

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ТУРКМЕНСКОЙ ССР

**СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ
И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК**

3

1967

СОДЕРЖАНИЕ

Оразов Г., Худай-Веренов М. — О скорости сходимости к нормальному закону	3
Аннаев Р. Г., Али-Заде М. З., Юсупов Т. М. — О гальвано- и термомагнитных свойствах железо-палладиевого сплава вблизи состава Fe_3Pd	10
Бердыев А. А., Хемраев Б. — Исследование коэффициента поглощения ультразвука в сероуглероде, бензоле, четыреххлористом углеороде и их смесях	14
Суханов С., Петиноз В. П., Ерж Т. В. — Магнитометр на датчике Гаусса из антимонида цинда	20
Берклиев А. Д., Галаванов В. В., Наследов Д. Н. — Время жизни неравно-весных носителей тока в высокоомных кристаллах p -InSb	25
Овезгельдыев О., Бабаев А. — Исследование зависимости f_0E_s от f_bE_s	35
Аллабердыев Д. — О формуле расчета расстояния скачка коротковолновой радиосвязи	40
Сергиенко С. Р., Медведева В. Д., Лебедев Е. В., Плясова Л. М. — Свойства цинхромоновых катализаторов	46
Короткий А. Г., Сергиенко С. Р., Таимова Г. А., Храмова Э. В. — Строение высокомолекулярных парафино-циклопарафиновых углеводородов морской нефти, полученных при последовательном карбамидном и тиокарбамидном разделении	57
Сергиенко С. Р., Козюро В. И. — Исследование химической природы и кристаллической структуры углеводородов из озокеритов месторождений Челекена	63
Вахтанова А. Н. — О количественной оценке сейсмостойчивости грунтов по инженерно-геологическим данным	78
Кузьмин А. А. — Влияние сбросов на формирование залежей нефти и газа в Прибалханском районе	84
Жмуд М. С. — К литологии верхнемеловых отложений Большого Балхана	89
Судо М. М. — О границе между палеогеновой и неогеновой системами в Туркмении	95
Джабаров Г. Н., Буркова-Богословская Г. Н., Курылева А. М., Оразбердыев Ч. — К стратиграфии верхнемеловых отложений Карабекаульского района Туркменской ССР	99
Аманниязов К. — О стратиграфическом положении аммонита <i>Perisphinctes bucharicus</i> Nikitin	108

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Агаев Я., Мосанов О., Потопольская Н. Б. — Получение и исследование свойств датчиков магнитосопротивления из InSb (113). Суханов С. — Увеличение коэффициента использования датчика Холла (114). Зыбкин Г. Г., Николенко В. Е. — О возможности использования конденсированной сульфит-спиртовой барды для обработки глинистых растворов при бурении скважин (117). Богданова Т. Н., Яхнин Э. Я. — К стратиграфии аптских и альбских отложений Большого Балхана и Куба-Дага (121). Томашаев К. — Значение водорослей для увязки разрезов и выяснения характера колебательных движений земли в келловей-оксфордское время в отрогах Гиссара (122).	113
--	-----

ХРОНИКА

Говорукина В. А. — Первая среднеазиатская конференция историков естествознания и техники	125
--	-----

ПЕРСОНАЛИЯ

Борис Леонидович Смирнов (1891—1967 гг.).	127
---	-----

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. Г. Аннаев, В. А. Баум, П. И. Кадугин, К. К. Машрыков, Г. С. Седельников; члены-корреспонденты Академии наук Туркменской ССР А. А. Бердыев, А. Н. Ниязов; кандидаты физико-математических наук Я. Агаев, А. Нарчаев, Р. Непесов, А. Ханбердыев, М. Худай-Веренов; кандидаты геолого-минералогических наук К. Н. Иомудский, О. Одекос; Л. Е. Аграновский.	
---	--

3
10
14
20
25
35
40
46
57
63
78
84
89
95
99
108
113

ТУРКМЕНИСТАН ССР
ЫЛЫМЛАР АКАДЕМИЯСЫНЫҢ
ХАБАРЛАРЫ

ФИЗИКА-ТЕХНИКИ, ХИМИКИ ВЕ ГЕОЛОГИК
ЫЛЫМЛАРЫҢ СЕРИЯСЫ

3

1967

ко.
де-
а-
ни
ю-
в,
д-

Ашгабат

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ТУРКМЕНСКОЙ ССР

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ
И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

3

1967

Ашхабад

УДК 519.21

Г. ОРАЗОВ
М. ХУДАЙ-ВЕРЕНОВ

О СКОРОСТИ СХОДИМОСТИ К НОРМАЛЬНОМУ ЗАКОНУ

Пусть $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots$ — последовательность одинаково распределенных, независимых случайных величин, для которых

$$M\xi_i = 0, D\xi_i = 1.$$

С. В. Нагаев доказал [1] довольно окончательную теорему, где утверждается справедливость следующего соотношения

$$|P(\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_n < x\sqrt{n}) - \Phi(x)| \ll \frac{C \cdot b}{1 + |x|^3} \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad (1)$$

где $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{z^2}{2}} dz$, C — абсолютная постоянная и $b = M|\xi_i|^3$.

Представляет интерес вопрос о скорости сходимости функции распределения случайной величины $\zeta_\nu / \sqrt{\nu}$ к нормальному закону, где $\zeta_\nu = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_\nu$, а ν — положительная целочисленная случайная величина, распределение которой зависит от некоторого параметра λ . В дальнейшем предполагается, что ν не зависит ни от каких ξ_i . Введем обозначения

$$\omega_k = \omega_k(\lambda) = P(\nu = k), \alpha = M\nu = \sum_{k=1}^{\infty} \omega_k k, \gamma^2 = D\nu = \sum_{k=1}^{\infty} \omega_k (k - \alpha)^2.$$

А. Реньи показал [2], что если при $\lambda \rightarrow \infty \nu \rightarrow \infty$ по вероятности, то

$$P\left(\frac{\zeta_\nu}{\sqrt{\nu}} < x\right) \rightarrow \Phi(x).$$

Если же при $\lambda \rightarrow \infty \alpha \rightarrow \infty$, то из [3] и [1] легко следует справедливость соотношения

$$\left|P\left(\frac{\zeta_\nu}{\sqrt{\nu}} < x\right) - \Phi(x)\right| \ll \frac{C_1 \cdot b}{1 + |x|^3} \max\{\alpha^{-1/2}, \alpha^{-2\Delta}\},$$

где C_1 (в дальнейшем $C_2, C_3, \dots$) — абсолютная постоянная и $\Delta = \Delta(\lambda) = 1 - \ln \gamma / \ln \alpha$.

Как видно отсюда, в случае $\Delta \rightarrow 0$ получающаяся оценка весьма грубая, например, когда

$$\omega_k = \frac{1}{N} \text{ при } k \leq N, \quad \omega_k = 0 \text{ при } k > N$$

или ν распределена близко к этому. Так будет и если

$$\omega_k = \frac{1}{\lambda + 1} \left(\frac{\lambda}{1 + \lambda} \right)^{k-1} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

При любых условиях относительно ν оценка остаточного члена в смысле порядка, по-видимому, не может быть лучше, чем

$$\frac{C_2 b}{(1 + |x|^3) \sqrt{\alpha}}. \quad (2)$$

Целью настоящей заметки является получение оценки остаточного члена при различных предположениях относительно ν .

Обозначим

$$\sum_{k \leq \alpha} \omega_k = \Delta_\alpha \ll 1, \quad \frac{\Delta_\alpha}{|\alpha|} = \bar{\omega}.$$

Теорема 1.

В наших предположениях относительно $\{\xi_i\}$, если выполняется неравенство

$$\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \omega_k \leq \bar{\omega} \quad (1 \leq m \leq \alpha), \quad (*)$$

то имеет место следующая оценка

$$\left| P\left(\frac{\xi_\nu}{\sqrt{\nu}} < x\right) - \Phi(x) \right| \leq \frac{C_3 \cdot b}{1 + |x|^3} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}}.$$

Доказательство.

Учитывая (1), будем иметь

$$\begin{aligned} \left| P\left(\frac{\xi_\nu}{\sqrt{\nu}} < x\right) - \Phi(x) \right| &= \left| \sum_{k=1}^{\infty} P\left(\frac{\xi_k}{\sqrt{k}} < x, \nu = k\right) - \Phi(x) \right| = \\ &= \left| \sum_{k=1}^{\infty} \left[P\left(\frac{\xi_k}{\sqrt{k}} < x\right) - \Phi(x) \right] P(\nu = k) \right| \leq \\ &\leq \sum_{k=1}^{\infty} \omega_k \left| P\left(\frac{\xi_k}{\sqrt{k}} < x\right) - \Phi(x) \right| \leq \sum_{k=1}^{\infty} \omega_k \frac{C \cdot b}{1 + |x|^3} \frac{1}{\sqrt{k}} \end{aligned}$$

или

$$\left| P\left(\frac{\xi_\nu}{\sqrt{\nu}} < x\right) - \Phi(x) \right| \leq \frac{C \cdot b}{1 + |x|^3} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}}. \quad (3)$$

Оценим сумму ряда $\sum_{k=1}^{\infty} (\omega_k / \sqrt{k})$.

Имеем

$$\begin{aligned} \sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} &= \sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k - \bar{\omega}}{\sqrt{k}} + \sum_{k \leq \alpha} \frac{\bar{\omega}}{\sqrt{k}} \leq \sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k - \bar{\omega}}{\sqrt{k}} + \\ &+ \frac{C_4 \Delta_a}{\alpha} \sqrt{\alpha} \leq \sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k - \bar{\omega}}{\sqrt{k}} + \frac{C_4}{\sqrt{\alpha}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Перепишем теперь сумму $\sum_{k=1}^{\alpha} \frac{\omega_k - \bar{\omega}}{\sqrt{k}}$ следующим образом

$$\sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k - \bar{\omega}}{\sqrt{k}} = \sum_{i=1}^p \left(\sum_{s=k_i+1}^{k_{i+1}} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{s}} \right),$$

где $k_1 = 0$, $k_{p+1} = [\alpha]$.

Сумма $\sum_{k_i+1}^{k_{i+1}} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{s}}$ содержит неположительные разности, если i — нечетное, и неотрицательные, если i — четное.

Так как

$$0 = \sum_{k \leq \alpha} (\omega_k - \bar{\omega}) = \sum_{k=1}^{k_p} \omega_k - k_p \bar{\omega} + \sum_{k_p+1}^{k_{p+1}} (\omega_k - \bar{\omega})$$

и по условию (*)

$$\sum_{k=1}^{k_p} \omega_k - k_p \bar{\omega} \leq 0,$$

то должно быть

$$\sum_{k_p+1}^{k_{p+1}} (\omega_k - \bar{\omega}) \geq 0.$$

Поэтому p будет четным.

Далее имеем

$$\begin{aligned} \sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k - \bar{\omega}}{\sqrt{k}} &= \sum_{i=1}^p \sum_{s=k_i+1}^{k_{i+1}} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{s}} \leq \\ &\leq \sum_{s=k_1+1}^{k_2} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{s}} + \sum_{k_2+1}^{k_3} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{s}} + \sum_{k_3+1}^{k_4} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{s}} + \sum_{k_4+1}^{k_5} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{s}} + \dots + \end{aligned}$$

$$+ \dots + \sum_{k_{p-1}+1}^{k_p} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{k_p}} + \sum_{k_p+1}^{k_{p+1}} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{k_p}}.$$

$$\text{Но } \sum_{k_1+1}^{k_2} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{k_2}} \leq 0 \text{ по условию, далее}$$

$$\sum_{k_1+1}^{k_2} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{k_2}} + \sum_{k_2+1}^{k_3} \frac{\omega_s - \bar{\omega}}{\sqrt{k_2}} = \frac{1}{\sqrt{k_2}} \sum_{k_1+1}^{k_3} (\omega_s - \bar{\omega}) \leq 0.$$

по условию (*).

$$\frac{1}{\sqrt{k_2}} \sum_{k_1+1}^{k_3} (\omega_s - \bar{\omega}) + \frac{1}{\sqrt{k_4}} \sum_{k_3+1}^{k_4} (\omega_s - \bar{\omega}) \leq \frac{1}{\sqrt{k_4}} \sum_{k_1+1}^{k_4} (\omega_s - \bar{\omega}) \leq 0$$

опять по условию (*).

Аналогично рассуждая, получаем

$$\sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k - \bar{\omega}}{\sqrt{k}} \leq \frac{1}{\sqrt{k_p}} \sum_{k_1+1}^{k_{p+1}} (\omega_s - \bar{\omega}) = 0.$$

Учитывая это неравенство, (4) можно переписать так

$$\sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} \leq \frac{C_4}{\sqrt{\alpha}}. \quad (5)$$

Но

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} = \sum_{k \leq \alpha} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} + \sum_{k > \alpha} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} \leq \frac{C_4}{\sqrt{\alpha}} + \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \frac{C_4+1}{\sqrt{\alpha}}. \quad (6)$$

Из (6) и (3) вытекает утверждение теоремы 1.

Заметим, что условие (*) имеет место 1) если последовательность ω_k ($1 \leq k \leq \alpha$) неубывающая, 2) если для какого-то $1 \leq k_0 < \alpha$ выполняются неравенства

$$\omega_k \leq \bar{\omega} \quad (k \leq k_0), \quad \omega_s \geq \bar{\omega} \quad (k_0 < s \leq \alpha).$$

Теорема 2.

В наших предположениях относительно $\{\xi_i\}$, какой бы не была ν (лишь бы она не зависела от ξ_i) имеет место

$$\left| P\left(\frac{\zeta_\nu}{\sqrt{\nu}} < x\right) - \Phi(x) \right| \leq \frac{C_5 b}{1+|x|^3} \min \left\{ \min_{L_1} \left[\max_{k \leq L_1} \sqrt{\omega_k \ln L_1} + \right. \right.$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{L_1}} \Bigg] , \min_{L_2} \left[\max_{k \leq L_2} \omega_k \sqrt{L_2} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right] \Bigg\} = H(\lambda), \quad (7)$$

причем в общем виде эта оценка не улучшаема.

Здесь $L_i = L_i(\lambda)$ можно подобрать каким угодно.

Доказательство.

В условиях теоремы 2, очевидно, (3) имеет место.

Имеем

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} = \sum_{k \leq L_i} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} + \sum_{k > L_i} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} \leq \sum_{k \leq L_i} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} + \frac{1}{\sqrt{L_i}} \quad (i=1,2) \quad (8)$$

Очевидно,

$$\sum_{k \leq L_2} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} \leq \max_{k \leq L_2} \omega_k \sum_{n \leq L_2} \frac{1}{\sqrt{n}} \leq C_6 \max_{k \leq L_2} \omega_k \sqrt{L_2} \quad (9)$$

или, применяя неравенство Ляпунова-Шварца, будем иметь

$$\begin{aligned} \sum_{k \leq L_1} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} &\leq \left(\sum_{k \leq L_1} \omega_k \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{k \leq L_1} \frac{\omega_k}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \leq \max_{k \leq L_1} \omega_k^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{n \leq L_1} \frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \ll \\ &\leq C_7 \max_{k \leq L_1} \omega_k^{\frac{1}{2}} \ln^{\frac{1}{2}} L_1. \end{aligned} \quad (10)$$

(Множитель $\ln L_1$, по-видимому, лишний). Из (3), (8), (9) и (10) вытекает (7). Покажем справедливость второй части теоремы 2. Известно [4], что если ξ_i не являются решетчатыми, то в наших предположениях относительно ξ_i равномерно по x

$$P\left(\frac{\zeta_n}{\sqrt{n}} < x\right) - \Phi(x) = \frac{e^{-\frac{x^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \frac{Q(x)}{\sqrt{n}} + o\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right),$$

где $Q(x) = \frac{M\xi_i^3}{6} (1-x^2)$.

Следовательно, можно написать:

$$\begin{aligned} P\left(\frac{\zeta_v}{\sqrt{v}} < x\right) - \Phi(x) &= \sum_{k=1}^{\infty} \left[P\left(\frac{\zeta_k}{\sqrt{k}} < x\right) - \Phi(x) \right] \omega_k = \\ &= \frac{e^{-\frac{x^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} Q(x) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} + \sum_{k=1}^{\infty} o\left(\frac{1}{\sqrt{k}}\right) \omega_k. \end{aligned}$$

Пусть x фиксировано. Тогда можно найти такое постоянное C_8 , что

$$C_8 \sum_{k=k_0}^L \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} \leq C_8 \sum_{k=k_0}^{\infty} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} \leq \left| P\left(\frac{\zeta_v}{\sqrt{v}} < x\right) - \Phi(x) \right|. \quad (11)$$

Пусть далее $\omega_k = \frac{1}{\lambda+1} \left(\frac{\lambda}{\lambda+1} \right)^{k-1}$ ($k=1, 2, \dots$) и $L = [\alpha] \sim \lambda$.

Очевидно,

$$\begin{aligned} \sum_{k_0 \leq k \leq \alpha} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} &\geq \min_{k \leq \alpha} \omega_k \sum_{k_0 \leq n \leq \alpha} \frac{1}{\sqrt{n}} \geq C_9 \min_{k \leq \alpha} \frac{1}{\lambda+1} \left(\frac{\lambda}{1+\lambda} \right)^k \left(\sqrt{\alpha} - \sqrt{k_0} \right) = \\ &= \frac{C_9}{e} \frac{\sqrt{\alpha} - \sqrt{k_0}}{\lambda+1} = C_9^1 \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \end{aligned}$$

или, учитывая (11),

$$\frac{C_{10}}{\sqrt{\alpha}} \leq \left| P \left(\frac{\zeta_v}{\sqrt{v}} < x \right) - \Phi(x) \right|. \quad (12)$$

Предположим, что

$$\left| P \left(\frac{\zeta_v}{\sqrt{v}} < x \right) - \Phi(x) \right| \leq \varphi(\lambda) \text{ и } \frac{\varphi(\lambda)}{H(\lambda)} \rightarrow 0 \text{ при } \lambda \rightarrow \infty. \quad (13)$$

Речь идет именно о таком улучшении. Из (12) имеем

$$\frac{C_{10}}{\sqrt{\alpha}} \leq \varphi(\lambda).$$

Из (13) вытекает, что

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\varphi(\lambda)}{\min_L \left(\max_{k \leq L} \omega_k \sqrt{L} + \frac{1}{\sqrt{L}} \right)} = 0$$

и поскольку $C_{10}/\sqrt{\alpha} \leq \varphi(\lambda)$, то

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{1/\sqrt{\alpha}}{\min_L \left(\max_{k \leq L} \omega_k \sqrt{L} + \frac{1}{\sqrt{L}} \right)}$$

должен быть нулем. Положим $L = [\alpha]$. Поскольку

$$\max_{k \leq \alpha} \omega_k = \frac{1}{\lambda+1},$$

имеем:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{1/\sqrt{\alpha}}{\max_{k \leq L} \omega_k \sqrt{L} + 1/\sqrt{L}} = \frac{1}{2} \neq 0.$$

Это противоречие доказывает вторую часть теоремы 2. Если требовать дополнительные условия от v , например, $\omega_1 \geq \sqrt{k} \omega_k$ для любого $k \leq L$, то оценку (7) можно улучшить:

$$\sum_{k \leq L} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} \leq \sum_{k \leq L} \frac{\omega_1}{k} = C_{11} \omega_1 \ln L.$$

В наших рассуждениях большую роль играет оценка ряда:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}}.$$

Можно привести примеры, где последняя сумма будет стремиться к нулю очень медленно по сравнению с

$$\frac{1}{\sqrt{M_\nu}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}},$$

хотя при $\lambda \rightarrow \infty$ для любого фиксированного k $\omega_k \rightarrow 0$. Пусть, например, ν принимает только два значения $[\ln \lambda + 1]$ и $[\lambda]$ с вероятностями $\frac{1}{2}$ каждая.

Тогда очевидно: $\alpha = M_\nu = C_{12} \lambda$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\omega_k}{\sqrt{k}} \geq C_{13} \frac{1}{\sqrt{\ln \alpha}}.$$

Туркменский государственный университет
им. А. М. Горького
Туркменский политехнический институт

Поступило
16 ноября 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нагаев С. В. — Теория вероятностей и ее применения, X, 2, 231—253, 1965.
2. Renyi A. — Acta math. Acad. Scien. hung., XI, 97—102, 1960.
3. Сираждинов С. Х., Оразов Г. — ДАН УССР, № 1, 3—6, 1966.
4. Гнеденко Б. В. и Колмогоров А. Н. — Предельные распределения для сумм независимых случайных величин, ГИТТЛ, М., 1949.

Р. Г. АННАЕВ
М. З. АЛИ-ЗАДЕ
Т. М. ЮСУПОВ

О ГАЛЬВАНО- И ТЕРМОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВАХ ЖЕЛЕЗО-ПАЛЛАДИЕВОГО СПЛАВА ВБЛИЗИ СОСТАВА Fe_3Pd

Изучение магнитострикционных свойств двойной системы Fe-Pd в широком интервале концентраций [1, 2] показало, что максимальной стрикцией насыщения обладает сплав вблизи состава Fe_3Pd (примерно 30 ат. % Pd , 70 ат. % Fe). На основе этого было сделано предположение о наличии сверхструктурных превращений вблизи указанного состава.

Известно, что гальвано- и термомагнитные эффекты являются чувствительными индикаторами сверхструктурных превращений, происходящих в ферромагнитных сплавах. Поэтому особый интерес представляет изучение гальвано- и термомагнитных свойств сплава вблизи состава Fe_3Pd в широком интервале температур при различной термобработке, что и явилось целью настоящей работы.

Объект исследования и методика измерений

В качестве объекта исследования брался сплав, содержащий примерно 70 ат. % Fe и 30 ат. % Pd . Образец в виде проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 200 мм подвергался отжигу в вакууме.

Отжиг производился в следующем порядке. Образец в фарфоровом капилляре помещался внутрь кварцевой трубки и нагревался в печи до температуры 1050°C , выдерживался при этой температуре 6 часов с последующим медленным охлаждением вместе с печью до комнатной температуры со скоростью 90° в час. В этом состоянии образца измерялась температурная зависимость гальвано- и термомагнитного эффекта. Затем образец подвергался закалке при температуре 1050°C в холодной воде со скоростью охлаждения 200° в минуту и снова производились измерения.

Гальваномангнитный эффект измерялся двойным мостом, в нулевую цепь которого включался зеркальный гальванометр М 17/1 с постоянной к току $2 \cdot 10^{-9}$ а/мм/м, что позволило измерять сопротивление с точностью порядка 10^{-6} ом. Исследуемый образец, к концам которого приваривались соединительные провода из красной меди, включался в одно из плеч моста. При окончательных расчетах учитывалась поправка на сопротивление подводящих проводов.

В области температуры Кюри магнитные характеристики существенно зависят от температуры, поэтому особое внимание было уделено стабилизации температуры, а также исключению градиента температуры по длине образца. С этой целью в цепи, питающей обмотку печи, был поставлен стабилизатор. Для уменьшения градиента температуры внутри печи помещалась медная трубка. Температура образца определялась хромель-алюмелевой термопарой, отградуированной на потенциометре ППТВ-1. Постоянное магнитное поле создавалось соленоидом, который давал возможность в пределах 300 мм создавать однородное поле напряженностью до 1200 эрстед.

Измерения термомагнитного эффекта осуществлялись методом неуравновешенного потенциометра [3], в схему которого подключался зеркальный гальванометр М 17/1 с постоянной к напряжению $1,2 \cdot 10^{-7}$ в/мм/м.

Температура одного конца образца поддерживалась постоянной ($\sim 22^\circ\text{C}$) проточной водой, циркулирующей в специально изготовленном медном кожухе с двойными стенками. Температура другого конца образца варьировала до точки Кюри с помощью печи, представляющей собой фарфоровую трубку с внутренним диаметром 8 мм и длиной 150 мм, на которую была бифилярно намотана нихромовая проволока диаметром 0,5 мм.

Для исключения различных побочных эффектов перед каждым измерением образец размагничивался, а каждое измерение производилось в различных направлениях тока в намагничивающей катушке.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые продольного гальваномагнитного эффекта сплава Fe_3Pd при различных температурах в отожженном состоянии. Видно, что в слабых полях, соответствующих процессам смещения границ спонтанного намагничивания, эффект быстро растет с ростом поля. В стадии перехода от процесса смещения к вращению рост эффекта замедляется, прекращаясь в пределах полей 350—400 эрстед. При дальнейшем увеличении поля и температуры гальваномагнитный эффект, обусловленный парапроцессом, постепенно уменьшается. Характерным является то, что это уменьшение наблюдается уже при сравнительно низких температурах, лежащих значительно ниже точки Кюри

исследованного сплава. Отметим также, что величина отрицательного гальваномагнитного эффекта, обусловленного парапроцессом, по абсолютной величине больше величины положительного эффекта.

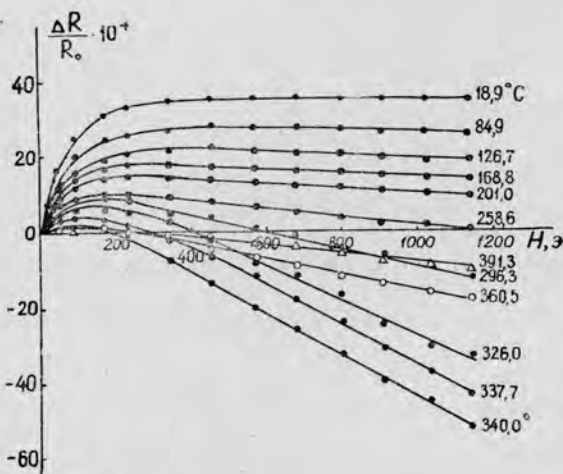


Рис. 1. Кривые продольного гальваномагнитного эффекта отожженного сплава Fe_3Pd при различных температурах.

На рис. 2 показана зависимость продольного термомагнитного эффекта отожженного сплава от поля и температуры. Так же, как и в случае гальваномагнитного эффекта, наибольший рост термомагнитного эффекта наблюдается в области слабых полей. Отличительной особенностью является то, что с увеличением температуры максимум эффекта смещается в сторону малых значений напряженности магнитного поля. В остальном ход кривых рис. 2 почти аналогичен ходу кривых рис. 1.

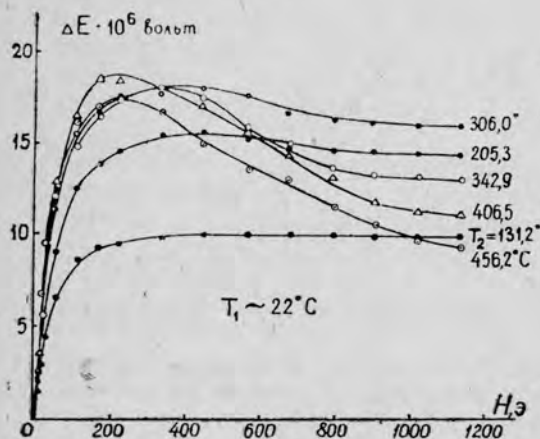


Рис. 2. Кривые продольного термомагнитного эффекта отожженного сплава Fe_3Pd при различных температурах.

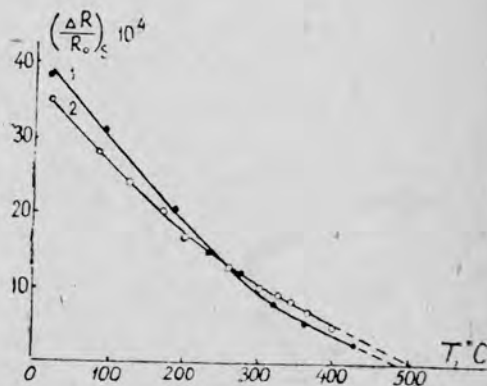


Рис. 3. Зависимость гальваномагнитного эффекта при полях насыщения сплава Fe_3Pd от температуры. 1—Закаленный; 2—отожженный.

Измерения показали, что закалка повышает величину как гальваномагнитного эффекта, так и термомагнитного эффекта в сплаве, что связано, возможно, с процессами частичного упорядочения, возникающими в исследованном нами сплаве при различной его термообработке.

На рис. 3 показана зависимость гальваномагнитного эффекта при полях магнитного насыщения от температуры в закаленном и отожженном состоянии сплава Fe_3Pd . Здесь ΔR — изменение сопротивления образца в магнитном поле при температуре T ; R_0 — значение сопротивления образца при температуре $18,9^\circ\text{C}$. Величины $\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)$, соответствующие насыщению, получены экстраполяцией на ось $H=0$ линейных участков кривых зависимости величины $\frac{\Delta R}{R_0}$ от поля.

