [1], жили в сравнительно глубоководных (более 60 м) частях моря.

Конец верхнего эоцена знаменуется накоплением в районе Центрального Копет-Дага слабокарбонатных гидрослюдистых глинистых илов с маломощными прослойками и линзочками сингенетического гипса и палево-желтых глинистых доломитов и доломитовых мергелей, которые являются маркирующими горизонтами и для других районов Копет-Дага. Переход от доломитовых прослоев к глинам резкий, но присутствие промежуточных типов пород, большая выдержанность их по простиранию, однородность, скрытокристаллическое строение, отсутствие следов органики, а также тонкая горизонтальная слоистость, говорят об их седиментационном диагенетическом происхождении. Что касается причин, вызвавших садку доломита, то, в числе прочих, не последнее место принадлежит тектоническим движениям, которые создали относительно расчлененный рельеф дна мелководного моря. Наиболее изолированные участки мелководного моря (возможно даже небольшие лагуны) прогревались больше, и возникла большая концентрация магнезиальных солей при слабой подвижности вод в условиях жаркого климата. Садка доломита происходила одновременно с осаждением глинистых частиц. Присутствие среди глин прослоев сингенетического гипса и скрытозернистых глинистых доломитов, пустоты которых выполнены гипсом и баритом, не противоречит нашим выводам о незначительной глубине бассейна, представлявшего, по видимому, прибрежную часть моря, и указывает на периодически повышавшуюся минерализацию, щелочность вод ($\text{pH} > 8.5$), засоление его участков ($\text{Cl}' > 0.05\%$) и слабовосстановительную среду осадконакопления. Образование монтмориллонита и магнезиальных силикатов парагенетически связано с образованием доломита [14]. Для данных слоев характерно повышенное содержание барита и гранатов. В этот период в районе Келятинской гряды существовали мелкие моллюски, рыбы, растительность и довольно обильный комплекс мелких фораминифер. По вертикали фораминиферовые комплексы изменяются. В нижних горизонтах встречаются известковистые бентосные формы (до 100%), из которых наибольшее развитие получили баггины, увигерины, робулюсы, аномалиниды (цибицидесы и аномалины). Песчанистый бентос представлен одним родом: *Spiroplectammina*. Часто встречаются раковины крупных лагенид (робулюсов и сараценарий). В глинистых слоях, граничащих с доломитовыми, количество фораминифер резко сокращается или же они совсем отсутствуют. В некоторых образцах присутствуют одни песчанистые формы: *Haplophragmoides*, *Trochammina*, *Gaudryina*, *Spiroplectammina* и нередко радиолярии, образующие иногда целые скопления. В верхней части разреза, в толще переслаивания глин с доломитами и мергелями, развит своеобразный комплекс микрофауны с преобладанием песчанистых видов, относящихся к родам: *Pseudocyclammina*, *Cyclammina*, *Haplophragmoides*,

Resigvoides, и редких перекристаллизованных лимонитизированных ядер бентосных известковистых фораминифер (*Baggina* и *Uvigerina*). Планктонные виды полностью отсутствуют. Среди палеонтологов нет единого мнения о происхождении крупных песчанистых фораминифер. Многие, по аналогии с современными осадками, считают, что крупные агглютинированные формы развиваются в бассейнах с пониженными температурами [2, 10, 11], другие считают, что в зоне подвижных вод. Для изучаемого времени характерен жаркий засушливый климат и поэтому мы принимаем точку зрения Р. Ф. Геккера и др. [4] о происхождении песчанистых фораминифер в сравнительно мелководных застойных участках бассейна. Н. К. Быкова связывает развитие таких фораминифер с присутствием и разложением органического материала, так как растворение CaCO_3 при выделении CO_2 обуславливает невозможность развития фораминифер с известковой стенкой. Такие условия могут сохраняться в зоне развития растительности. Очевидно, такая же обстановка существовала и в конце позднеэоценового времени в Центральном Копет-Даге, на что указывает нахождение в верхней части разреза многочисленных растительных остатков, чешуй, костей и зубов рыб. Возможно, условия засоления бассейна, при которых отлагались доломитизированные илы, сменялись условиями опреснения, где из-за малого содержания в воде кислорода и слабой подвижности вод не мог развиваться известковый бентос и жили только фораминиферы с песчанистой стенкой.

В районе Актепинской гряды биономическая обстановка была сходной. В осадках, кроме многочисленных фораминифер, часто в больших скоплениях встречаются радиолярии, в меньшем числе диатомовые водоросли, спикулы губок, а в верхней части разреза изредка попадаются иглы морских ежей и растительные остатки, нахождение которых указывает на близость берега.

Олигоценое время. В результате поднятий, начавшихся во второй половине раннего олигоцена, суша значительно расширяется, а море регрессирует. В районе Центрального Копет-Дага в раннеолигоценое время продолжались движения, в результате которых происходило периодическое накопление зеленовато-серых известковистых глинистых илов монтмориллонито-гидрослюдистого состава с каолинитом и примесью алевроитового материала, чередующихся с тончайшими прослоями гилса и тонкодисперсными глинистыми илами монтмориллонитового состава. Во вмещающих глинах заключен разнообразный комплекс бентосных фораминифер, а прослой монтмориллонитовых глин лишены фауны. По-видимому, в процессе накопления последних возникали условия, неблагоприятные для их обитания. Возможно, что при увеличении парциального давления CO_2 в газовой атмосфере придонного слоя известковистые раковины растворились. Среди глин данного возраста можно выделить две генетические разновидности: сингенетическую и кластическую. Образование сингенетических монтмориллонитов связано с подводным разложением пепла, который переносился сюда, возможно, с запада и переоткладывался морскими течениями. Хотя нами и не отмечается реликтовая пепловая структура глин в разрезах этого возраста, но все же присутствие отдельных пирокластических свежих зерен плагиоклазов, биотита и кристобалита подтверждает наше мнение о вулканогенно-седиментационном происхождении этих глин. Формирование же кластической разновидности глин происходило, по-видимому, путем гидролиза в наземных условиях, в подтверждение чего мы фиксировали слон таких глин с трещинами «усыхания», заполненными гипсом и даже глауберитом. Все это позволяет нам предполагать, что в раннеолигоценую эпоху существовал мелководный и достаточ-

но теплый морской бассейн с нормальной, а временами несколько повышенной соленостью и щелочностью вод.

Наиболее богатый животный и растительный мир существовал в районе Келятинского участка раннеолигоценового бассейна. Здесь, помимо обильного комплекса мелких фораминифер и плохо сохранившихся ядер мелких моллюсков, найдены чешуйки, кости, зубы рыб и растительные остатки. Сохранность раковин фораминифер хорошая, все они имеют довольно крупные размеры и заметны иногда в породе невооруженным глазом. Фораминиферы представлены почти одним известковым бентосом, где подавляющее большинство принадлежит раковинам *Neobulimina*, *Caucasina*, *Bulimina*, *Baggina*, *Bolivina* *Cibicides* и лагенидам. Многие раковины, относящиеся к булимнидам (*Bulimina*, *Neobulimina*, *Caucasina*) и хетерохелицидам (*Bolivina*) имеют, как правило, сильно вытянутые или клиновидные раковины, а у некоторых родов (*Caucasina*, *Neobulimina*) происходит дальнейшее раскручивание спирали, вытягивание устья, отход его от периферии. По мнению Н. К. Быковой, этот признак свойствен формам, обитающим в тепловодной среде [3]. Обилие растительных и рыбных остатков указывает на сравнительную близость береговой линии и, возможно, слабую подвижность вод. Хорошо развитые и сохранившиеся известковые бентосные раковины свидетельствуют об изобилии кислорода. Однако родовой состав корненожек позволяет все же предполагать, что подобный комплекс обитал в более пониженных участках литоральной зоны теплого мелководного моря. В осадках раннего олигоцена Актепинской гряды, помимо фораминифер, найдены скелеты многочисленных радиолярий и единичные диатомеи. В родовом и видовом отношении фораминиферовый комплекс менее разнообразен, чем в Келята. В нижней части разреза присутствуют одни песчанистые виды, представленные родами: *Trochammina*, *Gaudryina*, *Spiroplectammina*, в верхней развит, главным образом, известковистый бентос: *Caucasina*, *Bolivina*, *Cibicides*, стенки раковин которых большей частью растворены и представлены ядрами, а сами формы угнетенные и мелкорослые. Очевидно, в районе Актепинской гряды условия для развития простейших были менее благоприятны и отклонялись от нормально-морских. Присутствие диатомовых водорослей, а также тонкостенность кавказин и боливин, указывает на некоторое понижение температур в конце раннеолигоценового времени. Развитие радиолярий и диатомовых водорослей, на постройку панцирей которых необходим кремнезем, также подтверждает наше мнение о существовании сингенетической разновидности монтмориллонита, связанного с отложением мельчайших частиц вулканогенных пород [11].

Отложения среднего олигоцена в Центральном Копет-Даге представлены переслаиванием полевошпато-кварцевых алевролитов с гипсовым цементом и слабокарбонатных алевритистых монтмориллонитогидрослюдистых глин. Присутствие аутигенного желтовато-зеленого глауконита свидетельствует о существовании окислительно-восстановительной границы, которая почти совпадала с поверхностью осадка. Что касается солености вод в зоне осадконакопления, то бассейн приближался к типу мелководного с несколько повышенной соленостью и преобладанием окислительных условий. Тяжелая фракция состоит из группы устойчивых минералов. Характерным является повышенное содержание турмалина синего, бесцветного, зеленого, бурого. В Келятинской гряде среднеолигоценовые морские алевритовые породы содержат раковины моллюсков: *Nucula*, *Thracia* и *Chlamys*; микрофауна отсутствует: вероятно, алевролиты отлагались в зоне мелкого шельфа. Сове-

менные нукулы живут в мелководной части сублиторали, не глубже 40—60 м, иногда селятся в спокойных участках. Это стеногалинные животные, которые не переносят опреснения и предпочитают нормальную соленость вод (33—38‰). Трации также селятся в прибрежной зоне мелкого моря, предпочитая нормальный газовый и солевой режим. Малочисленность и угнетенность раковин моллюсков, а также отсутствие представителей других групп фауны, возможно, связано с повышением солености среднеолигоценового бассейна. В районе Ак-Тепе фаунистические остатки в виде мелких фораминифер, обломков остракод, спикул губок и игл морских ежей, обнаружены только в глинистых прослоях. Среди фораминифер, особенно в верхней части разреза, присутствуют раковины нонионид, аномалинид, в меньшей степени роталиид, булиминид и довольно многочисленных песчанистых фораминифер. Сохранность микрофауны удовлетворительная. Многие виды имеют довольно тонкую и хрупкую раковину, что связано, очевидно, с некоторыми отклонениями солевого и температурного режима бассейна в сторону засоления и похолодания.

В результате медленных поднятий морского дна, начало которых относится ко второй половине раннего олигоцена, на смену более удаленным от берега осадкам среднего олигоцена приходят прибрежные и мелководные терригенные осадки верхнего олигоцена. Суша в это время еще значительно расширяется, а в регрессирующее море с нее поступает в большом количестве терригенный материал как из прежних источников, так и с многочисленных островков.

В это время на территории Центрального Копет-Дага откладываются мелкозернистые, преимущественно кварцевые песчаники, то переслаивающиеся с алевролитами, то образующие самостоятельные слои мощностью более 1 м. Для слоев характерна в основном горизонтальная слоистость, местами пологоволнистая и мульдобразная, характеризующаяся различием в гранулометрическом составе слоев, подчеркивающимися иногда присыпкой растительного детрита, глинистых минералов и листочек мусковита. Фауна в «актепийских» песчаниках редка, поскольку она, очевидно, не могла существовать в условиях постоянных волнений водной среды и поступления относительно грубого терригенного материала. Изредка в прослоях глинистых песчаников, зеленых плотных глин, мергелей и известняков все же встречаются ядра толстостенных форм, зарывающихся в ил моллюсков, или обломки раковин, принесенных волнами, ходы илоедов, следы ползания моллюсков и зубы рыб. В небольшом глинистом прослое, внутри пачки песчаников, найдены раковины пектункулюсов, современные представители которых обитают обычно в прибрежных мелководных участках теплого моря на глубине от 2 до 30 м, характеризующихся значительной подвижностью вод и нормальным содержанием в воде кислорода. Но вместе с тем пектункулюсы могут переносить понижение солености до 25‰. В глинистых прослоях изредка встречаются мелкие раковины нонионид, которые расселяются в мелководных как опресненных, так и засоленных участках прибрежной части моря. Минералогическое изучение песчаников показало присутствие повышенного содержания кварца (более 80%), небольшого количества альбита, микроклина, лейкоксона (1,9%), циркона, граната, эпидота, сфена, обломков кварцитов, яшмовидных пород, кристаллических сланцев и др. Позднеолигоценовые отложения накапливались в мелководных прибрежных участках моря, для которого характерны подвижность вод, опреснение и нормальное содержание кислорода.

Выводы

1. Условия осадконакопления в верхнеэоценовое время изменяются в три больших этапа:

В начале существовал мелководный теплый бассейн с подводными течениями и волнениями.

В середине верхнего эоцена территория Центрального Копет-Дага представляла относительно глубоководный участок мелководного теплого моря со щелочным слабовосстановительным, нормально солевым и газовым режимом. Конец верхнего эоцена характеризуется существованием весьма мелководного теплого моря с расчлененным рельефом и изрезанной береговой линией.

2. В результате поднятий, начало которых приурочено ко второй половине раннего олигоцена, суша значительно расширяется.

3. В среднем олигоцене существовал мелководный бассейн с несколько повышенной соленостью и преобладанием окислительных условий.

4. Отложения верхнего олигоцена представлены мелководно-прибрежными песчаными осадками пляжа.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
13 декабря 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугрова Э. М., Коханова Л. П., Кандитеров В. Н., Толстикова Н. В., Травина Т. Ф.—Проблемы нефтегазоносности Средней Азии, вып. 14; Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 109. Гостоптехиздат, 1963.
2. Быкова Н. К.—Микрофауна СССР, сб. X, тр. ВНИГРИ, вып. 136. Гостоптехиздат, 1959.
3. Быкова Н. К. — Вопросы палеобиологии и биостратиграфии. Тр. II сессии ВПО. Гостеолтехиздат, 1959.
4. Геккер Р. Ф., Осипова А. И., Бельская Т. Н.—Ферганский залив палеогенового моря Средней Азии, т. 1—2. Изд. АН СССР, 1962.
5. Дмитриев А. В., Кожевникова Г. Е.—Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1962.
6. Дмитриев В. А., Кожевникова Г. Е.—Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1963.
7. Крашенинников В. А., Кожевникова Г. Е. — Вопросы микропалеонтологии, № 4. Изд. АН СССР, 1961.
8. Мятлюк Е. В.—Ископаемые фораминиферы СССР, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., вып. 71. Гостоптехиздат, 1953.
9. Пашалы Н. В.—Известия АН АзССР, сер. геолого-географ. наук, № 4, 1964.
10. Покорный В.—Вопросы микропалеонтологии, № 3. Изд. АН СССР, 1960.
11. Субботина Н. Н.—Микрофауна СССР, сб. IV; Тр. ВНИГРИ, нов. сер., вып. 51. Гостоптехиздат, 1950.
12. Султанов А. Д.—Литология продуктивной толщи Азербайджана. Изд. АН АзССР, Баку, 1949.
13. Султанов А. Д.—ДАН АзССР, т. 6, № 12.
14. Тановицкая Т. Х.—Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1964.
15. Коллектив авторов — Тр. ВНИГНИ, М., 1964.
16. Тановицкая Т. Х., Кожевникова Г. Е. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1966.

СТРАТИГРАФИЯ КЕЛЛОВЕЙСКИХ И ОКСФОРДСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БОЛЬШОГО БАЛХАНА

Верхнеюрские отложения имеют существенное значение в строении Большебалханской мегантиклинали. Ими же сложены крутые обрывы южного склона, протягивающиеся в виде крутой стены вдоль линии Аннанияз — Арлан — Даг-Дирим — Оримлидже — Экерем до Шахулу-Бурун на юге.

На северном склоне с востока на запад они слагают гряды: Кяриз, Огланлы, Геркез, Кара-Иман, Борджаклы и Иртык-Бурун. В районе Небит-Дага самые верхние слои верхней юры встречаются в виде отдельных пятен и распространены в Восточном Лямма-Буруне, г. Караджа-Буруне, в овраге Дашлы-Дере и слагают конусовидную гору Западного Лямма-Бурун.

На территории Большебалханской мегантиклинали встречаются почти все ярусы верхней юры, среди которых наиболее широким распространением пользуются отложения келловея и оксфорда.

Изучение келловей-оксфорских отложений Большого Балхана связано с работами Н. И. Андрусова [2], П. М. Василевского [4], И. И. Никшича и В. Н. Огнева [10], В. Ф. Пчелинцева и Г. Я. Крымгольца [13, 6], Н. П. Луппова [7], А. С. Моисеева [9], О. С. Вялова [5], К. К. Машрыкова [8], З. Е. Барановой [3] и др.

Специальное изучение стратиграфии и фауны проводилось сотрудниками ЛГУ под руководством Г. Я. Крымгольца (1960 г.), при этом Б. Г. Пирятинским [11] монографически описаны позднеюрские двусторки, В. А. Коротковым — брюхоногие, Е. Л. Прозоровской [12] — плеченогие, Е. С. Порецкой — морские ежи. В результате исследований систематизирована стратиграфия верхнеюрских отложений Большого Балхана. Проведено стратиграфическое расчленение до ярусов.

С 1961 г. нами изучаются аммониты и стратиграфия верхней юры Большого Балхана. Подробно описаны почти все разрезы верхней юры, проведено послонное сопоставление и синхронизация разрезов келловей-оксфорда по всему Балхану. Найдены многочисленные аммониты, разнообразные по родовому и видовому составу. Установлено присутствие представителей бореальных родов *Kosmoceras*, *Kerplerites* — в келловее и *Cardioceras* — в нижнем оксфорде. В настоящее время из отложений келловея и оксфорда нами определены 65 видов аммонитов, из них 51 вид из келловея, 14 видов из оксфорда.

СХЕМА

биостратиграфического расчленения келловейских и оксфордских отложений
Большого Балхана

| | | Г Л А В Н Е Й Ш А Я Ф А У Н А | | | | | | |
|---------------|---------|--|--|---|--|---|---|--|
| Ярус | Подярус | Горизонт | А М М О Н И Т Ы, по К. Аманниазову | | П Е Л Е Ц И П О Д Ы, по Б. Г. Прятинскому [11] | | БРАХИОПОДЫ, по Е. Л. Прозоровской [12] | |
| | | | Краткая характеристика пород | | | | | |
| О К С Ф О Р Д | Верхний | Светло-серые, почти белые, мергельные известяки. Мощность 10—100 м | Perisphinctes biplex Sow., P. cf. lucingense Fav., P. bemensis Lor., P. cf. pralieri Favre, P. chloroliticus Gumbel. | | Nucula cf. oppeli Et., Leda choffati Lot., Gervillia cf. pernoides Desh., G. roederi Lor., S. demissum Goldf., Chlamys (Aequipten) subarticulatus Orb., Ch. (A.) cf. nathemensis Lor., Chlamys (A.) ex gr. episcopalis Lor., Ch. (A.) cf. quaticosta Et., Ch. (A.) fibrosus Sow., Ch. (A.) cf. laubae Et., Lima cf. phillipsii Orb., Lima sis Lor., L. sublaevis Thurm., Myophocella cf. subsignata Savel, Trigonina monilifera Lot., Pholadomya hemicaudata Roem., Ph. ex gr. rugosa Roem., Ph. lileata Goldf., Ceratomya ex gr. excentrica Ag., Pleuromya regularis Pcel., Pl. tellina Ag. | | Jvanoviella alemanica Roll., Rhactorhynchia corallina Leym., «Rhynchonella» somalica Dacque, Lobothyrus subformosa Roll., Terebratula» cf. moravica Glocker, Dictyothyris rolleri Hass., Zeilleria balchanensis Moiss., Zeilleria cf. cutienko vi Moiss. | |
| | | | Серые оскольчатые известяки с кремневыми стяжениями. Мощность 3—136 м | | Peltoceras borissjaki Amanniazov, P. arduennense Orb., Hecticoceras trilineatum Waag, H. ex gr. orbigny Jeann., Cardioceras cordatum Sow., C. cf. rotundum Nik., C. praecordatum Douv., C. cf. uhligi Maire, C. cf. galiferum Buck. | | Hecticoceras punctatum Stahl., H. ex gr. orbigny Tsytt, Quenstedticeras cf. henrici Douv., Holcophylloceles sp., Valentinoceras sp., Sowerbyceras sp., Valentichistianensis Noet., Choffatia balinense Neum., Orionoides chairentensis Amanniazov, O. cf. pseudooortion Waag. Subgrossouvria intermedia Spath., Klematosphinctes proecursor Waag, Grossouvria nurraensis Spath., G. suppatina Petitcl., Obtusocostis devi Spath., Perisphinctes | |
| Б Е М | Н и й | Светло - серые, плитчатые, мергельные, иногда и песчаные известяки. Мощность 20—87 м | | Hecticoceras punctatum Stahl., H. ex gr. orbigny Tsytt, Quenstedticeras cf. henrici Douv., Holcophylloceles sp., Valentinoceras sp., Sowerbyceras sp., Valentichistianensis Noet., Choffatia balinense Neum., Orionoides chairentensis Amanniazov, O. cf. pseudooortion Waag. Subgrossouvria intermedia Spath., Klematosphinctes proecursor Waag, Grossouvria nurraensis Spath., G. suppatina Petitcl., Obtusocostis devi Spath., Perisphinctes | | Jvanoviella alemanica Roll., Rhynchonelloidea spathica Dav., Rhactorhynchia incostans Sow., Praeyclothyris sublacosa Szajin., Lobothyrus kabardinensis Moiss., L. breviplicata Kitchin, Sphaeroidothyris trifonovii Moiss., Pyclothyris dorsoplicata Desl., Euidothyris borgakliensis Moiss., Lophirothyris euryp-tycha Kitchin, L. ethe- | | |
| | | Листых известняков | | | | | | |

(Alligaticeras) alligatus Leek., P. subpectinatus Orb., Jnoperna sowerbyi cf. orbigny Lot., Euspidoceras Orb., Trigonina cf. monilifera Ag., Astarte

| | | | | | |
|------|---|---|---|---|--|
| Верх | Массивнослоистые, иногда косослоистые, средне- и крупнозернистые песчаники с поздраватой поверхностью. Мощность 17—92 м. | Переслаивание плитчатых, песчаных мергелей с прослоями глинистых алевролитов. Мощность 11—75 м | Серые комковатые глины, глинистые алевролиты с прослоями песчанистого известняка в основании. Мощность 15—50 м | В нижней половине — глинистые алевролиты, глины, в верхней части — массивные песчаники. Мощность 15—52 м | Базальты |
| Верх | масчрыкови. Amanniazov, Peltoceras cf. oppeli Prieser. Pseudopeltoceras cf. retrorsum Spath, Orbignieras trezeense Ger. et. Cont. | Grossouvria nurrahaensis Spath, Kosmoceras cf. jason Rein., Erymnoceras cf. turkmenensis Amanniazov. | Kosmoceras cf. jason Rein., Keppelrites enodatam Nik., Choiffatia cf. evexus Quenst. Grossouria evolutescens Khun, G. comitans Khun, G. nurrahaensis Spath, G. cf. mutatus Trautsch., G. cf. rjasanensis Teiss. | Macrocephalites (M.) macrocephalus Schlot. | Indocephalites caucasicus Djan, J chrysoolithicus Waag, J. diadematus Waag, J. kheraensis Spath, J. pila Nik., J. subtumidus Waag, Macrocephalites (Pleurocephalites) tumidus Rein., M. (P.) krylovi Millach, M. macrocephalus Schlot, M. (M.) transiensis Waag., M. (M.) lamellosus Sow., M. (M.) diebelensis Amanniazov, M. (M.) uhligi Leinoine, M. (M.) rotundus Quenst., M. (K.) jeanneti Amanniazov sp. nov., M. (K.) intermedius Roll., M. (D.) compressus Quenst., Eucycloceras eucyclum Waag, Keppelrites gowerianus Sow. |
| Верх | Pseudotrappesium laubei Roll., Lucina rotundata Roem., L. despecta Phill., Cardium pesbovis Archiac, Laternula cf. antica. Ag., Pholadomya ovula Ag., Ph. balchanensis Pcel., Ph. hemicardia Roem., Ph. exaltata Ag., Ph. subexaltata Kas., Ph. murchisoni Sow., Ph. deltoidea Sov., Goniomya parkinsoni Quenst., Ceratomya excentrica Ag., C. calloviensis Kas., Pleuromya recurva Phill., Pl. regularis Pcel., Pl. balchanensis Pcel. | Pseudotrappesium laubei Roll., Lucina rotundata Roem., L. despecta Phill., Cardium pesbovis Archiac, Laternula cf. antica. Ag., Pholadomya ovula Ag., Ph. balchanensis Pcel., Ph. hemicardia Roem., Ph. exaltata Ag., Ph. subexaltata Kas., Ph. murchisoni Sow., Ph. deltoidea Sov., Goniomya parkinsoni Quenst., Ceratomya excentrica Ag., C. calloviensis Kas., Pleuromya recurva Phill., Pl. regularis Pcel., Pl. balchanensis Pcel. | Pseudotrappesium laubei Roll., Lucina rotundata Roem., L. despecta Phill., Cardium pesbovis Archiac, Laternula cf. antica. Ag., Pholadomya ovula Ag., Ph. balchanensis Pcel., Ph. hemicardia Roem., Ph. exaltata Ag., Ph. subexaltata Kas., Ph. murchisoni Sow., Ph. deltoidea Sov., Goniomya parkinsoni Quenst., Ceratomya excentrica Ag., C. calloviensis Kas., Pleuromya recurva Phill., Pl. regularis Pcel., Pl. balchanensis Pcel. | Pseudotrappesium laubei Roll., Lucina rotundata Roem., L. despecta Phill., Cardium pesbovis Archiac, Laternula cf. antica. Ag., Pholadomya ovula Ag., Ph. balchanensis Pcel., Ph. hemicardia Roem., Ph. exaltata Ag., Ph. subexaltata Kas., Ph. murchisoni Sow., Ph. deltoidea Sov., Goniomya parkinsoni Quenst., Ceratomya excentrica Ag., C. calloviensis Kas., Pleuromya recurva Phill., Pl. regularis Pcel., Pl. balchanensis Pcel. | Pseudotrappesium laubei Roll., Lucina rotundata Roem., L. despecta Phill., Cardium pesbovis Archiac, Laternula cf. antica. Ag., Pholadomya ovula Ag., Ph. balchanensis Pcel., Ph. hemicardia Roem., Ph. exaltata Ag., Ph. subexaltata Kas., Ph. murchisoni Sow., Ph. deltoidea Sov., Goniomya parkinsoni Quenst., Ceratomya excentrica Ag., C. calloviensis Kas., Pleuromya recurva Phill., Pl. regularis Pcel., Pl. balchanensis Pcel. |
| Верх | cf. valfinensis Lor., Anisocardia tenera Sow., | cf. valfinensis Lor., Anisocardia tenera Sow., | cf. valfinensis Lor., Anisocardia tenera Sow., | cf. valfinensis Lor., Anisocardia tenera Sow., | cf. valfinensis Lor., Anisocardia tenera Sow., |

В результате монографического исследования аммонитов и стратиграфии нам удалось фаунистически обосновать подъярусное расчленение келловейских и оксфордских отложений Большого Балхана и привязать их с соответствующими подразделениями Международной шкалы (табл. 1).

Келловейский ярус

В работах [11, 12], выполненных под руководством Г. Я. Крымгольца, внутри келловей выделяются 3 литологические пачки. Нашими исследованиями установлено, что первая и нижняя половины второй пачки Г. Я. Крымгольца и др. относятся к нижнему келловейю, а верхняя часть второй пачки к среднему. Третья пачка соответствует верхнему келловейю. На основе изучения аммонитового комплекса палеонтологически доказывается присутствие всех трех подъярусов, в свою очередь внутри подъярусов выделяются литологические горизонты (табл. 1). Почти всем этим горизонтам дается зональное значение и приводится попытка сравнения с аналогичными отложениями Туаркыра.

Нижняя граница келловей хорошо выделяется по подошве известковистого песчаника, выделяемого прежними исследователями как «базальный горизонт» или «базальный слой» и «коралловый горизонт», содержащий нижнекелловейские аммониты.

Терригенная толща келловей, соответствующая нижнему и среднему подъярусам, по всему Большому Балхану залегает между крутыми обрывами верхней юры-неокома и песчаной толщей бата. Во многих местах поверхность ее сильно засыпана. Наиболее полный разрез келловейских отложений имеется по линии Джебел-Ата — Оримлидже* — Аннанияз.

Граница верхнего келловей с оксфордом проводится по кровле мергелистых известняков и соответствует ранее намеченной Г. Я. Крымгольцем.

На северном склоне Большого Балхана мощность среднего и верхнего подъярусов келловей несколько сокращена. Она возрастает с севера на юг (рис. 1).

В палеонтологическом отношении наиболее богатым является базальный горизонт нижнего келловей и горизонт мергелистых известняков верхнего келловей.

Отложения келловей Большого Балхана по литологическому составу резко разделяются на два типа разреза:

К первому — Джебелатинскому типу разрезов относятся: на юге — Джебел-Ата, Оримлидже, Экерем, Арлан, Аннанияз, на севере — Кырыз, Огланлы, Геркез, Кара-Иман.

Ко второму — Борджаклинскому типу относятся разрезы Иртык-Бурун и собственный разрез Борджаклы.

Слои нижнего, среднего и нижняя половина верхнего келловей в Джебелатинской группе разрезов представлены исключительно терригенной фацией. Этот стратиграфический интервал в районе Борджаклы представлен карбонатными и карбонатно-терригенными породами.

Нижний келловей. Для Джебелатинской группы разрезов хорошо выделяются: нижний и верхний — песчано-алевролитовый горизонты. Базальный горизонт резко отделяется от нижележащих слоев бата и

* Оримлидже — в ранее опубликованных работах неправильно называемый Урымсельджан. Джебел-Ата находится в 3-х км к востоку от Оримлидже.

выше залегающих отложений верхней юры по цвету и составу пород. Слагающие его породы образуют небольшой уступ, протягивающийся в основании северного и восточного склона Большого Балхана. Горизонт состоит в основном из известковистых песчаников и песчаных известняков, содержащих обильные фаунистические остатки.



Рис. 1. Сопоставление разрезов келловейских и оксфордских отложений Большого Балхана. 1—Песчаник; 2—алевролит песчаный; 3—алевролит; 4—глина; 5—мергель; 6—известняк песчаный; 7—известняк; 8—доломит; 9—окремнение.

Интересно отметить, что нигде на территории Туркмении в начале келловея не встречается такое массовое скопление белемнитов и аммонитов как в базальном горизонте Джебел-Ата. Отсюда нами определены: *Jndocephalites caucasicus* Djan., *J. chrysoolithicus* Waag., *J. diadematus* Waag., *J. kheraensis* Spath, *J. pila* Nik., *J. subtumidus* Waag., *Macrocephalites (Pleurocephalites) tumidus* Rein., *M. (P.) kry-*

lovi Milach., M. (M.) macrocephalus Schloth., M. (M.) transiensis Waag., M. (M.) lamellosus Sow., M. (M.) djebelensis Amanniazov, M. (M.) uhligi Lemoine, M. (M.) rotundus Quenst., M. (Kamptocephalites) jeaneti Amanniazov, M. (K.) intermedius Roll., M. (D.) compressus Quenst., Eucycloceras eucyclum Waag. и др.

Мощность базального горизонта и состав пород слегка меняется в разных разрезах по-разному.

В районе Экерем к югу от Джебел-Ата мощность базального горизонта сокращена до 4 м и представлена одним слоем, состоящим из песчанистых известняков. Фаунистические остатки очень редки. Отсюда нами определен: *Kepplerites gowerianus* Sow.

Присутствие представителей этого рода на территории Большого Балхана отмечается впервые. К востоку по линии Джебел-Ата — Аннанияз-Арлан мощность и состав пород почти выдерживается.

На северном склоне Большого Балхана в районе Кяриза базальный горизонт представлен рыжеватым ожелезненным песчанистым известняком, исключительно состоящим из кораллов. Мощность его здесь сильно сокращена. В разрезах, расположенных к западу от Кяриза, состав пород аналогичен разрезу Джебел-Ата. Мощность горизонта увеличивается. Общая мощность базального горизонта: Джебел-Ата — 16 м, Экерем — 4, Арлан — 14, Кяриз — 2, Огланлы — 17,5, Геркез — 15, Кара-Иман — 40 м.

Песчано-алевролитовый горизонт представлен менее плотными породами. В местах его развития отмечаются пологие склоны, перекрытые наносами.

По литологическому составу горизонт подразделяется на две пачки: нижняя — глинисто-алевролитовая. Слои пачки хорошо обнажены в районе Геркез и Огланлы.

Верхняя пачка массивных песчаников хорошо выделяется во всех районах Джебелатинского типа разрезов. Мощность пачки Геркез — 16 м, Огланлы — 14, Кяриз — 30 м. Из верхней части ее в районе Огланлы нами впервые обнаружены ранее келловейские аммониты: *Macrocephalites* (M.) *macrocephalus* Schloth., что позволяет отнести этот горизонт к нижнему келловею и провести верхнюю границу по кровле массивных песчаников.

В районе Борджаклы не удается выделить вышеуказанных горизонтов. Здесь разрез нижнего келловоя представлен, главным образом, из переслаивания плитчатых, тонкослонистых, мергелистых известняков с прослоями глинистых алевролитов.

Алевролиты иногда загипсованы, а известняки окремнелые. Часто ядра фауны замещены кремневыми образованиями, исключительно богаты остатками органического мира. Здесь встречаются хорошо сохранившиеся формы различных одиночных и колониальных кораллов, остатки разных моллюсков. Из кровли горизонта найдены аммониты: *Macrocephalites* (M.) *macrocephalus* Schloth., M. sp. indet.

Интересно отметить, что в районе Борджаклы впервые на территории Туркмении наблюдается широкое развитие окремнелых пород и процесс окремнения, что отсутствует в разрезах Джебелатинской группы. В районе горы Иртык-Бурун отложения нижнего келловоя представлены известковистыми песчаниками и песчанистыми известняками, часто пересекающимися жилами кальцита.

Общая мощность нижнего келловоя: Джебел-Ата — 61,0 м, Экерем — 64,0, Кяриз — 61,0, Огланлы — 53,5, Геркез — 52,6, Кара-Иман — 60,0, Борджаклы — 76,0, Иртык-Бурун — 20,5 м.

Средний келловей. Выделяется впервые и хорошо фаунистически характеризуется. Ему соответствует глинисто-алевролитовая часть кел-

ловейского разреза. В большинстве случаев закрыт с поверхности осыпью.

Наиболее характерный разрез среднего келловея обнажается примерно в двух километрах к востоку от источника Джебел-Ата.

Средний келловей Джебелатинской группы разрезов резко подразделяется на два горизонта.

Глинистый горизонт. Это единственный горизонт верхней юры Большого Балхана, для которого характерен преимущественно глинистый состав отложений, мощностью около 50 м.

В нижней части горизонта имеется прослой песчанистого известняка с комковатым глинистым алевролитом. Здесь встречаются многочисленные формы фауны, среди мощной глинистой массы встречаются остатки крупных и мелких пелеципод, редко и аммониты.

Состав пород и мощность глинистого горизонта постоянны для многих разрезов северного склона Большого Балхана. Примерно из средней части глинистой толщи в районе Джебел-Ата обнаружены нами среднекелловейские формы *Kosmoceras cf. jason* Rein., *Perisphinctes cf. mutatus* Trautsch.

Из основания горизонта г. Огланлы определены: *Kepplerites enodatum* Nik., *Choffatia cf. evexus* Quenst., *Grossouvria evolutescens* Khun, *G. cf. mutatus* Trautsch., *G. cf. rjasanensis* Teiss. Мощность горизонта Джебел-Ата — 50 м, Экерем — 25, Арлан — 20, Қяриз — 15, Огланлы — 30, Геркез — 27, Кара-Иман — 44 м.

Горизонт переслаивания состоит из плитчатых песчано-глинистых мергелей и мергелистых известняков с прослоями глинистых алевролитов. Этот горизонт наиболее хорошо выражен в районе Джебел-Ата. Из средней части горизонта нами определены: *Grossouvria purghaensis* Spath, *Kosmoceras cf. jason* Rein; указывающие на среднекелловейский возраст.

Во всех остальных районах мощность горизонта переслаивания сильно сокращена. В районе Арлан преобладают алевритистые породы. Песчаные разности пород здесь не имеют послойного характера распространения, а представлены в виде отдельной маломощной линзы. В районе Экерем мергелистые слои заменяются прослоями песчаника. В разрезе преобладающее значение имеют глинисто-алевролитовые породы. В разрезах гор Қяриз, Огланлы и Геркез преобладают песчаники. Мощность глинисто-алевролитовых прослоев не превышает 20 см. Общая мощность горизонта Джебел-Ата — 75 м, Арлан — 30, Экерем — 60, Қяриз — 20, Огланлы — 10, Геркез — 11, Кара-Иман — 25 м.

Отложения среднего келловея в районе Борджаклы представлены в основании массивным слоем глинисто-известковых алевролитов, переполненным окремнелыми раковинами мелких брахиопод. Выше разрез переслаивается зеленовато-серыми, песчано-алевролитистыми глинами с прослоями песчанистого известняка. Ядра раковин заполнены кремневыми образованиями.

Необходимо отметить изобилие здесь мелких окремнелых «пятнистых» брахиопод. Из основания разреза обнаружен среднекелловейский аммонит: *Egymnoceras cf. turkmenensis* Amanniazov.

В районе Иртык-Бурун к среднему келловею относится плитчатый глинисто-доломитизированный мергель и залегающий над ним желтовато-серый массивный песчаник.

Общая мощность среднего келловея Джебел-Ата — 125 м, Арлан — 50, Экерем — 85, Қяриз — 35, Огланлы — 40,8, Геркез — 38, Кара-Иман — 69, Борджаклы — 50, Иртык-Бурун — 24 м.