На рис. 4 показана зависимость термомагнитного эффекта, отнесенного к одному градусу, от разности температур спаев образца $T_2 - T_1$. Величины $\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)$ получены при значениях $H=1140$ эрстед.

Величина гальваномагнитного эффекта при комнатной температуре в закаленном состоянии сплава Fe_3Pd на 7% больше его значения в отожженном состоянии. Величина же термомагнитного эффекта закаленного сплава при комнатных температурах на 22% больше величины эффекта в отожженном состоянии.

Эти различия в значениях величин четных эффектов в закаленном и отожженном состоянии сплава Fe_3Pd постепенно уменьшаются с увеличением температуры и исчезают в случае гальваномагнитного эффекта при температуре 250°C (рис. 3), а в случае термомагнитного эффекта — при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$ (рис. 4). При дальнейшем увеличении температуры картина меняется: величины гальвано- и термомагнитного эффектов в закаленном состоянии становятся меньше, чем в отожженном.

Экстраполяция кривых рис. 3 и 4 на температурную ось дает приближенные значения точек Кюри сплава Fe_3Pd , причем эти значения, найденные по кривым зависимости гальваномагнитного эффекта от температуры, несколько меньше значений, найденных по кривым зависимости термомагнитного эффекта от температуры.

Выводы

Исследована температурная зависимость продольных четных гальвано- и термомагнитного эффектов в железо-палладиевом сплаве вблизи состава Fe_3Pd и при этом обнаружено:

1. На температурный ход гальвано- и термомагнитного эффектов исследованного сплава существенное влияние оказывает парапроцесс.
2. Как гальваномагнитный, так и термомагнитный эффекты достигают наибольшего значения в области слабых полей (в области смещения границ спонтанного намагничивания).
3. Величины гальвано- и термомагнитного эффектов в закаленном состоянии сплава Fe_3Pd больше, чем в отожженном, что связано с процессом частичного упорядочения в исследованном нами сплаве.

Туркменский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
30 декабря 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Али-Заде З. И. — Известия АН СССР, сер. физическая, т. 26, вып. 3, стр. 416—417, 1959.
2. Али-Заде З. И. — Об особых магнитных, электрических и упругих свойствах бинарных сверхструктурных сплавов некоторых элементов восьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Докторская диссертация, М., 1950.
3. Аннаев Р. Г. — Труды Первой межвузовской конференции по современной технике диэлектриков и полупроводников. Л., 1957.

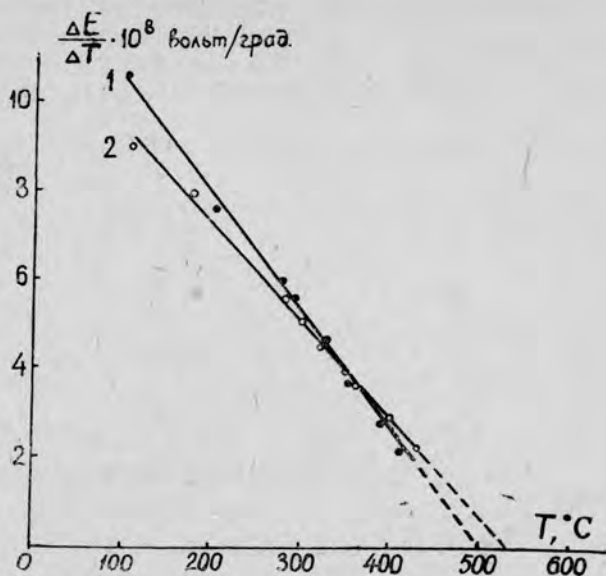


Рис. 4. Зависимость термомагнитного эффекта при полях насыщения сплава Fe_3Pd от температуры. 1—Закаленный; 2—отожженный.

УДК 534.8

А. А. БЕРДЫЕВ
Б. ХЕМРАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В СЕРОУГЛЕРОДЕ, БЕНЗОЛЕ, ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ И ИХ СМЕСЯХ

С развитием техники акустических измерений на высоких частотах появляется все больше индивидуальных жидких объектов, в которых обнаруживаются релаксационные явления [1—12]. Экспериментально обнаруженные релаксационные явления в некоторых из них хорошо укладываются в рамки существующей релаксационной теории. К ним относятся сероуглерод, жидкий хлор, жидкий бром, тиофен и др.

Для хлористого метилена, хлороформа и ряда других жидкостей эти явления носят более сложный характер, интерпретация которых затруднительна.

В настоящей статье излагаются результаты исследования релаксационных явлений в сероуглероде, бензоле, четыреххлористом углероде и их смесях. Исследования таких смесей позволяют описать в более общих чертах сложные акустические эффекты релаксационного поглощения в них и в отдельных компонентах.

Поглощение звука измерялось импульсным методом в диапазоне частот 20—850 Мгц с точностью ± 2 —7% при 20°C.

Время акустической релаксации чистых компонентов определялось по формуле:

$$\tau = \frac{2\alpha' v_0 C_p C_v}{\omega^2 (C_p - C_v) C'} \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi\nu$.

Полагая, что релаксационные явления в исследованных нами смесях объясняются колебательной релаксацией, как в сероуглероде, бензоле и четыреххлористом углероде [15—17], обозначим через τ_{AA} время колебательной релаксации, обусловленное взаимодействием между молекулами компонента А; τ_{BB} , τ_{AB} и τ_{BA} обозначают времена колебательной релаксации, связанные с взаимодействием молекул ВВ, А*В и В*А. В этом случае смесь приближенно можно рас-

* Возбужденные молекулы.

смотреть, как идеальную систему с двумя колебательными модами. При хаотическом смещении молекул А и В, согласно теории [18], времена термической релаксации имеют следующий вид:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1-x}{\tau_{AA}} + \frac{x}{\tau_{AB}}; \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{x}{\tau_{BB}} + \frac{1-x}{\tau_{BA}}, \quad (2)$$

где x — мольная доля второго компонента. Коэффициент поглощения α' и скорость звука v при любой частоте могут быть вычислены по следующим формулам:

$$\frac{v^2}{v_0^2} = 1 + \frac{C_p - C_v}{C_p (C_v - C')} \sum_s C_s'' \frac{(\omega \tau_s'')^2}{1 + (\omega \tau_s'')^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\alpha'}{v^2} = \left(\frac{\alpha'}{v^2} \right)_{v \rightarrow 0} \left(\frac{v_0}{v} \right)^3 \sum_s \frac{C_s'' \tau_s''}{1 + (\omega \tau_s'')^2} / \sum_s C_s'' \tau_s''. \quad (4)$$

Методы расчета C_p ; C_v ; C' ; τ_1'' ; τ_2'' ; C_1'' ; C_1' и C_2' подробно изложены в работах [18—19]. При допущении, что $\tau_{BB} = \tau_{BA} = \tau_{AB}$ и $\mu_{\max}$ не зависит от состава системы, релаксационное поглощение при низких частотах определяется:

$$\alpha' = \alpha_A' \alpha_B' v_{0B} \left[\frac{1-x}{\alpha_A' v_{0B} x + \alpha_B' v_{0B} (1-x)} + \frac{x}{\alpha_A' v_{0B}} \right]. \quad (5)$$

Известно, что если аномальное поглощение звука в среде вызвано релаксационными явлениями с одним временем релаксации τ , то общее поглощение определяется уравнением:

$$\frac{\alpha}{v^2} = \frac{A}{1 + \left(\frac{v}{v_c} \right)^2} + B. \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что поглощение на длину волны λ состоит из двух частей. Первое слагаемое определяется релаксационным процессом, который можно выразить следующим образом

$$\mu = \alpha \lambda = \frac{A v v}{1 + (v/v_c)^2} = 2 \mu_{\max} \frac{v/v_c'''}{1 + (v/v_c''')^2}, \quad (7)$$

$$\mu_{\max} = \frac{1}{2} A v_c v_c, \quad (8)$$

где v_c — скорость звука на частоте v_c .

Второе слагаемое В представляет собой вклад в поглощение за счет вязкости и теплопроводности. Релаксационное поглощение на длину волны достигает своего максимума при частоте $v = v_c$

$$\mu_{\max} = \frac{\pi}{2} \frac{(C_p - C_v) C'}{\sqrt{C_p C_v (C_p - C') (C_v - C')}}. \quad (9)$$

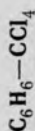
Нами сделана попытка обсудить полученные данные с этой точки зрения, так как в сероуглероде, бензоле, четыреххлористом углероде и их смесях наблюдаются аномальные поглощения.

Таблица 1



$x \cdot C_6H_6$	$\left(\frac{a}{\nu_2}\right) \cdot 10^{17}$ см ⁻¹ сек ²	$\left(\frac{a'}{\nu_2}\right) \cdot 10^{17}$ см ⁻¹ сек ² (уравнение (5))	A · 10 ¹⁷ см ⁻¹ сек ²	B · 10 ¹⁷ см ⁻¹ сек ²	ν_c (Мгц)	$\tau_1 \cdot 10^{10}$ сек (уравнение (2))	$\tau_2 \cdot 10^{10}$ сек (уравнение (2))	ν_0 М сек	$\left(\frac{a'}{\nu_2}\right) \cdot 10^{17}$ см ⁻¹ сек ² (уравнение (4))	ν_c М сек (уравнение (3))	ν_{max} (уравнение (7))	ν_{max} (уравнение (9))
0	5281	5276	5550	5,0	78	26,0	—	1153	1,4	1257	0,260	0,260
0,1	2430	3449	2430	5,6	192	16,4	3,81	1172	3,7	1283	0,286	0,287
0,3	1500	1917	1510	5,8	325	9,5	3,81	1196	9,5	1326	0,305	0,331
0,5	1190	1309	1200	6,4	410	6,6	3,81	1228	14,6	1377	0,313	0,367
0,7	1027	1035	1020	7,0	480	5,1	3,81	1265	15,0	1429	0,322	0,396
0,9	911	920	902	8,0	570	4,2	3,81	1304	15,8	1491	0,355	0,421
1,0	900	890	890	8,7	640	—	3,81	1324	16,4	1515	0,398	0,432

Таблица 2



$x \cdot CCl_4$	$\left(\frac{a}{\nu_2}\right) \cdot 10^{17}$ см ⁻¹ сек ²	$\left(\frac{a'}{\nu_2}\right) \cdot 10^{17}$ см ⁻¹ сек ² (уравнение (5))	A · 10 ¹⁷ см ⁻¹ сек ²	B · 10 ¹⁷ см ⁻¹ сек ²	ν_c (Мгц)	$\tau_1 \cdot 10^{10}$ сек (уравнение (2))	$\tau_2 \cdot 10^{10}$ сек (уравнение (2))	ν_0 М сек	$\left(\frac{a'}{\nu_2}\right) \cdot 10^{17}$ см ⁻¹ сек ² (уравнение (4))	ν_c М сек (уравнение (3))	ν_{max} (уравнение (7))	ν_{max} (уравнение (9))
0	900	890	890	8,7	640	3,81	—	1324	4,17	1515	0,398	0,432
0,1	792	759	780	10,0	755	3,32	1,5	1268	6,30	1451	0,431	0,436
0,3	601	590	590	11,0	1165	2,63	1,5	1162	9,40	1386	0,441	0,445
0,5	511	532	496	14,0	1560	2,19	1,5	1082	10,40	1244	0,444	0,454
0,7	451	510	440	16,0	1810	1,88	1,5	1029	9,60	1178	0,445	0,464
0,9	480	520	462	18,0	1900	1,64	1,5	960	10,80	1105	0,448	0,473
1,0	540	520	525	20,0	1960	—	1,5	935	17,00	1080	0,490	0,481

Сероуглерод — бензол

В табл. 1 дана зависимость величины α/ν^2 от концентрации и для сравнения приводятся значения α/ν^2 и $\mu_{\max}$, вычисленные по формулам (5), (7) и (9) для сероуглерода, бензола и для их смесей. Для системы CS_2 — C_6H_6 между вычисленными и экспериментальными значениями $\mu_{\max}$ имеется хорошее согласие, а для величин α/ν^2 максимальное расхождение достигает 29%.

При добавлении в CS_2 слабо поглощающей жидкости C_6H_6 поглощение в смеси уменьшается, причем при малом содержании бензола уменьшение величины α/ν^2 выражено более резко. С дальнейшим увеличением содержания бензола эти изменения α/ν^2 становятся все менее заметными. Результаты измерения частотной зависимости поглощения ультразвука для этой системы даны на рис. 1. Сплошная

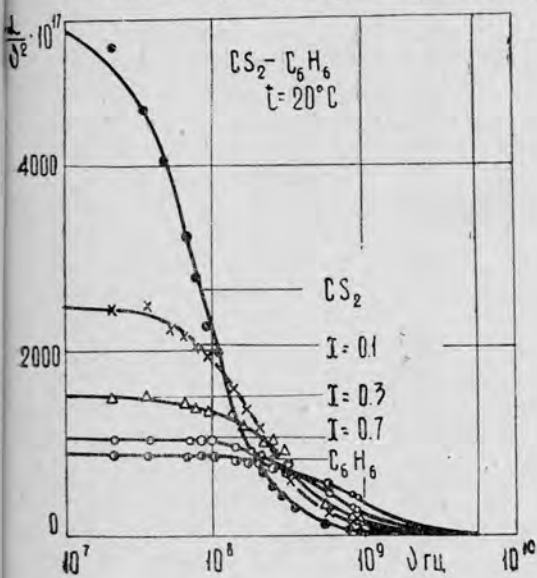


Рис. 1. Частотная зависимость поглощения в смесях CS_2 — C_6H_6 .

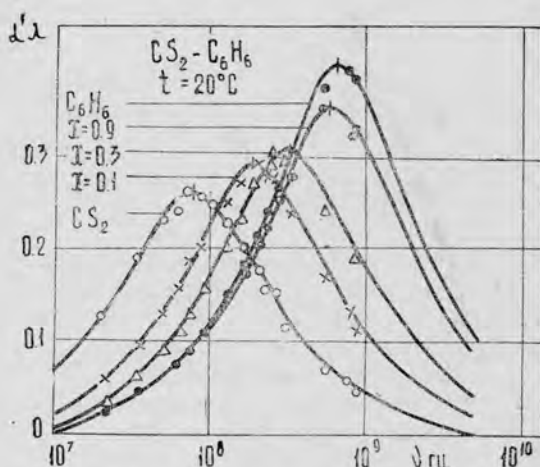


Рис. 2. Частотная зависимость поглощения на длину волны в смесях CS_2 — C_6H_6 .

линия обозначает величину α/ν^2 , вычисленную по формуле (6). При вычислении использовались параметры (A , B и ν_c табл. 1 и 2), которые подбирались таким образом, чтобы получить лучшие согласия вычисленных величин с полученными экспериментально.

Сравнение экспериментальных значений $\alpha\lambda$ и вычисленных по формуле (7) приведено на рис. 2. Эксперимент показывает, что с увеличением содержания бензола в сероуглероде частота релаксации смещается в сторону высоких частот.

Бензол — четыреххлористый углерод

Известно, что в таких смесях, как бензол — четыреххлористый углерод, электрические моменты обоих компонентов равны нулю, удельные объемы, коэффициенты преломления света и удельная рефракция при выражении состава в молекулярных процентах являются аддитивными величинами. Плотность линейно изменяется с температурой как в отдельных компонентах, так и в смесях [20]. Ме-

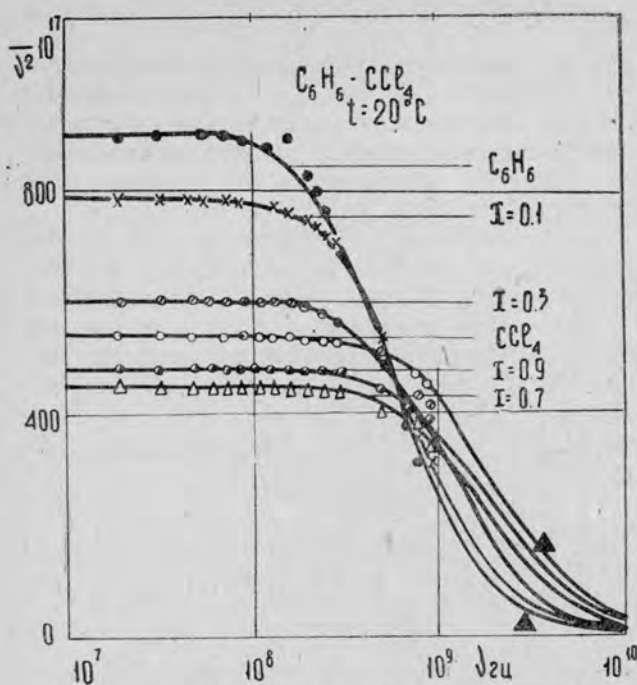


Рис. 3. Частотная зависимость поглощения в смесях $C_6H_6-CCl_4$; ▲—данные И. Л. Фабелинского.

ние первоначально уменьшается до концентрации 0,7 м. д., а затем снова увеличивается, то есть концентрационная зависимость имеет минимум. Падение поглощения ультразвука, по-видимому, можно объяснить обменным релаксационным механизмом, если предположить, что столкновение разнородных молекул более эффективно, чем столкновение однородных молекул.

На рис. 3 и 4 приведены теоретические кривые, построенные согласно формулам (6) и (7), совместно с экспериментальными данными. В нашем эксперименте, начиная с 200—300 Мгц, заметно наблюдается уменьшение поглощения ультразвука от частоты. Экспериментальные данные (рис. 3 и 4) достаточно хорошо укладываются на теоретические кривые, построенные для процесса с одним временем релаксации.

тодика обсуждения данной системы та же, что и для системы сероуглерод—бензол.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные, показывающие зависимость поглощения звука от концентрации, величины α/v^2 и ρ_{max} , вычисленные по формулам (5), (7) и (9). Для этой системы имеется хорошее согласие между вычисленными и экспериментальными значениями поглощения и ρ_{max} .

Концентрационная зависимость поглощения звука (табл. 2) показывает, что в системе бензол—четырёххлористый углерод при добавлении второго компонента поглоще-

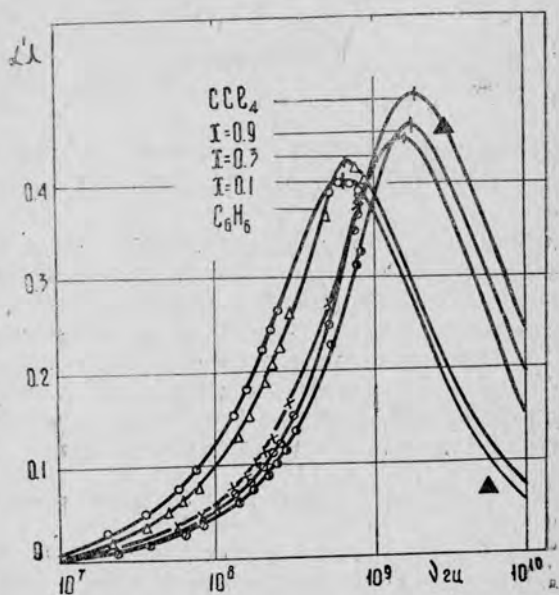


Рис. 4. Частотная зависимость поглощения на длину волны в смесях $C_6H_6-CCl_4$; ▲—данные И. Л. Фабелинского.

МАГНИТОМЕТР НА ДАТЧИКЕ ГАУССА ИЗ АНТИМОНИДА ИНДИЯ

Высокая чувствительность, надежность, малые габариты — все это способствовало широкому распространению гальваноманитных датчиков в разработке магнитометров [1]. В подавляющем большинстве из них использован датчик Холла. Однако датчики Гаусса (магнитосопротивления) из полупроводниковых материалов для измерения магнитных полей использовались недостаточно, хотя в последнее время они занимают все большее и большее место в магнитометрии.

Результаты проведенных нами экспериментов дают возможность сделать вывод, что датчики Гаусса обладают всеми свойствами, которые необходимы для измерения магнитных полей в широком диапазоне от $H=0,01$ э и выше. Однако следует отметить, что специфические особенности датчиков магнитосопротивления в области слабых магнитных полей затрудняют их внедрение в повседневную практику. К таким особенностям можно отнести нелинейность характеристики

$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = f(H)$ и относительно низкую чувствительность к слабым магнитным полям ($H < 1$ кэ).

Датчик магнитосопротивления и его включение в схему

В описываемом магнитометре использован датчик, изготовленный из InSb n -типа с подвижностью носителей тока выше 60 000 см/в.сек. Технология изготовления датчика описана в работе [2].

Приводим параметры датчика магнитосопротивления, который применен в данном приборе: $R_0=143$ ом, $l=24$ мм, $b=24$ мм, $d=0,065$ мм. Для увеличения эффективности пластина датчика Гаусса разрезана на полосы $0,8 \div 1,0$ мм.

При изменении температуры окружающей среды сопротивление датчика несколько изменяет свою величину, что ведет к погрешностям в измерениях.

Следует отметить, что температурную стабильность датчика магнитосопротивления можно повысить, если изготовить его из таких материалов, как арсенид индия, арсенид галлия, кремния или легиро-

ванного антимонида индия. Однако сохранить вышеуказанную чувствительность прибора на основе температуроустойчивых полупроводниковых материалов затруднительно из-за низкого уровня сигнала с выхода моста.

В описываемом магнитометре датчик Гаусса включался в мостовую схему (рис. 1а). Сопротивление датчика в магнитном поле может быть определено из выражения $R_M = R_{M0} (1 + \alpha)$, (1), где R_{M0} — начальное сопротивление датчика Гаусса; $\alpha = A^2 \mu B^2$; A — коэффициент формы; μ — подвижность носителей тока и B — индукция магнитного поля [4].

Выходное напряжение согласно схеме (рис. 1) дается следующим выражением:

$$U_{\text{вых}} = \frac{U_{\text{вх}}}{2} \frac{\Delta R_M}{2R_{M0} + \Delta R_M} = \frac{U_{\text{вх}}}{2} \frac{\frac{\Delta R_M}{R_{M0}}}{2 + \frac{\Delta R_M}{R_{M0}}},$$

Из выражения (1) имеем:

$$\frac{\Delta R_M}{R_{M0}} = \alpha, \text{ тогда } U_{\text{вых}} = \frac{U_{\text{вх}}}{2} \frac{\alpha}{2 + \alpha}. \text{ Это выраже-}$$

ние справедливо для случая, когда магнитосопротивление является лишь одним плечом моста. Мост с датчиком Гаусса питается импульсным напряжением [5]. Схема моста позволяет производить балансировку как активной, так и реактивной составляющей.

Принципиальная схема магнитометра

Принципиальная схема магнитометра приведена на рис. 2. Импульсное напряжение вырабатывается однополупериодным мультивибратором (J_2), который управляется блокинг-генератором, собранным на триодной части 6Ф1П (J_1).

Выработанный сигнал поступает на усилитель мощности и через выходной трансформатор Тр-2 (табл. 1) на измерительный мост. Это напряжение имеет следующие параметры:

- $U_m = 10$ в — амплитуда импульса;
- $Q = 10$ — скважность импульса;
- $\tau = 200$ мксек — длительность;
- $f = 500$ гц — частота следования.

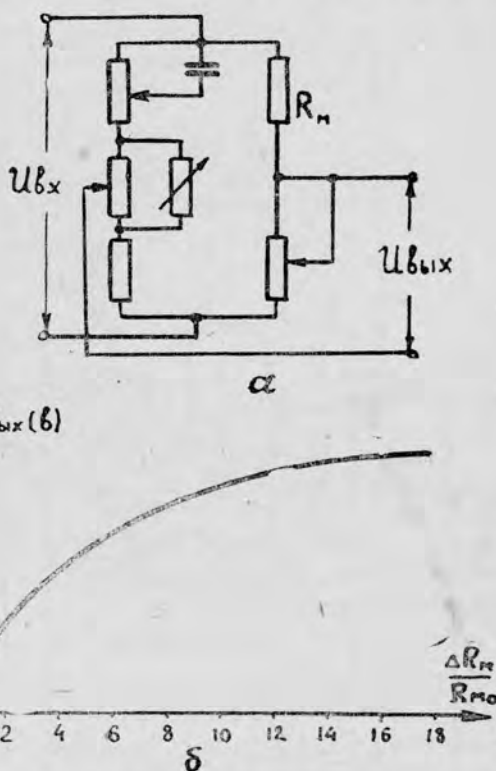


Рис. 1. а — Измерительный мост, б — вольтамперная характеристика моста.

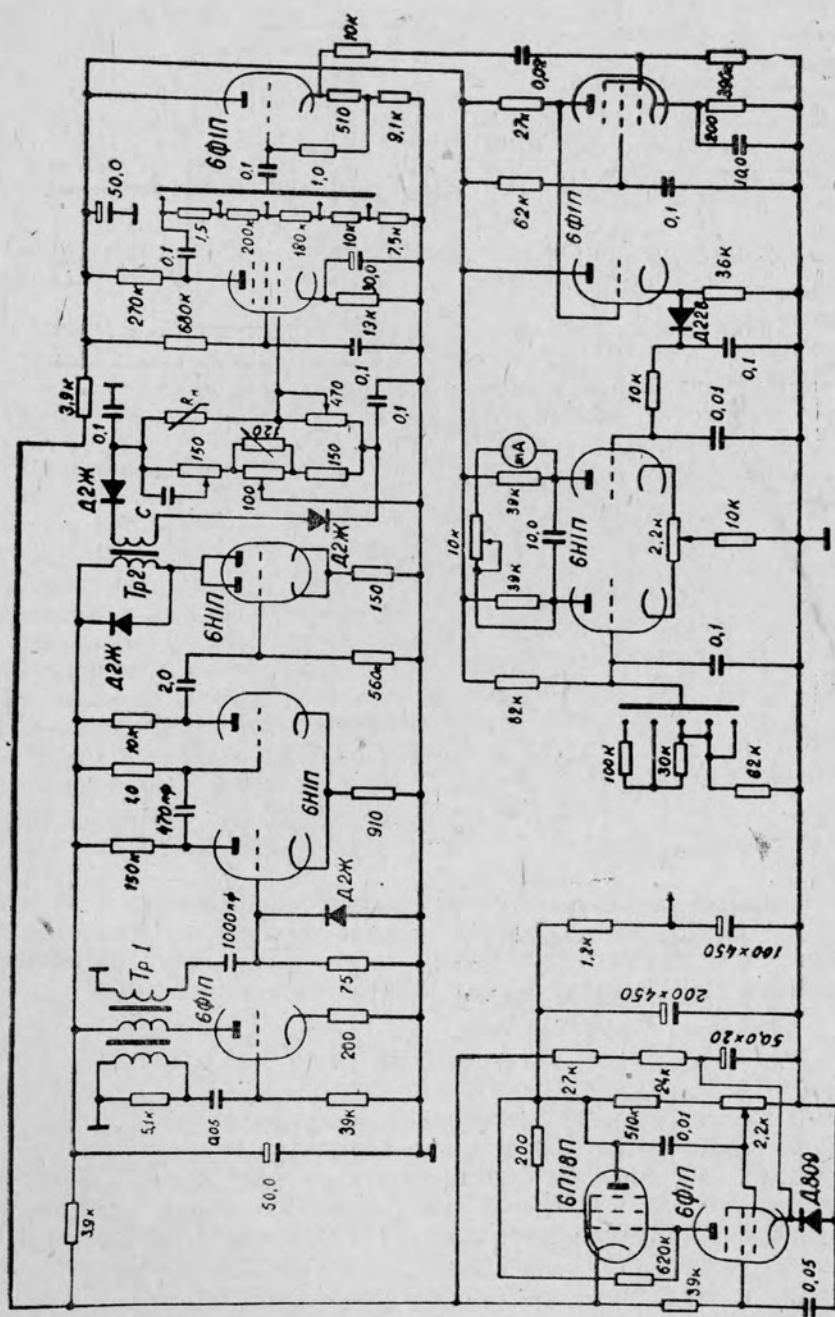


Рис. 2. Принципиальная схема прибора.