Верхний келловей. Представлен карбонатными и карбонатно-терригенными породами, крепким известковистым цементом, менее под-

дающимися выветриванию. Благодаря этой устойчивости, они слагают основание крутых стен и обрывов гор Большого Балхана.

Верхне-келловейские отложения Джебелатинской группы разрезов подразделяются на 2 горизонта: нижний — массивных известковистых песчаников и верхний — мергелистых известняков.

Горизонт массивных известковистых песчаников — массивнослоистые, иногда и косослоистые, средне- и крупнозернистые песчаники с ноздреватой поверхностью.

По своему происхождению горизонт, вероятно, имеет дельтовый характер, где имелось более активное действие вод с разрушительной силой и полным доступом кислорода, с чем и связано крайне редкое присутствие органических остатков.

На южном склоне хребта по линии Оримлидже — Аннияз — Арлан и Оримлидже—Джебел-Ата — Экерем разрезы описываемого горизонта одинаковы; литологический состав повсеместно выдерживается. На северном склоне мощность его сильно сокращается. В районе Кяриз горизонт представлен более грубозернистыми известковистыми песчаниками.

В районе Огланлы описываемый горизонт представлен массивным ноздреватым крупным, иногда и грубозернистым известковистым песчаником.

Среди песчаников разреза Геркез встречаются линзы мелкогалечниковых конгломератов. Песчаники здесь более ожелезненные.

Общая мощность горизонта: Оримлидже — 92 м, Арлан — 55, Экерем — 65, Кяриз — 17, Огланлы — 47, Геркез — 25, Кара-Иман — 35 м.

Горизонт мергелистых известняков. Представлен светло-серым, плитчатым, мергелистым известняком, редко и алевролитистым с большим количеством органических остатков, что позволяет хорошо выделять этот горизонт во всех разрезах. Фаунистический состав в разных районах разный. В Оримлидже в верхней части этого горизонта изобилуют морские ежи, а на северном склоне такое изобилие не наблюдается. Здесь развиты, главным образом, различные крупные двустворки и длинные узкие трубчатые гастроподы. Аммониты часто встречаются в разрезах южного склона.

На южном склоне разрез горизонта почти однообразен. На северном склоне в районе Кяриз горизонт представлен плитчатыми мергелистыми известняками светло-серого цвета. В районе Огланлы горизонт представлен глинистыми оскольчатыми известняками. В Борджаклы и Иртык-Бурун верхний келловей сложен комковатыми органогенными известняками с различной фауной.

Из верхней части горизонта Оримлидже нами определены аммониты: *Hecticoceras punctatum* Stahl., *H. ex gr. orbignyi* Tsyt., *Quenstedticeras cf. henrici* Douv., *Holcopylloceras* sp., *Sowerbyceras* sp., *Valentolyceras* sp. indet., *Choffatia baluchistanensis* Noetling, *Ch. balinense* Neum., *Orionoides chairlensis* Amanniazov, *O. cf. pseudoorion* Waag., *Subgrossouvria intermedia* Spath, *Klematosphinctes proecursor* Waag., *Grossouvria nurrhaensis* Spath, *G. subpatina* Petittel., *Obtusicostris devi* Spath, *Perisphinctes (Alligaticeras) alligatus* Leck., *P. cf. orbignyi* Lor., *Orbignyceras trezeense* Ger., *Peltoceras cf. oppeli* Priesser, *P. (Pseudopeltoceras) cf. retrorsum* Spath, *Euaspidoceras maschrykovi* Amanniazov. Общая мощность описываемого горизонта Оримлидже — 87 м, Арлан — 55, Экерем — 45, Кяриз — 57, Огланлы — 34, Борджаклы — 47, Иртык-Бурун — 40 м.

В районах Геркез и Кара-Иман отложения нижнего мела залегают

на верховной поверхности мергелистого горизонта. Мощность обнаженной части горизонта Геркез—20, Кара-Иман—20 м.

Оксфордский ярус

Отложения оксфорда главным образом представлены карбонатными породами, широко развитыми на южном склоне хребта Большого Балхана. На северном склоне оксфорд обнажается в Кяризе, Огланлы, Борджаклы, Иртык-Буруне. Наибольшая мощность — в районе Оримлидже, Даг-Дирим. Здесь нижняя часть сложена окремнелыми, слегка песчанистыми известняками, средняя — известняками с кремниевыми стяжениями, верхняя — светло-серыми, плитчатыми известняками.

Отложения оксфорда Г. Я. Крымгольцем подразделены на две пачки. В результате исследования аммонитовой фауны эти пачки расчленяются на два подъяруса.

Нижний оксфорд представлен серыми, оскольчатыми и брекчиевидными комковатыми известняками, с обильным содержанием кремниевых стяжений. На северном склоне известняки более оскольчатые и отличаются сокращенной мощностью, меньшим содержанием кремниевых стяжений. В районе Кяриз и Огланлы нижний оксфорд сложен светло-серыми оскольчатыми известняками с раковистым изломом, слегка доломитизированными, переходящими иногда в окремнение.

В районах Борджаклы и Иртык-Бурун нижний оксфорд представлен светло-серыми пелитоморфными и микрозернистыми известняками.

Нижнеоксфордский подъярус Большого Балхана устанавливается по наличию аммонитов, найденных нами в 1965 г. выше средней части разреза Оримлидже: *Cardioceras cordatum* Sow., *C. cf. rotundatum* Nik., *C. praecordatum* Douv., *C. cf. uhligi* Maire, *C. cf. galiferum* Buck., *Hecticoceras trilineatum* Waag., *H. ex gr. orbigny* Jeannel, *Peltoceras (Parapeltoceras) borissjaki* Amanniazov, P. (Par.) *arduennense* Orb. Общая мощность нижнего оксфорда—Оримлидже—135,8 м, Кяризе—57, Борджаклы — 28,5, Иртык-Бурун — 3, Огланлы — 60 м.

Верхний оксфорд в районах Оримлидже, Кяриз и Огланлы представлен светло-серыми, почти белыми, плитчатыми, мелко-слоистыми мергелистыми известняками.

В районе Лямма-Бурун отложения оксфорда не расчленяются. Здесь оксфорду соответствует 1 свита и нижняя половина 2 свиты Н. П. Луппова [6], то есть свита массивных мраморовидных известняков.

Верхнеоксфордский подъярус устанавливается находками аммонитов из мергелистых известняков Оримлидже: *Perisphinctes biplex* Sow., *P. cf. lucingense* Pav., *P. bernensis* Lor., *P. cf. pralieri* Favre, *P. chloroliticus* Gumbel. Отсюда Г. Я. Крымгольцем [6] определены: *Properisphinctes cf. bernensis* Lor., *Arisphinctes cf. plicatilis* Sow., *Lithacoceras cf. jelskii* Siem., *Ochetoceras (Campylites) cf. delmontanum* Opp., широко распространенными в аналогичных отложениях Центрального Копет-Дага, Кугитанга, Русской платформы и Западной Европы.

Примерная мощность слоев, относимых к верхнему оксфорду, составляет в Оримлидже — 100 м, Кяризе — 27, Огланлы — 30, Борджаклы — 10 м.

Как отмечено, отложения верхнего оксфорда и кимеридж-титона имеют меньше распространение, чем отложения нижней половины верхней юры.

На южном склоне примерно к востоку от линии Аннанияз и к

югу от линии Джебел-Ата карбонатная толща верхней юры сильно срезывается вышележащей толщей нижнего мела.

Неоком залегает на разных слоях оксфорда и келловея. Таким образом, в этих районах не удается наблюдать характер изменений отложений, залегающих выше нижнего оксфорда. В районе Иртык-Бурун между отложениями верхнего келловея и неокома залегают светло-серые микрозернистые брекчированные комковатые известняки с мощностью всего 3 м, соответствующие нижнему оксфорду.

В районе Огланлы, Кяриз, Борджаклы слои, относимые к верхнему оксфорду, выделяются условно по литологическим признакам.

Выводы

На основе изучения аммонитового комплекса палеонтологически доказывается присутствие всех трех подъярусов келловея и двух подъярусов оксфорда в разрезе Большого Балхана. В свою очередь, внутри подъярусов келловея выделяются литологические горизонты, имеющие зональное значение.

Отложения келловея Большого Балхана по литологическому составу резко разделяются на два типа разреза.

К первому — Джебелатинскому типу разрезов относятся: на юге — Джебел-Ата, Оримлидже, Экерем, Арлан, Аннанияз; на севере — Кяриз, Огланлы, Геркез, Кара-Иман.

Ко второму — Борджаклинскому типу относятся разрезы Иртык-Бурун и Борджаклы.

Институт физики Земли
и атмосферы АН Туркменской ССР

Поступило
30 декабря 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аманиязов К., Крымгольц Г. Я. и др. — Полевой Атлас руководящих ископаемых юрских и неомских отложений Западной Туркмении, Л., 1962.
2. Андрусов Н. И. — Тр. Арало-Каспийской экспедиции, вып. 7, 1905.
3. Баранова З. Е. — Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 43, вып. 3, 1961.
4. Василевский П. М. — Вестник ирригации, № 8, 1926.
5. Вялов О. С. — Известия ГГРУ, т. 49, № 7, 1930.
6. Крымгольц Г. Я. — Геология СССР, т. 22, Туркменская ССР, ч. I, 1957.
7. Луппов Н. П. — Известия АН ТССР, № 4, 1952.
8. Машрыков К. К. — Юрские угленосные отложения Северо-Западной Туркмении, Ашхабад, 1958.
9. Моисеев А. С. — Уч. зап. ЛГУ, сер. геол.-почв. наук, вып. 11, 1944.
10. Никшич И. И., Огнев В. Н. — Материалы по общей и прикладной геологии, вып. 78, 1928.
11. Пирятинский Б. Г. — Автореферат диссертации, ЛГУ, 1963.
12. Прозоровская Е. Л. — Автореферат диссертации, ЛГУ, 1962.
13. Пчелинцев В. Ф., Крымгольц Г. Я. — Тр. ВГРО, вып. 210, 1934.

НОВЫЕ ВИДЫ БРАХИОПОД ИЗ СЕНОМАНА ТУРКМЕНИИ

Массовые скопления *Trigonosemus iljini* Vantsch. sp. nov. и *T. elongatus* Vantsch. sp. nov. в разрезах юго-западных отрогов Гиссарского хребта приурочены к тонким прослоям ракушняковых известняков из кровли «тагаринского горизонта», то есть слоев с *Praeradiolites kugitangensis* Bobk. [1].

Впервые эти виды обнаружены В. Д. Ильиным в 1961 г. в окрестностях поселка Ак-Таш Гаурдак-Кугитангского района. Затем коллекция значительно дополнена сборами Г. Н. Джабарова, Г. Н. Бурковой и А. Л. Арустамова из того же месторождения.

В различных районах Западного Копет-Дага (Камышлы, Чал-Су и др.) в песчано-карбонатных конкрециях верхнего сеномана, относимых А. А. Атабекиным и А. А. Лихачевой [2] к зоне *Euomphaloceras euomphalum*, совместно с аммонитами *Euomphaloceras* sp., *Turrilites acutus* Passy, *T. costatus* Lam., *Schloenbachia ventriosa* Steil.* нами обнаружен вид *Trigonosemus kamyschlaensis* Vantsch. sp. nov., довольно близкий к вышеупомянутым видам брахиопод из восточных районов Туркмении.

Ниже приводятся описания новых видов брахиопод и анализ внутреннего строения раковин.

Семейство *Dallinidae* Beecher, 1893

Подсемейство *Dallininae* Beecher, 1893

Род *Trigonosemus* Koenig, 1825

Trigonosemus: Koenig, 1825, стр. 3; Davidson, 1855, стр. 28, 29; Zittel, 1910, стр. 293; Циттель, 1934, стр. 543; Макридин, 1960, стр. 301.

Типовой вид. *Trigonosemus elegans* Koenig, 1825; верхний сенон Англии.

Диагноз. Раковины радиально-ребристые с хорошо развитой треугольной ареей. Форамен макушечный или примыкающий к макушке. Спинная створка уплощенная с синусом. Петля теребраталиформная или даллиниформная.

*Определения А. А. Мания.

Геологическое и географическое распространение. Верхний мел. Европа, Кавказ, Средняя Азия, Индия.

Trigonosemus iljini Vantschurov, sp. nov.

Табл. I, фиг. 1, 2

Голотип. Институт геологии МГ СССР, г. Ашхабад, № 35/3218; Кугитанг, Акташ, верхний сеноман*.

Диагноз. Раковина маленькая, округленно-треугольная, двояковыпуклая. На каждой створке около 30 изредка дихотомирующих ребер.

Макушка прямая или слабо загнутая. Плечики резкие. Лобный край прямой. Септа очень высокая. Петля геробраталиформная.

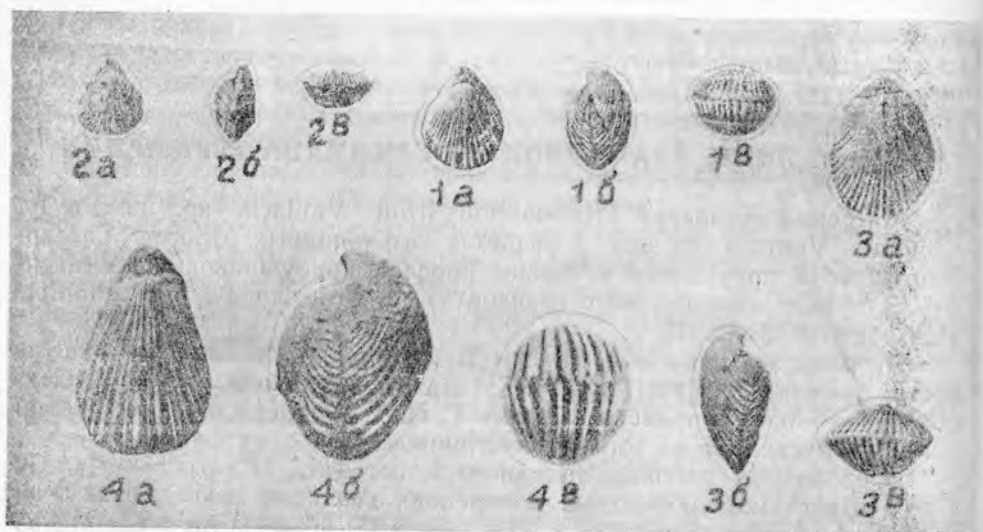


ТАБЛИЦА I

Фиг. 1, 2. *Trigonosemus iljini* Vantsch. sp. nov. 1 — Взрослый экземпляр, голотип, № 35/3218, 2 — молодой экземпляр, № 35/3219; Кугитанг, Ак-Таш, верхний сеноман. Сборы В. Д. Ильина.

Фиг. 3. *Trigonosemus elongatus* Vantsch. sp. nov. Взрослый экземпляр, голотип, № 35/3401; Кугитанг, Акташ, верхний сеноман. Сборы Г. Н. Джабарова.

Фиг. 4. *Trigonosemus kamyschlaensis* Vantsch. sp. nov. Взрослый экземпляр, голотип, № 35/3102; Западный Колет-Даг, Камышлы, верхний сеноман. Сборы автора.

Материал. В коллекции имеется 166 раковин хорошей сохранности и около 30 неполных экземпляров.

Морфологическое описание. Раковина маленькая, удлинненно-грушевидной формы, двояковыпуклая. Наибольшей толщины раковина достигает в задней половине, наибольшей ширины — в середине. Радиальные ребра тонкие, узкие, V-образные. Количество их — около 30 на каждой створке. В передней половине взрослых раковин ребра дихотомируют. Нередко появляются вставные ребра. Интеркостальные промежутки глубокие, V-образные. Брюшная створка более выпуклая, чем спинная. Макушка высокая, у молодых форм прямая, у зрелых — слабо загнутая, довольно массивная. Плечики отчетливые, резкие, серповидно изогнутые. Апикальный угол около 60°. Арея высокая, треугольная, слегка вентрально изогнутая. Дельтидиальные пластины

*Видовое название дано в честь автора первой находки В. Д. Ильина.

длинные, отделенные от боковых частей ареи двумя отчетливыми бороздами. Форамен средней величины, круглый, макушечный. Спинная створка почти круглая, умеренно выпуклая у взрослых экземпляров и уплощенная у молодых. Боковые комиссуры прямые, лобная — прямая или очень слабо вентрально изогнутая.

Зубы маленькие. Зубные пластины хорошо развиты, вентрально расходящиеся. Боковые примакущечные полости небольшие, треугольные в поперечном сечении.

Зубные ямки мелкие, короткие. Наружные примакущечные гребни невысокие, внутренние примакущечные гребни высокие, резкие. Замочные пластины широкие. Теребраталиформная петля тонкая и длинная. Септа очень высокая. Задние половины нисходящих ветвей более широкие и латерально выпуклые (рис. 1).

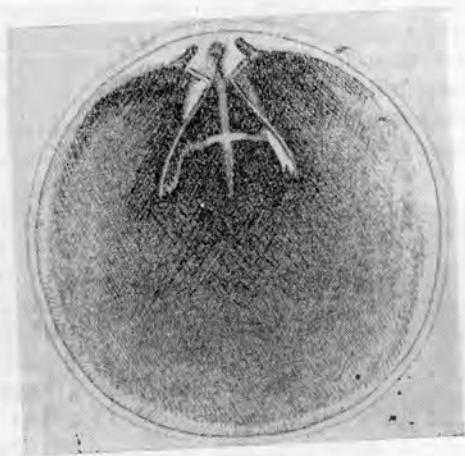


Рис. 1. Графическая реконструкция ружного и замочного аппаратов *Trigonosemus iljini* Vantsch. sp. nov.

Сравнение и общие замечания: Описанный вид довольно близок к молодым экземплярам вида *Trigonosemus kamyschlaensis* Vantsch. sp. nov., но отличается более прямой макушкой, крупным фораменом, меньшими размерами, более резко выраженными дельтаидальными пластинами и относительно меньшей толщиной.

Размеры (в мм).

| Номер коллекции | Длина (Д) | Ширина (Ш) | Толщина (Т) | Д/Т | Ш/Т |
|-----------------|-----------|------------|-------------|------|------|
| 35/3218 | 12,3 | 9,9 | 6,7 | 1,83 | 1,48 |
| 35/3221 | 10,4 | 8,8 | 5,6 | 1,86 | 1,57 |

Геологическое и географическое распространение. Верхний сеноман. Юго-западные отроги Гиссарского хребта.

Местонахождение. Юго-Восточная Туркмения, Гаурдак-Кугитангский район. Песчанистые известняки верхнего сеномана.

Trigonosemus elongatus Vantschurov, sp. nov.

Табл. I, фиг. 3

Голотип. Институт геологии МГ СССР, г. Ашхабад; № 35/3401; Кугитанг, Акташ, верхний сеноман*.

Диагноз. Раковина средней величины, умеренно выпуклая, удлиненно-овальная с длинным замочным краем. Замочный отросток отчетливый. Петля даллиниформная. Нисходящие ветви петли широкие.

Материал. В коллекции имеется 3 раковины удовлетворительной сохранности и 3 внутренних ядра.

Морфологическое описание. Раковина небольшой величины, удлиненно-овального или эллипсоидального очертания, двойковопуклая. Наи-

*Видовое название от *elongatus*, лат. — удлиненный.

большая ширина раковины в передней половине, наибольшая толщина — в задней (почти у самой макушки спинной створки). Поперечное сечение раковины линзовидное. Продольное сечение — каплевидное. Ребра округлые, невысокие. На каждой створке по 40 ребер. У макушки ребристость выражена слабо и близка к струйчатости. Дихотомирующие ребра редкие. Брюшная створка умеренно выпуклая. Макушка небольшая, слабо загнутая. Плечики отчетливые. Апикальный угол около 85°. Арея не очень высокая, прямоугольно-треугольная, слегка вентрально изогнутая. Дельтидальные пластины очень узкие, сросшиеся, хорошо дифференцированные. Форамен макушечный, круглый, небольшой. Спинная створка менее выпуклая, чем брюшная. Замочный край очень длинный, почти прямой. Имеются узкие, маленькие ушки. Боковые и лобная комиссуры прямые.



Рис. 2. Графическая реконструкция ручного и замочного аппаратов *Trigonosemus clonogatus* Vantsch, sp. nov.

Зубы небольшие, расходящиеся от макушки под тупым углом друг к другу. Зубные ямки короткие. Замочный отросток хорошо дифференцированный, круглый, невысокий, маленький. Наружные приямочные гребни у макушки резкие, в передней части округляются, внутренние — высокие. Петля даллиниформная. Нисходящие ветви довольно широкие. Широкая в вентральной части септа доходит до середины створки (рис. 2). Восходящие ветви петли расшлифованного экземпляра не сохранились.

Сравнение. От близкого вида *Trigonosemus iljini* Vantsch, sp. nov. описываемый вид отличается большими размерами, овальными очертаниями и почти прямым, длинным замочным краем. Последняя особенность хорошо отделяет описываемый вид от вида *T. kamyschlaensis* Vantsch, sp. nov., имеющего, кроме того, относительно большую толщину.

Размеры (в мм).

| Номер коллекции | Длина (Д) | Ширина (Ш) | Толщина (Т) | Д/Т | Ш/Т |
|-----------------|-----------|------------|-------------|-------|------|
| 35/3401 | 18,8 | 13,3 | 9,4 | 12,00 | 1,41 |
| 34/3403 | 19,2 | 13,6 | 9,4 | 2,04 | 1,45 |

Геологическое и географическое распространение. Верхний сеноман. Юго-западные отроги Гиссарского хребта.

Местонахождение. Юго-Восточная Туркмения, Кугитанг, Ак-Таш, верхний сеноман.

Trigonosemus kamyschlaensis Vantschurov, sp. nov.

Табл. I, фиг. 4

Голотип. Институт геологии МГ СССР, г. Ашхабад, № 35/3102; Западный Копет-Даг, колодец Камышлы, верхний сеноман (зона *Euomphaloceras eomphalum*)*.

*Видовое название от колодца Камышлы.

Диагноз. Раковина средней величины, удлинненно-треугольная, с толщиной большей ширины. Форамен поперечно-овальный. Лобный край прямой. Макушка слабо загнутая. Петля даллиниформная.

Материал. В коллекции имеется 8 раковин хорошей сохранности и 2 обломка.

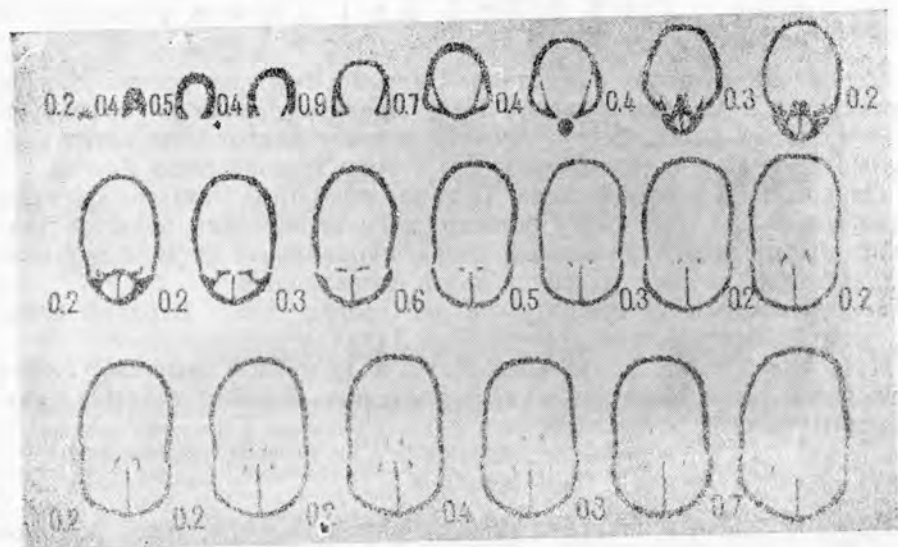


Рис. 3. Серия поперечных шлифовок *Trigonosemus kamyschlaenstis* Vantsch. sp. nov.

Морфологическое описание. Раковина средней величины, двояково-выпуклая, удлинненно-треугольного очертания. Наибольшая ширина раковины в середине передней половины, а наибольшая толщина в передней части задней половины. На обеих створках по 40 невысоких, тонких, радиальных ребер. У взрослых раковин имеются вставные ребра, у макушек они мелкобугорчатые. Брюшная створка сильно выпуклая. Наиболее выпукла середина задней половины створки. Плечики очень резкие, отчетливые. Апикальный угол взрослых особей 80° . Арка высокая, треугольная, вентрально изогнутая. Дельтиальные пластины у взрослых раковин узкие, сросшиеся, у молодых — разобщенные и более широкие. Форамен довольно крупный, макушечный, поперечно-овальный. Дорзальная сторона форамена менее выпуклая, чем вентральная. Спинная створка менее выпуклая, чем брюшная. На ранних стадиях развития раковины она слабо выпуклая. По бокам слабо дифференцированной макушки спинной створки расположены очень маленькие и узкие ушки.

Зубы небольшие, но толстые. Зубные пластины тонкие, хорошо развитые, вентрально расходящиеся. Боковые примакушечные полости довольно большие. Замочный отросток маленький и короткий. Срединная септа тонкая, высокая, почти достигающая середины створки. Петля даллиниформная (рис. 3, 4).



Рис. 4. Графическая реконструкция внутреннего строения спинной створки по шлифовкам рис. 3.

Размеры (в мм)

| Номер кол- лекции | Длина (Д) | Ширина (Ш) | Толщина (Т) | Д/Т | Ш/Т |
|----------------------|--------------|---------------|----------------|------|------|
| 35/3102 | 19,2 | 12,3 | 14,4 | 1,33 | 0,85 |
| 35/3107 | 14,3 | 9,7 | 10,5 | 1,36 | 0,92 |

Сравнение и общие замечания. Описываемый вид весьма близок к представителям рода *Eudesia* King, однако наличие дихотомизирующих и вставных ребер, резкие плечики и узкие нисходящие ветви петли указывают на принадлежность его к роду *Trigonosemus* Koenig.

От довольно близкого вида *Trigonosemus iljini* Vantsch. sp. nov., описываемый вид отличается большей величиной, очень большой толщиной, превышающей ширину, и поперечно-овальной формой форамена. Юные экземпляры этих видов почти неразличимы.

Геологическое и географическое распространение. Верхний сеноман, зона *Eumphaloceras eumphalum* Западного Копет-Дага.

Местонахождение. Западный Копет-Даг, колодец Камышлы, ущелья Секиз-Хан и Чал-Су, известковистые песчаники верхнего сеномана (зона *Eumphaloceras eumphalum*).

Выводы

Описано 3 новых вида брахиопод, принадлежащих роду *Trigono-*
semus. Из сеноманских отложений Туркмении брахиоподы описываются впервые. В описаниях проводится анализ внутреннего строения раковин

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
23 декабря 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова Н. Н. — Проблема нефтегазоносности Средней Азии, вып. 8. Стратиграфия верхнемеловых отложений и позднемеловые пластинчатожаберные моллюски Таджикской депрессии. Гостоптехиздат, Л., 1961.
2. Атабекян А. А., Лихачева А. А. — Проблемы нефтегазоносности Средней Азии, вып. 10. Верхнемеловые отложения Западного Копет-Дага. Гостоптехиздат, Л., 1961.
3. Koenig D. — *Icones Fossilium Sectiles*, 1825.
4. Davidson T. — *A monograph of the British Fossil Brachiopoda, Part II. The Cretaceous Brachiopoda*, London, 1855.
5. Циттель К. — *Основы палеонтологии*. ОНТИ НКТП СССР, 1934.
6. Макридин В. П. — Описание родов мезокайнозойских и кайнозойских *Rhynchonellida* и *Terebratulida*. *Основы палеонтологии*, Мшанки и брахиоподы. Изд-во АН СССР, М., 1960.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К МЕТОДИКЕ УЧЕТА НЕЛИНЕЙНОСТИ ШКАЛЫ ПРИБОРОВ

Когда шкала измерительного прибора неравномерна, цена деления ε имеет разные значения в зависимости от положения указателя на шкале; в этом случае вычисление производится по дифференциальной формуле

$$dA = \varepsilon(n)dn, \quad (1)$$

где A — измеряемая величина; dn — разность двух отсчетов, соответствующая разности величины A при малом ее изменении; $\varepsilon(n)$ — цена деления, соответствующая делению n шкалы [1]. Перемещению указателя прибора по шкале от n_1 до n_2 соответствует вариация измеряемой величины — ΔA

$$\Delta A = \int_{n_1}^{n_2} \varepsilon(n)dn. \quad (2)$$

Построив зависимость $A=f(n)$, можно непосредственно по графику находить A . Однако такой график выражает зависимость между A и n в интегральной форме, следовательно, все отклонения от прямолинейной зависимости сглаживаются, и ошибка измерения может в отдельных случаях стать значительной.

Кроме того, цена деления $\varepsilon(n)$ представлена на графике в неявном виде и поэтому получение четкого представления об изменении $\varepsilon(n)$ по всей шкале затруднительно.

Представляет интерес поэтому изучение прямой зависимости цены деления от положения указателя на шкале

$$\varepsilon = f(n). \quad (3)$$

Эту зависимость также можно представить в виде графика нелинейности цены деления [2].

Для построения графика в различных участках шкалы n_1, n_2, \dots, n_m даются одни и те же по величине, но противоположной полярности импульсы $\pm \Delta A$, измеряются отклонения $\pm \Delta n_1, \pm \Delta n_2, \dots, \pm \Delta n_m$ и определяются соответствующие цены деления $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$, затем строится график зависимости (3) рис. 1 а, б.

В зависимости от особенностей измерительного прибора графики нелинейности могут иметь самую различную форму; все они в первом приближении могут быть представлены прямой или параболой, либо их сочетанием.

Вследствие конечной величины градуировочных импульсов при определении $\varepsilon(n)$ будет возникать погрешность, которую необходимо учитывать.

Очевидно, что при $\varepsilon(n) = \varepsilon_0 = \text{const}$ погрешность равна 0. Для нахождения погрешности в общем случае достаточно решить систему уравнений.

$$\left. \begin{aligned} \Delta A &= \int_n^{n_1} f(n)dn \\ -\Delta A &= \int_n^{n_2} f(n)dn \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

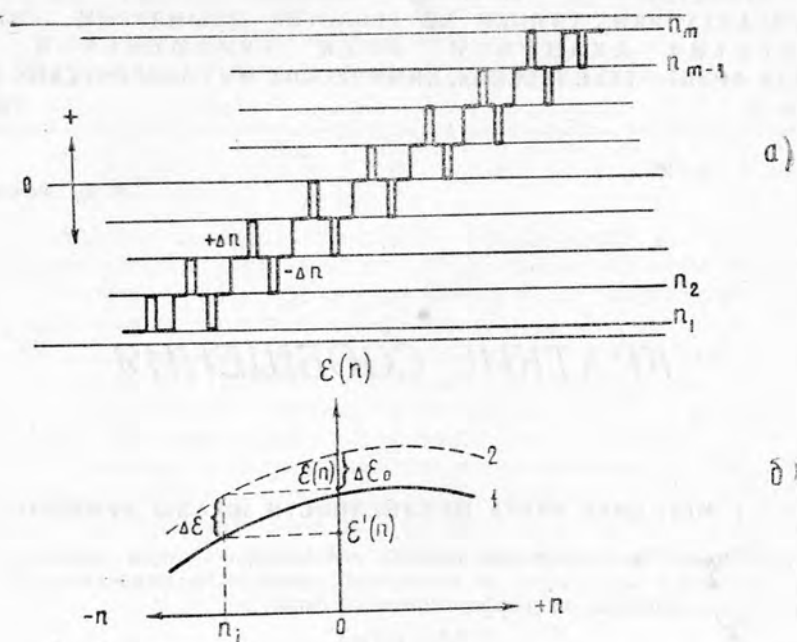


Рис. 1. Построение графика нелинейности шкалы приборов.

относительно n_1 и n_2 , найти $\Delta n_{\text{ср}}$, и определить $\epsilon'(n) = \frac{\Delta A}{\Delta n_{\text{ср}}}$. Относительная ошибка для $\epsilon(n) = \epsilon_0 + kn$, найденная таким путем, равна

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon(n)} = 1 - \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{2k\Delta A}{(\epsilon_0 + kn)^2}} + \sqrt{1 - \frac{2k\Delta A}{(\epsilon_0 + kn)^2}} \right]. \quad (5)$$

При $\epsilon_0 = 0,01 \frac{\text{мВ}}{\text{мм}}$, $k = 1 \div 2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{мВ}}{\text{мм}^2}$ и $\Delta A = 0,3$ мВ ошибка определения цены деления не превышает 3%.

Если график имеет форму параболы $\epsilon(n) = \epsilon_0 + kn^2$, погрешность также нетрудно найти, решая систему уравнений (4).

На рис. 2 приведено семейство зависимостей $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$ для трех случаев: 1) $k = 10^{-6} \frac{\text{мВ}}{\text{мм}^3}$; $\epsilon_0 = 0,1 \frac{\text{мВ}}{\text{мм}}$, $\Delta A = 2$ мВ; 2) $k = -10^{-6} \frac{\text{мВ}}{\text{мм}^3}$; $\epsilon_0 = 0,3 \frac{\text{мВ}}{\text{мм}}$; $\Delta A = 20$ мВ; 3) $k = -10^{-6} \frac{\text{мВ}}{\text{мм}^3}$; $\epsilon_0 = 0,3 \frac{\text{мВ}}{\text{мм}}$; $\Delta A = 6$ мВ.

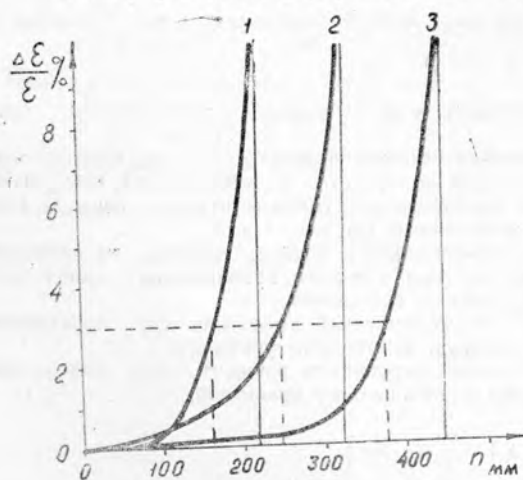


Рис. 2. Графики зависимости погрешности снятия нелинейности шкалы от положения указателя на шкале.

Погрешность построения графиков нелинейности кроме уровня цен деления в значительной мере определяется величиной градуировочных импульсов, уменьшение которых повышает точность снятия характеристики приборов.

Подбирая ΔA нетрудно с достаточной высокой степенью точности определять нелинейность шкалы приборов.

Зная зависимость (3), можно

определить измеряемый сигнал, либо пользуясь выражением (2), либо непосредственно с помощью планиметра.

Для ускорения процесса обработки амплитуду вариации можно определять по формуле $\Delta A = \varepsilon_{\text{ср}} n_{\text{ср}}$ (6); возникающую при этом погрешность δ легко учесть. Так, в случае $\varepsilon(n) = \varepsilon_0 + kn^2$

$$\delta = \frac{k(n_2 - n_1)^2}{4[3\varepsilon_0 + k(n_2^2 + n_1n_2 + n_1^2)]} \quad (7)$$

В зависимости от k формула (5) будет давать завышенное или заниженное значения амплитуды вариации; максимальная погрешность δ не будет превышать 12,5% (на самых краях шкалы), а в пределах 70% шкалы будет лежать в пределах 3%. Так как погрешность вычисления измеряемого сигнала и погрешность построения графика нелинейности имеют противоположные знаки, суммарная погрешность не будет превышать погрешностей отдельных измерений.

Выводы

Результаты обработки по формуле (1) более двухсот вариаций электрических и магнитных полей, зарегистрированных зеркальными гальванометрами и кварцевыми вариометрами, подтвердили правильность сделанных выводов.

Таким образом, анализ дифференциальной зависимости цены деления от положения указателя на шкале свидетельствует о возможности такого подхода к учету нелинейности шкалы приборов и оценки возникающей при этом погрешности.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
10 января 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яновский Б. М. — Земной магнетизм, т. 2. Изд-во ЛГУ, 1963.
2. Бердичевский М. Н. — Электрическая разведка методом теллурических токов. Гостоптехиздат, 1960.

УДК 536.24

Б. Д. Таиров

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕНА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА ИЗ ПАРОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ, ДВИЖУЩЕЙСЯ ВНУТРИ ВИНТОВОГО ЗМЕЕВИКА

Исследованию тепло- и массообмена при конденсации паров из паровоздушных смесей, движущихся внутри прямых каналов, посвящено большое число работ. Целью настоящей работы является изучение степени интенсификации рассматриваемого процесса вследствие действия центробежных сил, возникающих при движении смеси по изогнутому каналу. Вопросы интенсификации процессов, происходящих в промышленных аппаратах, представляют большой практический интерес.

Конденсация водяного пара из паровоздушной смеси осуществлялась на внутренней поверхности каналов змеевиков. Змеевики были выполнены из медных трубок с внутренним диаметром 9, 13, 15 мм. Длина опытного участка менялась от 0,8 до 2,07 м (число витков соответственно от 2 до 5). Опытная установка собрана таким образом, чтобы обеспечить возможно большую точность измерения расходов пара, воздуха, конденсата и стабилизацию теплового режима.