Таблица 1

Данные трансформаторов

Наименование трансформатора	Число витков, марка и диаметр провода				Примечание
	обмотка				
	I	II	III	IV	
Тр-1	800 ПЭЛ 0,14	800 ПЭЛ 0,14	500 ПЭЛ 0,14	—	Железо Ш 12 4 см ²
Тр-2	500 ПЭЛ 0,14	235 x 2 ПЭЛ 0,23	—	—	Железо Ш 12 4 см ²
Силовой трансформатор	912 ПЭЛ 0,35	930 ПЭЛ 0,24	30 ПЭЛ 1,0	30 ПЭЛ 1,0	Железо Ш 28 12 см ²

Выходное напряжение на выходе моста имеет амплитудную характеристику, представленную на рис. 16.

Из графика видно, что при $\frac{\Delta R_m}{R_{m0}} < 2$ характеристика линейна и может быть использована в схемах измерения магнитных полей. Импульсное напряжение, возникшее в результате разбаланса моста, подается на предварительный усилитель напряжения (J_3) и далее на интегрирующий усилитель ($J_{4,3}$ и J_5).

Результаты испытаний

Коэффициент усиления всего усилительного тракта $K=2 \cdot 10^4$. Измеритель собран на электронных лампах и начинает работать от импульсного напряжения $U_{вх}=5$ мкВ, что соответствует разбалансу моста $\frac{\Delta R_m}{R_{m0}}=6,7 \cdot 10^{-6}$. Отсюда следует, что данным прибором могут быть

измерены магнитные поля, которые вызывают изменение сопротивления указанного порядка. Нижний предел измерения $H=0,01$ э. Вся шкала прибора разбита на 5 диапазонов. Характеристика третьего диапазона дана на рис. 3.

Таблица 2

Деления шкалы	Градировочные данные				
	Диапазоны H (эрстед)				
	I	II	III	IV	V
10	0,15	1	4,0	135	1 000
20	0,20	2	17,0	285	2 100
30	0,25	3	30,0	390	3 100
40	0,40	5	50,0	490	4 100
50	0,60	7	70,0	690	5 100
60	0,80	9	90,5	790	6 100
70	1,00	11	110,0	890	7 100
80	1,20	13	130,0	940	8 100
90	1,40	15	150,0	1090	9 100
100	1,60	17	170,0	1190	10 100

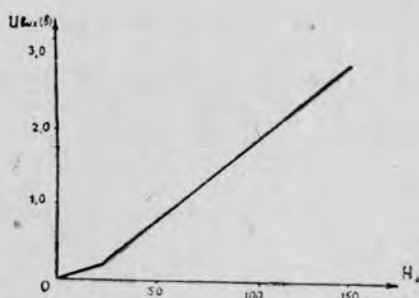


Рис. 3. Калибровочная характеристика третьего диапазона.

Из графика видно, что кривая имеет два линейных участка с разной крутизной, которые занимают 30% и 70% шкалы соответственно. Для измерения напряженности магнитного поля была составлена градуировочная табл. 2.

Конструктивно прибор выполнен в одной упаковке ($290 \times 190 \times 160$) с выносным датчиком, который соединяется с прибором при помощи экранированного кабеля с разъемом. На передней панели установлен переключатель на 5 диапазонов, измерительная головка ИТ-1 и ручки балансировки моста. Блок питания дает возможность получить постоянное стабилизированное питание всех анодных цепей измерителя $U_a = +200$ в. Мощность, потребляемая прибором, $P = 80$ вт.

Выводы

Экспериментальное исследование показало, что прибор на основе датчика Гаусса из InSb может быть использован для измерения постоянных магнитных полей порядка 0,01 э. Дальнейшее увеличение чувствительности с датчиком в одном плече затруднительно из-за увеличения его температурной стабильности. Применение импульсного напряжения для питания измерительного моста позволило на два порядка повысить эффективность использования датчика. Его принципиальная схема проще в наладке, чем схемы, используемые с датчиком Холла. Следует отметить, что чувствительность данного магнитометра увеличена более чем на два порядка по сравнению с существующим гауссметрами.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
28 сентября 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богомолов В. Н. — Устройства с датчиками Холла и датчиками магнитосопротивления. Госэнергоиздат, М., 1961.
2. Суханов С., Арустамова М. В., Сыркина В. Ф. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1966.
3. Борщенко Е. И., Котенко Г. И., Фоменко Е. П. — Тр. ЛИАП, вып. 43, Л., 1964.
4. Борщенко Е. И., Котенко Г. И. — Тр. ЛИАП, вып. 43, Л., 1964.
5. Юдин Е. Е. — Автоматика и телемеханика, т. 23, № 3, 1962.

УДК 539.293.011.25.

А. Д. БЕРКЕЛИЕВ
В. В. ГАЛАНОВ
Д. Н. НАСЛЕДОВ

ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ВЫСОКООМНЫХ КРИСТАЛЛАХ p -InSb

Введение

Высокоомные кристаллы ($\rho = 10 \div 1000$ ом.см) сурьмянистого индия p -типа с концентрацией дырок $p_0 = 10^{12} \div 10^{14}$ см⁻³ при 78°К применяются для создания высокочувствительных приемников инфракрасных лучей [1—3], магнитодиодов и других приборов. В последнее время на основе таких кристаллов получены инжекционные лазеры [4]. Параметры этих приборов в значительной степени определяются временем жизни неравновесных носителей тока, равновесной концентрацией дырок, энергетическими уровнями в запрещенной зоне и другими свойствами. Так, например, анализ работы фотосопротивления показывает, что пороговая чувствительность его улучшается с уменьшением концентрации равновесных носителей тока (дырок) и увеличением времени жизни τ , как $\frac{p_0}{\tau}$ или $\left(\frac{p_0}{\tau}\right)^{1/2}$ в зависимости от природы шумов.

Времени жизни неравновесных носителей тока в p -InSb посвящено много работ. Но систематическое исследование τ в высокоомных кристаллах p -типа с концентрацией дырок $p_0 < 10^{14}$ см⁻³ практически не проводилось. Механизм рекомбинации неравновесных носителей тока в InSb окончательно не выяснен. Если высокотемпературные данные по τ ($T > 250^\circ\text{K}$) для собственного материала удовлетворительно объясняются по теории ударной рекомбинации [5], то при объяснении данных в области температур $T = 78\text{—}200^\circ\text{K}$ встречаются противоречия и определенные трудности. Данные по τ в p -InSb ($p_0 \geq 10^{14}$ см⁻³) в области температур $T = 78\text{—}200^\circ\text{K}$ обсуждались на основании двух моделей рекомбинации: по одноуровневой [5] (с $E = 0,05$ эв) рекомбинационной модели Шокли-Рида [6] (модель I) с независимым от температуры сечением захвата дырок и по двухуровневой [7, 8] ($E_a = 0,12$ эв и $E_2 = 0,055$ эв от потолка валентной зоны) модели Шокли-Саа [9] (модель II). При этом модель I не объяснила данные по τ при $T > 110^\circ\text{K}$. Было сделано предположение, что расхождение между теорией и экспериментом при $T > 110^\circ\text{K}$ связано либо с существованием более глубокого рекомбинационного уровня, либо с изменением сечения захвата носителей тока с температурой. Модель II (с $E_a = 0,12$ эв и

$E_2=0,055$ эв) дала хорошее согласие с экспериментом во всей области температур. В работе [10] показано, что одноуровневая модель рекомбинации с $E_a=0,12$ эв с зависящим от температуры сечением захвата дырок дает одинаковые результаты с моделью II. Как будет показано ниже, данные для кристаллов с $p_0=10^{12} \div 10^{13}$ см⁻³ не согласуются с этим выводом.

В данной работе для выяснения механизма рекомбинации исследовалось время жизни τ в высокоомных кристаллах p -InSb в зависимости от температуры ($78 \div 300^\circ\text{K}$), рода (медь, германий) и концентраций легирующей примеси ($p_0=10^{12} \div 4 \cdot 10^{14}$ см⁻³) и т. д. Значение τ определялось по измерениям стационарной фотопроводимости и фотомagnetного эффекта, а также по измерениям генерационно-рекомбинационного (г-р) шума и кинетики фотопроводимости.

Методика эксперимента

Исследования проводились на монокристаллических образцах антимонида индия p -типа с концентрацией дырок $p_0=10^{12} \div 4 \cdot 10^{14}$ см⁻³ при 78°K . Исследованы образцы с примесью германия, полученные вытягиванием из расплава, и образцы из кристаллов n -типа легированием медью или термообработкой. Образцы с размерами $7 \times 2 \times 0,5$ мм³ были приготовлены шлифовкой с последующим травлением в CP-4. Чтобы исключить влияние контактов на измеряемые эффекты к образцам, помимо токовых, припаивались потенциальные выводы. При исследовании стационарной фотопроводимости и фотомagnetного эффекта образец помещался в вакуумный криостат с окном из сапфира и освещался модулированным светом ($\lambda = 1,5, 2,5$ мкр) с частотой модуляции 500 гц. Источником излучения служили лампы накала или глобар. Для исследования кинетики фотопроводимости в качестве безинерционных источников излучения прямоугольных импульсов света использовались рекомбинационные (излучательные) диоды [11] некогерентного излучения из GaAs, InAs, InSb, изготовленные в лаборатории электронных полупроводников ФТИ АН СССР. Диоды питались от генератора импульсных сигналов типа ГИП-2. При исследовании кинетики фотопроводимости образец помещался в непосредственной близости от излучательного диода, а при измерении шума образец находился в темноте и был окружен стенками с температурой 78°K . Сигнал (шум) от образца подавался на вход низкошумящего предусилителя, а затем на основной усилитель типа У2-1А (или УЗ-7) и анализатор напряжения типа «Орион». Измерение фотопроводимости и фотомagnetного эффекта производилось в режиме разомкнутой цепи. Шум образца измерялся как в режиме разомкнутой цепи, так и при нагрузке. При измерении фотопроводимости и фотомagnetного эффекта на высокоомных образцах (при высоких температурах) на вход предусилителя подключался повышающий трансформатор.

Определение времени жизни неравновесных носителей тока

Ниже приводятся результаты исследования 5 образцов, легированных медью, и 6 образцов, легированных германием. Концентрация дырок в образцах при 78°K составляла $p_0=10^{12} \div 4 \cdot 10^{14}$ см⁻³ (табл. 1).

Времена жизни неравновесных носителей тока $\tau_{\text{фп}}$ и $\tau_{\text{фм}}$ определялись по значениям фототоков, с использованием выражения [12].

$$i_{\text{фп}} = \left(1 + \frac{1}{b}\right) e p_n I_0 E d \tau_{\text{фп}}, \quad (1)$$

$$\iota_{\text{фм}} = \left(1 + \frac{1}{b}\right) e \mu_n I_0 H d \sqrt{D^* \tau_{\text{фм}}} \quad (2)$$

где D^* — эффективный коэффициент диффузии носителей тока, который в области слабых магнитных полей сводится к известному амбиполярному коэффициенту диффузии.

$$D^* = \mu_n \frac{kT}{e} \frac{1 + \frac{p_0}{n_0}}{\frac{\mu_n}{\mu_0} + \frac{p_0}{n_0}}, \quad (3)$$

e — заряд электрона; I_0 — интенсивность падающего на образец света; μ_n и μ_p — подвижность электронов и дырок соответственно; d — ширина образца; E — напряженность электрического поля в образце; H — напряженность магнитного поля; k — постоянная Больцмана; n_0 и p_0 равновесные концентрации электронов и дырок. Если избыточные носители захватываются на ловушках, то времена жизни, определяемые по фотопроводимости ($\tau_{\text{фп}}$) и фотомагнитному эффекту ($\tau_{\text{фм}}$), не равны друг другу. В таком случае, как показал Циттер [13], $\tau_{\text{фп}}$ и $\tau_{\text{фм}}$ выражаются через τ_n и τ_p следующим образом:

$$\tau_{\text{фм}} = \frac{\tau_n + \frac{n_0}{p_0} \tau_p}{1 + \frac{n_0}{p_0}}, \quad (4)$$

$$\tau_{\text{фп}} = \frac{\tau_n + \tau_p/b}{1 + 1/b}, \quad (5)$$

где τ_n и τ_p времена жизни электронов и дырок соответственно. Из формул (1), (2) и (4), (5) видно, что для определения $\tau_{\text{фп}}$, $\tau_{\text{фм}}$ и τ_n , τ_p необходимо знание интенсивности падающего на образец света и подвижностей как основных (дырок), так и неосновных (электронов) носителей тока. Для определения $\tau_{\text{фм}}$ в области смешанной проводимости необходимо знать также n_0 и p_0 .

Таблица 1

Параметры исследуемых образцов при 78°K

Номер образца	p_0 , см ⁻³	$u = R \times \sigma$, см ² /в. сек.	Примечание
13p1,5 (Cu)	$1,5 \cdot 10^{13}$	$4,3 \cdot 10^3$	Образцы, легированные медью
13p2,2 (Cu)	$2,2 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^3$	"
13p2,6 (Cu)	$2,6 \cdot 10^{13}$	$4,7 \cdot 10^3$	"
13p3,3 (Cu)	$3,3 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^4$	"
14p1,1 (Cu)	$1,1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^3$	"
12p1,6 (Ge)	$1,6 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^3$	Образцы, легированные германием
12p3 (Ge)	$3 \cdot 10^{12}$	—	"
12p3,3 (Ge)	$3,3 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^3$	"
13p3 (Ge)	$3 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^4$	"
14p1,5 (Ge)	$1,5 \cdot 10^{14}$	—	"
14p3,6 (Ge)	$3,6 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^3$	"

Интенсивность падающего (I_0) на образец света определялась по термостолбику, а также по отношению фототоков при высоких температурах, где захватом неравновесных носителей тока можно было пренебречь ($\tau_n = \tau_p$). Результаты этих измерений в большинстве случаев давали одни и те же значения I_0 . При этом I_0 устанавливалось такое, при котором время жизни τ не зависело от интенсивности света.

Из измерений эффекта Холла и электропроводности в области примесной проводимости определялась холловская подвижность дырок $\mu_p = R \times \sigma \text{ см}^2/\text{в.сек}$, а в области собственной проводимости холловская подвижность электронов $\mu_n = R \times \sigma \text{ см}^2/\text{в.сек}$. Значения подвижности электронов μ_n при $T=80^\circ\text{K}$ определялись из полевой зависимости фотоманнитного тока [5]. В области примесной проводимости значения μ_n получались аппроксимацией данных μ_n при 80°K и в области смешанной проводимости. В области смешанной проводимости μ_n определялось по значениям коэффициента Холла в максимуме (в p -типе) и в области истощения. Для подвижности дырок в области собственной проводимости использовались данные работы [14] из измерения поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена.

Отношение $\frac{p_0}{n_0}$ (или n_0/p_0) определялось из закона действующих масс $n_0 p_0 = n_i^2$, где n_i — концентрация носителей тока в области собственной проводимости, которая вычислялась по формуле [15]

$$n_i \approx 6 \cdot 10^{14} T^{3/2} e^{-\frac{1510}{kT}} \quad (6)$$

При вычислении $\frac{p_0}{n_0}$ учитывалось изменение концентрации дырок в области примесной проводимости, имеющее место в образцах с $p_0 < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [6].

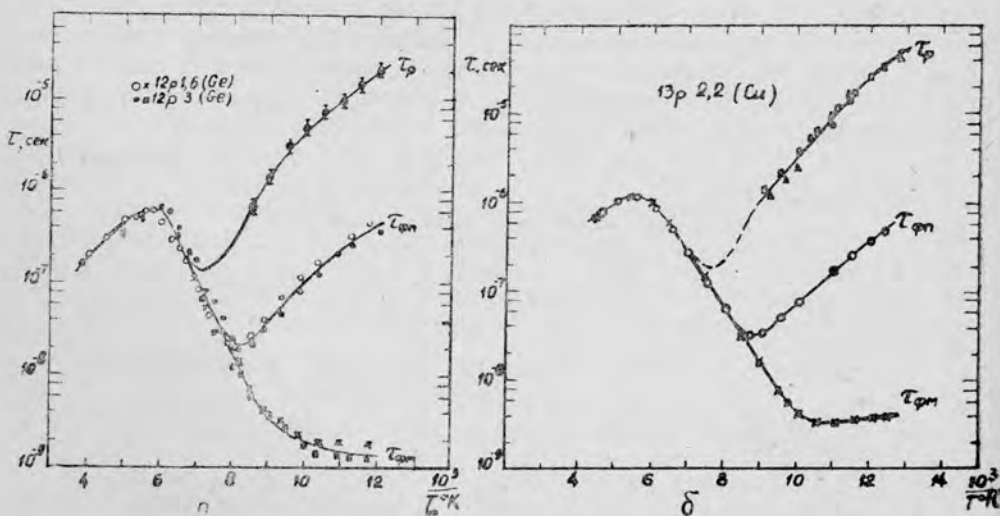


Рис. 1. Температурные зависимости $\tau_{\text{фп}}$, $\tau_{\text{фм}}$ и τ_p . а — Образцы 12p1,6 (Ge), 12p3 (Ge) с примесью германия; б — образец 13p2,2 (Cu) с примесью меди. ●, △, □ — времена жизни дырок, определенные соответственно по кинетике фотопроводимости, спектру 2- p шума и стационарной фотопроводимости.

На рис. 1 приводится зависимость $\tau_{\text{фп}}$ и $\tau_{\text{фм}}$ от температуры для образцов 12p1,6 (Ge), 12p3(Ge) с примесью германия (рис. 1 а) и для образца 13p2,2 (Cu) с примесью меди (рис. 1 б). Сравнение результатов, полученных на образцах с различными примесями, показывает, что характер кривых $\tau_{\text{фп}} = f(T)$, $\tau_{\text{фм}} = f(T)$, а также сами величины τ не зависят от рода легирующей примеси. Как видно из рисунка, на кривых $\tau_{\text{фп}}(T)$ и $\tau_{\text{фм}}(T)$ наблюдается три четко выделенных области. В области низких температур $\tau_{\text{фп}}(T)$ с ростом температуры падает приблизительно по экспоненциальному закону и наибольший наклон соответствует образцам с низкой концентрацией дырок при 78°K ($p_0 = 10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-3}$). При дальнейшем росте T $\tau_{\text{фп}}(T)$ проходит через минимум, затем растет по экспоненциальному закону с энергией активации 0,12 эв для всех образцов, достигает максимума, после чего снова падает. $\tau_{\text{фм}}$ в области низких температур (80° ÷ 100°K) практически остается постоянным. Выше этой температуры $\tau_{\text{фм}}$ растет по экспоненциальному закону с энергией активации ~ 0,12 эв и при температурах (130—140°K) совпадает с $\tau_{\text{фп}}$.

На рис. 1, кроме $\tau_{\text{фп}}$ и $\tau_{\text{фм}}$, приведены также результаты измерения $\tau_{\text{рел}}$ (по спаду и подъему фотопроводимости), $\tau_{\text{г-р}}$ (постоянная г-р шума) и τ_p , определенное из данных $\tau_{\text{фп}}$ по формуле (5). Эти данные хорошо совпадают.

Обсуждение результатов исследования

Из вышеприведенной зависимости $\tau(T)$ видно, что фотопроводимость в InSb p -типа в области температур (78 ÷ 120°K) в основном определяется вкладом неравновесных дырок, так как электроны при этих температурах сильно захватываются на ловушках ($\tau_n \ll \tau_p$).

Действительно, при низких температурах (при $\frac{n_0}{p_0} \ll 1$) $\tau_{\text{фм}}$ равно времени жизни электронов ($\tau_{\text{мф}} = \tau_n$) и при $T \sim 80^\circ\text{K}$ имеет значения $\tau_n \approx 10^{-9} \div 10^{-10}$ сек, а $\tau_p \approx \tau_{\text{фп}} \cdot b > 10^{-6}$ сек, то есть $\tau_p \gg \tau_n$. Тот факт, что в области низких температур ($T < 110^\circ\text{K}$) $\tau_p = \tau_{\text{г-р}} = \tau_{\text{рел}}$ дает основание заключить, что механизм, ограничивающий их величины, один и тот же. Анализ показывает, что глубокий уровень (с $E_a = 0,12$ эв), находящийся в процессе ионизации (который четко проявляется при исследовании электрических свойств кристаллов InSb p -типа [16] с концентрацией дырок $< 10^{13} \text{ см}^{-3}$), одновременно является центром рекомбинации и источником возникновения генерационно-рекомбинационного шума. Однако предположение о существовании второго рекомбинационного уровня с $E_2 = 0,055$ эв, введенного [7—8] для объяснения низкотемпературных данных по $\tau = f(T)$, не подтверждается на опыте при исследовании свойств высокоомных кристаллов p -InSb (с $p_0 = 10^{12} \div 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

Мы проанализировали полученные для чистых кристаллов ($p_0 = 10^{12} \div 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) данные по $\tau = f(T)$ и $\tau = f(p_0)$ в области температур (78 ÷ 200°K) на основании следующих трех моделей: а) модель I ($E_a = 0,12$ эв) с независимым от температуры сечением захвата носителей тока; б) модель Ia—это модель I с зависящим от температуры сечением захвата дырок, в) модель II—двухуровневая модель с $E_a = 0,12$ эв и $E_2 = 0,055$ эв. В области высоких температур $T > 200^\circ\text{K}$ данные по $\tau(T)$ сопоставляются с теорией междозонной рекомбинации (излучательной и ударной).

Температурная зависимость

На рис. 2а приводятся результаты расчетов времени жизни электронов $\tau_n(T)$ и дырок $\tau_p(T)$, по одноуровневой модели рекомбинации и сравнение их с экспериментом для образца с $p_0 = 3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для одноуровневой модели (модель I) времена жизни электронов и дырок определяются по формулам [6]

$$\tau_n = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1) + \tau_{n0}[(p_0 + p_1) + N_t p_1 / (p_1 + p_0)]}{n_0 + p_0 + N_t p_0 p_1 / (p_1 + p_0)^2}, \quad (7)$$

$$\tau_p = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1) + \tau_{p0}[(n_0 + n_1) + N_t n_1 / (n_1 + n_0)]}{n_0 + p_0 + N_t n_1 n_0 / (n_1 + n_0)^2}. \quad (8)$$

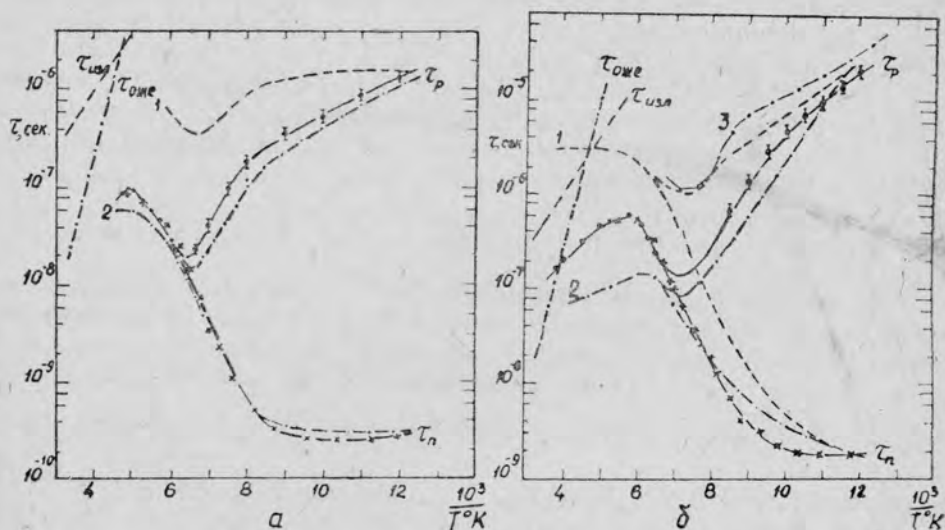


Рис. 2. Температурные зависимости времени жизни электронов и дырок для образцов с $p_0 = 3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $p_0 = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$; 1 и 2 — теоретические кривые, рассчитанные по одноуровневой модели рекомбинации (Шокли-Рида) соответственно для независимого (модель I) и зависящего (модель Ia) от температуры сечения захвата дырок; 3 — теоретическая по модели II; $\tau_{изл}$ — время жизни для излучательной рекомбинации; $\tau_{оже}$ — для Оже-рекомбинации.

Времена жизни носителей тока по этим формулам вычислялись нами при следующих предположениях.

а) Рекомбинация неравновесных носителей тока идет через глубокий уровень, расположенный на расстоянии $E_a = 0,12 \text{ эВ}$ (при 0°K) от потолка валентной зоны или на $E_1(0) = E_s(0) - E_a = 0,14 \text{ эВ}$ ниже края зоны проводимости. Концентрация центров, создающих этот уровень, равна $N_t = (1 \div 3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$;

б) сечение захвата дырок зависит от температуры и $\tau_{p0} \approx \frac{A e^{0,04/kT}}{\sqrt{T}}$,

где A — постоянная, зависящая только от концентрации центров рекомбинации;

в) зависимости $n_1(T)$ и $p_1(T)$ в формулах имеют вид:

$$n_1 = N_c e^{\frac{\alpha}{k}} e^{-\frac{0,14}{kT}}; \quad p_1 = N_v e^{\frac{\gamma}{k}} e^{-\frac{0,12}{kT}},$$

где N_c — плотность состояний в зоне проводимости ($m_n = 0,013 m_0$);
 α — температурный коэффициент энергетического зазора E_i ;
 N_v — плотность состояний в валентной зоне ($m_p = 0,5 m_0$);
 γ — температурный коэффициент энергетического зазора E_a .

По данным оптического поглощения при 78°K $E_i = 0,13$ эв [10], отсюда для α получается значение, равное $1,3 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Для температурного коэффициента γ использовалось значение $1,7 \cdot 10^{-4}$ эв/град, полученное вычитанием α от температурного коэффициента ширины запрещенной зоны InSb ($3 \cdot 10^{-4} - 1,3 \cdot 10^{-4} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ эв/град). После подстановки вышеприведенных параметров для n_1 и p_1 получим:

$$p_1 = 1,22 \cdot 10^{16} T^{3/2} e^{-\frac{0,12}{kT}}; \quad n_1 = 3,24 \cdot 10^{13} T^{3/2} e^{-\frac{0,14}{kT}}.$$

Заметим, что при этих предположениях формулы (7) и (8) для образцов с $p_0 \geq 10^{14}$ см⁻³ в области температур $T = 78 - 120^\circ\text{K}$ упрощаются и принимают вид:

$$\tau_p \approx \frac{\tau_{p0} N_t}{p_0} \quad \text{и} \quad \tau_n \approx \frac{\tau_{n0} [(p_0 + p_1) + N_t p_1] (p_1 + p_0)}{p_0 + N_t p_1 p_0 / (p_1 + p_0)^2}. \quad (9)$$

Отсюда видно, что при $\tau_{p0} = \text{const}$ $\tau_p(T)$ будет постоянным в области $T = 78 - 120^\circ\text{K}$, так как известно, что в образцах с $p_0 \geq 10^{14}$ см⁻³ концентрация дырок в области примесной проводимости постоянна [16]. Для объяснения экспериментальных данных $\tau(T)$ на основе одноуровневой модели необходимо предположить, что коэффициент захвата дырок изменяется с температурой. Закон изменения сечения захвата дырок с температурой определяется из данных эксперимента. Возможность изменения сечения захвата носителей тока с температурой в области примесной проводимости рассматривалась в работах [10, 17].

На рис. 2а кривая 1 рассчитана по формуле (8) для независимого от температуры сечения захвата носителей, а кривая 2 для случая с зависящим от температуры сечением захвата дырок. Как видно, теоретическая кривая 1 не объясняет экспериментальные данные по τ . Кривая 2 находится в хорошем согласии с экспериментом во всей области температур (теория, основанная на двухуровневой модели для образцов с $p \geq 10^{14}$ см⁻³ также дает хорошее согласие с экспериментом [7]).

При интерпретации данных для образцов с $p_0 = 10^{12} - 510^{13}$ см⁻³ на основании моделей I и II встречаются значительные затруднения. На рис. 2б приводятся теоретические и экспериментальные значения $\tau = f(T)$ для образца с $p_0 = 1,6 \cdot 10^{12}$ см⁻³. Кривая 1 рассчитана по модели I ($\tau_{p0} = \text{const}$), кривая 2 — по модели Ia при $\tau_{p0} \sim \frac{e^{0,041kT}}{\sqrt{T}}$, а кривая 3 — по модели II.

Как видно из рис. 2б, экспериментальные данные по $\tau = f(T)$ в области температур (78—140°K) удовлетворительно согласуются с моделью Ia, учитывающей изменение сечения захвата дырок с температурой. Однако в области температур $T > 140^\circ\text{K}$ такого согласия не наблюдается. Экспериментальные данные по $\tau = f(T)$ в этой области температур находятся между кривыми 1 и 2*. Для образцов с $p_0 = 10^{12} - 510^{13}$ см⁻³ модель II не объясняет данные по времени жизни

* Экспериментальные данные во всей области температур согласуются с моделью Ia, если предположить, что сечение захвата дырок зависит от температуры лишь в области проводимости, а в собственной области — постоянно.

ни в области низких, ни в области высоких температур (рис. 2б, кривая 3).

При высоких температурах (в области собственной проводимости) данные по времени жизни объясняются междузонной ударной и изучательной рекомбинациями, причем преобладающим механизмом является ударная рекомбинация. На рис. 3 приведены теоретические значения $\tau_{оже}$ и $\tau_{изл}$. Значения $\tau_{оже}$ вычислялись по формуле [18]

$$\tau_{оже} = \frac{0,38 \cdot 10^{-18} \chi^2 (1+\mu)^{1/2} (1+2\mu) \exp \left[\frac{1+2\mu}{1+\mu} \frac{E_g}{kT} \right]}{(m_n/m_0) |F_1 F_2|^2 \left(\frac{kT}{E_g} \right)^{3/2}} \quad (10)$$

при следующих значениях параметров: $m_n = 0,013 m_0$; $\chi = 16,7$; $\alpha_g = 310^{-4}$ эв/град; $E_g(0) = 0,26$ эв; $(F_1 F_2) = 0,25$; $\mu = \frac{v_n}{v_p}$; $m_p = 0,18 m_0$ или $0,5 m_0$. $\tau_{изл}$ в области собственной проводимости вычислялось по формуле [15].

$$\tau_{изл} \approx 310^{-9} e^{\frac{1510}{T}} \quad (10)$$

Концентрационная зависимость τ

На рис. 3 приведена концентрационная зависимость $\tau_{фп}$ при 83°K. Как видно из рисунка, с ростом (концентрации дырок) p_0 от 10^{12} до $3 \cdot 10^{13}$ см⁻³ $\tau_{фп}$ практически не зависит от p_0 , с дальнейшим ростом p_0 $\tau_{фп}$ начинает падать. Такое поведение $\tau_{фп}$ можно объяснить по теории Шокли-Рида. Так как фотопроводимость в p -InSb в области низких температур определяется неравновесными дырками $\tau_{фп} \approx \tau_p/b$, то целесообразно привести концентрационную зависимость $\tau_p = f(p_0)$ и сравнить ее с теорией.

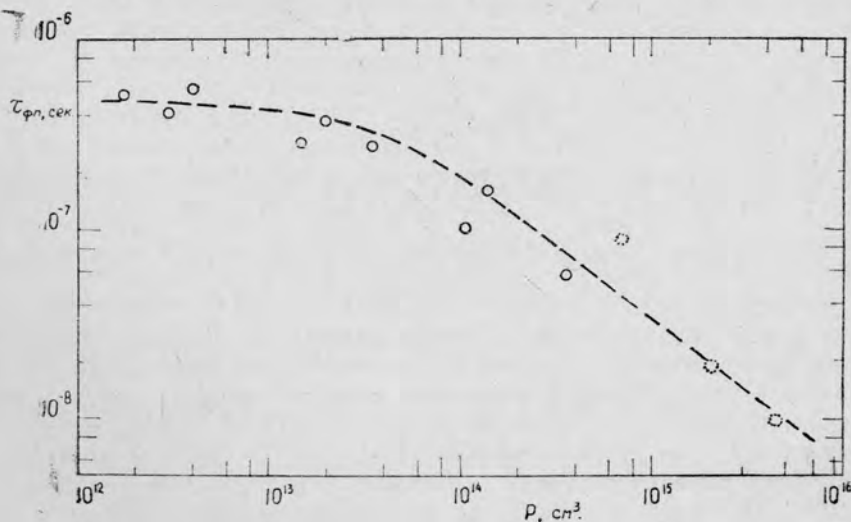


Рис. 3. Зависимость $\tau_{фп}$ от концентрации дырок при 83°K. Пунктирный кружок — данные [5].

На рис. 4 приведена зависимость τ_p от концентрации равновесных дырок при $T=83^\circ\text{K}$ и $T=100^\circ\text{K}$, при этом учитывалось наличие температурной зависимости концентрации дырок при низких температурах (в области примесной проводимости). По оси абсцисс отложена концентрация дырок p_0 , соответствующая данной температуре. Сплошными кривыми приведены зависимости $\tau_p = f(p_0)$, рассчитанные по формуле (8) с $\tau_{p0} \sim$

$$\sim \frac{e^{0,04/kT}}{V T}.$$

Как видно из рисунка, теория хорошо описывает экспериментальные данные. Наблюдаемый разброс при 100°K (кривая 2),

связан с неточностью определения τ_p из данных $\tau_{фп}$. Двухуровневая модель рекомбинации не в состоянии объяснить $\tau_p(p_0)$ в образцах $p_0 = 10^{12} \div 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

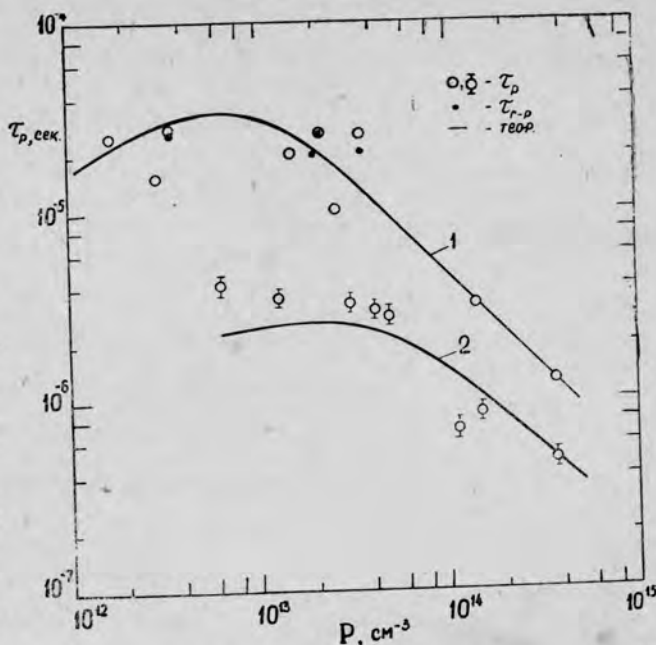


Рис. 4. Зависимость τ_p от концентрации дырок при 83° и 100°K . Сплошные кривые (1 и 2) — теоретические значения τ_p , подсчитанные по одноуровневой модели рекомбинации (Шокли-Рида) с зависящим от температуры сечением захвата дырок. 1 — 83°K ; 2 — 100°K .

Выводы

1. Исследовано время жизни неравновесных носителей тока в образцах InSb p -типа с концентрацией дырок (при 78°K) $p_0 = 10^{12} \div 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в области температур ($78 \div 300^\circ\text{K}$). Показано, что время жизни τ не зависит от сорта легирующей примеси (медь, германий).

2. Полученные экспериментальные данные по зависимости времени жизни неравновесных носителей тока от концентраций дырок и температуры в области температур $78 \div 200^\circ\text{K}$ находятся в количественном согласии с теорией Шокли-Рида с одним уровнем рекомбинации (захвата), расположенным на $E_a = 0,12 \text{ эВ}$ выше потолка валентной зоны и с зависящим от температуры сечением захвата дырок в области примесной проводимости. В области высоких температур ($T > 200^\circ\text{K}$) преобладает междузонная ударная рекомбинация.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
18 октября 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee D. H. — *Optica Acta*, 7, 3, 371, 1960.
2. Ueda V. — *J. Appl. phys. Japan*, 30, 10, 736, 1961.
3. Пейдтел, Претт. — *Зарубежная радиоэлектроника*, 6, 125, 1965.
4. Шотов А. П., Гришечкина С. П., Коппловский Б. Д., Муминов Р. А. — Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физическим свойствам полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{III}B^{VI}$, 73, Баку, 1965.
5. Zitter R. N., Strauss A. J., Attard A. E. — *Phys. Rev.*, 115, 266, 1959.
6. Shockley W., Read W. T. — *Phys. Rev.*, 87, 5, 835, 1952.
7. Laff R. A., Fan H. Y. — *Phys. Rev.*, 121, 1, 53, 1961.
8. Наследов Д. Н., Сметанникова Ю. С. — *ФТТ*, 4, 1, 110, 1962.
9. Sah C. T., Shockley W. — *Phys. Rev.* 109, 1103, 1958.
10. Барышев Н. С., Вдовкина Е. Е. и др. — Четвертое Всесоюзное совещание по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках. Тезисы докладов, 12, Одесса, 1965.
11. Волков А. С., Галаванов В. В. — *ПТЭ*, 4, 164, 1966.
12. Kurnick S. W., Zitter R. N. — *J. appl. Phys.*, 27, 278, 1956.
13. Zitter R. N. — *Phys. Rev.*, 112, 3, 852, 1958.
14. Агаев Я., Мосанов О., Исмаилов О. — Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по физическим свойствам полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{III}B^{VI}$, 6, Баку, 1965.
15. Галаванов В. В., Картузова И. А., Наследов Д. Н. — *ФТГ*, 3, 10, 2973, 1965.
16. Беркелиев А. Д., Галаванов В. В., Наследов Д. Н. — *ФТТ*, 7, 12, 3685, 1965.
17. Кубо Р., Тоедзава Ю. — *Проблемы физики полупроводников. Сб. статей* 442, ИИЛ, М., 1957.
18. Beattie A. R., Landsberg R. T. — *Proc. Roy. Soc., London*, A249, 16, 1959.

УДК 550.388.2:523.53

О. ОВЕЗГЕЛЬДЫЕВ
А. БАБАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ f_0E_s ОТ f_bE_s

В отличие от регулярных слоев ионосферы, имеющих определенные критические частоты, характеризующие максимальную концентрацию электронов в слоях, спорадический слой E определяется двумя частотными параметрами f_0E_s и f_bE_s . Однако до настоящего времени не выяснен физический смысл этих параметров.

Более вероятно, что параметр f_bE_s характеризует электронную концентрацию или степень градиента электронной концентрации, тогда как параметр f_0E_s — структурные особенности слоя [1]. С этой точки зрения представляет интерес изучение зависимости f_0E_s от f_bE_s . В данной работе приводятся результаты анализа данных, полученных на Ашхабадской ионосферной станции в 1958 г.

Построены график зависимости f_0E_s от f_bE_s и теоретическая и экспериментальная линии регрессии для каждого часа суток по сезонам года. С целью увеличения объема статистического материала и повышения надежности анализов, кроме часовых замеров использованы данные, полученные за пятнадцать минут до и после часового измерения. В результате выяснено, что во все часы суток существует в основном линейная зависимость между f_0E_s и f_bE_s , то есть

$$f_0E_s = a + b f_bE_s. \quad (1)$$

Параметры a и b определялись по методу наименьших квадратов.

Линейная зависимость летом и в равноденствие выражена лучше, чем зимой. Это легко заметить из рис. 1, где приводятся зависимость f_0E_s от f_bE_s и теоретическая линия регрессии для отдельно выбранных часов суток каждого сезона года; на рис. 1, во избежание загромождения точек, экспериментальная линия регрессии не приводится.

Следует отметить, что полученная закономерность носит не функциональный, а статистический характер, поэтому вполне естественно наличие больших отклонений отдельных точек от прямой. Однако их число невелико — несколько процентов от общего количества точек. Дисперсия точек от прямой линии для летних, равноденственных и зимних часов соответственно составляет 0,2—0,45, 0,13—0,46 и 0,1—0,73 Мгц.

Рассмотрим суточные вариации параметров уравнения (1). На рис. 2, соответственно сплошными и пунктирными линиями, приводится суточный ход параметров a и b для каждого сезона года. Видно, что параметр b , который определяет тангенс угла наклона линии

регрессии, в течение суток, за исключением отдельных случайных флуктуаций, существенно не изменяется, тогда как параметр, a , показывающий точки пересечения линии регрессии с осью ординат, по которой отложено $f_0 E_s$, имеет регулярный суточный ход. А именно, в дневное время во все сезоны года параметр a значительно меньше, чем в ночное время. Переход от ночного к дневному времени обычно характеризуется постепенным уменьшением значения a . А переход от дневного времени к ночному происходит наоборот — постепенным увеличением значения a .

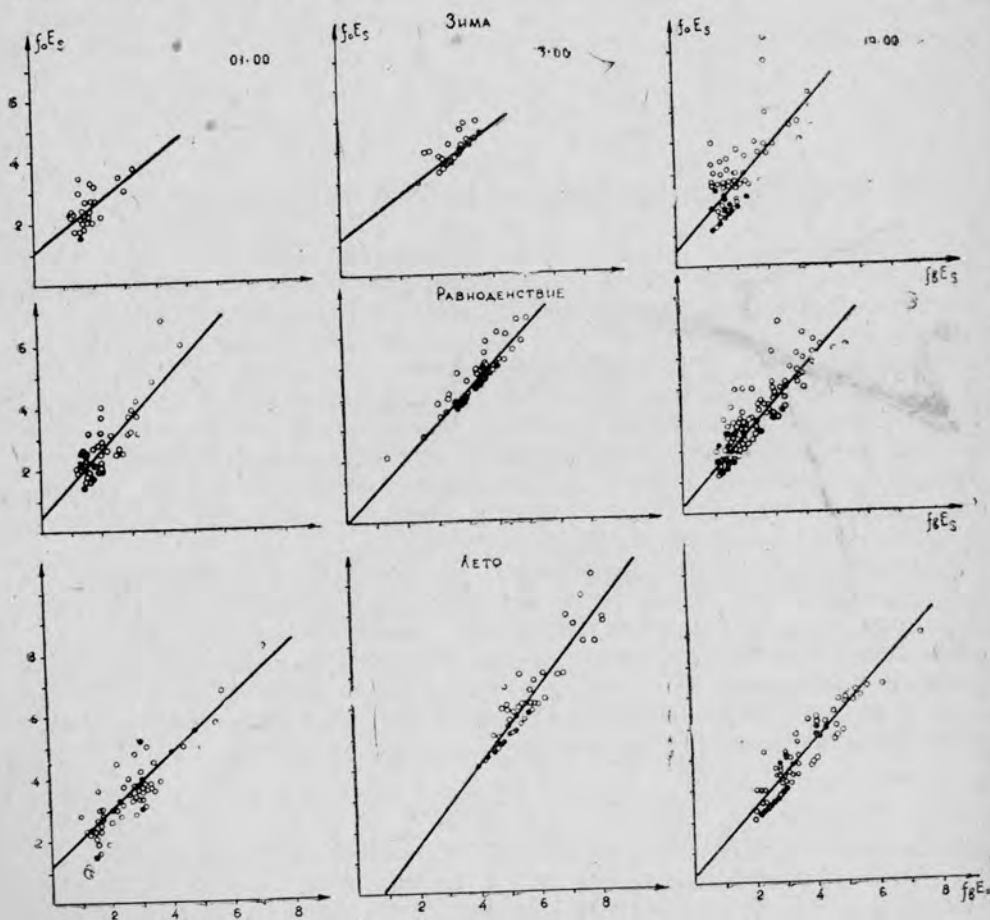


Рис. 1. График зависимости $f_0 E_s$ от $f_b E_s$ для 01.00, 13.00 и 19.00 местного поясного времени по сезонам года.

Зимой низкое значение a наблюдается в течение небольшого интервала времени (07.00—13.00). Это может быть связано с уменьшением зимой интервала освещенного времени суток. Кроме того, зимой, ввиду недостаточности статистического материала, параметры a и b определялись менее надежно, чем летом и в равноденствие.

Уравнение (1) и вышеприведенная закономерность суточной вариации параметров a и b показывают, что соотношение $f_0 E_s$ и $f_b E_s$, определяемое коэффициентом b , в течение суток существенно не изменяется. Однако значение $f_0 E_s$ определяется не только членом $b f_b E_s$, но и членом a , не зависящим от $f_b E_s$. Регулярные суточные

вариации этого параметра наводят на мысль, что он, по-видимому, выражает роль физических и динамических состояний среды в образовании той или иной структуры спорадического слоя E . Кроме того, параметр a может включать в себя также действие неотклоняющегося поглощения на измеряемое значение $f_o E_s$.

В связи с вышеизложенным представляет интерес изучение закономерности суточного изменения параметров мелкомасштабных неоднородностей ионизации (размеры неоднородностей $\Delta_{\max}$ и $\Delta_{\min}$, степень анизотропии e , среднеквадратичная скорость хаотического движения неоднородностей v_0 и т. д.), составляющих тонкую структуру слоя. Для этой цели использованы экспериментальные результаты, полученные в работе [2].

На рис. 3 приводится усредненный за лето суточный ход $\Delta_{\max}$, $\Delta_{\min}$, v_0 и e . Размеры ($\Delta_{\max}$ и $\Delta_{\min}$) и среднеквадратичная скорость хаотического движения неоднородности спорадического слоя E имеют регулярный суточный ход. Размеры неоднородностей днем больше, чем ночью, а v_0 — ночью больше, чем днем. Суточное изменение анизотропии неоднородностей выражено нерезко и имеет полусуточный характер.

С целью количественного сравнения суточных вариаций параметра a и параметров мелкомасштабных неоднородностей ионизации они подвергнуты гармоническому анализу:

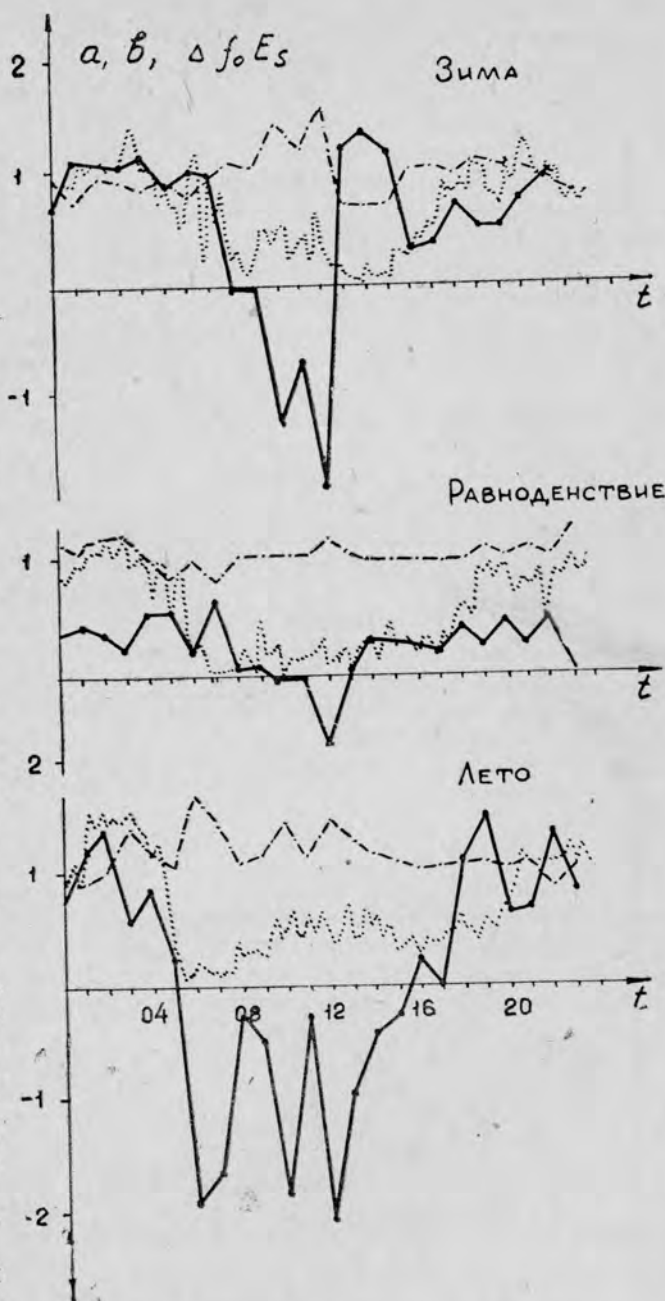


Рис. 2. Суточный ход параметров a , b и $\Delta f_0 E_s$.
Время поясное.

$a = -0,17 + 1,096 \sin(t + 112^\circ) + 0,172 \sin(2t + 33^\circ)$; $\Delta_{\max} = -0,462 + 200,7 \sin(t + 254^\circ) + 50,7 \sin(2t + 158^\circ)$; $\Delta_{\min} = 0,13 + 77 \sin(t + 254^\circ) + 28 \sin(2t + 75^\circ)$; $v_0 = 0,0013 + 2,18 \sin(t + 94^\circ 30') + 0,79 \sin(2t + 159^\circ)$; $e = -0,0017 + 0,3 \sin(t + 295^\circ 30') + 0,57 \sin(2t + 227^\circ)$.

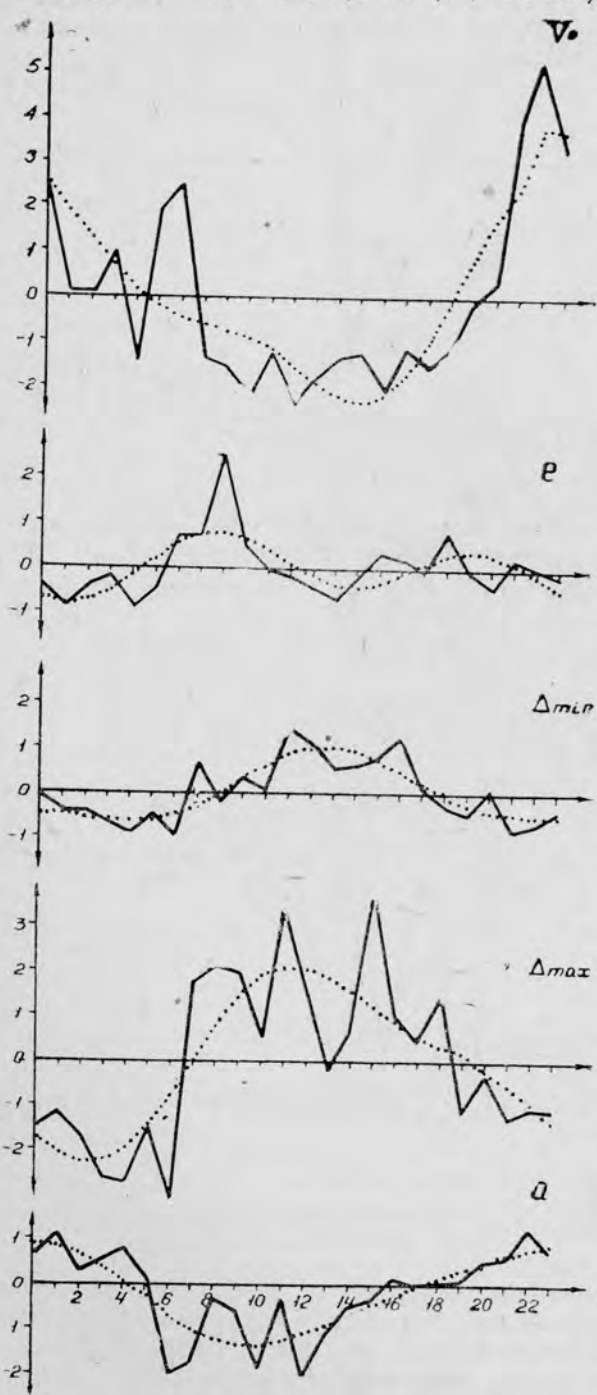


Рис. 3. Суточный ход параметров неоднородностей ионизации спорадического слоя. Время поясное.

Результаты гармонического анализа (рис. 3 — пунктирная линия) показывают, что, как для параметра a , так и для параметров неоднородностей ионизации (исключение составляет степень анизотропии неоднородностей e) преобладающей является суточная составляющая, то есть эти параметры имеют очень сходные суточные вариации.

Исходя из уравнения (1), можно определить параметр $\Delta f_b E_s$ следующим образом:

$$\Delta f_b E_s = f_0 E_s - f_b E_s = a + (b - 1) f_b E_s. \quad (2)$$

Из выражения (2) видно, что для одного и того же времени суток параметр $\Delta f_b E_s$ зависит от значения $f_b E_s$. А для любого заданного значения $f_b E_s$ в течение суток параметр $\Delta f_b E_s$ зависит от a и b .

Если учесть, что в большинстве случаев в течение суток параметр b близок к единице, и встречаются различные значения $f_b E_s$, то характер изменения $\Delta f_b E_s$ в течение суток существенно будет зависеть от параметра a . Действительно, обработка экспериментальных данных за 1958 г. показывает, что усредненный за сезон суточный ход $\Delta f_b E_s$, который на рис. 2 приводится в виде кривой с точками, в основном повторяет суточный ход параметра a .

Летом и в равноденствие минимальное значение $\Delta f_b E_s$ наблюдается примерно в 06.00—07.00, а максимальное значение в 01.00—03.00. Летом около полудня наблюдается дополнительный небольшой максимум $\Delta f_b E_s$. Зимой минимальное значение $\Delta f_b E_s$ наблюдается около 12.00, а максимальное значение в ночное время 01.00—04.00 и 20.00—22.00. Переход от ночного к дневному времени зимой и в равноденственные месяцы более плавный, чем летом, а переход от дневного времени к ночному во все сезоны происходит плавно.

Следует отметить, что вышеприведенная закономерность суточного хода $\Delta f_b E_s$ носит статистический характер, так как суточное изменение $\Delta f_b E_s$ в некоторые отдельные дни может существенно отличаться от этой закономерности, то есть $\Delta f_b E_s$ в дневное время (тип С) больше, чем в ночное время (тип f). Это можно заметить также в период непрерывного зондирования ионосферы при наличии спорадического слоя E. В течение существования одного и того же типа E_s параметр $\Delta f_b E_s$ может меняться произвольно в широких пределах. Однако, при достаточном объеме экспериментального материала, такие отдельные случаи сглаживаются и параметр $\Delta f_b E_s$ имеет регулярные суточные вариации, аналогичные суточному ходу параметра a .

Таким образом, параметр a , степень прозрачности слоя $\Delta f_b E_s$ и параметры мелкомасштабных неоднородностей ионизации, составляющие тонкую структуру слоя, имеют сходные суточные вариации. Это приводит к мысли о том, что значения $f_0 E_s$, следовательно и $\Delta f_b E_s$, существенно зависят от тонкой структуры слоя, которая, в свою очередь, определяется физическим и динамическим состоянием среды, в которой образуется слой E_s .

Выводы

1. На широте Ашхабада существует линейная зависимость между предельной частотой отражения $f_0 E_s$ и частотой экранировки $f_b E_s$.
2. Суточная вариация степени прозрачности слоя $\Delta f_b E_s$, по-видимому, определяется суточным изменением тонкой структуры слоя.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
19 декабря 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овезгельдыев О., Бабаев А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН № 2, 1967.
2. Овезгельдыев О. — Кандидатская диссертация. Томский госуниверситет им. В. В. Куйбышева, 1962.

О ФОРМУЛЕ РАСЧЕТА РАССТОЯНИЯ СКАЧКА КОРОТКОВОЛНОВОЙ РАДИОСВЯЗИ

При изучении наклонного распространения коротких радиоволн одной из основных задач является расчет дальности связи в зависимости от критической частоты и распределения электронной концентрации с высотой.

Расчет дальности распространения электромагнитных волн с учетом магнитного поля Земли, поглощения, сферичности земной поверхности и ионосферы, горизонтальных изменений ее параметров крайне сложен. Поэтому, там, где это возможно, трудоемкие методы заменяются более простыми приближениями.

Например, в расчетах для расстояния передачи меньше 500 км кривизну земной поверхности и ионосферы практически можно не учитывать.

Из-за сложности получаемых формул влияние магнитного поля Земли и поглощения часто не учитывают. Например, подчеркивается [1], что для рабочих частот выше 5 Мгц этими эффектами можно пренебречь.

В данной работе проанализированы формулы для расчета дальности связи (расстояния скачка), полученные в работах [2—3], и выведена несколько уточненная формула. Используя геометрическую оптику, авторы [2—3] решали задачу без учета магнитного поля Земли и поглощения. Ионосфера представлена как сферически-слоистая среда, параметры которой не меняются по широте и долготе. Распределение ионизации с высотой принято параболическим.

При математических преобразованиях сделан ряд допущений, которые более подробно охарактеризованы ниже.