Результаты обработки опытных данных представлены в виде критерияльного уравнения массообмена

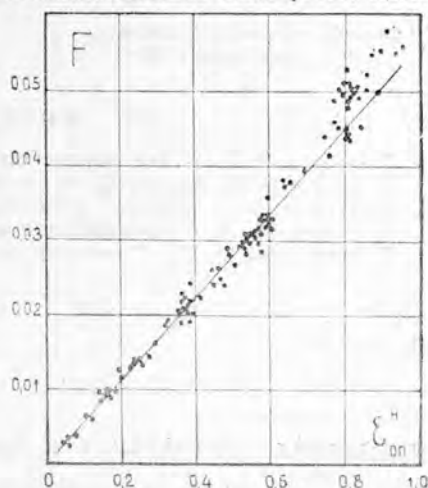


Рис. 1. Интенсивность конденсации водяного пара из паровоздушной смеси внутри винтового змеевика.

$$P_D^n = 0,056(\epsilon_{оп}^n)^{1,0}(Re_c^n)^{1,0}\left(\frac{L}{d}\right)^{-0,8}\Theta_n^{0,05}, \quad (1)$$

где $P_D^n = \frac{g_n \cdot d}{D_p \cdot \nu_c}$ — критерий массообмена, предложенный [1] для определения интенсивности конденсации пара g_n кг/м² сек из парогазовой смеси. Индекс «н» соответствует условиям в начальном сечении опытного участка. Разброс опытных точек относительно аппроксимирующей кривой, описываемой уравнением (1), составляет $\pm 7\%$ (рис. 1). Всего было снято 104 опытных точки

Одновременно с формулой (1) получено критериальное уравнение (2)

$$P_{тр}^n = 3,85(\epsilon_{оп}^n)^{1,1}(Re_c^n)^{0,25}\left(\frac{L}{d}\right)^{-0,8}\Theta_n^{0,05}, \quad (2)$$

в котором в качестве функции принят критерий $P_{тр}^n = \frac{g_n \cdot d}{(D_p + D_{тр})\rho_c}$, предложенный

В. А. Баумом и П. М. Брдлик [2]. Критерий $P_{тр}^n$ включает, в отличие от P_D^n , вместе с коэффициентом молекулярной диффузии D , коэффициент турбулентной диффузии $D_{тр}$, который определяется по полученной опытным путем формуле (3)

$$D_{тр} = 0,028 \frac{W_c \cdot d}{Re_c^{0,25}}, \quad (3)$$

предложенной [3] для расчетов перемешивания в трубах. В соответствии с формулой (3) интенсивность турбулентного переноса частиц пара определяется в основном гидродинамическими условиями.

Хорошее согласование опытных данных с полученной (2) расчетной зависимостью (разброс опытных точек $\pm 6\%$) свидетельствует о том, что коэффициент турбулентной диффузии достаточно полно учитывает влияние турбулентного перемешивания на интенсивность рассматриваемого процесса.

По формулам (1) и (2) можно подсчитать количество сконденсировавшегося в змеевике пара.

Результаты настоящего исследования показали значительную интенсификацию процесса конденсации водяного пара из паровоздушной смеси внутри винтовых змеевиков сравнительно с прямыми трубами (от 20 до 60% в зависимости от числа Re_c^n), что хорошо согласуется с выводами, полученными для других теплоносителей [4, 5].

Основные параметры смеси менялись в опытах в широких пределах: объемное содержание пара $\epsilon_{оп}^n = 0,056 - 0,960$; число Рейнольдса смеси $Re_c^n = 1,8 \cdot 10^3 - 31,5 \cdot 10^3$ (соответственно скорости смеси $W_c^n = 2,6 - 66,5$ м/сек; температурный напор смесь — стенка $\Delta t = 0,8 - 26,0$; $\frac{L}{d} = 55 - 222$; $p_c = 1,0 - 1,06$ ата.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
8 октября 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берман Л. Д. — Теплоэнергетика, № 5, 1954.
2. Баум В. А., Брдлик П. М. — Теплоэнергетика, № 1, 1957.
3. Баум В. А. — Известия АН СССР, ОТН, № 2, 1952.
4. Михеев М. А. — Основы теплопередачи, ГЭИ, 1956.
5. Фастовский В. Г., Ровинский А. Е. — Теплоэнергетика, № 1, 1957.

УДК 534—8

А. А. Бердыев
Б. Хемраев

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В СМЕСИ БЕНЗОЛ—ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛЕН

Известно [1—7], что бензол и хлористый метилен имеют релаксационный максимум поглощения (α) в области частот $10^3 - 10^9$ гц.

В бензоле мы имеем релаксационный эффект, описываемый единственным вре-

менем релаксации. Иначе обстоит дело с хлористым метиленом, у которого имеется два таких эффекта [2—5], однако максимумы поглощения этих явлений разделены областью частот не менее порядка.

Нам представлялось интересным исследовать поведение акустических параметров бинарных смесей бензола и хлористого метилена, полагая, что в области частот $10^7 \div 10^9$ гц акустическая релаксация хлористого метилена в основном описывается релаксационным явлением, имеющим максимум поглощения на частоте 170 Мгц.

Таблица 1

Физические константы чистых компонентов исследованных объектов

| Вещество | $t^\circ\text{C}$ | n_D^{20} | $\rho \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ | $t_{\text{кип}}$ |
|--------------------------|-------------------|------------|-------------------------------------|------------------|
| C_6H_6 | 20 | 1,5017 | 0,8791 | 80 |
| CH_2Cl_2 | 20 | 1,422 | 1,3259 | 41 |

Смеси составлялись весовым способом. Коэффициент поглощения ультразвука измерялся импульсным методом [8] в частном диапазоне $20 \div 843$ Мгц для различных концентраций CH_2Cl_2 при 20°C с точностью $\pm 2-7\%$.

Таблица 2

| | | $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|---|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | $\alpha/\sqrt{2} \cdot 10^{17} \text{ см}^{-1} \text{ сек}^2$ | | | | | | | | | | | | | |
| | | Частота Мгц | | | | | | | | | | | | | |
| Содержание хлористого метилена, вес. % | $t^\circ\text{C}$ | 21,3 | 35,0 | 62,2 | 76,3 | 132,5 | 160,0 | 201,0 | 226,0 | 255,0 | 307,0 | 482,0 | 538,0 | 716,6 | 843,0 |
| | | 0 | 20 | 900 | 895 | 897 | 892 | 890 | 886 | 831 | 810 | 780 | — | — | 510 |
| 10 | 20 | 827 | 825 | 826 | 827 | 811 | 798 | 770 | 723 | 690 | — | — | 460 | 334 | 280 |
| 30 | 20 | 725 | 723 | 718 | 717 | 692 | 680 | 650 | 636 | 610 | 557 | — | 407 | 280 | 267 |
| 50 | 20 | 692 | 690 | 683 | 676 | 641 | 620 | 590 | 562 | 540 | — | — | 334 | 260 | 210 |
| 70 | 20 | 650 | 642 | 635 | 625 | 604 | 584 | 560 | 548 | 505 | 450 | — | 300 | 224 | 188 |
| 90 | 20 | 715 | 703 | 697 | — | 633 | 592 | 550 | 500 | 471 | 420 | — | 248 | 150 | 124 |
| 95 | 20 | 770 | 766 | 740 | 724 | 647 | 585 | 536 | 490 | 458 | 380 | — | 196 | 128 | 108 |
| 100 | 20 | 930 | 900 | 868 | 823 | 660 | 580 | 480 | 440 | 396 | 320 | 171 | 142 | 93 | 76 |

В табл. 2 представлены зависимости величины $\frac{\alpha}{\sqrt{2}}$ от частоты для бензола, хлористого метилена и их смесей. Как видно, с увеличением частоты наблюдается уменьшение этой величины. В этих же смесях нами экспериментально обнаружены максимумы затухания на длину волны. С увеличением концентрации хлористого метилена в бензоле максимумы затухания смещаются в сторону низких частот по отношению к максимуму для чистого бензола. Для смеси более высокой концентрации хлористого метилена частота релаксации приближается к частоте релаксации чистого хлористого метилена.

Во всех исследованных смесях в указанном выше диапазоне частот уменьшение коэффициента поглощения с увеличением частоты, по-видимому, может быть объяснено одним временем релаксации.

На рис. 1 приведены зависимости величины $\frac{\alpha}{\sqrt{2}}$ от состава. Из хода кривых и табл. 2 видно, что зависимость коэффициента поглощения от состава проходит через минимум $\sim 70\%$ CH_2Cl_2 при низких частотах, что не наблюдается при высоких частотах. Это уменьшение поглощения при добавлении одной из жидкостей к другой может быть объяснено обменным релаксационным механизмом, если предположить.

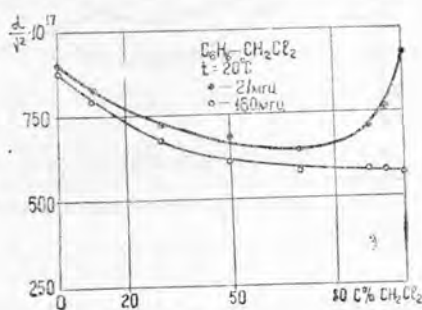


Рис. 1. Зависимость величины $\frac{\alpha}{\sqrt{2}}$ от состава.

что взаимодействие разнородных молекул более сильное, чем взаимодействие одинаковых молекул.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
21 июня 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фабелинский И. Л. — УФН, 63, 358, 1957.
2. Andreae I. H. — Proc. Phys. Soc, B-70, 71, 1957.
3. Andreae I. H., Joyce P. L. and Oliver R. I. — Proc. Phys. Soc, 75, 1960.
4. Hunter I. L. and Dardy H. D. — J. Chem. Phys. 42, № 8, 1965.
5. Hanes G. R., Turner R. and Piercy I. E. — J. Acoust. Soc. America, 58, № 6, 1965.
6. Бердыев А. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1965.
7. Бердыев А. А., Лежнев Н. Б. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 104, 1963.
8. Бердыев А. А., Лежнев Н. Б. — Акустический журнал АН СССР, вып. 2, 1966.

УДК 537.322

Н. Курбанийзов
А. В. Черемушкина
В. М. Мындыев

ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО—НИКЕЛЬ

Изложены результаты экспериментального исследования термоэлектродвижущей силы в железо-никелевых сплавах в зависимости от температуры и состава сплавов. Показано, что термоэлектродвижущая сила имеет отрицательный знак у железо-никелевых сплавов с концентрацией никеля от 45 до 100% в интервале температур от комнатной до точки Кюри. Наибольшие по абсолютной величине значения термоэлектродвижущей силы соответствуют сплавам пермаллоидного состава.

Термоэлектрические явления глубоко связаны с внутренним строением вещества.

Наряду с методами гальваномагнитных, термомагнитных явлений исследование термоэлектрических свойств является также эффективным методом в изучении электронной структуры твердых тел. Одновременное исследование термоэлектрических свойств, эффектов Холла и Нернста-Эттингсгаузена позволяет получить дополнительные сведения об электронном строении металлов и сплавов.

Целью настоящего исследования являлось изучение зависимости термоэлектродвижущей силы от температуры и состава в железо-никелевых сплавах. Результаты исследования эффекта Холла и Нернста-Эттингсгаузена на образцах этих же сплавов представлены в работах [1, 2].

Для измерения термоэлектродвижущей силы использовали железо-никелевые сплавы с содержанием никеля — 10,1; 44,9; 59,9; 70; 76; 78,5; 81; 85; 90,2; 100%.

Термоэлектродвижущая сила измерялась потенциометрическим методом в паре с платиной. Исследуемые образцы были изготовлены в виде проволоки диаметром 0,4—0,8 мм и длиной 50 см. Образцы заключались в фарфоровые трубочки, один конец образца приваривался к горячему спаю термпары точечной сваркой, другой соединялся с медным проводом и погружался в сосуд Дьюара со льдом.

Термоэлектродвижущая сила измерялась с помощью низкоомного потенциометра ППТН-1, а температура — платино-платинородиевой термпарой. В качестве электрода сравнения служила термпарная платина, градуированная по меди. Горя-

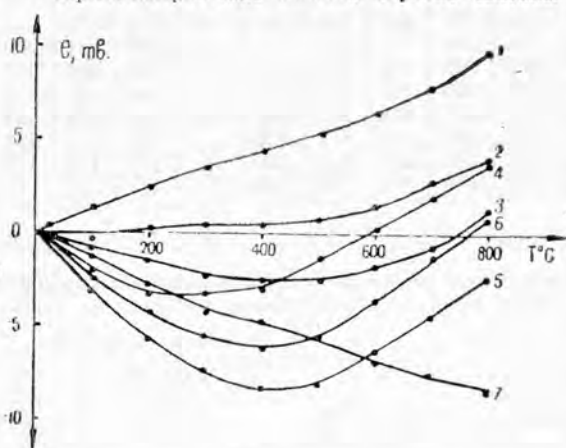


Рис. 1. Зависимость интегральной термоэлектродвижущей силы e от температуры для железа, никеля и железо-никелевых сплавов различного состава

% Ni: 1—0 (100% Fe); 2—5; 3—10; 4—45;
5—60; 6—81; 7—100.

с содержанием никеля — 10,1; 44,9; 59,9; 70; 76; 78,5; 81; 85; 90,2; 100%.

чий спай помещался в кварцевую трубу, запаивную с одного конца и вставлялся в центральную часть нагревательной печи. Таким образом измерялась интегральная и дифференциальная термоэлектродвижущая сила в паре с платиной. Дифференциальная термоэлектродвижущая сила измерялась при градиентах температуры от 6 до 10°C.

На рис. 1 представлена зависимость интегральной термоэлектродвижущей силы от температуры для железа, никеля и железо-никелевых сплавов различного состава. Из рисунка видно, что указанная термоэлектродвижущая сила сложным образом зависит от температуры. Интегральная термоэлектродвижущая сила в зависимости от температуры у железа имеет положительный знак, а у сплавов с концентрацией никеля от 45 до 100% — отрицательный. Наибольшие по абсолютной величине значения термоэлектродвижущей силы имеют сплавы пермаллоидного состава.

На рис. 2 дана зависимость абсолютной термоэлектродвижущей силы для всех исследованных образцов от температуры.

Наши данные совпадают с данными работы [3], где представлены результаты измерения абсолютной термоэлектродвижущей силы для железа, никеля и железо-никелевых сплавов с содержанием никеля 15, 35, 45 и 65%.

Как показано на рис. 2, абсолютная термоэлектродвижущая сила железа при температуре около 250°C переходит через нуль.

Таким образом, результаты измерения термоэлектродвижущей силы в железо-никелевых сплавах в зависимости от температуры и состава показали, что термоэлектродвижущая сила имеет отрицательное значение в широком интервале изменения концентрации никеля (от 45 до 100%). У этих же сплавов имеет отрицательный знак также полевая постоянная Холла [4].

Туркменский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
5 апреля 1966 г.

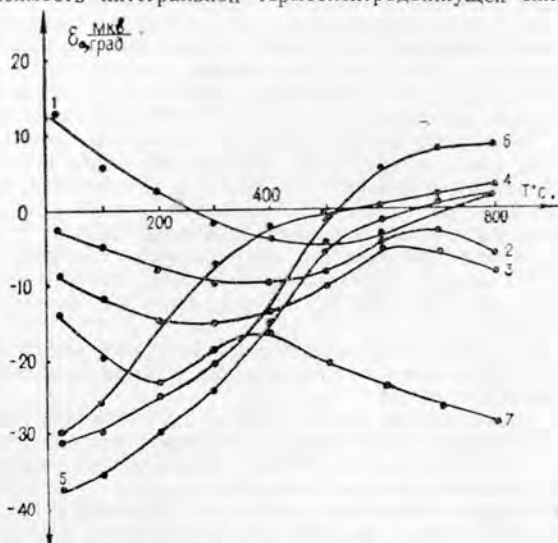


Рис. 2. Зависимость абсолютной термоэлектродвижущей силы ϵ_0 от температуры для железа, никеля и железо-никелевых сплавов различного состава

% Ni: 1—0 (100% Fe); 2—5; 3—10; 4—45;
5—60; 6—78,5; 7—100.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондорский Е. И., Черемушкина А. В., Курбанниязов Н. — ФТТ, 6, 539, 1964.
2. Кондорский Е. И., Васильев Р. П. — Известия АН СССР, сер. физ., т. 28, 515, 1964; Васильева Р. П. — ФММ, 8, 851, 1959.
3. Коломеец Н. В., Ведерников М. В. — ФТТ, 3, 9, 27, 35, 1961.
4. Курбанниязов Н., Черемушкина А. В. — Известия АН СССР, сер. физ., 2, 126, 1965.

УДК 537.32.

Р. Х. Баранова
Б. М. Бердыев

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ CuTe НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ГАЛЕНИТА

Быстрый рост полупроводниковой техники требует создания эффективных полупроводниковых материалов с возможно низкой себестоимостью. В связи с этим большой интерес представляет изучение физико-химических и механических свойств ряда минералов, расположенных в верхних слоях земной коры, добыча которых не требует

больших затрат. Одним из таких минералов с ярко выраженными полупроводниковыми свойствами является галенит — сернистый свинец. Создание в галените необходимых термоэлектрических параметров путем введения примесей и использование его в качестве термоэлементов с дырочной и электронной проводимостями является весьма многообещающей интересной научной задачей.

Изучению электрических, механических, гальваномагнитных и тепловых свойств галенита посвящен ряд работ отечественных и зарубежных исследователей [1—5]. Результаты этих работ показывают, что кристаллы галенита, добываемые во многих районах, обладают различными свойствами и могут иметь как электронную, так и дырочную проводимость, что объясняется наличием примесей в составе кристаллов.

Термоэлектрические свойства природных кристаллов обоих типов проводимости обычно очень низки [1—3]. Однако добавление незначительных количеств инородных примесей резко изменяет эти свойства и позволяет получить довольно высокие значения параметра z , как будет показано в настоящей работе. Настоящая работа посвящена исследованию влияния примесей CuTe на термоэлектрические свойства галенита n -типа проводимости месторождения Майдан-Шах — Кугитанского хребта.

По данным спектрального анализа исследуемый галенит содержит следующие примеси [5]: Cu—0,001%, Ag—0,1, Ln—0,01, Ba—0,01; Mn—0,001; Pb—86,0; S—14,0; Fe—0,001%.

Теплопроводность, термоЭДС, электропроводность и коэффициент линейного расширения измерены в стационарном режиме в области температур от 20 до 500°С в атмосфере аргона.

Все измерения проводились на прессованных образцах.

Прессование проводилось обычным металло-керамическим способом в горячей форме при температуре 330°С, выдержке одна минута и давлении 5000 кг/см². Образцы нужного состава изготавливались при сплавлении кристаллов галенита с CuTe (в соответствующих пропорциях) в кварцевых и графитовых лодочках. Нужно отметить, что обычно плавление PbS в закрытых откаченных ампулах сопровождается взрывом, что не дает возможности получить слитки с устойчивыми воспроизводимыми свойствами. В настоящей работе применялся метод плавки в открытых лодках в атмосфере аргона при температуре 1150—1200°С.

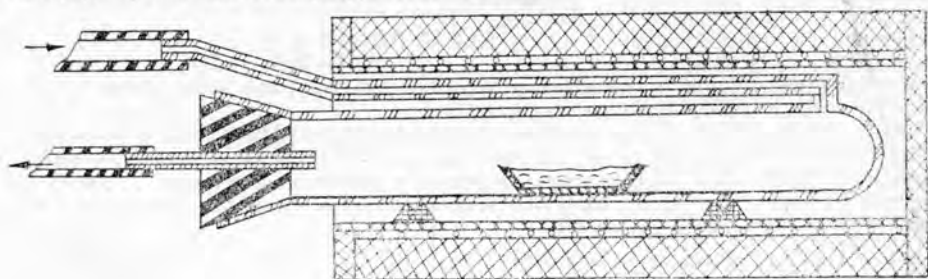


Рис. 1. Схема установки для плавки.

На рис. 1 представлена схема установки, позволяющей проводить плавление в атмосфере аргона в графитовых лодочках.

Для изучения влияния отжига и среды, при которой проводится отжиг, на термоэлектрические свойства галенита прессованные образцы отжигались при различных температурах в аргоне, вакууме и на воздухе.

Результаты измерений теплопроводности, термоЭДС и электропроводности до и после отжига при комнатной температуре сведены в табл. 1.

Таблица 1

| Номер партии | Состав, % | Время отжига (час.) | Среда | $t^{\circ}\text{C}$ отжига | α мкВ $^{\circ}\text{C}$ | $\chi \cdot 10^3$ кал см.сек $^{\circ}\text{C}$ | κ ом $^{-1}$ см $^{-1}$ |
|--------------|-----------------|---------------------|--------|-------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|
| | | | | | | | |
| 20 | PbS | 0 | воздух | — | 280 | 6,95 | 21 |
| 20 | PbS | 48 | вакуум | 300 | 313 | 5,71 | 36 |
| 19 | PbS | 3 | воздух | 550 | 210 | 8 | 180 |
| 15 | 99 PbS + 1 CuTe | 0 | . | — | 160 | 7 | 655 |
| 15 | 99 PbS + 1 CuTe | 24 | вакуум | 250 | 195 | 6,8 | 353 |
| 16 | 99 PbS + 1 CuTe | 24 | . | 400 | 147 | — | 700 |
| 17 | 99 PbS + 1 CuTe | 24 | аргон | 400 | 153 | 7,7 | 833 |
| 18 | 99 PbS + 1 CuTe | 24 | воздух | 400 | 138 | — | 403 |

| Номер партии | Состав, % | Время отжига (час.) | Среда | t°C отжига | α мкВ/°C | $\kappa \cdot 10^3$ кал/см.сек. °C | σ Ом ⁻¹ см ⁻¹ |
|--------------|-----------------------|---------------------|--------|------------|-----------------|------------------------------------|--|
| | | | | | | | |
| 16 | 99 PbS + 1 CuTe | 0 | воздух | — | 141 | — | 794 |
| 17 | 99 PbS + 1 CuTe | 0 | " | — | 140,8 | — | 767 |
| 18 | 99 PbS + 1 CuTe | 0 | " | — | 110 | — | 1151 |
| 22 | 99 PbS + 1 CuTe | 0 | " | — | 134 | 7,5 | 950 |
| 33 | 99 PbS + 1 CuTe | 0 | " | — | 100 | 7,5 | 1142 |
| 34 | 99 PbS + 1 CuTe | 0 | " | — | 131 | 7,5 | 1200 |
| 32 | 99 PbS + 1 CuTe | 24 | вакуум | 350 | 168 | 6,8 | 576 |
| 33 | 99 PbS + 1 CuTe | 24 | аргон | 350 | 138 | 6,8 | 740 |
| 34 | 99 PbS + 1 CuTe | 24 | вакуум | 350 | 156 | 6,8 | 645 |
| 21 | 99,9 PbS + 0,1 CuTe | 0 | воздух | — | 109 | — | 1113 |
| 22 | 99,75 PbS + 0,25 CuTe | 0 | " | — | 90,5 | — | 2000 |
| 1 | 95 PbS + 5 CuTe | 0 | " | — | 62 | 6,9 | 78,8 |
| 3 | 95 PbS + 5 CuTe | 0 | " | — | 115 | 7,2 | 105 |
| 3 | 95 PbS + 5 CuTe | 48 | аргон | 250 | 127 | 7,7 | 609 |
| 4 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 0 | воздух | — | 103 | 6,2 | 1010 |
| 4 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 24 | вакуум | 250 | 125 | 5,3 | 659 |
| 12 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 0 | воздух | — | 136 | 6 | 766 |
| 12 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 24 | вакуум | 250 | 156 | 5,5 | 470 |
| 13 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 0 | воздух | — | 138 | 6 | 756 |
| 13 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 24 | вакуум | 400 | 204 | 5 | 417 |
| 14 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 0 | воздух | — | 149 | — | 700 |
| 28 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 0 | " | — | 107 | 8 | 1130 |
| 29 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 0 | " | — | 109 | 8 | 1290 |
| 27 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 0 | " | — | 110 | 8 | 1100 |
| 27 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 24 | аргон | 350 | 163 | 6,4 | 665 |
| 28 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 24 | вакуум | 400 | 180 | 6,2 | 550 |
| 29 | 97,5 PbS + 2,5 CuTe | 21 | " | 400 | 173 | 6,4 | 580 |

Приведенные в таблице значения термоэлектрических параметров являются усредненными величинами по измерениям на нескольких образцах, изготовленных из каждой серии слитков различного состава.

Теплопроводность при комнатной температуре измерена динамическим методом [6], а для измерения термоЭДС и электропроводности использовался обычный компенсационный метод.

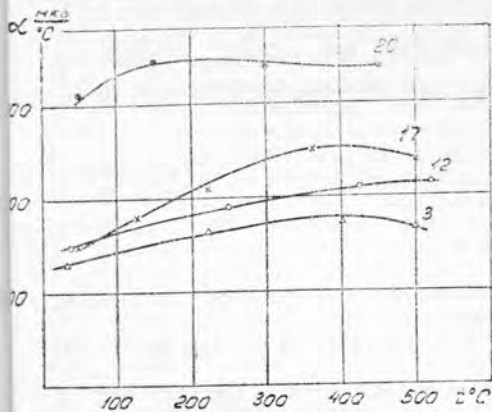


Рис. 2. Температурная зависимость термоЭДС. Условные обозначения к рис. 2—4. 20—PbS; 17—99% PbS+1% CuTe; 12—97,5% PbS+2,5% CuTe; 3—95% PbS+5% CuTe.

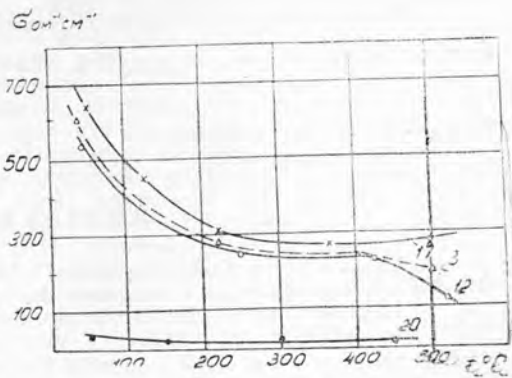


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности.

Анализ температурной зависимости термоэлектрических параметров позволил установить оптимальные условия прессования и отжига исследованных образцов галенита. Оказалось, что наилучшими свойствами обладают образцы, отожженные при температуре 350°C в атмосфере аргона в течение 24 часов.

На рис. 2—4 представлены температурная зависимость термоЭДС α , теплопроводности κ и электропроводности σ образцов с различным содержанием CuTe и чистого галенита.



Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности.

Из рис. 2 видно, что термоЭДС α , отличаясь по абсолютной величине для образцов различного состава, имеет одинаковый характер зависимости от температуры — растет с увеличением температуры.

Электропроводность и теплопроводность, в отличие от термоЭДС, с возрастанием температуры резко падают до 350°C и затем от 350 до 420°C остаются неизменными. При дальнейшем увеличении температуры до 550°C наблюдается резкое возрастание теплопроводности, сопровождаемое незначительным ростом электропроводности за счет собственной электропроводности и значительным снижением величины термоЭДС.

Сравнение термоэлектрических свойств указанных образцов с различными параметрами в рабочей области температур 350—450°C обладают образцы, содержащие 1 вес. % CuTe.

Величина термодинамического коэффициента для этих образцов 99% PbS + 1% CuTe достигает $(0,7 \div 0,75) \cdot 10^{-3} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ при температуре 400°C. Дилатометрическое измерение коэффициента линейного расширения [7] позволило установить, что величина коэффициента линейного расширения равна $21,2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ и остается неизменной во всей области измерений от 20 до 550°C.

Выводы

1. Введение примеси CuTe улучшает свойства природного сернистого свинца *n*-типа проводимости.
2. Термоэлектрические свойства образцов PbS+CuTe зависят от условий термообработки. Оптимальным условием отжига является отжиг при температуре 350°C в атмосфере аргона в течение 24 часов.
3. Максимальными термоэлектрическими свойствами при рабочей температуре 400°C обладают образцы состава 99% PbS+1% CuTe, имеющие $z = (0,7 \div 0,75) \cdot 10^{-3} \frac{1}{^\circ\text{C}}$

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
23 мая 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

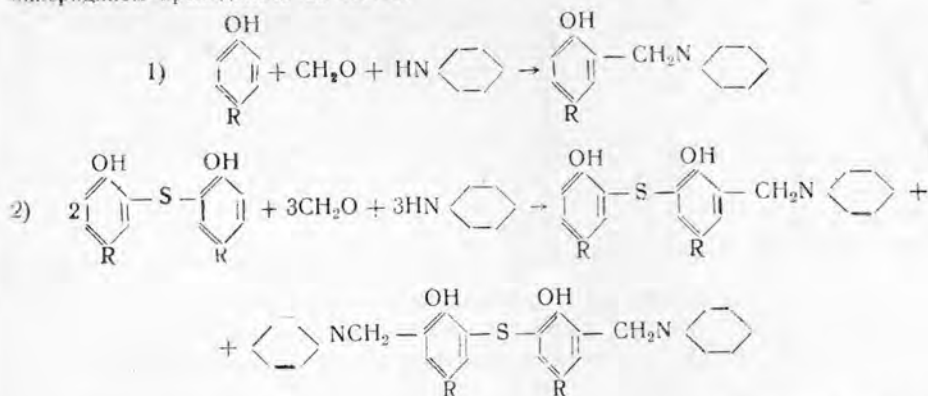
1. Абдуллаев Г. Б., Алиев Г. М., Антонов В. Б. и др. — Известия АН АзССР, сер. физ.-мат. и тех. наук, № 2, 1960.
2. Аразмедов Б., Бекдурдыев Ч., Бердыев Б. М. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1965.
3. Абдуллаев Г., Ахундов Г. — Известия АН АзССР, сер. физ.-мат. и тех. наук, № 12, 1955.
4. Moldavanova M., Dimitrova S. — Phys. stat., sol., т. 8, № 1, 173, 1965.
5. Кулиев А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1960.
6. Лискер И. С. — Инженерно-физический журнал, № 3, стр. 110, 1961.
7. Милевская Н. Г., Косолапова Э. Ф. — Теплоэнергетика, № 3, 1961.

КОНДЕНСАЦИЯ ТРЕТИЧНЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ И ИХ МОНОСУЛЬФИДОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ПИПЕРИДИНОМ

В наших предыдущих работах [1—4] сообщалось о реакциях конденсации алкилфенолов и моносουλфидалкилфенолов с формальдегидом и диметиламином или диэтиламином. При этом установлено, что продуктами реакции конденсации алкилфенолов с формальдегидом и вторичными алифатическими аминами являются монозамещенные аминотетильные производные алкилфенолов. При конденсации же моносулфидалкилфенолов с формальдегидом и вторичными алифатическими аминами образуются моно- и дизамещенные аминотетильные производные моносулфидалкилфенолов. Синтезированные при этом аминотетильные производные испытывались в качестве антиокислителей для смазочных масел, противостарителей для полимерных материалов и др.

В настоящей работе мы попытались провести конденсации ряда третичных алкилфенолов и их моносулфидов с формальдегидом и пиперидином. Следует отметить, что конденсации с участием формальдегида и пиперидина подвергались некоторые низкомолекулярные алкилфенолы. С высокомолекулярными алкилфенолами и моносулфидалкилфенолами упомянутая реакция в литературе не описана.

Конденсация алкилфенолов и моносулфидалкилфенолов с формальдегидом и пиперидином проводилась по схеме:



Как и следовало ожидать, при реакции конденсации алкилфенолов с формальдегидом и пиперидином образуются монозамещенные аминотетильные производные алкилфенолов, а в случае применения моносулфидалкилфенолов указанная реакция конденсации приводит к образованию моно- и дизамещенных аминотетильных производных моносулфидалкилфенолов.

В реакции конденсации были использованы *n*-третичнобутил-, *n*-третичноамил- и *n*-третичнооктилфенолы; моносулфиды *n*-третичнобутил- и *n*-третичноамилфенолов. 37%-ный водный раствор формальдегида и пиперидин.

Общий метод проведения реакции конденсации. К смеси стехиометрических количеств алкилфенола или моносулфидалкилфенола; растворенного в бензоле, и 25%-ного водного раствора пиперидина при температуре 25—30°C по каплям прибавляется рассчитанное количество 37%-ного водного раствора формальдегида. Содержимое колбы нагревается еще 2 часа. По истечении этого времени продукт реакции промывается водой для удаления не прореагировавших формальдегида и пиперидина. Для очистки полученного аминсоединения от исходного алкилфенола или моносулфидалкилфенола сырой продукт обрабатывается соляной кислотой. При этом аминсоединение переходит в нижний слой в виде водного раствора солянокислой соли амина, а не вошедший в реакцию алкилфенол или моносулфидалкилфенол остается в верхнем бензольном слое. Нижний слой отделяется и обрабатывается водным аммиаком. При этом выделяется свободное аминсоединение.

Продукты конденсации алкилфенолов с формальдегидом и пиперидином были выделены перегонкой в вакууме. Они представляют бесцветные прозрачные жидкости, при недолгом стоянии переходящие в белые кристаллические массы.

Продукты конденсации моносулфидалкилфенолов с формальдегидом и пипе-

Характеристика аминметильных производных аклифенолов и моносульфидаклифенолов

| Соединение | Формула | Температура кипения, °С (1 мм) | Температура плавления, °С | Молекулярный вес | | Число атомов водорода, % | | Элементарный состав, % | | | | | | | |
|---|---------|--------------------------------|---------------------------|------------------|-----------|--------------------------|-----------|------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|------|------|
| | | | | найдено | вычислено | найденно | вычислено | найденно | вычислено | найденно | вычислено | найденно | вычислено | | |
| 2-пиперидинометил-4-третичнобутилфенол | | 162—164,45 (1 мм) | 46—47 | 244,0 | 247,4 | 7,17 | 6,87 | 77,2 | 77,68 | 10,59 | 10,18 | 5,81 | 5,66 | — | — |
| 2-пиперидинометил-4-третичноамилфенол | | 167—170,36 (1 мм) | 37—38 | 260,0 | 261,4 | 6,35 | 6,50 | 78,71 | 78,11 | 10,65 | 10,41 | 5,23 | 5,39 | — | — |
| 2-пиперидинометил-4-третично-октилфенол | | 173—176,63 (0,5 мм) | 64—65 | 297,0 | 303,5 | 8,85 | 8,60 | 78,87 | 79,15 | 11,50 | 10,94 | 5,14 | 4,61 | — | — |
| 2-пиперидинометил-1,1'-диокси-4,4'-дигретичнобутилдифенил-6,6'-сульфид | | — | — | 423,9 | 427,6 | 8,05 | 7,95 | 73,65 | 73,0 | 9,34 | 8,72 | 4,24 | 3,27 | 6,86 | 7,50 |
| 2-пиперидинометил-1,1'-диокси-4,4'-дигретичноамилдифенил-6,6'-сульфид | | — | — | 448,0 | 455,7 | 7,75 | 7,46 | 73,47 | 73,80 | 9,95 | 9,43 | 3,04 | 3,07 | 7,17 | 7,03 |
| 2,2'-дипиперидинометил-1,1'-диокси-4,4'-дитретичнобутилдифенил-6,6'-сульфид | | — | 132 | 534,1 | 524,8 | 6,70 | 6,48 | 72,70 | 73,23 | 9,17 | 9,22 | 4,63 | 5,31 | 6,70 | 6,11 |
| 2,2'-дипиперидинометил-1,1'-диокси-4,4'-дитретичноамилдифенил-6,6'-сульфид | | — | 116 | 557,9 | 552,8 | 6,33 | 6,15 | 74,46 | 73,85 | 9,74 | 9,48 | 4,23 | 5,07 | 6,70 | 6,16 |

ридином не перегоняются. Образующиеся смеси моно- и дизамещенных аминотильных производных моносульфидалкилфенолов легко отделяются друг от друга при обработке их гексаном. При этом дизамещенные аминотильные производные выпадают в виде белых кристаллов, а монозамещенные аминотильные производные остаются в растворе гексана, отгонкой которого выделяются смолообразные продукты темно-коричневого цвета.

Число активного водорода в синтезированных соединениях определялось методом Чугаева—Церевитинова [5].

Элементарный состав продуктов конденсации определен микроаналитическим методом [6].

Характеристика полученных аминотильных алкилфенолов и моносульфидалкилфенолов приведены в таблице.

В результате проведенными реакциями впервые получены и охарактеризованы 7 новых не описанных в литературе соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев А. М. — Азерб. хим. журнал, № 1, 93, 1962.
2. Кулиев А. М. и др. — Азерб. хим. журнал, № 1, 43, 1964.
3. Кулиев А. М. и др. — Азерб. хим. журнал № 5, 63, 1962.
4. Кулиев А. М. и др. — Азерб. хим. журнал № 3, 37, 1963.
5. Исагулянд В. И. и Егорова Г. М. — Химия нефти, 1949.
6. Исагулянд В. И. и Тишкова В. Н. — Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1956.
7. Гаттерман Л., Виланд Г. — Практические работы по органической химии, 1948.
8. Коршун М. О., Гельман Н. Э. — Новые методы элементарного микроанализа, 1949.

УДК 553. 982. 2

Я. А. Ходжакулиев

Р. И. Быков

С. Б. Вагин

В. П. Гаврилов

ЮРСКАЯ ЭПОХА ПОДНЯТИЙ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПАЛЕОГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОН РЕГИОНАЛЬНОГО НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИЯ ТУРАНСКОЙ ПЛИТЫ

В геологической истории платформенного этапа развития Туранской плиты намечается два важнейших периода общего прогибания земной коры и накопления значительных по мощности осадков юрского и мел-палеогенового возраста. Эти продолжительные периоды преобладания нисходящих движений каждый раз сменялись относительно кратковременными эпохами поднятий и тектонических движений. Изменение знака колебательных движений приводило к определенной направленности геологических и гидрогеологических процессов, нашедших отражение на палеогеологической схеме, составленной к началу мел-палеогеновой эпохи погружения.

Юрский период общего прогибания и господства нисходящих движений характеризуется накоплением мощных в 1500—2000 м и более терригенных и карбонатных толщ во впадинах и до 500—300 м на поднятиях. Этот период соответствует седиментационному этапу одноименного гидрогеологического цикла [2, 4], в течение которого шло накопление седиментационных вод в юрских отложениях. Лишь Карабогазский свод и районы Кызыл-Кумов оставались устойчивыми к прогибанию и являлись областями суши и источниками сноса терригенного материала [1].

Гидродинамические условия на седиментационном этапе юрского гидрогеологического цикла определялись разностью геостатических нагрузок во впадинах и на поднятиях. Прогибы, выполненные мощной толщей осадочных отложений, рассматриваются как зоны пьезомаксимумов, а поднятия, где геостатическая нагрузка ниже, — как зоны пьезоминимумов [2, 4]. Разность геостатических нагрузок обуславливает движение вод из прогибов к растущим поднятиям, где, вероятно, происходила скрытая разгрузка подземных вод. На составленной палеогеологической схеме показаны направления движения подземных вод из зон пьезомаксимумов к зонам пьезоминимумов (рис. 1). Исходя из представлений, что вместе с водами перемещаются углеводороды, зоны пьезоминимумов, к которым были направлены потоки подземных вод на седиментационных этапах, рассматриваются как зоны нефтегазонакопле-

ния, а пьезомаксимумы -- как зоны нефтегазообразования. К первым можно отнести Каракумский свод, Байрамалийский вал, склоны Мангышлакской и Центрально-Ус-туртской зон поднятий и др.