Закон преломления в сферической ионосфере имеет вид

$$R_0 \sin \varphi_0 = nR \sin \varphi, \quad (1)$$

где n —показатель преломления; R и φ —соответственное расстояние и угол между вертикалью и нормалью к фронту волны; R_0 и φ_0 —координаты начала распространения волны.

Расстояние скачка D для многослойной сферически-слоистой ионосферы

$$D = 2R_0 (\nu_1 + \nu_E + \nu_{F_1} + \nu_{F_2}), \quad (2)$$

где $\nu_1, \nu_E, \nu_{F_1}, \nu_{F_2}$ — геоцентрические углы, соответствующие половинным расстояниям на прямолинейном участке распространения и внутри каждого из слоев; $R_0 = 6370$ км (принятый радиус Земли). Из геометрических соображений

$$\nu_1 = \sin^{-1} \left(\frac{a}{R_0} \sin \varphi_E \right) - \varphi_E, \quad (3)$$

где $a = R_0 + z_0$ — расстояние от центра Земли до начала слоя; z_0 — расстояние от поверхности Земли до начала слоя; φ_E — угол падения волны на слой E.

Величина ν_1 авторами [2, 3] выражалась как

$$\nu_1 = \operatorname{ctg} \varphi_{E1} - \sqrt{\operatorname{ctg}^2 \varphi_E - \frac{2z_0}{R_0}}, \quad (4)$$

что справедливо для небольших значений ν_1 . Нам кажется целесообразным для расчетов принять выражение (3), как более точное.

Геоцентрический угол, описанный волной при движении внутри ионосферы, имеет вид

$$\nu = a n_0 \sin \varphi_{z_0} \int_a^{a+z} \frac{dz}{(a+z) \sqrt{n^2 (a+z)^2 - a^2 n_0^2 \sin^2 \varphi_{z_0}}}, \quad (5)$$

где φ_{z_0} — угол падения волны на любой слой с началом z_0 ; z — текущая координата, отсчитываемая от начала ионосферы; n_0 — показатель преломления в точке падения.

В уравнении (5) квадрат показателя преломления выражается формулой

$$n^2 = 1 - \frac{2f_0^2}{f^2 z_m} z + \frac{f_0^2}{f^2 z_m^2} z^2,$$

где f и f_0 — соответственно рабочая и критическая частоты; z_m — полутолщина слоя.

Отметим, что в случае необходимости больших точностей интеграл (5) можно рассчитать численно [1, 4]. Однако, если ограничиться приближенными значениями этих интегралов, преобразовывая подинтегральное выражение с учетом $\frac{z}{a} \ll 1$, формуле (5) для однослойной модели можно придать следующий вид:

$$\nu = \frac{\sin \varphi_{z_0}}{a} \int_a^{a+z} \frac{dz}{\sqrt{(1 - \alpha z + \beta z^2) \left(1 + \frac{4z}{a}\right) - \left(1 + \frac{2z}{a}\right) \sin^2 \varphi_{z_0}}}, \quad (6)$$

где

$$\alpha = \frac{2f_0^2}{f^2 z_m}, \quad \beta = \frac{f_0^2}{f^2 z_m^2}.$$

Для того, чтобы интеграл (6) привести к табличному, в работе [2] подкоренной многочлен заменен выражением

$$\beta' z^2 - \alpha' z + \cos^2 \varphi_{z_0}, \quad (7)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \alpha' &= \alpha - \frac{2}{a} \\ \beta' &= \beta - \frac{2\alpha}{a} \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

тогда как в работе [3] он заменяется величиною

$$\beta z^2 - \alpha' z + \cos^2 \varphi_{z_0}, \quad (9)$$

где

$$\alpha' = \alpha - \frac{2}{a} \sin^2 \varphi_{z_0}. \quad (10)$$

Однако в обеих работах конечные выражения (6) совпадают, что вызывает недоумение. Очевидно, в работе [2] в формуле (37_{II}) после интегрирования использовано обозначение (10) вместо (8).

После тщательного изучения возможных численных величин подкоренного многочлена (6), мы пришли к выводу, что для достижения наибольшей точности, следует оставить члены порядка $\frac{1}{a}$, за исклю-

чением члена $\frac{4\beta z^3}{a}$. Этот член необходимо отбросить для того, чтобы свести интеграл к табличному. Оценивая величину этого члена, видим, что он имеет наибольшее значение $\sim \frac{z}{a}$ только при связи на малые расстояния на частотах, близких f_0 . Так как все расчеты предполагается выполнить для наклонного падения с углами $\varphi_{z_0} > 40^\circ$, то ясно, что член $\frac{4\beta z^3}{a}$ не внесет существенных неточностей в расчет.

Поэтому принимаем

$$\left. \begin{aligned} \alpha' &= \alpha - \frac{4}{a} + \frac{2}{a} \sin^2 \varphi_{z_0} \\ \beta' &= \beta - \frac{4\alpha}{a} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Выражение (6) проинтегрировано с учетом (11) для однослойной ионосферы. Верхний предел интеграла получен из условий, что в точке отражения

$$\beta' z^2 - \alpha' z + \cos^2 \varphi_{z_0} = 0.$$

Таким образом, для однослойной, параболической модели получается следующая формула:

$$\nu = \frac{\sin \varphi_{z_0}}{a \sqrt{\beta'}} \ln \frac{\alpha' + 2 \sqrt{\beta'} \cos \varphi_{z_0}}{\alpha' - 2 \sqrt{\beta'} \cos \varphi_{z_0}} . \quad (12)$$

Подставив обозначения (8), (10) или (11) в формулу (12), получим окончательное выражение для ν в различной форме.

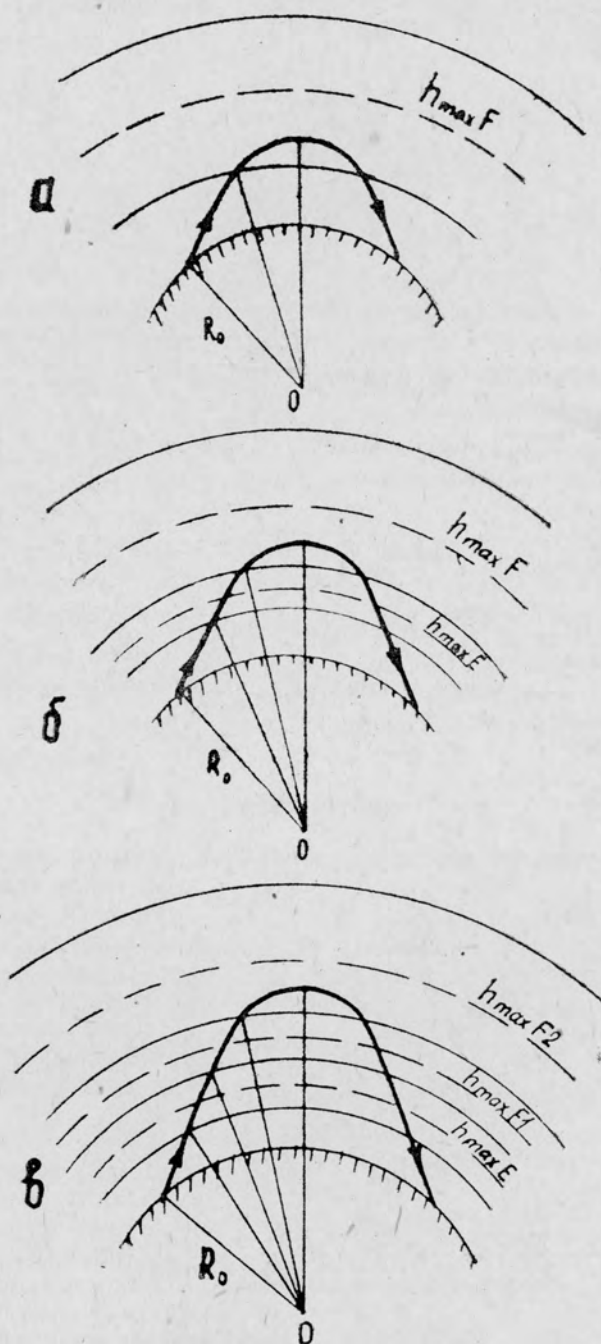


Рис. 1. Принятые модели сферической Земли и ионосферы; а, б, в — соответственно однослойная, двухслойная и трехслойная толстая ионосфера.

Поскольку реальная ионосфера очень редко (например, зимой, ночью) может быть аппроксимирована однослойной моделью, расчеты надо производить для всех возможных моделей (рис. 1). Если в общем случае модель ионосферы считать состоящей из трех пересекающихся парабол (слои E , F_1 и F_2), то ниже приводятся половины значения геоцентрического угла ν , для двухслойной и трехслойной толстой ионосферы

$$\nu_E = \frac{\sin \varphi_E}{a \sqrt{\beta'}} \ln \left[2 \sqrt{\beta'(\beta' z^2 - \alpha' z + \cos^2 \varphi_E)} + 2\beta' z - \alpha' \right]_{z=0}^{z=z_1}, \quad (13)$$

$$\nu_F = \frac{n(z_1) \sin \varphi_F}{a \sqrt{\beta'}} \ln \left[2 \sqrt{\beta'(\beta' z^2 - \alpha' z + \gamma)} + 2\beta' z - \alpha' \right]_{z=z_1}^{z=z_{\text{отр}}}. \quad (14)$$

Формулы (13) и (14) получены для двухслойной ионосферы, состоящей, например, из слоев E и F (рис. 16). Для трехслойной модели кроме уравнения (13) нужны еще формулы следующего вида:

$$\nu_{F_1} = \frac{n(z_1) \sin \varphi_{F_1}}{a \sqrt{\beta'}} \ln \left[2 \sqrt{\beta'(\beta' z^2 - \alpha' z + \gamma)} + 2\beta' z - \alpha' \right]_{z=z_1}^{z=z^2}, \quad (15)$$

$$\nu_{F_2} = \frac{n(z_2) \sin \varphi_{F_2}}{a \sqrt{\beta'}} \ln \left[2 \sqrt{\beta'(\beta' z^2 - \alpha' z + \gamma)} + 2\beta' z - \alpha' \right]_{z=z_2}^{z=z_{\text{отр}}}, \quad (16)$$

где z_1 , z_2 и $z_{\text{отр}}$ — соответственные значения текущей координаты z в точке пересечения парабол и на уровне отражения волны (рис. 2); $n(z_1)$ и $n(z_2)$ — значения показателя преломления среды, соответственно на границе слоев $E-F$; $E-F_1$ и F_1-F_2 .

Величина

$$\gamma = 1 - n^2(z) \sin^2 \varphi(z) \quad (17)$$

определяется уровнем пересечения парабол и углом падения волны в этой точке (рис. 2). В дальнейшем формулы (12 — 16)

предполагается использовать для расчета дальности связи при разных значениях параметров ионосферы, разных углах падения и рабочих частотах.

Таким образом, по формуле (2) можно вычислить дальность для многослойной ионосферы.

В целях количественной оценки точности различных формул, полученных для ν , проведены вычисления для одного слоя при следующих произвольных значениях параметров: $z_0 = 200$ км;

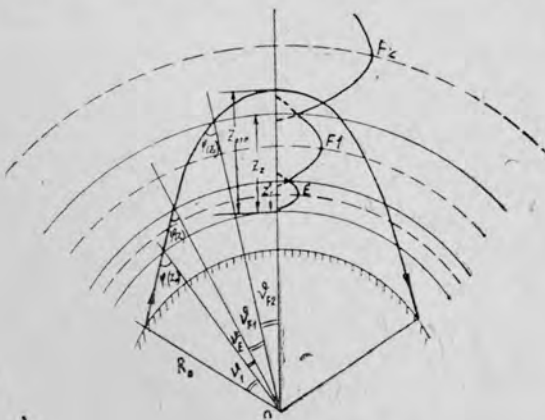


Рис. 2. К нахождению уровня пересечения парабол z_1 и z_2 , а также углов падения $\varphi(z_1)$ и $\varphi(z_2)$ на границе слоев E , F_1 и F_2 .

$z_m=100$ км; $f_0=7$ МГц; $f=10, 15$ и 20 МГц; $\varphi_{z_0}=50, 60, 65, 70, 75$ и 80° .

В табл. 1 приводятся численные значения горизонтальной дальности, соответствующие пути входа и выхода волны в ионосфере. Причем численное интегрирование формулы (5) производилось по методу трапеций.

Таблица 1

Значения дальности, соответствующие пути волны в ионосфере (в км)

φ_{z_0}	f_0/f	Согласно [2]	Согласно [3]	По уточненной формуле	Численное интегрирование
50°	7/10	345	360	333	320
60	7/10	221	255	220	228
65	7/15	693	747	650	610
70	7/15	407	406	400	390
75	7/20	635	646	625	572
80	7/20	347	349	346	304

Как видно из таблицы, уточненная формула во всех случаях имеет тенденцию приблизиться к значению дальности, полученному по формуле (5).
Отметим, что количественная разница между этими формулами растет в тех случаях, когда волна значительно углубляется внутрь ионосферы, в то время как для данного значения f_0/f при больших углах падения φ_{z_0} путь волны в ионосфере незначителен и численная разность формул резко уменьшается. Такое уменьшение дальности, очевидно, имело бы место при постоянном значении угла падения φ_{z_0} для увеличивающихся значений f_0/f .

Следует сказать, что случай многослойной ионосферы, по сравнению с однослойным случаем, естественно, осложняет расчеты. Дальность при этом увеличивается, так как при прохождении волны сквозь нижние слои она подвергается искривляющему воздействию среды, в результате чего траектория волны становится все более пологой. Данное явление в свою очередь приводит к значительным изменениям угла φ и при определенных условиях радиоволны могут отразиться от нижележащих слоев.

Выводы

1. В расчетах дальности уравнение (4) заменяется точным выражением (3).

2. Коэффициенты (11) дают более точную формулу расчета дальности связи, чем использование (8) и (10).

Автор признателен Т. С. Керблай за полезные советы и замечания.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР
ИЗМИРАН СССР

Поступило
12 сентября 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альперт Я. Л., Чудесенко Э. Ф., Шапиро Б. С. — Предварительные итоги научных исследований с помощью первых советских искусственных спутников Земли и ракет. № 1. Изд. АН СССР, М., 1958.
2. Альперт Я. Л. — Распространение радиоволн и ионосфера. Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Appleton E. V., Веупон W. I. G. — Proc. Phys. Soc. 52, 518, 1940; 59, 58, 1947.
4. Аллабердыев Д. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1966.

УДК 541.128

С. Р. СЕРГИЕНКО
В. Д. МЕДВЕДЕВА
Е. В. ЛЕБЕДЕВ
Л. М. ПЛЯСОВА

СВОЙСТВА ЦИНКХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В нашем предыдущем исследовании [1] было показано наличие непосредственной связи между природой пористости и поверхности некоторых окисных катализаторов и их активностью и избирательностью в отношении реакции дегидрирования н. гексана в гексены.

Настоящее исследование является продолжением наших работ по изучению физико-химических свойств и активности катализаторов.

В данном сообщении приводятся результаты исследования группы цинкхромовых катализаторов, различающихся между собой по методике приготовления и, отчасти, по составу. Был использован тот же комплекс физических методов исследования катализаторов, а активность и избирательность их дегидрирующего действия проверялась на н. гексане в том же интервале температур ($470-590^{\circ}$) и объемных скоростей ($0,8-19,3$ часа⁻¹). Поэтому результаты, приводимые в предыдущем и настоящем сообщении, вполне сравнимы.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Образец № 1. К 2 л 1,5 N водного раствора хлористого цинка при интенсивном перемешивании постепенно (в течение часа) добавляли 2 л 1,5 N водного раствора хромовокислого аммония. Осадок отмывался, формировался и сушился как обычно [1].

Образец № 2. В 2 л 1,5 N водного раствора хлористого цинка небольшими порциями при интенсивном перемешивании вводилось 241 г тонко измельченной окиси цинка. К полученной суспензии при интенсивном перемешивании, постепенно (в течение часа) вводилось 2 л 1,5N водного раствора хромовокислого калия.

Образец № 3 готовился по той же методике, что и образец № 2, с тем лишь различием, что здесь вместо хромовокислого калия применялся хромовокислый аммоний.

Образец № 4. Готовились отдельно окись железа осаждением едким натром из раствора хлорного железа и катализатор по методике образца № 1. Полученные осадки смешивались в отношении 1:1 при интенсивной работе мешалки.

Образец № 5. К 2 л 1N водного раствора хлорного хрома прибавляли небольшими порциями 452 г тонко измельченной окиси цинка. В полученную суспензию непрерывно (в течение часа) вводилось 3 л 1 N водного раствора хромовокислого аммония.

Образец № 6. Приготавливался так же, как и образец № 5. Различие состояло лишь в том, что в этом образце бралось в полтора раза больше (678 г) окиси цинка.

Исследование катализаторов

Фазовые и структурные превращения катализаторов в процессе приготовления, формирования и термической обработки изучались с помощью рентгеноструктурного анализа. Результаты расчета рентгенограмм исследованных образцов катализаторов даны в табл. 1.

При прокаливании до 500° свежеприготовленные образцы хромовоцинковых катализаторов претерпевают структурные изменения. В случае образцов № 1, 2, 3, 4 образуется шпинельная структура хромита цинка.

Снижение температуры дегидратации и разложения хромата цинка и повышение температуры шпинелеобразования у образцов № 2 и 3 можно, вероятно, объяснить присутствием окиси цинка в первом случае и наличием следов калия — во втором. Наличие железа в образце № 4 обуславливает, по-видимому, снижение как температуры образования шпинели так и процесса разложения хромата цинка (рис. 1 и табл. 2).

При прокаливании до 500° образцов катализаторов № 5 и 6 образуется окись хрома (табл. 2, рис. 1).

По данным электронной микроскопии (электронный микроскоп ИЕМ—5У, увеличение 11 300) образцы цинкхромового катализатора состава $ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$ и $Cr_2O_3 \cdot ZnO$ характеризуются неоднородной структурой. Она представляет собой окись цинка в виде иглообразных частиц и расположенных на ней шарообразных частиц (рис. 2).

Удельная поверхность катализаторов, как и в предыдущем исследовании [1], определялась хроматографическим методом тепловой десорбции, а определение пористой структуры — методом ртутной порометрии. Суммарная пористость определялась как разность обратных величин кажущегося и истинного удельных весов.

На рис. 3 и 4 показаны интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по радиусам. В табл. 3 приведены данные о составе и свойствах образцов катализаторов.

Эталонной реакцией для характеристики каталитической активности и избирательности образцов катализаторов служила реакция дегидрирования н. гексана. Полученные опытные данные обрабатывались по уравнению Фроста. Экспериментальные данные по исследованию каталитической активности и избирательности катализаторов представлены в табл. 4.

В табл. 5 и 6 и на рис. 5 и 6 представлены результаты дегидрирования н. гексана на образцах катализаторов № 3 и 5. Такие же закономерности наблюдаются для всех остальных образцов катализаторов.

Как видно из данных, приведенных в табл. 7, образцы катализаторов № 1, 2, 3 при температуре 470° работают одинаково: максимальный выход олефинов 9,5% (общая конверсия 12,6—13,4%) при незначительном образовании продуктов крекинга и бензола (максимальный выход бензола 2,1% на образце катализатора № 2). С повыше-

1 образец				2 образец				3 образец				4 образец				5 образец			
*		500°		*		500°		*		500°		*		500°		*		500°	
t	d	t	d	t	d	t	d	t	d	t	d	t	d	t	d	t	d	t	d
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	4,02	10	4,02	5	3,56	5	3,56
20	3,11	40	2,92	20	3,63	40	2,92	20	3,63	40	2,92	20	3,69	20	3,69	—	—	5	3,05
—	—	70	2,78	20	3,10	70	2,81	20	3,10	70	2,80	20	3,10	10	2,98	70	2,81	70	2,81
—	—	5	2,70	40	2,93	5	2,70	40	2,92	5	2,70	10	2,98	40	2,92	—	—	60	2,70
100	2,67	60	2,58	70	2,81	60	2,60	70	2,80	60	2,61	5	2,76	100	2,69	50	2,60	50	2,58
—	—	100	2,51	100	2,67	—	—	100	2,67	—	—	100	2,70	75	2,51	—	—	—	—
5	2,52	100	2,46	100	2,48	100	2,50	60	2,60	100	2,51	100	2,67	100	2,50	100	2,49	100	2,48
—	—	—	—	—	—	100	2,48	100	2,48	100	2,48	75	2,51	20	2,20	—	—	60	2,08
5	2,37	10	2,07	5	2,35	—	—	—	—	—	—	10	2,43	10	2,07	30	1,93	30	1,91
5	2,25	30	1,89	—	—	10	2,07	—	—	10	2,07	20	2,20	—	—	—	—	40	1,82
40	2,14	—	—	40	2,13	30	1,91	40	2,14	30	1,91	40	2,14	60	1,86	—	—	40	1,64
5	1,95	—	—	5	1,95	—	—	5	1,95	10	1,80	10	2,01	—	—	40	1,62	10	1,58
—	—	20	1,69	—	—	10	1,79	—	—	—	—	5	1,95	—	—	—	—	100	1,46
—	—	40	1,63	5	1,86	25	1,69	5	1,85	25	1,69	20	1,87	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	40	1,62	—	—	40	1,62	60	1,84	—	—	—	—	—	—
—	—	30	1,48	10	1,60	50	1,60	10	1,60	50	1,60	60	1,69	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	25	1,57	—	—	25	1,57	—	—	10	1,60	60	1,69	—	—	—	—
—	—	—	—	20	1,47	60	1,47	20	1,47	60	1,47	—	—	30	1,37	—	—	—	—
—	—	30	1,38	—	—	5	1,40	—	—	5	1,40	50	1,45	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	5	1,30	5	1,30	5	1,30	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* свежеприготовленный.

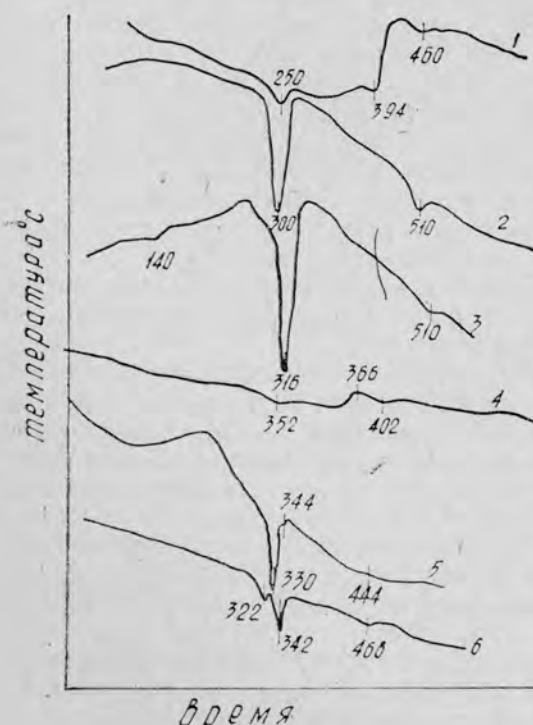


Рис. 1. Термограммы образцов катализаторов. 1, 2, 3, 4, 5, 6, — номера образцов.

нием температуры до 510° наблюдается небольшое повышение (до 10,7%) выхода олефинов на образцах катализатора № 1 и 3 и снижение выхода олефинов до 7,5% на образце катализатора № 2.

С увеличением объемной скорости выход олефинов почти постоянен. При температуре 550° значительную роль приобретают реакции крекинга. При объемной скорости 0,8 час⁻¹ выход продуктов крекинга достигает 11% для образцов катализаторов № 1, 2, 3. Выход олефинов на 1 образце катализатора составляет при этой объемной скорости 9,4—9,6%, а на 2 образце катализатора — 4,4—4,6%.

цинкхромовых катализаторов

6 образец				Табличные данные											
*		500°		Zn ₂ CrO ₄		ZnCr ₂ O ₄		ZnO		ZnO·Cr ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
—	—	—	—	40	9,50	—	—	—	—	—	—	18	3,680	—	—
—	—	—	—	46	4,67	—	—	—	—	—	—	100	2,690	—	—
—	—	—	—	20	3,10	43	2,92	—	—	50	2,92	75	2,510	—	—
70	2,81	70	2,81	—	—	—	—	71	2,82	—	—	18	2,200	—	—
—	—	60	2,67	—	—	—	—	—	—	—	—	63	1,840	60	2,66
50	2,60	60	2,60	100	2,67	—	—	56	2,60	—	—	63	1,690	—	—
—	—	—	—	—	—	100	2,50	—	—	80	2,50	13	1,600	—	—
100	2,48	100	2,46	5	2,53	—	—	100	2,48	—	—	50	1,485	100	2,48
—	—	60	2,18	—	—	10	2,07	—	—	60	2,07	50	1,452	60	2,17
—	—	60	2,08	5	2,34	—	—	29	1,91	—	—	3	1,351	—	—
—	—	30	1,90	10	2,24	—	—	—	—	—	—	18	1,308	40	1,82
—	—	40	1,82	40	2,14	25	1,69	—	—	50	1,69	13	1,259	40	1,67
40	1,61	40	1,67	5	1,95	50	1,60	40	1,62	80	1,59	3	1,230	10	1,58
—	—	80	1,60	—	—	—	—	—	—	—	—	8	1,190	50	1,48
40	1,45	100	1,46	5	1,85	60	1,47	35	1,48	100	1,46	5	1,169	50	1,43
5	1,34	40	1,40	—	—	—	—	6	1,40	40	1,40	13	1,140	—	—
—	—	50	1,30	10	1,60	28	1,37	—	—	—	—	10	1,100	—	—
—	—	—	—	25	1,57	14	1,35	—	—	—	—	8	1,050	—	—
—	—	—	—	20	1,46	5	1,31	3	1,30	60	1,31	10	0,960	50	1,31
—	—	—	—	—	—	8	1,27	—	—	70	1,26	5	0,950	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	5	1,225	60	1,25	3	0,900	20	1,24
—	—	—	—	5	1,30	1	1,20	20	1,19	60	1,19	5	0,880	20	1,19
—	—	—	—	5	1,27	—	—	—	—	—	—	5	0,840	—	—

Таблица 2

Термические превращения свежеприготовленных катализаторов

Номер образца катализатора	Температура процесса, °C		
	Удаление кристаллизационной воды	Разложение первичной структуры	Образование вторичной структуры
1	250	394	460
2	140	316	510
3	140	300	510
4	252	366	402
5	140	342	468
6	142	344	448

Дальнейшее повышение температуры до 590° приводит к резкому снижению выхода олефинов на образце катализатора № 1 с 9,4 до 4,6%. Выход олефинов на образце катализатора № 2 и 3 остается таким же, как и при температуре 550°, но резко возрастает доля продуктов пиролиза. Выход продуктов крекинга при этой температуре составляет 16% для всех 3 образцов катализаторов.

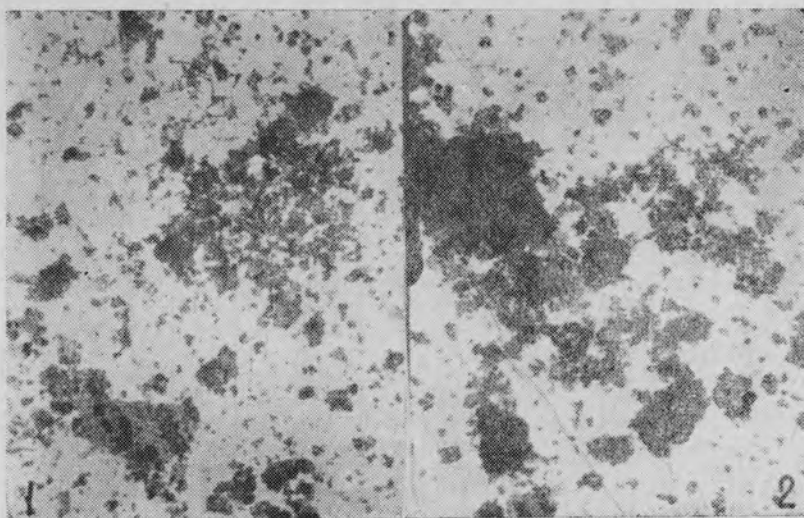


Рис. 2. Пористая структура катализаторов по электронно-микроскопическим данным (увеличение 11300). 1 — Катализатор состава $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$; 2 — катализатор состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$.