Конец юрского этапа развития знаменуется изменением тектонического режима — господством интенсивных восходящих движений и размывом ранее отложившихся осадков почти на всей территории Туранской плиты.

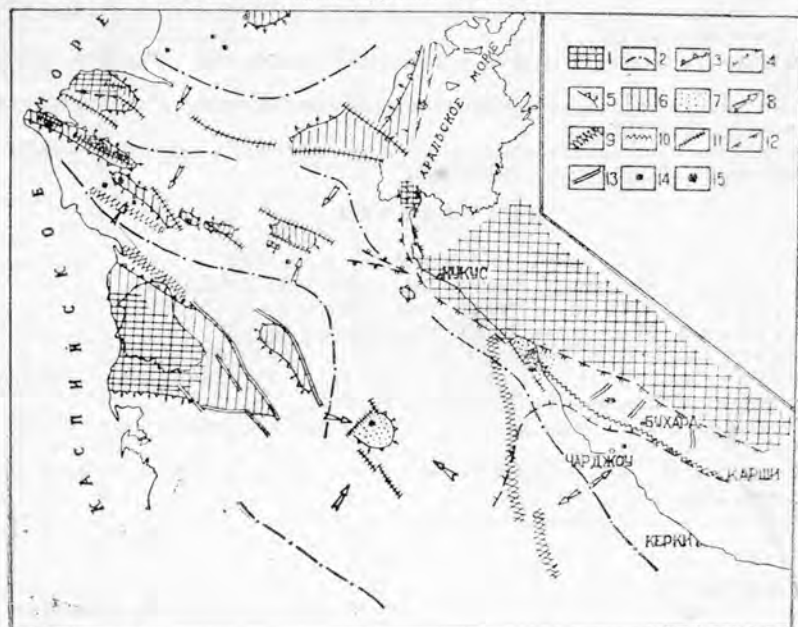


Рис. 1. Палеогидрогеологическая схема Туранской плиты к началу нижнего мела. 1—Области отсутствия юрских отложений; 2—оси областей максимального прогибания к началу нижнего мела; 3—контуры выходов юрских отложений на предмеловую поверхность, соответствовавшие наиболее приподнятым областям к началу нижнего мела; 4—граница распространения эвапоритов гаурдакской свиты; 5—направление движения инфильтрационных вод; 6—области возможной инфильтрации атмосферных и поверхностных вод; 7—области возможной смены гидрогеологических условий; 8—направление движения подземных вод (и углеводородов) на седиментационном этапе, предшествовавшем рассматриваемому времени гидрогеологической истории; 9—флексурно-разрывные зоны, к которым предположительно были направлены потоки подземных вод (с растворенными углеводородами); 10—сдвига-сбросовые зоны, с которыми могли быть связаны перетоки подземных вод; 11—разломы, возможно являвшиеся областями проявления скрытой или открытой разгрузки подземных вод; 12—разломы, являвшиеся тектоническим экраном для юрских отложений и служившие барьером на пути движения подземных вод; 13—разломы, роль которых в палеогидрогеологии нами не рассматривалась; 14—структуры, в пределах которых могли формироваться скопления углеводородов к началу нижнего мела; 15—структуры, в пределах которых возможно происходило разрушение скоплений углеводородов в эпоху преднижнемелового размыва.

С изменением геотектонического режима развития в конце верхне-юрского времени связана смена и гидрогеологических условий. Во второй половине титонского века начался инфильтрационный этап формирования подземных вод. Наиболее приподнятые зоны (районы Бузачей, Мангышлака, Центрального Ус-турта, Туаркыра и др.), где юрские отложения подверглись денудации, служили областями инфильтрации поверхностных и метеорных вод (рис. 1). Инфильтрация поверхностных вод, обогащенных сульфатами, могла приводить к окислению углеводородов. Следует

однако отметить, что проникновение инфильтрационных вод в известной мере могло ограничиваться встречным потоком вод, унаследованным от седиментационного этапа развития. Особенно активными эти процессы могли быть в районах, где, например, поднятия окружены прогибами с мощной толщей осадков и где наблюдались интенсивные процессы их уплотнения, а следовательно, и выжимания седиментационных вод. Поэтому разгрузка могла иметь место даже в начальный период инфильтрационного этапа. Лишь после потери избыточной пластовой энергии, начинали преобладать процессы замещения седиментационных вод инфильтрационными. К таким районам можно отнести центральную часть Каракумского свода и Питнякский район.

Особое место занимают крупные разрывные нарушения. На палеогеологической карте показаны Южно-Бузачинский, Южно-Актумсукский, Мангышлакский, Устюртский, Восточно-Карабогазский, Аральский, Бухарский и другие разломы. Кроме того, выделены Заунгузская, Мургабская, Южно-Мангышлакская и Карауданская флексурно-разрывные зоны.

В гидрогеологическом отношении разломы могли играть различную роль. Разрывные нарушения, по которым юрские отложения контактировали с палеозойским комплексом осадков, могли служить барьером на пути движения подземных вод. К категории таких разломов отнесены Аральский, Предкульджуктауский. Нарушение осадочных отложений в зоне региональных разломов могло привести к перетоку подземных вод, то есть к скрытой, а также открытой их разгрузке. К таким разломам отнесены Устюртский, Мангышлакский и др.

Образование флексурно-разрывных зон, вероятно, сопровождалось улучшением коэлекторских свойств пород за счет возникновения тектонических трещин, что приводило к перепаду пластовых давлений и в связи с этим к подтоку вод из прилегающих участков, впадин. Роль процессов нефтегазоаккумуляции в таких флексурно-разрывных зонах, как Южно-Мангышлакская, Заунгузская, Мургабская и другие, нельзя недооценивать.

На палеогеологической схеме показаны площади, в пределах которых могли формироваться залежи углеводородов в юрских отложениях — это Жетыбайская, Узеньская, Тенгинская, Шахпахтинская, Прорвинская, Буранкульская и Фарабская структуры. Анализ особенностей формирования названных поднятий показывает, что уже в среднеюрскую эпоху они представляли собой замкнутые ловушки и могли служить местом скопления углеводородов [3]. Благоприятный гидродинамический режим — региональный подток пластовых вод к указанным поднятиям — способствовал поступлению в готовые ловушки флюидов нефти и газа.

Вместе с тем, как уже говорилось, в ряде районов (Мангышлакская зона поднятий, Питнякское поднятие, Каракумский свод) сложились неблагоприятные гидродинамические условия.

Таким образом, можно наметить благоприятные зоны как с точки зрения региональной миграции углеводородов, так и сохранности сформировавшихся залежей в юрских отложениях к началу мела. Это в первую очередь бортовые участки Южно-Мангышлакско-Ассакеуданской, Северо-Устюртской, Амударьинской и Мургабской впадин, восточный и южный склоны Каракумского свода.

Выводы

1. Юрский период развития Туранской плиты соответствует седиментационному этапу одноименного гидрогеологического цикла.
2. На седиментационном этапе юрского гидрогеологического цикла движение подземных вод было направлено из прогибов к поднятиям, которые рассматриваются как зоны нефтегазоаккумуляции.
3. Крупные разрывные нарушения играли различную гидрогеологическую роль. Одни из них служили преградой на пути движения подземных вод, другие же — путями перетока их.
4. Выявлены территории, где могли формироваться крупные залежи углеводородов в юрских отложениях.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Московский институт нефтехимической и газовой
промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
5 января 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакиров А. А. и др. — Геологические условия и основные закономерности размещения скопления нефти и газа в пределах эпигерцинской платформы юга СССР. т. 1, Средняя Азия. Гостоптехиздат, 1963.
2. Вагин С. Б., Кариев А. А., Ходжакулиев Я. А. — Нефтяная и газовая промышленность Средней Азии, вып. 6, 1964. Реферативная информация.
3. Тарханов М. И. — Изв. высш. школы, геология и разведка, № 11, 1964.
4. Ходжакулиев Я. А. — Каракумская и Амударьинская нефтегазоносные области. Гидрогеология. Изд-во «Туркменистан», 1966.

МЕТЕОРНЫЙ БЮЛЛЕТЕНЬ

УДК 523. 53

А. Арутюнова

ВИЗУАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ ДРЕЙФА МЕТЕОРНЫХ СЛЕДОВ В НОЯБРЕ 1965 ГОДА

17 и 18 ноября 1965 г. в период максимума активности метеорного потока Леонид в астрофизической лаборатории были проведены визуальные наблюдения дрейфа метеорных следов.

Метеоры потока Леонид обладают наибольшей скоростью относительно Земли, поэтому в области пролета ярких метеоров этого потока образуются стойкие газовые следы.

Методика наблюдений

Наблюдения следов проводились в бинокулярную трубку ТЗК (диаметр входного отверстия 80 мм, увеличение 8 раз). Труба снабжена координатными кругами, которые позволяют производить отсчет горизонтальных координат с точностью до 5'. Та часть следа, дрейф которой прослеживался, а обычно это были сгустки, помещалась в центр поля зрения и для соответствующих моментов времени снимались показания отсчетных кругов прибора. Интервалы времени между отдельными замерами положений следа на небесной сфере составляли 1,0—1,5 мин. Практика наблюдений показала, что при таком методе ошибка в определении положения следа на небесной сфере составляла $\pm 0,1 - 0,2^\circ$, что обеспечивало достаточную точность в вычислениях дрейфа. Имеющийся в поле зрения бинокулярной трубы крест нитей не использовался, так как его подсветка увеличивала яркость поля зрения, и на светлом фоне слабые следы были трудно различимы.

Методика обработки

Так как для последовательных моментов времени τ имелись положения следа в горизонтальной системе координат (z, a) , вычисление скорости и азимута дрейфа было удобно проводить по формулам, предложенным В. П. Цесевичем [1].

В прямоугольной системе координат $O\xi\eta\zeta$ где ось $O\eta$ направлена в точку η_2 , ось $O\xi$ — в точку запада и ось $O\zeta$ — в зенит наблюдателя, положение следа в горизонтальной плоскости $\xi O\eta$ определяется выражениями:

$$\xi = H \cdot \operatorname{tg} z \cdot \cos a$$

$$\eta = H \cdot \operatorname{tg} z \cdot \sin a,$$

где H — высота следа. Для двух последовательных моментов времени τ_1 и τ_2 положение следа на горизонтальной плоскости определится координатами ξ_1, η_1 и ξ_2, η_2 .

Проекция скорости дрейфа на южные и западные направления будут соответственно равны

$$v_\xi = \frac{\xi_2 - \xi_1}{\tau_2 - \tau_1}, \quad v_\eta = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\tau_2 - \tau_1},$$

а их результирующая скорость

$$v = \sqrt{v_\xi^2 + v_\eta^2}.$$

Азимут дрейфа определяется выражением

$$\operatorname{tg} A = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\xi_2 - \xi_1}.$$

Так как наблюдения проводились из одного пункта, то вычисления выполнены в предположении, что вертикальная составляющая дрейфа равна нулю. Для высоты дрейфующих следов было принято значение в 90 км.

Дрейфы метеорных следов. В течение двух ночей наблюдений были отмечены дрейфы для 13 стойких следов. Сведения о наблюдавшихся следах и вычисленные параметры их дрейфов приведены в табл. 1, в последовательных столбцах которой указаны номера следов, дата и момент образования следа по Ашхабадскому декретному времени; положение следа для этого момента времени в горизонтальной системе координат продолжительность видимости следа в бинокулярную трубу, скорость дрейфа, астрономический азимут дрейфа.

Таблица 1

| Метеорные следы и их дрейфы | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|----------|-------|-------|-------|---------|-------|
| Номер следа | 1965 г., ноябрь | | z | a | τ сек | v м/сек | A |
| | d | h m s | | | | | |
| 1 | 17 | 02 42 10 | 79°,2 | 13°,7 | 174 | 89 | 131° |
| 2 | | 03 21 50 | 72,7 | 269,6 | 486 | 18 | 26 |
| 3 | | 03 35 36 | 64,9 | 52,5 | 169 | 107 | 53 |
| 4 | | 03 46 05 | 78,1 | 62,7 | 300 | 42 | 173 |
| 5 | | 04 40 55 | 77,1 | 46,5 | 257 | 69 | 73 |
| 6 | | 04 53 23 | 64,5 | 208,4 | 62 | 42 | 46 |
| 7 | | 05 38 50 | 51,8 | 41,6 | 365 | 68±4 | 128±3 |
| 8 | | 06 06 00 | 51,0 | 25,8 | 590 | 62±5 | 186±9 |
| 9 | | 06 19 10 | 68,5 | 15,7 | 80 | 97 | 39 |
| 10 | | 06 21 40 | 62,6 | 34,1 | 170 | 42 | 288 |
| 11 | 18 | 03 34 25 | 74,6 | 301,1 | 360 | 76±10 | 157±9 |
| 12 | | 04 02 40 | 50,6 | 204,1 | 70 | 229 | 217 |
| 13 | | 05 36 10 | 70,0 | 322,9 | 170 | 161 | 178 |

В 85% случаях скорости дрейфа заключены в интервале 0—120 м/сек., остальные 15% случаев приходятся на интервал 120—240 м/сек. Мода распределения скоростей приходится на интервал 60—80 м/сек., средняя скорость дрейфа составляет 85 м/сек.

«Роза ветров» характеризуется данными табл. 2.

Таблица 2

| Распределение направлений дрейфов | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----|---|----|----|----|---|----|
| Ю | ЮЗ | З | СЗ | С | СВ | В | ЮВ |
| 0 | 31% | 8 | 23 | 23 | 8 | 7 | 0 |

Преобладали перемещения к ЮЗ (4 вектора дрейфа), СЗ и С (по 3 вектора дрейфа). Отсутствовали перемещения к Ю и ЮВ.

Для следов № 7, 8 и 11, в процессе дрейфа которых отмечено по 6—8 положений на небесной сфере, определены средние квадратичные ошибки скорости и азимута дрейфа. Их значения приведены в табл. 1. Как и следовало ожидать, ошибки в определении скорости дрейфа возрастают для следов с большим зенитным расстоянием. Абсолютное значение ошибок следует признать небольшим.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
17 марта 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цесевич В. П. — Что и как наблюдать на небе. Физматгиз, М., 1963.

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ

помещенных в журнале «Известия Академии наук Туркменской ССР»
 (серия физико-технических, химических и геологических наук) за 1966 год

НАУЧНЫЕ СТАТЬИ

№ журнала

| | |
|--|---|
| Абдурагимова Р. А., Рза-Заде П. Ф., Седелъников Г. С. — Изотерма растворимости четверной системы $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$ при $70^\circ C$ | 6 |
| Агаев Я., Бурдукова Ю., Михайлова М. П., Наследов Д. Н., Слободчиков С. В. — О подвижности носителей тока в $In As$ | 4 |
| Агаев Я., Мосанов О. — Методы увеличения магнетосопротивления | 1 |
| Агаев Я., Смирнова Н. Н., Слободчиков С. В. — Электрические свойства сплавных p и n -переходов в $In As$ | 6 |
| Алешина З. И. — История развития Байрам-Али—Марыйской зоны дислокаций мургабской впадины и перспективы ее нефтегазоносности | 6 |
| Аллабердыев Д. — Расчет расстояния скачка коротких радиоволн для сферической Земли и ионосферы | 1 |
| Аманиязов К. — Стратиграфия келловейских и оксфордских отложений Большого Балхана | 6 |
| Аманов С. — Разрезы юрских отложений разведочных площадей Восточной Туркмении | 1 |
| Амурская Л. Г., Гречишникова Е. В., Соколовская Л. А. — К стратиграфии и литологии верхнемеловых отложений Восточно-Заунгузских Кара-Кумов | 1 |
| Амурский Г. И., Морозов Г. И., Рубан В. И., Спикин В. А., Хуснутдинов З. Б. — О направлении поисковых работ на нефть и газ в южных районах Центральной Туркмении | 2 |
| Апельцин И. Э., Халлиев Н. П. — Применение зернистых присадок при образовании накипи в испарителях морской воды | 3 |
| Арустамов А. Л. — О сеноманских брюхоногих Гаурдак-Кугитангского района | 1 |
| Аширов С. — Операторное уравнение типа Вольтерра с запаздывающим аргументом | 5 |
| Бакиров Э. А., Самсонов Ю. В., Туранов В. А., Тораев О. — Особенности палеотектонического развития центральной части Каракумского свода в меловой период | 5 |
| Батыршин М. М., Антонов Г. И., Гумаров К. С. — Нефтяное месторождение Боя-Даг | 4 |
| Байрамов Р., Рыбакова Л. Е. — К вопросу конденсации и испарения в солнечных опреснителях | 6 |
| Бердыев А. А., Шубина М. Г., Лежнев Н. Б. — Поглощение ультразвука в водных растворах сульфатов Mg , Mn и Ca на высоких частотах | 3 |

| | |
|---|---|
| Бердыев А. А., Шубина М. Г., Лежнев Н. Б. — Поглощение ультразвука в водных растворах CdI ₂ и CdCl ₂ | 6 |
| Бердыев Р. С. — Прочность слабоармированных предварительно напряженных железобетонных элементов при нагрузке типа сейсмической | 2 |
| Беркелиев М., Дубровская Е. К. — Неустойчивое изменение ионизации F области ионосферы в годы минимума солнечной активности над Ашхабадом | 6 |
| Васильев И. В. — Литологическая характеристика и стратиграфическая приуроченность сейсмических горизонтов в центральной части Низменных Кара-Кумов | 4 |
| Васильев И. В. — Особенности строения восточной части Ербент-Чешминской тектонической зоны | 5 |
| Ванчуров А. И., Калугин В. П. — Стратиграфическое распространение датскомоновских брахиопод Копет-Дага | 4 |
| Ванчуров И. А. — Новые виды брахиопод из сеномана Туркмении | 6 |
| Генни Б. С., Ильясов Б. — Об устойчивости железобетонных лотков при сейсмических воздействиях | 1 |
| Глазунова А. В. — Определение состава пород палеозойского фундамента по характерным особенностям аномального магнитного поля | 6 |
| Голубков В. В. — Об устойчивости кажущихся импедансов | 5 |
| Горюнова Н. А., Мамаев С. М., Прохан В. Д., Сергинов М. — Твердые растворы в системе CdSnAs ₂ -CdGeAs ₂ | 3 |
| Гуревич М. Г., Колесникова Л. П., Самозванцева М. С., Бобылева А. А., Салимова Э. Р. — Исследование индивидуального углеводородного состава конденсатов методом капиллярной хроматографии | 6 |
| Дендиев П. К., Мещеряков А. А. — Разделение суммы флавоновых веществ из растений при помощи бумажной хроматографии | 2 |
| Джабаров Г. Н., Манья А. А., Арустамов А. Л., Буркова-Богословская Г. Н., Курылева А. М., Балкулиев Ч. К., Ефремова Т. С. — Схема стратиграфии верхнего мела Гаурдак-Кугитангского района | 1 |
| Дурдыев Х. — Геоморфологические особенности Юго-Восточного Прикарабагазья | 1 |
| Дурдыев Х. — О представлении общего решения линейного однородного уравнения второго порядка | 1 |
| Калугин П. И. — Схема тектонического районирования советского Копет-Дага | 1 |
| Кашкаров О. Д., Сапаров Г. М. — Исследование метастабильных равновесий при изотермическом испарении в системе (Na ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺²), Cl ⁻ , (SO ₄ ²⁻), H ₂ O при 70°C (343,2°K) | 4 |
| Королев Ф. А., Одинцов А. И., Келов К. — Влияние разъюстировки резонатора на выходную мощность неон-гелиевого лазера | 4 |
| Короткий А. Г., Мурадов Г. А., Сергиенко С. Р. — Строение высокомолекулярных углеводородов морской нефти по данным молекулярной спектроскопии | 4 |
| Ксензенко В. И., Нурьев А. — Изучение кинетики поглощения хлора растворами бромистого натрия из бромовоздушной смеси на элементе насадки. | 1 |
| Кривошеев В. Т. — Основные черты палеогеографии и истории геологического развития Центральных и Северных Кара-Кумов в раннемеловую эпоху | 6 |
| Кудельский А. В. — Сероводород в подземных водах Западного Копет-Дага | 3 |
| Кулиев А. — О глубине формирования Кугитангских свинцово-цинковых месторождений | 1 |
| Кулиев А. — О поведении кадмия в зоне окисления свинцово-цинковых месторождений Кугитанга | 3 |
| Кулиев К. Б. — О цикличности строения юрских отложений хребта Кугитанг-Тау | 1 |
| Курбанов М., Потапова А. — О количественной интерпретации гравиметрических исследований Предкопетдагского краевого прогиба | 6 |
| Лыков В. И., Смирнова Н. П. — О величине отношения скоростей головных волн от границы Мохоровичича | 3 |
| Машрыков К. К., Аманниязов К., Гуля К. В., Ярджанов А. — О юрских отложениях структуры Чагала-Сор | 4 |
| Машрыков К. К., Тиунов К. В., Певцов М. Н. — К тектонике Огланлинского месторождения бентонитовых глин | 4 |
| Машрыков К., Юферев Р., Аманниязов К. — К палеотектонике верхней юры территории Туркменской ССР | 2 |

| | |
|---|---|
| Машрыков К., Юферев Р. — К палеотектонике ниже-среднеюрских отложений территории Туркменской ССР | 5 |
| Мяликгульев Г., Юсупов Т. М. — О температурной зависимости продольного термомагнитного эффекта в железо-хромистых сплавах | 5 |
| Мяликгульев Г., Оразсахатов А. — Тепловое расширение и намагниченность (в слабых полях) магний-марганцевых, магний-медный и никель-медных ферритов | 1 |
| Назаровезов М. — Об одной краевой задаче для полигармонического уравнения | 1 |
| Нарчаев А. — Об одном вырождающемся эллиптическом уравнении | 2 |
| Непесов Р. Д., Вахтанова А. Н. — Сейсмическое микрорайонирование Ашхабада | 3 |
| Низьев В. А., Якубсон О. Д. — Данные о грязевом вулкане Алигул | 3 |
| Ниязов А. Н., Авлиякулиева Г. — Феноксиптиловые эфиры нафтеновых кислот | 4 |
| Ниязов А. Н., Атлыев Х. — Циклоацилирование фенолов | 4 |
| Ниязов А. Н., Вахабова Х. Д., Ниязбердыева Е. Ф. — Очистка нафтеновых кислот методом адсорбционной хроматографии | 6 |
| Нурмашев Н. У. — Споры-пыльцевые комплексы юрских отложений Туаркыра и их стратиграфическое значение | 2 |
| Нурягдыев М., Седельников Г. С. — Образование гипсово-глауберитовых осадков в Кара-Богаз-Голе | 5 |
| Овезгельдыев О. — О возможности существования ячейковой циркуляции в Еобласти ионосферы | 2 |
| Овезгельдыев О., Останина М. Б. — Утренний минимум вероятности существования спорадического слоя <i>E</i> и его связь со временем восхода Солнца | 4 |
| Овезгельдыев О., Лежнева А. В. — Исследование расстояния в <i>E_s</i> и <i>M, N</i> отражений в ионосфере | 5 |
| Овезова А. А., Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. — О химической природе высокомолекулярных углеводородов челекенской морской нефти | 3 |
| Овезова А., Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А. — Остроении предельных углеводородов фракции 350—450° морской (челекенской) нефти | 6 |
| Оразгульев Б. — Исследование электропроводности <i>n</i> -кремния в сильных импульсных магнитных полях | 2 |
| Оразов Г., Чопанов О. — Об одной теореме Г. Роббинса | 6 |
| Раевский М. И. — Акчагыл района Теджана | 5 |
| Садыков К. Б., Семенович С. А. — Исследование термодинамических свойств селенида свинца методом электродвижущих сил | 3 |
| Садыков К. Б., Семенович С. А. — Исследование термодинамических свойств теллурида германия | 3 |
| Садыков К. Б., Семенович С. А. — Исследование термодинамических свойств теллурида свинца методом э. д. с. | 2 |
| Сергиенко С. Р. — Основные направления и тенденции в развитии химии | 1 |
| Сергиенко С. Р. — Пятилетка нового расцвета науки и быстрого технического прогресса | 3 |
| Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Гукасова Р. Г., Таллаев Е. И., Кульджаев Б. А. — Углеводородный состав Оджакского газового месторождения | 5 |
| Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Гукасова Р. Г., Таллаев Е. И., Кульджаев Б. А. — Углеводородный состав конденсата Кизылкумского газового месторождения | 5 |
| Скиданова Н. И. — Исследование мазута прямой гонки Красноводского нефтеперерабатывающего завода как сырья для производства смазочных масел | 1 |
| Соколовская Л. А. — Минералогический состав и корреляционные признаки верхнемеловых отложений Восточной и Северо-Восточной Туркмении | 2 |
| Соколовский Л. Г. — Иод и бром в пластовых водах и межкристалльных рассолах Туркменской ССР | 4 |
| Соколовский Л. Г., Федин В. П. — Соленые озера русла Узбоя | 4 |
| Судо М. М., Тимофеев Ю. В. — Стратиграфические аналоги майкопа в Юго-Восточных Кара-Кумах | 4 |
| Суханов С., Арустамова М. В., Сыркина В. Ф. — Датчики магнитосопротивления из InSb | 2 |
| Суханов С., Петрова И. В., Петин В. П. — Исследование потокочувствительных головок с датчиком Холла | 5 |
| Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. — Каталитический крекинг углеводородов высокомолекулярных фракций челекенской морской нефти | 3 |
| Тановицкая Т. Х., Кожевникова Г. Е. — Условия осадконакопления Центрального Копет-Дага в палеогеновое время | 5 |

| | |
|--|---|
| Тяновницкая Т. Х., Кожевникова Г. Е. — Условия осадконакопления Центрального Копет-Дага в палеогене | 6 |
| Тимофеев Ю. В. — Особенности строения палеогеновых и неогеновых отложений зоны Догузсырт-Ербентского глубинного разлома | 4 |
| Томашаев К. — Литолого-стратиграфическая характеристика верхнеюрских отложений Копет-Дага | 4 |
| Томашаев К. — Типы карбонатных пород верхней юры Копет-Дага | 5 |
| Толстенов В. С., Моисейков С. Ф. — О химическом составе и технологических свойствах светлой части сборной нефти Восточного Котур-Тепе | 1 |
| Трубин А. И. — Минералогическая характеристика палеогеновых глин Центрального Копет-Дага по данным рентгеноструктурного анализа | 2 |
| ✓ Узakov О. — Биостратиграфическое расчленение нижне-среднемиоценовых отложений предгорий Западного и Центрального Копет-Дага | ① |
| ✓ Узakov О. — Биостратиграфическое расчленение верхнего миоцена Западного и Центрального Копет-Дага | ② |
| Ханбердыев А. — О повышении качества и эффективности научных исследований по главным направлениям физики | 3 |
| Хаимуратов Б. А., Ашумов Г. Г., Бедов Ю. А., Сучкова А. А., Агаева Р. М. — Парафиновые и ароматические углеводороды в котуртепинской нефти | 2 |
| Ходжадов Х. Х. — Геолого-геофизическая характеристика верхнемеловых отложений Западного Копет-Дага | 3 |
| Чарьев А. — О некоторых критериях ограниченности решений дифференциальных уравнений второго порядка в гильбертовом пространстве | 2 |
| Чирва Г. И., Левшин Б. А. — К стратиграфии маастрихтского и датского ярусов закрытой территории Красноводского полуострова | 3 |
| Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е. — Крупный вклад в мировую науку (к 70-летию со дня рождения академика Н. Н. Семенова) | 4 |
| Эсенов Э. М. — Новые макросейсмические данные о землетрясениях Западной Туркмении за 1895—1907 гг. | 3 |
| Язлив С. — Продольный термомагнитный эффект в сплавах системы никель-палладий | 2 |
| Язлив С., Оразсахатов А. — «Скачок» теплоемкости в точке Кюри ферритов | 2 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|---|---|
| Аманниязов К. — О присутствии некоторых бореальных аммонитов в верхнеюрских отложениях Кугитанг-Тау | 5 |
| Аширов А., Гандымов О. — О симметрии p -витчита | 4 |
| Баранова Р. Х., Бердыев Б. М. — Влияние примесей Си Те на термоэлектрические свойства природного галенита | 6 |
| Бердыев А. А., Ахметзянов К. Г. — Исследование поглощения ультразвука на высоких частотах в бинарных смесях этиловый спирт—вода | 3 |
| Бердыев А. А., Хемраев Б. — Поглощение ультразвука в смеси бензол — хлористый метилен | 6 |
| Ванчуров И. А. — Горизонт <i>Gibbithyris</i> из кровли турона Копет-Дага и Бадхыза | 3 |
| ✓ Ельфин П. Т. — О палеоценовом размые в Западном Копет-Даге | ⑤ |
| Кожевникова Г. Е. — О новых видах фораминифер из палеогеновых отложений Копет-Дага | 2 |
| Кривошеев В. Т. — Новые данные о барремском ярусе Центральных и Северных Кара-Кумов | 2 |
| ⊙ Кривошеев В. Т. — Минералогические комплексы нижнемеловых отложений Центральных Кара-Кумов и их стратиграфическое значение | 5 |
| Кулиев А. — О вторичных кальцитах Кугитанга, содержащих свинец и цинк | 3 |
| Кулиев А. — Ярозит из Кугитанга | 5 |
| Кулиев А. М., Батыров М., Мамедов Ф. Н. — Синтез (1, 3-ди-алкилфенилмеркапто)-ропанола-2 | 5 |
| Кулиев А. М., Ягшиев Б., Мамедов Ф. Н. — Конденсация третичных алкилфенолов и их моносульфидов с формальдегидом и пиперидином | 6 |
| Кулиев З. Д., Тимофеев Ю. В., Невмирович Л. Е. — Аналоги зоны <i>Slobigerinoides conglobatus</i> в Юго-Восточной Туркмении | 3 |
| Курбаниязов К., Черемушкина А. В., Мындыев В. М. — Термоэлектродвижущая сила в сплавах железо-никель | 6 |
| Любарский К. А. — О радиационных возрастах железных метеоритов | 3 |

| | |
|--|---|
| Любарский К. А. — Радиационные возрасты каменных метеоритов | 4 |
| Мындыев В. М., Юсупов Т. М. — Продольный четный термомагнитный эффект на силах системы никель-медь в области точки Кюри | 5 |
| Ниязов А. Н., Якименко В. П. — Циклоалкиловые эфиры нафтено- ных кислот | 5 |
| Нурмашев Н. У. — Новые папоротникообразные из юрских отложе- ний Туаркыра | 3 |
| Овезгельдыев О., Шулъгач И. К. — Использование ионосферной стан- ции для исследования вариации $h' E_s$ | 1 |
| Седлецкий В. И. — История геологического развития Гаурдак-Куги- танской зоны поднятий | 2 |
| Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А. — Исследование состава конденсата Газлинского месторождения | 5 |
| Судо М. М., Тимофеев Ю. В. — Новые данные об олигоцене восточ- ной части Низменных Кара-Кумов | 2 |
| Судо М. М., Крымус В. Н. — Устричники <i>Ostrea gryphoides</i> Schlotheim в Центральном Копет-Даге и возраст карагауданской свиты | 5 |
| Таиров Б. Д. — Исследование массообмена при конденсации водяного пара из паровоздушной смеси, движущейся внутри винтового змеевика | 6 |
| Файнберг Э. Б. — К методике учета нелинейности шкалы приборов | 6 |
| Фартуков М. М. — Использование естественной радиоактивности пород для корреляции разрезов | 3 |
| Ходжакулиев Я. А., Быков Р. И., Вагин С. Б., Гаври- лов В. П. — Юрская эпоха поднятий и ее влияние на палеогеогеологиче- ские условия формирования зон регионального нефтегазоаккумуляции туран- ской плиты | 6 |
| Ятченко Л. Д. — О стратиграфии майкопской свиты | 3 |
| Ятченко Л. Д. — О возрасте диагональных разломов Западного Копет-Дага | 4 |

ХРОНИКА

| | |
|--|---|
| Бузаева Е. И., Артыкова Т. В. — Годичное собрание Академии наук Туркменской ССР | 1 |
|--|---|

МЕТЕОРНЫЕ БЮЛЛЕТЕНЬ

| | |
|---|---|
| Арутюнова А. — Визуальные наблюдения дрейфа метеорных следов в ноябре 1965 года | 6 |
| Саврухин А. П. — Наблюдение метеорных потоков Леонид в 1964 г. и Лирид в 1965 г. | 2 |
| Саврухин А. П. — Значение параметров неустойчивости атмосфер- ных течений для М-зоны | 5 |

МАЗМУНЫ

| | |
|--|-----|
| Оразов Г., Чопанов О. — Г. Роббинсиз бир теоремасы барада | 3 |
| Бердыев А. А., Шубина М. Г., Лежнев Н. Б. — CdI ve CdCl ₂ сув эргинлеринде ультраcесиз сиңдирилмеги | 10 |
| Агаев Я., Смирнова Н. Н., Слободчиков С. В. — InAs-e сплав p ve n — гечимлериниң электрик хасиетлери | 14 |
| Байрамов Р., Рыбакова Л. Е. — Гүн бугардыжылардакы конденсация ве бугармак меселеси барада. | 19 |
| Беркелиев М., Дубровская Е. К. — Гүн активлигиниң минимумы йылларында Ашгабадың үстүнде ионосфераның F областында ионизацияның дурнуksыз үйтгемеги | 23 |
| Овезова А., Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А. — Челекен деңиз небитиниң 350—450° фракциясының предел углеводородларының гурлушы барада | 30 |
| Абдурагимова Р. А., Рза-Заде П. Ф., Седельников Г. С. — Дөртлеме MgO—B ₂ O ₃ —MgCl ₂ —H ₂ O системаның 70°С-да эрейиш изотермасы | 35 |
| Гуревич М. Г., Колесникова Л. П., Самозванцева М. С., Бобылева А. А., Салимова Э. Р. — Капилляр хроматография методы билен конденсатларың индивидуал углеводород дүзүмини дернемек | 42 |
| Ныязов А. Н., Вахабова Х. Д., Ныязбердиева Е. Ф. — Адсорбцион хроматографик усул билен нафтен кислоталарыны арассаламак | 51 |
| Курбанов М., Потапова А. — Көпетаг этегиндәки чөкөтликде гечирилен грамметрик барлагларың мукдар тарапдан интерпретирленмегиниң көбир жемлери | 59 |
| Глазунова А. В. — Аномаль магнит мейданының көбир айратынлыклары эсасында палеозой фундаментиңдәки жыңсларың (чөкүндүлериң) дүзүмини кесгитлемек | 65 |
| Алшина З. И. — Мургап чөкөтлигиниң Байрамалы—Мары дислокацион зонасының өсүш тарыхы ве онуң небит-газлылыгының перспективасы | 75 |
| Кривошеев В. Т. — Меркези ве Демиргазык Гарагумуң ирки хек дөврүндәки геологик өсүшиниң палеогеографиясының ве тарыхының эсасы хасиетлери | 84 |
| Тановицкая Т. Х., Кожевникова Г. Е. — Палеоген дөврүнде Меркези Көпетаг-лакы чөкүндилериң эмеле гелиш ягдайлары (2-нжи хабар) | 90 |
| Аманныязов Г. — Улы Балканың келловей ве оксфорд чөкүндилериниң стратиграфиясы. | 97 |
| Ванчуров И. А. — Түркмөнистаның сеноман чөкүндилериндәки брахиоподларың тәзе гөрнүшлери | 107 |

ГЫСГАЖЫҚ ХАБАРЛАР

| | |
|---|-----|
| Файнберг Э. Б. — Приборларың шкалаларының линиялы дәллигини хасаба алмак методикасы (113). Тайыров Б. Д. — Айлавлы турбажыгың ичинде херекет эдйән буг-хова гарындысындакы сув буглары конденсирлененде массаның чалышыны барламак (115). Бердиев А. А., Хемраев Б. — Бензол-хлорлы метилен гарындыда ультросесиз сиңдирилиши (116). Гурбанныязов Н., Черемушкина А. В., Мындыев В. М. — Демир-никель сплавларында термoeлектрик херекетлендирижи гүйч (118). Баранова Х., Бердиев Б. М. — Тебигы галенит термoeлектрик хасиетлериңе CuTe гарындының тәсири (119). Кулыев А. М., Ягшыев Б., Мәмедов Ф. Н. — Формальдегид ве пиперидин билен үчленен алкилфенолларың ве оларың моносульфидлериниң конденсациясы (123). Хожагулыев Я. А., Быков Р. И., Вагин С. Б., Гаврилов В. П. — Туран плитасының юра дөврүндәки өсүши ве онуң регионал небит-газ йыгнанып билжек зоналарда палеогеогеологик шертлере тәсири (125). | 128 |
|---|-----|

МЕТЕОР БЮЛЛЕТЕНИ

| | |
|---|-----|
| Арутюнова А. Т. — 1965-нжи йылың ноябрында метеор ызларының үйтгетмегиниң визуал гөзегчилиги. | 128 |
|---|-----|

МАКАЛАЛАРЫҢ ГӨРКЕЗИЖИСИ

| | |
|--|-----|
| | 130 |
|--|-----|

Ученые секретари редколлегии — Т. В. Артыкова, Л. Г. Авагимова.
Техредактор — В. В. Подъезжих.

Сдано в набор 10-X-1966 г. Подписано к печати 12-I-1967 г., уч.-изд. л. 12,8, физ. л. 8,36, формат 70×108¹/₁₆, зак. 211. Тираж 730. Цена 60 коп. И—04525.

Типография издательства «Блым»,
г. Ашхабад, ул. Энгельса, 2

Продолжается подписка

на журнал

**„ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ТУРКМЕННОЙ ССР“**

на 1967 год

ПО СЕРИЯМ:

физико-технических, химических
и геологических наук

биологических наук

общественных наук

Периодичность каждой серии

6 номеров в год

Подписная плата

серия физико-технических,
химических и геологиче-
ских наук

серии биологических
и общественных наук

на год 3 р. 60 к.

3 р.

на 6 месяцев 1 р. 80 к.

1 р. 50 к.

цена отдельного
номера 60 к.

50 к.

Подписка принимается

во всех отделениях

„СОЮЗПЕЧАТИ“