Таблица 3

Состав и свойства цинкхромовых катализаторов

Номер образца катализатора	Фазовый состав	Структура	Величина удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Радиус (r) основных пор, $\text{\AA}$
1	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$	кристаллическая, типа шпинели	67,0	0,73	5000
2	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$	кристаллическая, типа шпинели	33,5	0,58	14000
3	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$	кристаллическая, типа шпинели	104,0	0,86	40—1400
4	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	кристаллическая, типа шпинели	40,7	0,48	r_1 —120000 r_2 —100
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	кристаллическая, твердый раствор окисей	35,0	0,76	r_1 —600—1000 r_2 —6000
6	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	кристаллическая, твердый раствор окиси	36,8	0,72	r_1 —600—2500 r_2 —6000

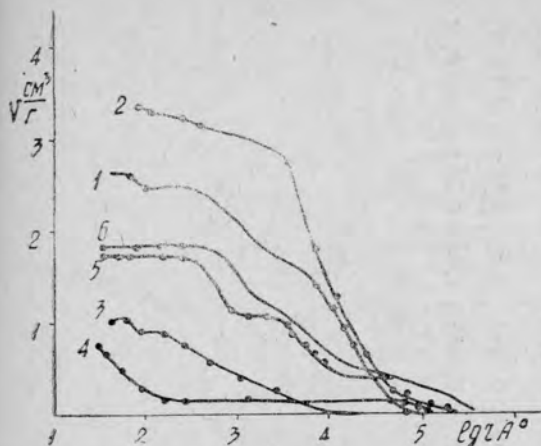


Рис. 3. Интегральные кривые распределения пор по радиусам.

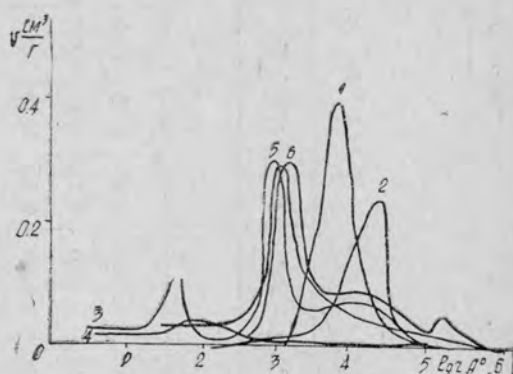


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам.

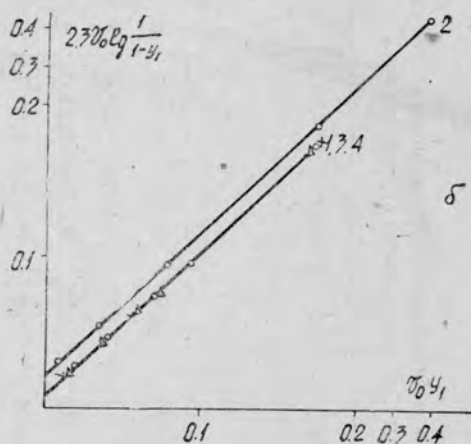
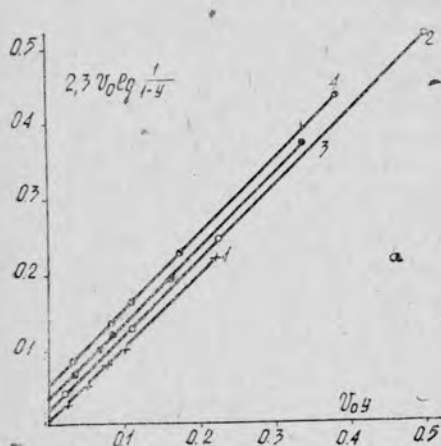


Рис. 5. Дегидрирование н. гексана на образце катализатора № 3. а — Общая активность катализатора; б — активность катализатора в отношении выхода гексенов.

Образец катализатора № 4 в интервале температур 470—510° практически не катализировал реакцию дегидрирования н. гексана. Дальнейшее повышение температуры вызывает пиролиз н. гексана с образованием углеводородных газов.

На образцах катализатора № 5 и 6 при температуре 470° выход олефинов составляет соответственно 6 и 4,8%. Побочные реакции очень незначительны. С повышением температуры до 510° увеличивается выход олефинов до 8,3% на 6 образце катализатора и до 11% на 5 образце катализатора, причем доля гексанов на суммарное количество превращенного н. гексана составляет 87% при незначительном удельном весе реакций крекинга и ароматизации. Дальнейшее повышение температуры до 550° благоприятствует повышению выхода олефинов для 5 образца до 15%, для 6 — до 14%.

Реакции крекинга и ароматизации увеличиваются незначительно.

Активность и избирательность цинкхромовых катализаторов
в зависимости от температуры

Катализатор		470°	510°	550°	590°	470°	510°	550°	590°	470°	10°	550°	590°
номер образца	состав	α								α_1			
		α_1								$\frac{\alpha_1}{\alpha}$			
1	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$	0,012	0,020	0,026	0,024	0,0100	0,0120	0,0100	0,0040	0,83	0,60	0,38	0,17
2	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$	0,012	0,011	0,020	0,024	0,0100	0,0080	0,0030	0,0030	0,75	0,46	0,15	0,12
3	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$	0,011	0,012	0,022	0,023	0,0100	0,0110	0,0100	0,0100	0,90	0,92	0,45	0,38
4	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,002	0,004	0,006	0,020	0,0007	0,0008	0,0008	0,0009	0,30	0,20	0,13	0,045
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	0,006	0,012	0,026	0,028	0,0050	0,0110	0,0140	0,0110	0,83	0,91	0,54	0,39
6	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	0,004	0,011	0,024	0,018	0,0040	0,0080	0,0140	0,0080	1,00	0,73	0,58	0,44

Таблица 5

Результаты дегидрирования н. гексана на образце катализатора № 3

Температура, °C	v_0	$\frac{1}{v_0}$		$y \cdot 100$		Δy	$y_1 \cdot 100$		Δy_1	$v_0 y$	$v_0 y_1$	$\frac{1}{2,3 v_0} \lg \frac{1-y}{1-y_1}$	$\frac{1}{2,3 v_0} \lg \frac{1}{1-y_1}$	α	a_1	$\frac{a_1}{\alpha}$
		опыт	расчет				опыт	расчет								
470	0,17	5,9	12,6	12,9	-0,3	9,7	9,6	+0,1	0,021	0,016	0,030	0,025	0,025	0,011	0,010	0,90
	0,40	2,5	11,2	11,6	-0,4	8,8	9,1	-0,3	0,045	0,035	0,055	0,043	0,043			
	0,80	1,25	8,8	8,1	+0,7	7,2	7,3	-0,1	0,070	0,058	0,078	0,065	0,065			
	1,70	0,59	5,4	5,0	+0,4	4,2	4,1	+0,1	0,092	0,071	0,099	0,077	0,077			
	4,10	0,24	5,4	5,3	+0,1	4,2	4,2	0	0,221	0,172	0,231	0,173	0,173			
510	0,17	2,9	13,0	13,3	-0,3	9,9	10,0	-0,1	0,022	0,017	0,032	0,028	0,028	0,012	0,011	0,92
	0,40	2,5	14,4	15,0	-0,6	10,6	11,0	-0,4	0,057	0,042	0,070	0,053	0,053			
	0,80	1,25	13,5	13,9	-0,4	10,7	10,1	+0,6	0,108	0,086	0,124	0,092	0,092			
	1,70	0,59	13,2	13,4	-0,2	10,7	10,9	-0,2	0,224	0,182	0,240	0,186	0,186			
	4,1	0,24	11,8	12,4	-0,6	9,8	10,0	-0,2	0,484	0,401	0,518	0,418	0,418			
550	0,17	5,9	22,2	23,0	-0,8	9,6	9,6	0	0,038	0,016	0,060	0,025	0,025	0,022	0,010	0,45
	0,40	2,5	17,6	18,0	-0,4	9,6	9,8	-0,2	0,070	0,038	0,092	0,046	0,046			
	0,80	1,25	14,2	14,4	-0,2	8,8	9,2	-0,4	0,100	0,070	0,133	0,075	0,075			
	1,70	0,59	9,7	9,1	+0,6	5,5	5,6	-0,1	0,165	0,093	0,186	0,098	0,098			
	4,1	0,24	8,4	8,2	+0,4	4,2	4,1	+0,1	0,344	0,172	0,366	0,173	0,173			
590	0,17	5,9	27,9	27,3	+0,6	9,0	9,0	0	0,047	0,015	0,070	0,023	0,023	0,026	0,010	0,38
	0,40	2,5	23,6	23,0	+0,6	8,8	9,1	-0,3	0,095	0,035	0,120	0,044	0,044			
	0,80	1,25	15,2	14,8	+0,4	6,8	6,9	-0,1	0,122	0,054	0,132	0,062	0,062			
	1,70	0,59	10,8	11,3	-0,5	4,2	4,1	+0,1	0,184	0,071	0,195	0,076	0,076			
	4,10	0,24	9,5	9,4	+0,1	4,2	4,1	+0,1	0,389	0,172	0,418	0,173	0,173			

Таблица 6

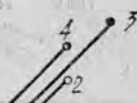
Результаты дегидрирования н. гексана на образце катализатора № 5

Темпе- ратура, °C	v_0	$y \cdot 100$		Δy	$y_1 \cdot 100$		Δy_1	$v_0 y$	$v_0 y_1$	$\frac{2,3 v_0 \lg \frac{1}{1-y}}{1}$	$\frac{2,3 v_0 \lg \frac{1}{1-y_1}}{1}$	α	α_1	$\frac{\alpha_1}{\alpha}$
		опыт	расчет		опыт	расчет								
470	0,32	3,10	6,4	0	5,9	5,9	0	0,020	0,019	0,022	0,021	0,006	0,005	0,83
	0,75	1,30	5,7	+0,6	5,6	5,3	+0,3	0,047	0,042	0,054	0,044			
	1,50	0,67	4,8	+0,3	4,5	4,3	+0,2	0,076	0,067	0,079	0,069			
	3,13	0,32	3,2	+0,2	2,8	2,6	+0,2	0,106	0,088	0,108	0,090			
	7,65	0,13	1,9	+0,1	1,6	1,4	+0,2	0,153	0,122	0,153	0,124			
510	0,32	3,10	12,9	-0,4	10,9	10,1	+0,8	0,040	0,038	0,050	0,044			
	0,75	1,30	10,9	-0,4	9,6	8,9	+0,7	0,079	0,072	0,089	0,078			
	1,50	0,67	9,3	+0,3	8,9	8,6	+0,3	0,144	0,138	0,152	0,142			
	3,13	0,32	8,2	-0,1	7,9	7,6	+0,3	0,254	0,248	0,260	0,252			
	7,65	0,13	5,5	0	5,0	4,9	+0,1	0,420	0,382	0,438	0,384			
550	0,32	3,10	23,0	+0,8	13,9	13,0	+0,9	0,076	0,045	0,097	0,057			
	0,75	1,30	20,9	+0,6	14,7	13,8	+0,9	0,161	0,110	0,182	0,122			
	1,50	0,67	13,9	-0,9	9,7	9,2	+0,5	0,195	0,146	0,214	0,154			
	3,13	0,32	10,5	+0,2	9,2	9,1	+0,1	0,335	0,288	0,354	0,298			
	7,65	0,13	9,5	-0,2	8,3	8,4	-0,1	0,712	0,635	0,742	0,660			
590	0,32	3,10	22,9	+1,0	12,1	12,8	-0,7	0,078	0,039	0,104	0,040			
	0,75	1,30	23,4	+0,2	11,2	9,5	+0,7	0,177	0,084	0,201	0,092			
	1,50	0,67	12,5	0	3,9	3,2	+0,7	0,188	0,058	0,215	0,064			
	3,13	0,32	8,7	+0,5	4,0	3,5	+0,5	0,288	0,125	0,314	0,132			
	7,65	0,13	6,4	+0,3	3,3	3,1	+0,2	0,512	0,252	0,618	0,250			

Избирательность реакции дегидрирования в олефины составляет соответственно 68,5 и 70,4%. При температуре 590° резко возрастают процессы пиролиза и выход олефинов снижается почти в 2 раза по сравнению с температурой 550°.

Таким образом, образец катализатора № 3, обладающий самой большой величиной удельной поверхности, суммарным объемом пор и широким диапазоном распре-

05- $23 \frac{2020}{1-4}$



Катализатор		Состав продуктов, полученных																		
		Образец № 1								Образец № 2										
		количество, %								количество, %										
температура опыта, °С	объемная ско- рость, час-1	н. гексан	гексен-1	транс гексен-2 + гексен-3	цис гексен-2	бензол	продукты изоме- ризации	продукты кре- кинга	общая конверсия	н. гексан	гексен-1	транс гексен-2 гексен-3	цис гексен-2	бензол	продукты изо- меризации	продукты крекинга	общая конверсия	н. гексан	гексен-1	транс гексен-2 гексен-3
470	0,80	87,1	1,4	6,0	2,1	1,2	1,15	0,88	12,9	86,6	1,3	6,3	1,9	2,1	1,00	0,81	13,4	87,4	1,9	5,6
	1,90	89,2	1,2	5,3	1,9	1,0	1,10	0,32	10,8	87,8	1,3	5,6	1,9	1,3	1,60	0,55	12,2	88,8	1,3	5,6
	3,76	91,8	1,0	4,2	1,2	0,7	1,35	0,11	8,2	91,8	1,0	3,5	1,0	0,6	1,20	0,28	7,6	91,2	1,3	4,4
	7,96	94,3	1,0	2,0	1,1	—	1,57	0,08	5,7	94,6	0,8	2,8	0,6	—	1,20	—	5,4	94,6	0,8	2,8
	19,30	94,4	1,0	2,0	1,1	—	1,42	0,06	5,6	94,7	0,8	2,7	0,7	—	1,10	—	5,3	94,6	0,8	2,8
510	0,80	83,7	1,8	5,9	2,0	1,6	1,42	3,60	16,3	88,0	1,1	4,9	1,4	2,6	1,24	0,72	12,0	87,0	1,9	6,0
	1,90	84,4	1,9	6,5	2,1	1,2	1,45	2,40	15,6	87,2	1,5	4,8	1,2	2,6	1,20	1,51	12,3	85,6	1,9	6,0
	3,76	85,0	1,9	6,5	2,3	1,0	1,24	2,00	15,0	89,8	1,1	4,3	1,3	1,5	1,13	0,84	10,2	86,5	1,9	6,0
	7,96	85,7	1,9	6,6	2,2	0,8	1,43	1,38	14,3	90,4	1,0	4,3	1,3	0,8	1,40	0,74	9,6	86,8	1,9	6,0
	19,30	87,8	1,5	6,1	1,9	0,6	1,36	0,70	12,2	93,2	0,8	2,3	1,3	0,6	1,40	0,43	6,8	88,2	1,9	6,0
550	0,80	75,3	1,4	6,0	2,0	3,7	1,00	10,60	24,7	82,4	1,3	1,8	1,3	—	1,10	11,10	17,6	77,8	1,7	6,0
	1,90	80,7	1,4	6,0	2,0	2,5	1,21	6,20	19,3	86,6	1,2	2,1	1,3	—	1,16	6,70	13,4	82,4	1,7	6,0
	3,76	85,6	1,0	5,8	1,6	1,4	1,32	3,30	14,4	89,9	1,2	2,1	1,1	1,0	1,40	3,30	10,1	85,8	1,3	5,6
	7,96	91,0	1,0	2,5	1,5	1,0	1,37	1,70	9,0	91,2	0,9	1,9	1,4	2,0	1,00	1,60	8,8	90,3	1,0	3,5
	19,30	92,4	1,0	1,8	1,4	1,0	1,67	0,75	7,6	91,0	0,9	1,9	1,3	3,0	1,10	0,77	9,0	91,6	0,8	2,8
590	0,80	77,9	1,2	2,0	1,4	1,0	1,10	15,40	22,1	75,9	1,2	1,6	1,5	—	1,48	16,40	24,1	72,1	1,5	5,6
	1,90	83,5	1,1	1,3	0,8	0,8	1,14	11,40	16,5	78,9	1,2	1,6	1,5	—	1,18	12,70	20,2	76,4	1,3	5,6
	3,76	86,4	1,1	1,1	0,8	0,8	1,06	8,80	13,6	87,2	1,0	1,6	1,3	—	1,60	5,30	12,8	84,8	1,2	4,3
	7,96	90,7	1,0	1,0	0,8	0,6	1,18	4,70	9,3	90,0	1,0	1,4	1,8	1,1	1,16	4,50	10,0	89,2	1,8	2,8
	19,30	92,5	0,9	0,9	0,8	0,6	1,06	3,30	7,5	91,8	1,0	1,2	0,5	2,1	1,20	2,10	8,2	90,5	0,8	2,8

4. Определена каталитическая активность образцов катализаторов к реакции дегидрирования н. гексана.
5. Каталитическая активность образцов катализаторов № 1, 2, 3 (одного и того же химического состава) приблизительно одинакова.

ет соот-
от про-
за по
самой

в продуктов, полученных при дегидрировании н. гексана на цинкхромовых катализаторах.

2			Образец № 3								Образец № 4								Образец № 5			
%			количество, %								количество, %								количество, %			
продукты изо- меризации	продукты крекинга	общая конверсия	н. гексан	гексен-1	транс гексен-2 гексен-3	цис гексен-2	бензол	продукты изо- меризации	продукты крекинга	общая конверсия	н. гексан	гексен 1	транс гексен-2+ гексен-3	цис гексен-2	бензол	продукты изо- меризации	продукты кре- кинга	общая конверсия	н. гексан	гексен-1	транс гексен-2+ гексен-3	цис гексен-2
0,00	0,81	13,4	87,4	1,9	5,9	1,9	1,2	1,1	0,62	12,6	98,8	0,03	0,05	0,02	—	1,00	0,10	1,2	93,6	1,3	2,90	1,70
0,60	0,55	12,2	88,8	1,3	5,6	1,9	1,0	1,1	0,28	11,2	97,5	0,20	0,50	0,20	—	1,60	0,95	3,5	93,7	1,4	2,50	1,70
0,20	0,28	7,6	91,2	1,3	4,3	1,6	0,5	1,0	0,11	8,8	97,8	0,13	0,18	0,15	—	1,50	0,12	2,2	94,9	1,4	1,75	1,35
0,20	—	5,4	94,6	0,8	2,8	0,6	0,1	1,1	—	5,4	97,7	0,10	0,12	0,10	—	1,76	0,24	2,3	96,6	0,6	2,20	—
0,10	—	5,3	94,6	0,8	2,7	0,7	—	1,2	—	5,4	98,1	0,05	0,08	0,01	—	1,50	0,26	1,9	98,0	0,4	1,20	—
0,24	0,72	12,0	87,0	1,9	6,0	2,0	1,2	1,2	1,70	13,0	95,6	0,07	0,15	0,07	—	1,50	2,60	4,4	87,5	3,3	5,9	1,70
0,20	1,51	12,3	85,6	1,9	6,5	2,2	1,2	1,2	1,40	14,4	95,5	0,15	0,40	0,15	—	1,50	2,30	4,5	89,5	2,1	5,80	2,10
0,13	0,84	10,2	86,5	1,9	6,6	2,2	1,0	1,1	0,70	13,5	95,4	0,20	0,50	0,20	—	1,47	2,20	4,6	90,4	1,8	5,40	1,70
0,40	0,74	9,6	86,8	1,9	6,6	2,2	0,7	1,1	0,70	13,2	95,3	0,20	0,50	0,20	—	1,95	1,80	4,7	91,9	1,3	4,90	1,70
0,40	0,43	6,8	88,2	1,9	6,0	1,9	0,5	1,1	0,40	11,8	96,7	0,03	0,06	0,02	—	1,60	1,50	3,3	94,5	1,4	2,10	1,50
0,10	11,10	17,6	77,8	1,7	6,0	1,9	1,3	1,1	10,20	22,2	92,2	0,20	0,30	0,18	—	1,20	5,90	7,8	76,2	2,6	8,70	2,60
0,16	6,70	13,4	82,4	1,7	6,0	1,9	1,0	1,2	5,80	17,6	92,3	0,30	0,40	0,20	—	1,18	5,60	7,7	78,5	3,0	8,50	3,20
0,40	3,30	10,1	85,8	1,3	5,6	1,9	1,0	1,2	3,20	14,2	95,3	0,20	0,30	0,12	—	1,00	3,00	4,7	87,0	2,0	5,20	2,50
0,00	1,60	8,8	90,3	1,0	3,5	1,0	1,8	1,0	1,40	9,7	95,3	0,12	0,26	0,22	—	1,16	2,90	4,7	89,3	2,4	4,50	2,30
0,10	0,77	9,0	91,6	0,8	2,8	0,6	2,5	1,0	0,70	8,4	96,5	0,55	0,17	0,05	—	1,00	2,20	3,5	90,7	1,3	5,10	1,90
48	16,40	24,1	72,1	1,5	5,6	1,9	1,8	1,5	15,60	27,9	77,0	0,30	0,50	0,20	—	1,00	21,00	23,0	76,1	3,9	5,00	3,20
18	12,70	20,2	76,4	1,3	5,6	1,9	1,8	1,2	11,80	23,6	83,0	0,22	0,40	0,22	—	1,30	14,00	17,0	76,4	2,4	2,80	2,00
60	5,30	12,8	84,8	1,2	4,3	1,3	2,0	1,2	5,20	15,2	92,2	0,22	0,42	0,22	—	1,10	5,80	7,8	87,5	1,4	1,85	0,70
16	4,50	10,0	89,2	1,8	2,8	0,6	2,1	1,2	3,30	10,8	94,6	0,05	0,10	0,05	—	1,10	4,10	5,4	90,8	1,5	1,80	0,70
20	2,10	8,2	90,5	0,8	2,8	0,6	2,1	1,2	2,00	9,5	96,7	0,04	0,09	0,04	—	1,20	1,90	3,3	93,3	0,9	1,80	0,60

№ 1, 2, 3
накова.

Таблица 7

х катализаторах.

№ 4				Образец № 5								Образец № 6									
%, %				количество, %								количество, %									
продукты изо- меризации	продукты кре- кинга	общая конверсия		н. гексан	гексен-1	транс гексен-2+ гексен-3	цис гексен-2	бензол	продукты изо- меризации	продукты кре- кинга	общая конверсия		н. гексан	гексен-1	транс гексен-2+ гексен-3	цис гексен-2	бензол	продукты изо- меризации	продукты кре- кинга	общая конверсия	
1,00	0,10	1,2	93,6	1,3	2,90	1,70	—	0,52	—	6,4	97,6	1,0	1,4	0,7	—	0,17	0,10	2,4			
1,60	0,95	3,5	93,7	1,4	2,50	1,70	—	0,53	—	6,2	95,0	1,4	1,8	1,5	—	0,20	0,13	5,0			
1,50	0,12	2,2	94,9	1,4	1,75	1,35	—	0,57	—	5,1	95,8	1,3	1,7	0,5	—	0,47	0,26	4,2			
1,76	0,24	2,3	96,6	0,6	2,20	—	—	0,58	—	3,4	97,0	0,7	1,6	—	—	0,50	0,20	3,0			
1,50	0,26	1,9	98,0	0,4	1,20	—	—	0,43	—	2,0	97,3	0,5	1,5	—	—	0,28	0,18	2,7			
1,50	2,60	4,4	87,5	3,3	5,9	1,70	—	0,41	1,20	12,5	88,8	1,5	5,2	1,7	1,6	0,28	0,98	11,2			
1,50	2,30	4,5	89,5	2,1	5,80	2,10	—	0,38	0,48	10,5	90,3	1,0	4,6	1,2	1,8	0,20	1,08	9,7			
1,47	2,20	4,6	90,4	1,8	5,40	1,70	—	0,37	0,19	9,6	91,8	1,0	4,0	1,1	1,2	0,14	0,80	8,2			
1,95	1,80	4,7	91,9	1,3	4,90	1,70	—	0,22	—	8,1	94,5	1,0	1,6	1,2	1,2	0,20	0,30	5,5			
1,60	1,50	3,3	94,5	1,4	2,10	1,50	—	0,50	—	5,5	95,5	1,1	1,3	0,8	0,8	0,19	0,28	4,5			
1,20	5,90	7,8	76,2	2,6	8,70	2,60	4,2	0,12	5,60	23,8	79,7	3,0	8,3	3,0	3,3	0,10	2,70	20,3			
1,18	5,60	7,7	78,5	3,0	8,50	3,20	1,2	0,38	5,20	21,5	82,5	2,1	6,8	2,5	2,5	0,10	3,50	17,5			
1,00	3,00	4,7	87,0	2,0	5,20	2,50	—	0,22	3,10	13,0	84,0	2,2	6,2	2,5	2,5	0,10	2,60	16,0			
1,16	2,90	4,7	89,3	2,4	4,50	2,30	—	0,19	1,30	10,7	87,7	1,9	5,2	1,9	1,6	0,30	1,40	12,3			
1,00	2,20	3,5	90,7	1,3	5,10	1,90	—	0,28	0,70	9,3	89,5	1,8	3,3	1,9	1,6	0,50	1,40	10,5			
1,00	21,00	23,0	76,1	3,9	5,00	3,20	3,2	0,45	8,10	23,9	85,7	2,3	2,9	1,9	—	0,24	7,00	14,3			
1,30	14,00	17,0	76,4	2,4	2,80	2,00	2,0	0,46	9,90	23,6	83,6	3,1	4,0	1,4	0,8	0,35	6,70	16,4			
1,10	5,80	7,8	87,5	1,4	1,85	0,70	1,2	0,47	6,90	12,5	86,5	2,4	2,9	1,4	0,6	0,50	5,70	13,5			
1,10	4,10	5,4	90,8	1,5	1,80	0,70	1,0	0,32	3,90	9,2	87,5	2,7	4,0	1,3	1,0	0,54	3,20	12,7			
1,20	1,90	3,3	93,3	0,9	1,80	0,60	—	1,09	2,30	6,7	90,7	1,7	4,0	1,4	1,0	0,10	1,20	9,3			

Избирательность реакции дегидрирования в олефины составляет соответственно 68,5 и 70,4%. При температуре 590° резко возрастают процессы пиролиза и выход олефинов снижается почти в 2 раза по сравнению с температурой 550°.

Таким образом, образец катализатора № 3, обладающий самой большой величиной удельной поверхности, суммарным объемом пор и широким диапазоном распределения их по радиусам, обладает наибольшей избирательностью к реакции образования олефинов из н. гексана. Образец катализатора № 1 имеет несколько меньшую избирательность. Широкопористый образец катализатора № 4, характеризующийся самыми малыми величинами общего объема пор и удельной поверхности, практически не катализирует реакцию дегидрирования н. гексана до олефинов. Образец катализатора № 2 занимает промежуточное положение по величинам общего объема пор и их распределению по радиусам, имеет самую малую величину удельной поверхности в ряду испытанных образцов катализаторов состава $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$. По избирательности он занимает также промежуточное положение.

Образцы катализаторов № 5 и 6, характеризующиеся близкими величинами удельной поверхности, общего объема пор и их распределением по радиусам, обладают почти одинаковой избирательностью.

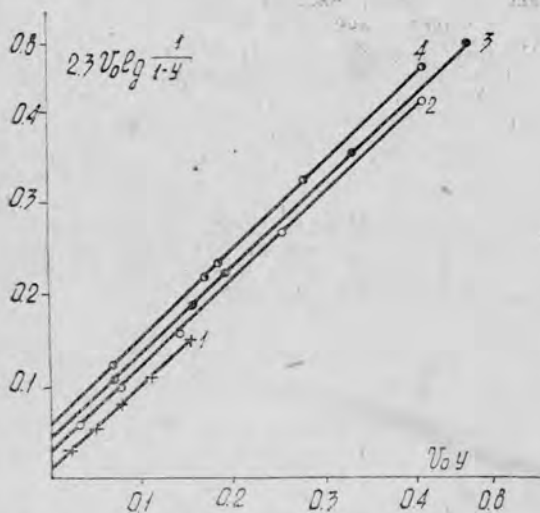


Рис. 6. Дегидрирование н. гексана на образце катализатора № 5.

Выводы

1. Исследованы физические и физико-химические свойства шести образцов цинкхромовых катализаторов, различающихся по составу и методике приготовления.

2. Применение методов рентгеноструктурного и термографического анализа позволило выяснить природу химических, фазовых и структурных превращений, происходящих при термической обработке катализатора.

3. Показано, что свежеприготовленные образцы катализаторов при прокаливании изменяют химический и фазовый состав, при этом образуются новые типы структур: кристаллическая шпинель у образцов катализаторов № 1—4 и твердые растворы окисей металлов в случае образцов катализаторов № 5 и 6.

4. Определена каталитическая активность и избирательность образцов катализаторов к реакции дегидрирования н. гексана.

5. Каталитическая активность образцов катализаторов № 1, 2, 3 (одного и того же химического состава) приблизительно одинакова.

6. Показано, что избирательность исследованных образцов катализаторов в сильной степени зависит от таких параметров, как величина удельной поверхности, общий объем пор и распределение их по радиусам.

Институт химии Академии наук
Туркменской ССР
Институт катализа СО АН СССР
Институт УкрНИИ Гипронефть

Поступило
23 марта 1967г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р., Медведева В. Д., Лебедев Е. В., Плясова Л. М. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1967.
2. Роде Т. В. — Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы, Изд-во АН СССР, М., 1962.

УДК 543.422

А. Г. КОРОТКИЙ
С. Р. СЕРГИЕНКО
Г. А. ТАИМОВА
Э. В. ХРАМОВА

СТРОЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАФИНО-ЦИКЛОПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МОРСКОЙ НЕФТИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ КАРБАМИДНОМ И ТИОКАРБАМИДНОМ РАЗДЕЛЕНИИ

В более ранней публикации [1] показано, что последовательно обрабатывая предельные высокомолекулярные парафино-циклопарафиновые углеводороды нефти карбамидом и тиокарбамидом, удастся достигнуть более глубокой их дифференциации.

Для изучения структуры отдельных групп ПЦП углеводородов, полученных при таком разделении, использован метод ИК-спектроскопии.

Изучены парафино-циклопарафиновые (ПЦП) углеводороды, полученные при последовательной обработке исходной нефтяной фракции 350—450°C морской нефти карбамидом и тиокарбамидом.

Экспериментальная часть

Спектры предельных парафино-циклопарафиновых углеводородов сняты на инфракрасном спектрофотометре UR-10 в области 700—2000 см^{-1} призмы NaCl без растворителя в разборных кюветах толщиной 0,047 и 0,126 мм. Толщина кювет определялась по записям интерференционных полос. Используя пропорциональность между количеством структурных групп и интегральным поглощением характеристических полос, определили на усредненную молекулу ПЦП углеводородов общее число парафиновых CH_2 групп и число CH_3 групп.

Парафино-циклопарафиновые углеводороды (ПЦП)

Инфракрасные спектры. В спектре исходных ПЦП углеводородов (рис. 1) наиболее интенсивными являются полосы 1460 $^{-1}$, 720 см^{-1} и 1383 см^{-1} , относящиеся к колебаниям CH_2 и CH_3 групп. Малоинтенсивны полосы 845 см^{-1} , 890 см^{-1} , 1163 см^{-1} и 970 см^{-1} , характеризующие наличие изолированных и конденсированных циклов. Наличие интенсивной полосы поглощения 722 см^{-1} указывает на то, что CH_2 группы расположены, в основном, в длинной парафиновой цепи с числом метиленных групп более четырех. Слабый пик 770 см^{-1} может

быть отнесен к одиночным CH_2 группам. О возможности концевых связей $\text{C}-\text{CH}_3$ свидетельствуют полосы незначительной интенсивности 890 см^{-1} и 1112 см^{-1} . Слабые полосы 1170 см^{-1} и 1215 см^{-1} указывают на небольшое разветвление парафиновой части молекулы. На это указывает и малая величина отношения $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$ групп — 0,39 (табл. 1).

При сравнении спектров ПЦП углеводов, регенерированных из карбамидных комплексов (рис. 1), со спектрами исходных ПЦП углеводов видно, что в углеводородах, вошедших в комплекс с карбамидом, увеличилось содержание длинных парафиновых цепей (возросла интенсивность полосы 722 см^{-1}), пик 770 см^{-1} изолированных CH_2 групп превратился в перегиб. Сильно уменьшилась интенсивность полос 848 см^{-1} , 893 см^{-1} , 1160 см^{-1} и 970 см^{-1} , отнесенных к полиметиленовым циклам, что свидетельствует о значительном уменьшении весовой доли этих структурных элементов. Величина отношения $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$ (табл. 1) уменьшилась в 2,4 раза по сравнению с исходными ПЦП углеводов.

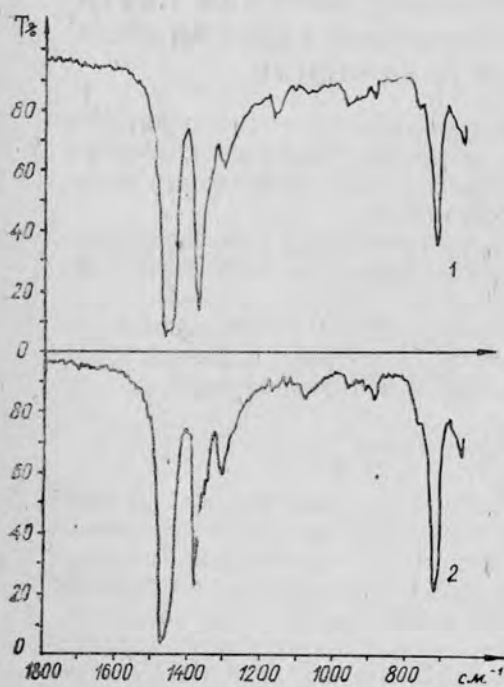


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения ПЦП углеводов фракции $350-450^\circ\text{C}$. 1 — Исходных; 2 — образующих комплекс с карбамидом.

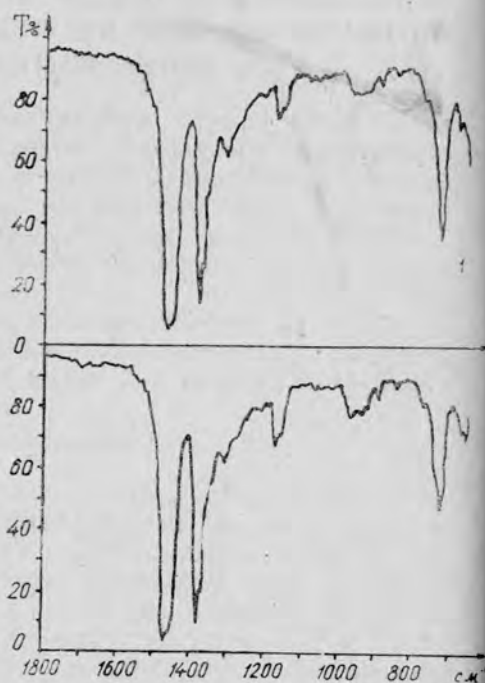


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения ПЦП углеводов. 1 — Образующих комплекс с тиокарбамидом; 2 — образующих комплекс с тиокарбамидом и не образующих с карбамидом.

В спектрах ПЦП углеводов, регенерированных из комплекса с тиокарбамидом (рис. 2), в области деформационных колебаний CH_3 группы (1383 см^{-1}) появляется дублет $1372-1383\text{ см}^{-1}$, виден перегиб 1285 см^{-1} , возрастает интенсивность полос 920 см^{-1} и 1173 см^{-1} . Все это свидетельствует о наличии в молекулах этой группы углеводов изопропильной группы. Несколько интенсивней стала полоса 770 см^{-1} , характеристичная для одиночных CH_2 групп. Величина отно-

шения $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$ групп равна 0,36, то есть, несколько ниже, чем в исходных

ПЦП углеводородах (0,39).

Следовательно, в отличие от углеводородов, образующих устойчивый комплекс с карбамидом, состоящих преимущественно из неразветвленных длинных парафиновых цепей, в комплекс с тиокарбамидом входят, преимущественно, гибридные структуры углеводородов, в парафиновых цепях которых один или несколько атомов водорода замещены полиметиленовыми циклами и (или) изопропильными группами. Избирательность тиокарбамида по разделению различных типов структур значительно ниже избирательности карбамида.

Последовательность обработки углеводородной смеси карбамидом и тиокарбамидом мало сказывается на конечном результате (рис. 3). Этот вывод подтверждается и данными количественного анализа, приведенными в табл. 1.

Наиболее разветвленными гибридными структурами оказались предельные углеводороды, не образующие комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом. В спектре этих углеводородов (рис. 3) по сравнению со спектром исходных ПЦП углеводородов усилились полосы 845 см^{-1} , 893 см^{-1} , 1163 см^{-1} и 970 см^{-1} , что объясняется увеличением количества полиметиленовых циклов, как изолированных, так и конденсированных. Уменьшилась интенсивность полосы 723 см^{-1} , относящейся к длинным парафиновым цепям, интенсивность полосы деформационных колебаний CH_3 группы 1383 см^{-1} , напротив, возросла.

Величина отношения $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$ групп равна 0,95—0,98 (табл. 1), что в ~ 2,5 раза больше, чем у исходных ПЦП углеводородов. ПЦП углеводороды, не образующие комплекс с тиокарбамидом, существенно не отличаются от исходных, о чем говорит и близость величин отношения $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$ групп (табл. 1).

ПЦП углеводороды, не входящие в комплекс с карбамидом, а также углеводороды, регенерированные из комплексообразования с тиокарбамидом, но не образующие комплекса с карбамидом, по своему строению приближаются к ПЦП углеводородам, не образующим комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом, о чем говорит и близость величин отношений $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$ групп (табл. 1).

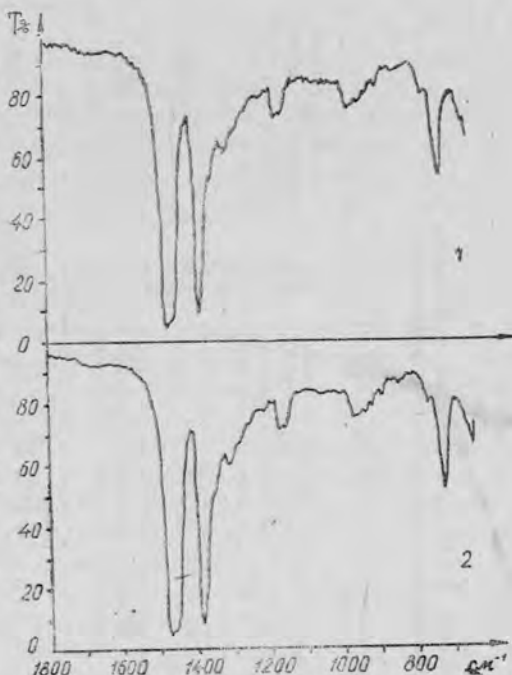


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения ПЦП углеводородов, не образующих комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом. Последовательность обработки: 1 — карбамид—тиокарбамид; 2 — тиокарбамид — карбамид.

Таблица 1

Количественная характеристика ПЦП углеводородов, полученных при последовательном карбамидном и тиокарбамидном разделении

Содержание структурных групп на среднюю молекулу	Парафино-циклопарафиновые углеводороды												
	исходные (из фракции 350—450°С морской нефти)	образующие комплекс с тиокарбамидом	не образующие комплекс с тиокарбамидом	образующие комплекс с карбамидом и тиокарбамидом	образующие комплекс с карбамидом и не образующие с тиокарбамидом		не образующие комплекс с карбамидом	не образующие комплекс с карбамидом и образующие с тиокарбамидом	не образующие комплекс ни с карбамидом ни с тиокарбамидом	очередность обработки			
					карбамид—тиокарбамид	тиокарбамид—карбамид				карбамид—тиокарбамид	тиокарбамид—карбамид	карбамид—тиокарбамид	тиокарбамид—карбамид
Число CH_3 групп	4,30	4,50	4,40	3,00	3,20	3,00	3,00	2,90	4,60	5,30	5,40	5,30	
Число CH_2 групп	11,00	12,60	10,00	19,10	18,90	17,20	18,00	18,40	5,50	7,20	5,70	5,40	
Число алифатических атомов С	15,30	17,10	14,40	22,10	22,10	20,20	21,00	21,30	10,10	12,50	11,30	10,80	
Отношение числа $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$	0,39	0,35	0,44	0,16	0,17	0,17	0,17	0,16	0,84	0,74	0,88	0,98	
Фактор Φ_c	44,10	34,80	43,50	3,50	4,40	2,50	2,90	2,50	99,70	73,20	81,60	109,40	
												102,60	

Следует отметить, что в спектре ПЦП углеводородов, входящих в комплекс с тиокарбамидом, но не образующих его с карбамидом (рис. 2), появляется слабый перегиб $\sim 735 \text{ см}^{-1}$ на полосе 723 см^{-1} , указывающий на наличие парафиновой цепи из двух CH_2 групп, и дублет $1373\text{—}1383 \text{ см}^{-1}$ полосы деформационных колебаний CH_3 групп, свидетельствующий о присутствии изопропильной группы.

В качестве дополнительной характеристики ПЦП углеводородов по измеренному показателю преломления n_D^{90} и температуре затвердевания $t_{\text{затв}}$ вычислялся фактор суммы Φ_c , $\Phi_c = 2(10^3 n_D^{90} - 1400) - 0,84 t_{\text{затв}}$, характеризующий отклонение свойств ПЦП углеводородов свойств н. парафинов и равный для н. алканов нулю.

Данные вычислений Φ , приведенные в табл. 1, довольно хорошо согласуются с результатами изучения инфракрасных спектров.

Выводы

Изучение спектров поглощения парафино-циклопарафиновых углеводородов (ПЦП) фракции $350\text{—}450^\circ\text{C}$ морской нефти в инфракрасной области позволило получить ряд интересных данных о строении разных групп их, полученных при дифференциации с помощью таких комплексообразователей, как карбамид и тиокарбамид, при различной последовательности их применения.

1. Показано, что при последовательной обработке предельных (ПЦП) углеводородов карбамидом и тиокарбамидом независимо от порядка обработки комплексообразователей получается практически тот же результат: четко отделяются неразветвленные парафиновые углеводороды, образующие устойчивые кристаллические комплексы с карбамидом; менее четко происходит дальнейшая дифференциация разветвленных, как правило, гибридных форм предельных углеводородов, из которых разветвленные парафиновые цепи, содержащие и одиночные изолированные полиметиленовые кольца (пяти- и шестичленные), образуют комплексы с тиокарбамидом, а наиболее разветвленные гибридные структуры с максимальным содержанием циклических структурных звеньев, включая и полициклические конденсированные ядра, не образуют комплексов не только с карбамидом, но и с тиокарбамидом. Это находится в согласии с геометрией и размером поперечного сечения молекул и каналов, образуемых кристаллами карбамида и тиокарбамида.

2. Инфракрасные спектры углеводородов, регенерированных из карбамидных комплексов, свидетельствуют о наличии в их молекулах длинных парафиновых цепей с $-(\text{CH}_2)_n$, где $n \geq 4$, минимальным содержанием CH_3 групп и одиночных CH_2 групп и об отсутствии полиметиленовых колец.

3. Предельные углеводороды, образовавшие комплекс с тиокарбамидом, характеризуются инфракрасными спектрами, указывающими на наличие в молекуле $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ групп, одиночных полиметиленовых колец, и более высоким отношением $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$, чем углеводородов, образующих кристаллический комплекс с карбамидом.

4. Предельные углеводороды, не образующие комплексов ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом, характеризуются инфракрасными спектрами, указывающими на наличие сильно разветвленной структуры (больше 4 CH_3 групп) и на максимальное содержание полиметиленовых колец, включая и конденсированные системы их.

5. Показано хорошее согласие данных о структуре различных групп предельных углеводородов, полученных методом инфракрасной спектроскопии и другими физическими и химическими методами.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
24 марта 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р., Челпанова М. П., Козырева А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1967.
2. Сергиенко С. Р. — Высокомолекулярные соединения нефти. Изд-во «Химия», М., 1964.
3. Гусева А. Н., Ашкинадзе Л. Д., Лейфман И. Е. — Известия АН СССР, сер. физ., т. 27, № 1, 1963.
4. C. N. R. Rao — Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press New York and London, 1963.

УДК 665.592.

С. Р. СЕРГИЕНКО
В. И. КОЗЮРО

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОЗОКЕРИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЧЕЛЕКЕНА

Озокериты уже давно привлекают внимание исследователей, но в литературе немного встречается данных о химическом строении и кристаллической структуре высокомолекулярных углеводородов, составляющих главную часть органического вещества озокеритов. Почти совсем отсутствуют данные по микрокристаллической структуре углеводородов из озокеритов. Между тем, в сочетании с другими методами исследования изучение микрокристаллической структуры может дать новые сведения о составе и строении озокеритов и их компонентов. Ранее уже отмечалась необходимость и ценность работ с микроскопом при изучении парафиновых углеводородов [1, 5, 6 и др.]. Однако до сих пор исследованию микрокристаллической структуры уделяется незначительное внимание.

Объект исследования

Для исследования был взят озокерит двух месторождений Челекена. Образцы углеводородов выделялись из озокеритов по нижеприведенной схеме, кристаллическая структура образцов изучалась на лабораторном поляризационном микроскопе МП-6 в отраженном свете. Для удобства все образцы были разбиты на три группы. Первую составили исходные озокериты с месторождений Аймен-Мешед и Дагаджик, выделенные из руд непосредственно на промысле «Челекенозокерит» и полученные из тех же руд в нашей лаборатории [4]. Вторую группу образовали фракции предельных углеводородов озокеритов, полученные хроматографически (80—90% на озокерит). Третью группу составили фракции, полученные при глубоковакуумной перегонке парафиноциклопарафиновых углеводородов трех образцов озокеритов: 3, 4 и 5.

Условия работы и методика препарирования образцов

Так как исследуемые образцы имели очень сильно различающиеся по размерам кристаллы от очень мелких, укладывавшихся десятками в поле зрения, до огромных, помещавшихся только на одну треть

размера, то при работе на МП-6 применялись увеличения в 250, 500 и 750 раз.

Освещение выбиралось достаточное для хорошего наблюдения даже сравнительно темных объектов. Таким образом, устранялось впечатление «игольчатости» плоско лежащих кристаллов очень малой толщины. Такие кристаллы мало поляризуют свет и могут оставаться незамеченными, видимыми будут только кристаллы, лежащие на ребре, что и создает впечатление «игольчатой» структуры. Образцы с игольчатой структурой тщательно исследованы и показали волокнистую или, скорее, ленточную структуру, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными другими исследователями [3].

Снимки делались при помощи специальной фотонасадки, что позволило воспроизводить их контактной печатью без добавочного увеличения. Расчет увеличения проводился по формуле

$$N = \frac{L \cdot D}{f_1 \cdot f_2}, \quad (1)$$

где N — увеличение микроскопа; D — расстояние ясного видения (для данного микроскопа равно 250 мм); L — оптическая длина тубуса; f_1 — фокусное расстояние объектива; f_2 — фокусное расстояние окуляра.

Образец в расплавленном состоянии наносился на предметное стекло, накрывался покровным стеклом, на которое помещался груз в 2 г. В таком состоянии образцы выдерживались в термостате в течение одного часа при температуре на 15—20° выше их точки плавления. Затем термостат медленно (в продолжение 24 часов) охлаждался до 20°.

Результаты исследования

Исходные образцы озокеритов. Для пяти исходных образцов озокеритов, полученных из руд двух челекенских месторождений, исследована микрокристаллическая структура на микроскопе МП-6 при увеличении в 750 раз. Пять снимков рис. 1 (а, б, в, г, д) принадлежат соответственно образцам 1, 2, 3, 4, 5. Для сопоставления в тех же условиях был сделан снимок н. дотриакоктана (рис. 1е). Образцы озокеритов 1 и 2 получены из руд месторождений Аймен-Мешед и Дагаджик на промысле «Челекенозокерит». Содержание смол в образцах из Дагаджика в полтора раза выше, чем в образцах руд Аймен-Мешед. Это оказывает существенное влияние на микрокристаллическую структуру озокеритов.

Так на снимке образца 1 (рис. 1а) отчетливо видны длинные волокнистые кристаллы, образующие пластинки ромбической формы размером 3×5 мм, которые видны невооруженным глазом. Они уложены в розетки, достигающие в поперечнике 10—12 мм. На снимке образца 2 (рис. 1б) также видны волокнистые кристаллы, но они примерно в три-пять раз короче, чем у образца 1 и образуют беспорядочные скопления (агрегатная кристаллизация). После обессмоливания образца 2 микрокристаллическая структура его сильно изменяется. Характер изменения виден из сопоставления снимков образца 2 (рис. 1б) и образца 4 (рис. 1г). Образец 4 выделен так же, как и образец 2, из руды месторождения Дагаджик, но обессмолен с помощью нескольких растворителей более полно. На снимке (рис. 1г) волокнистые кристаллы, уложенные в перистые пластинки размером 2×3 мм, которые ориен-

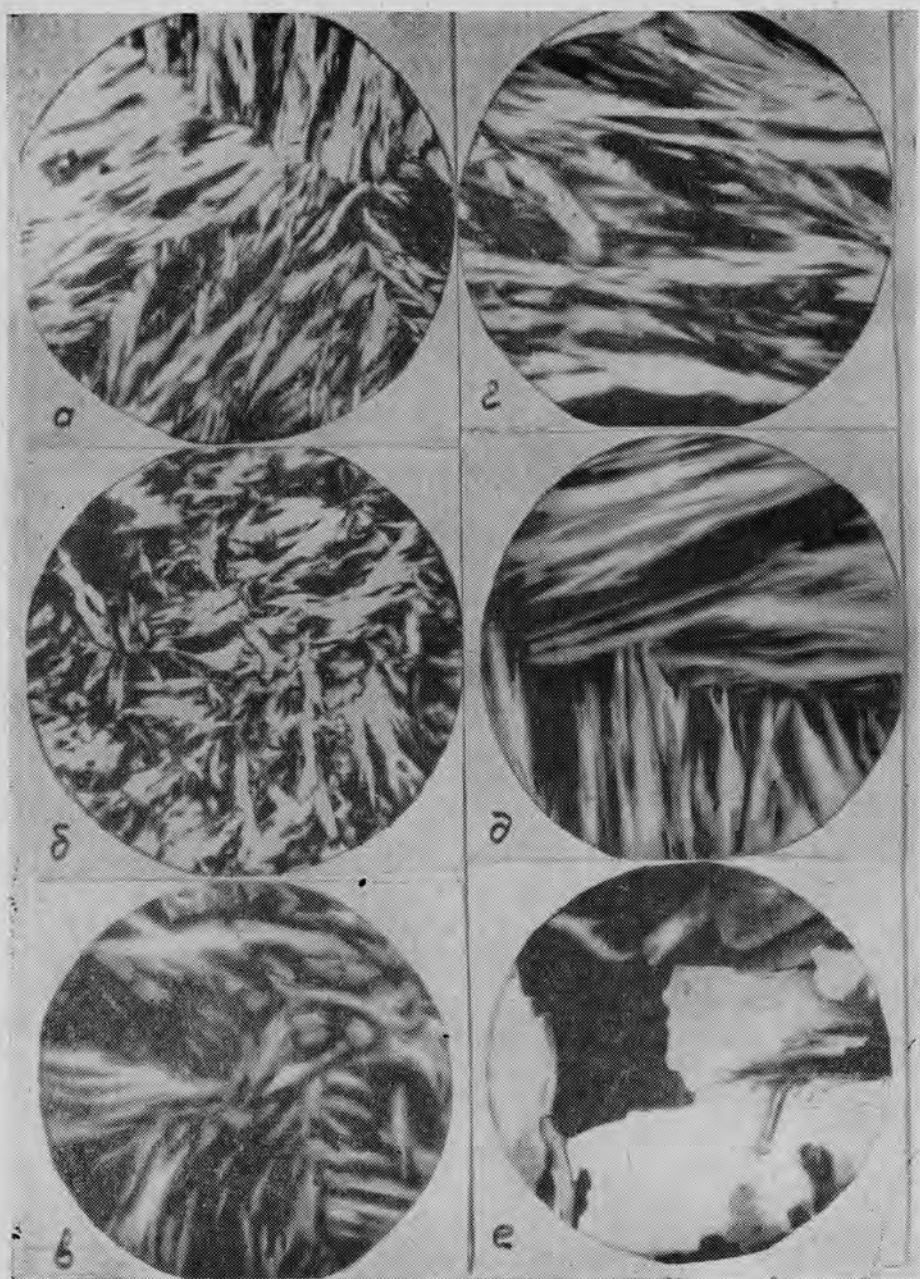


Рис. 1. Микроструктурная структура исходных образцов озокеритов: а — образца 1 месторождения Аймен-Мешед (заводской); б — образца 2 месторождения Дагаджик (заводской); в — образца 3 месторождения Аймен-Мешед (лабораторный); г — образца 4 месторождения Дагаджик (лабораторный); д — жильного образца 5 месторождения Аймен-Мешед; е — н. дотриаконтан. Все фракции сняты при увеличении в 750 раз.

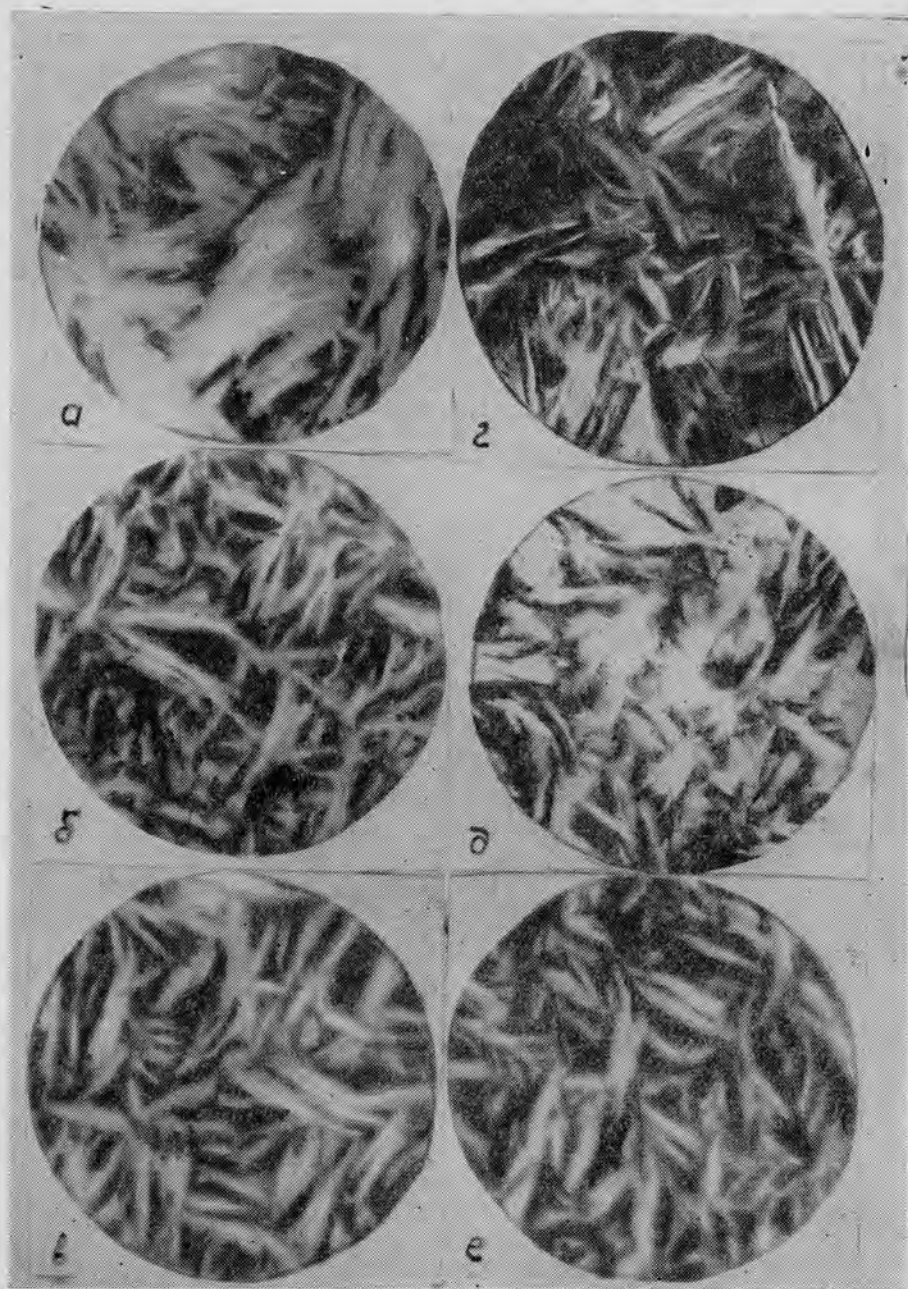


Рис. 2. Микроструктура ПЦП фракций до и после обработки карбамидом: а, г — углеводороды, образующие комплекс с карбамидом, полученные из ПЦП фракций образцов 1 и 3; б, д — исходные ПЦП фракции образцов 1 и 3 до обработки карбамидом; в, е — углеводороды, не образующие комплекс с карбамидом, выделенные из ПЦП фракций образцов 1 и 3.

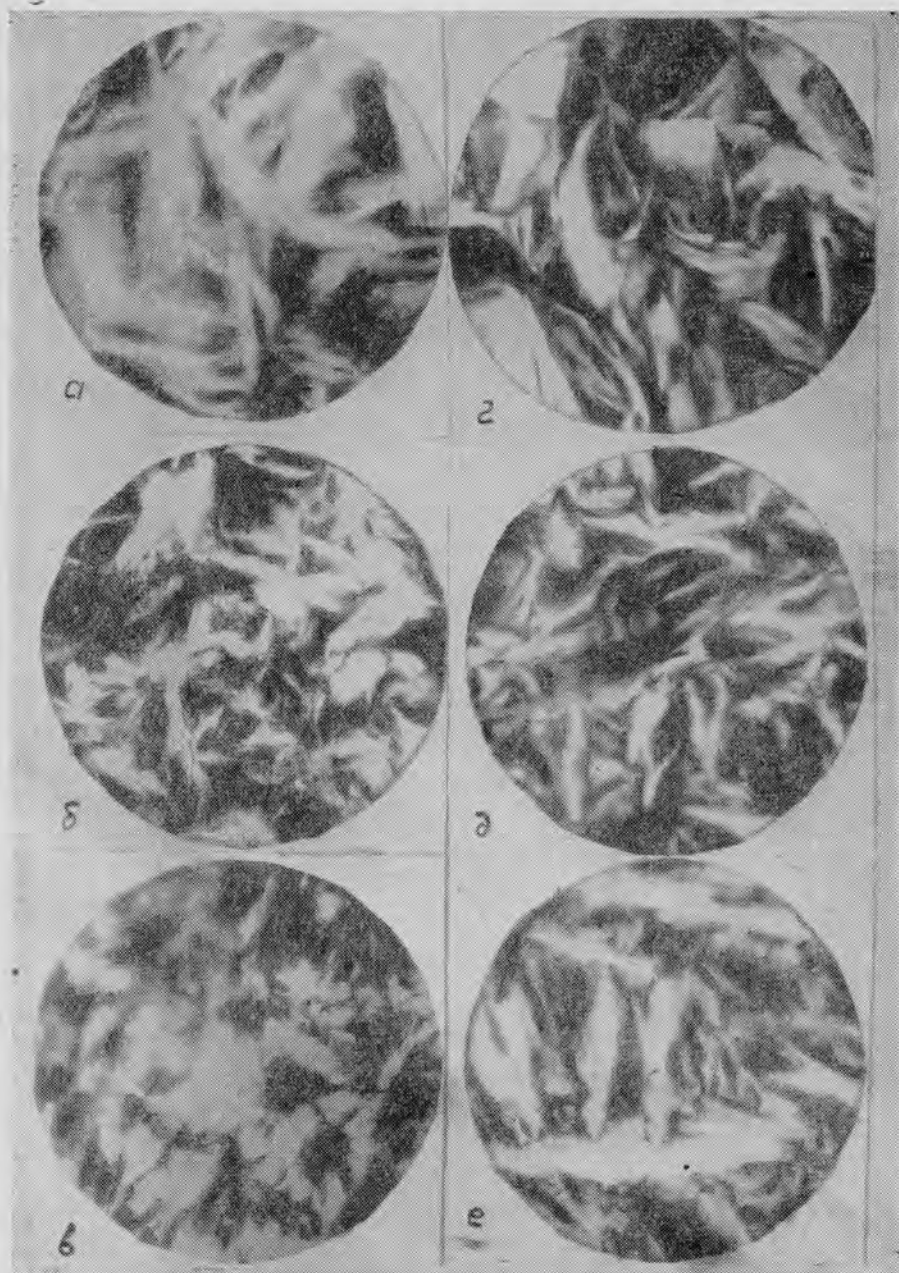


Рис. 3. Микроструктурная структура ПЦП фракций до и после обработки их карбамидом: а, г — углеводороды, образующие комплекс с карбамидом, выделенные из ПЦП фракций озокеритов 4 и 5; б, д — исходные ПЦП фракции озокеритов 4 и 5 до обработки карбамидом; в, е — углеводороды, не образующие комплекс с карбамидом, полученные из ПЦП фракций образцов 4 и 5.

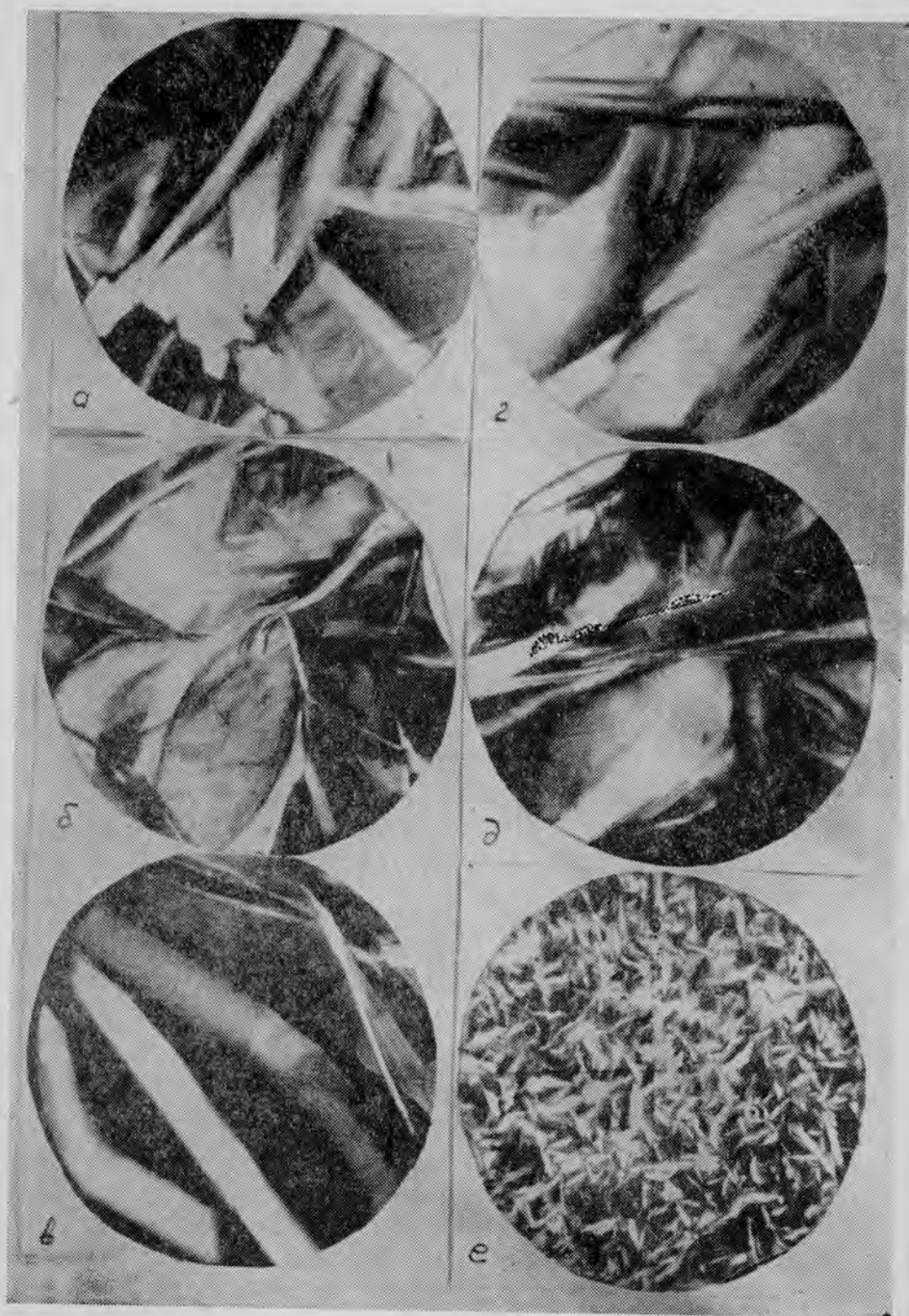


Рис. 4. Микрористаллическая структура фракций, полученных глубоковакуум-ной перегонкой ПЦП образца 3: а—фракция 195—205°; б—фракция 205—215° (увеличено в 250 раз); в — фракция 215—225°; г — фракция 225—235°; д — фракция 245—255°; е — остаток перегонки выше 255°.

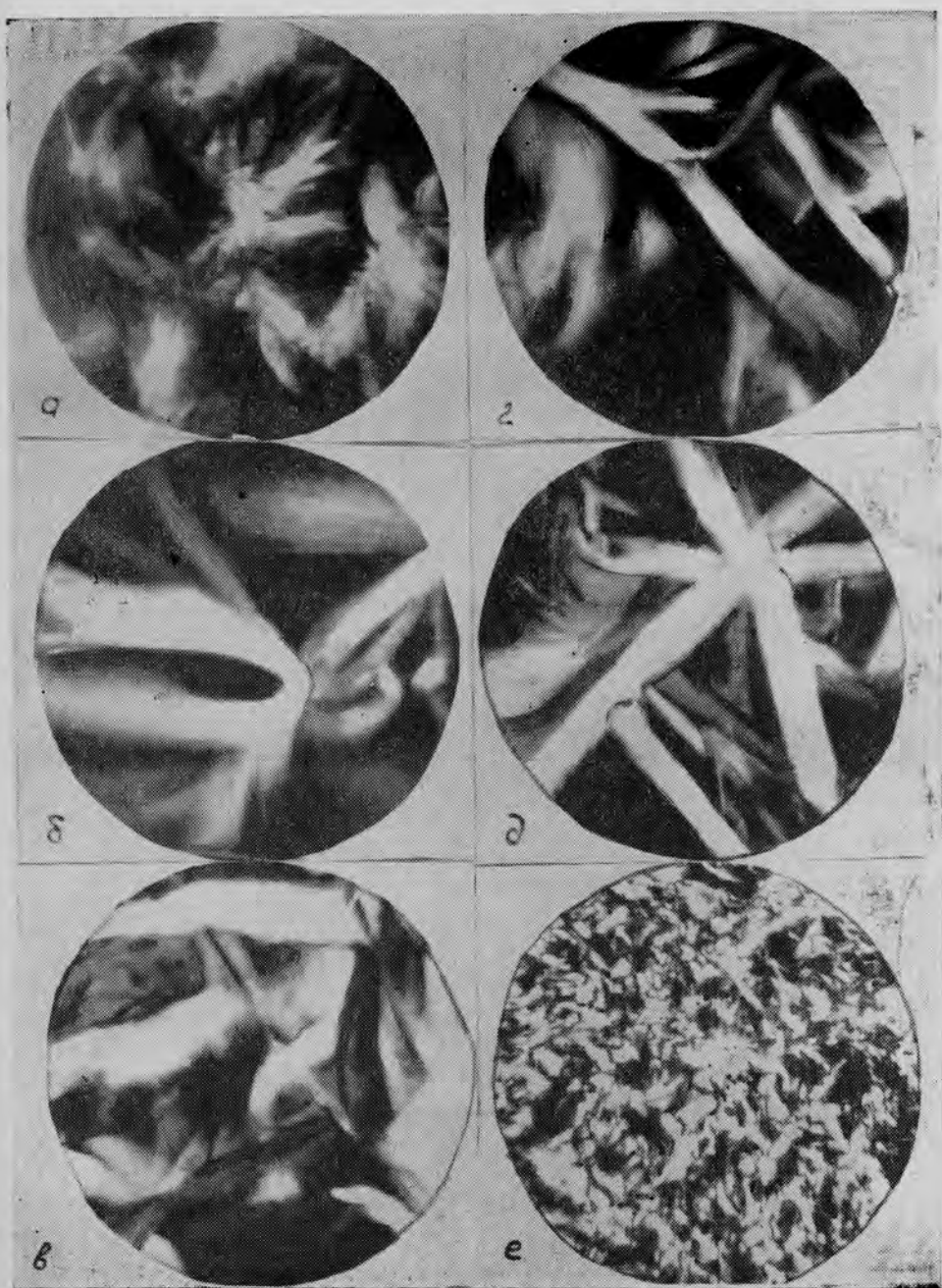


Рис. 5. Микрокристаллическая структура фракций, полученных глубоковакуумной перегонкой ПЦП образца 4: а — фракция 145—155°; б — фракция 155—165°; в — фракция 185—195°; д — фракция 205—215°; г — фракция 195—205°; е — остаток перегонки выше 245°.

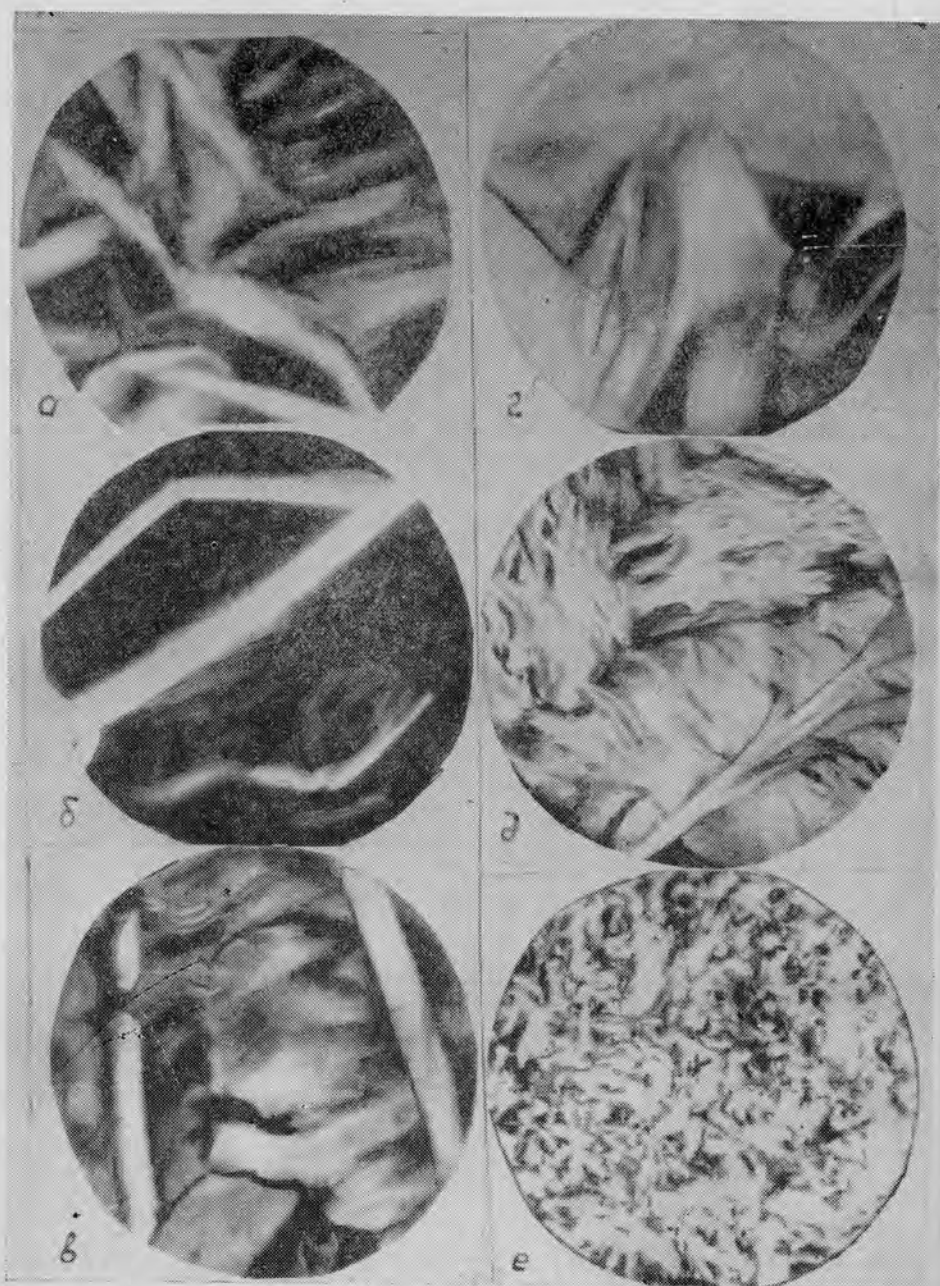


Рис. 6. Микрокристаллическая структура фракций, полученных глубоковакуумной перегонкой ПЦП образца 5: а — фракция 215—175°; б — фракция 175—195°; в — фракция 195—205°; г — фракция 215—225°; д — фракция 225—235°, увеличение около 300 раз; е — остаток перегонки выше 275°. Остальные фракции сняты при увеличении в 750 раз.

тированы так же, как в образце 1 (рис. 1а), но разетки имеют в поперечнике всего 3—5 мм.

Характерную волокнистую микрокристаллическую структуру имеет и образец 5 (жильный озокерит). Он более однороден по составу, чем образец 1, рассеянный в породе того же месторождения. Микрокристаллическая структура образца 3, показанная на рис. 1в, представлена очень четкими пластинками волокнистого типа, уложенными аналогично кристаллам образцов 1, 4, 5. Образец этот получен из руды месторождения Аймен-Мешед в условиях, сходных с условиями выделения образца 4 и содержит наименьшее количество смол. Из этого видно, что различие в микрокристаллической структуре образцов месторождения Аймен-Мешед и Дагаджик в значительной мере обусловлено различной концентрацией, а возможно, и различной природой смол. Для сопоставления приведена микрокристаллическая структура н. дотриаоктана (рис. 1е). Отчетливо видны монокристаллы в виде пластинок с краями, закрученными в трубки.

Все рассмотренные образцы озокеритов имеют кристаллы с косым углом погасания. Монокристаллы рассеянных образцов озокерита с месторождения Аймен-Мешед (образцы 1 и 3) имеют погасание около 50° . Для жильного образца (5) этот угол равен примерно 25° , а для рассеянных образцов (2 и 4) с месторождения Дагаджик составляет около $39-40^\circ$.

Наличие большого количества смол в образце озокерита 2 способствует агрегатному типу его кристаллизации. Образцы озокерита с небольшим содержанием смол характеризуются высокой степенью упорядоченности кристаллов. Небольшое количество смол оказывает ориентирующее действие при кристаллизации.

Следует подчеркнуть, что все исходные образцы озокеритов, которые были исследованы, имеют волокнистую (или ленточную) микрокристаллическую структуру. И лишь при малом увеличении создается впечатление «игольчатости» кристаллов. Поэтому нам представляется спорным утверждение [2], что для соединений с максимальной температурой плавления характерна пластинчатая форма кристаллов, а для соединений с низкой температурой плавления — «игольчатая».

В нашем случае образцы с температурой плавления $79,3^\circ$ (3) и $66,2^\circ$ (4) имеют пластинчато-волокнистую (ленточную), а не игольчатую форму (рис. 1в и 1г). То же можно сказать и об образцах 1, 2, 5, различающихся по температурам плавления. Даже наиболее низкоплавкие фракции, выделенные из озокерита при глубоковакуумной разгонке, имеют микрокристаллическую структуру в форме пластинок (рис. 4а, 5а, 6а).

При немедленном рассмотрении под микроскопом проб озокеритов, нанесенных на предметное стекло, можно в большинстве случаев наблюдать мелкокристаллическую структуру, очень похожую на иглы. При большом увеличении кристаллы эти имеют ленточную или пластинчатую форму. Даже после выдерживания образцов в термостате, часто отчетливо видимыми являются только края пластинок, закрученные в трубки, тогда как сами пластинки, мало поляризуя свет, создают впечатление серого фона и могут остаться незамеченными. Поэтому при работе с озокеритами очень важен правильный подбор освещения.

Предельные углеводороды озокеритов. Хроматографическим раз-

делением исходных образцов озокеритов 1, 3, 4 и 5 в качестве основной фракции были получены предельные парафино-циклопарафиновые (ПЦП) углеводороды — 80—93% на исходный образец. Была исследована микрокристаллическая структура этих углеводородов. Из сопоставления микрокристаллической структуры ПЦП углеводородов (рис. 2б и 3д) озокеритов двух разных месторождений видно, что между ними нет резкого различия.

Таблица 1.

Физические свойства и состав челекенских озокеритов и их фракций

Номер образца	Наименование образца	Свойства				Элементарный состав		
		$T_{пл}, ^\circ C$	n_D^{20}	d_4^{100}	$M \cdot V^*$	H	C	S
1	Озокерит месторождения Аймен-Мешед (заводской)	80,5	1,4413	0,7788	539	13,26 13,28	86,35 86,28	—
2	Озокерит месторождения Дагджик (заводской)	65,3	1,4674	0,8210	475	13,56 13,48	85,80 85,68	0,50 0,40
3	Озокерит месторождения Аймен-Мешед (лабораторный)	79,3	1,4515	0,7824	387	13,59 13,71	85,72 85,50	0,12 0,13
4	Озокерит месторождения Дагджик (лабораторный)	66,2	1,4663	0,8135	346	13,74 13,71	85,31 85,50	0,37 0,35
5	Озокерит жильный месторождения Аймен-Мешед	80,0	1,4470	0,8025	473	14,21 14,16	85,02 85,26	0,50 0,50
6	ПЦП из образца 1	83,3	1,4417	0,7733	475	14,58 14,26	85,95 85,81	—
7	ПЦП из образца 3	85,3	1,4398	0,7620	447	14,35 14,44	85,26 85,30	—
8	ПЦП из образца 4	70,0	1,4393	0,7688	382	14,64 14,68	85,15 85,32	—
9	ПЦП из образца 5	84,3	1,4365	0,7693	469	14,23 14,32	85,51 85,42	—

* В камфаре, видоизмененным методом Раства

Сравнение микрокристаллической структуры ПЦП углеводородов и исходных образцов озокеритов (рис. 1, 2, 3) указывает на заметное различие: ПЦП фракции совершенно потеряли упорядоченность в структуре, свойственную исходным малосмолистым образцам озокеритов. Для них характерен агрегатный тип кристаллизации. Для ПЦП углеводородов всех образцов озокеритов отмечается образование друз, групп монокристаллов, растущих из одного центра. Это явление отмечалось как типичное при кристаллизации парафинов [3]. Особенно отчетливо видно образование друз на рис. 2б.

Монокристаллы, образующие ПЦП углеводороды, имеют смешанный пластинчато-волокнистый характер. Часто пластинки дендритной формы, края их изрезаны и скручены. У ПЦП фракции образца 5 встречаются довольно крупные пластинки.

Микрокристаллическая структура ПЦП образца 4 (рис. 3б) несколько отличается от остальных ПЦП. Она отвечает агрегатному типу кристаллизации. Кристаллы ее меньше поляризуют свет и поэтому труднее просматриваются. Такое же явление наблюдается как у исход-

ного образца этого озокерита, так и у ПЦП углеводородов, образующих комплекс с карбамидом. У ПЦП углеводородов образцов 1 и 3 (рис. 2б и 2д) микрокристаллическая структура очень сходна.

Углеводороды, образующие кристаллический комплекс с карбамидом. При карбамидной обработке ПЦП углеводородов они были разделены на две части: образующие и не образующие комплекс с карбамидом. Каждая из этих групп углеводородов имеет микрокристаллическую структуру, сильно отличающуюся от таковой исходной фракции. Еще большее различие наблюдается в микроструктуре углеводородов, образующих и не образующих комплекс с карбамидом. У группы углеводородов, образующих комплекс, на снимках (рис. 2а, г и 3а, г) отчетливо видны кристаллы пластинчатого типа. По своим размерам они в 3—5 раз больше кристаллов исходных ПЦП фракций. Из сопоставления микрокристаллической структуры углеводородов, выделенных из ПЦП фракций образца озокерита 1, образующих комплекс с карбамидом (рис. 2а) и не образующих комплекс (рис. 2в), отчетливо видно различие. На первом снимке видны пластинки из волокнистых кристаллов. Заметно, что они сильно укрупнились по сравнению с исходной фракцией. На втором снимке — пластинки, сильно скрученные в трубки. Такая форма характерна для углеводородов, не образующих комплекс с карбамидом, то есть для разветвленных структур парафинов. В литературе имеется указание [2] на то, что изопарафинам свойственна микрокристаллическая структура в виде ленты, скрученной в трубку, такие кристаллы хорошо видны в поляризационном микроскопе.

А для фракций, образующих комплекс с карбамидом, которые в основном состоят из углеводородов н. строения, характерной является микрокристаллическая структура в форме крупных пластинок (рис. 2а, 3г).

Для образцов 3 и 5 углеводороды, образующие комплекс с карбамидом из ПЦП фракции, дают микроструктуру, по виду приближающуюся к микрокристаллической структуре нормального дотриаконтана (рис. 1е).

Во всех случаях углеводороды, образующие комплекс с карбамидом, кристаллизуются в виде монокристаллов пластинчатого типа, более крупных, чем у ПЦП углеводородов до карбамидного разделения (рис. 2а и 3г). Если для образцов 1, 3, 4 ПЦП, вошедшие в комплекс, имеют некоторую волокнистость и изрезанность пластинчатых кристаллов, то для той же фракции образца 5 характерны монокристаллы, что можно объяснить большей однородностью состава фракции.

Углеводороды, не дающие комплекс с карбамидом, выделенные из ПЦП фракций образцов озокеритов 1, 3, 5, имеют сходство в микрокристаллической структуре. Они состоят из монокристаллов, свернутых в трубки. Для образца 5 эти кристаллы значительно крупнее, что свидетельствует об изостроении углеводородов этой части ПЦП фракции.

Часть ПЦП фракции образца 4, не дающая комплекс с карбамидом, имеет несколько отличающуюся микрокристаллическую структуру, состоящую из мелких кристаллов, уложенных в розетки. Такой тип кристаллизации очень характерен для этой фракции. Форма розеток встречается при кристаллизации всех ароматических фракций озокеритов. Это указывает на вероятность присутствия ароматических структур во фракции, не вошедшей в комплекс с карбамидом.

Из приведенных данных видно, что не разделенные карбамидом исходные ПЦП фракции четырех образцов исследованных озокеритов различаются между собой по составу. Приведенные снимки свидетельствуют о том, что микрокристаллическая структура ПЦП фракций, не разделенных карбамидным методом, определяется в большей степени структурой нормальных парафиновых углеводородов, которые составляют от 50 до 70% на фракцию.

На примере исследования микрокристаллической структуры ПЦП фракций и их составляющих видно, что микрокристаллографический метод анализа может дать добавочные сведения при исследовании продуктов, подобных озокеритам и их фракциям.

Фракции, полученные при перегонке в вакууме ПЦП углеводородов. Исходные ПЦП углеводороды образцов озокеритов 3, 4, 5 были подвергнуты фракционировке в вакууме при остаточном давлении 10^{-6} мм рт. ст. Изучена микрокристаллическая структура полученных фракций.

Для всех трех образцов общей является тенденция укрупнения кристаллов с повышением температуры плавления фракций, но до определенного момента. Затем размеры кристаллов быстро уменьшаются, и остатки всех трех образцов имеют скорее аморфную, чем кристаллическую структуру (рис. 4е, 5е, 6е).

Исследования проводились только для фракций кристаллических при комнатной температуре.

У ПЦП образца 3 фракция $165-195^{\circ}$ имеет чешуйчатую мелкую микроструктуру, а фракция $195-205^{\circ}$ (рис. 4а) — большие пластинки, местами собранные в складки. Крайя пластин закручены. Следующая фракция $205-215^{\circ}$ (рис. 4б) имеет тот же характер кристаллов, но размеры их так увеличились, что даже при 250-кратном увеличении поле зрения микроскопа не охватывает кристалл полностью. Таким образом, в первых двух фракциях наблюдается укрупнение кристаллов, а начиная с фракции $245-255^{\circ}$ кристаллы уменьшаются, несколько меняя свою форму. Здесь проявляется дендритный тип кристаллизации (рис. 4д). Следующая фракция $245-255^{\circ}$ имеет кристаллы на одну треть размера меньше, чем предшествующая. Затем следует мелкокристаллический остаток (рис. 4е).

В микрокристаллической структуре вакуумных фракций ПЦП углеводородов образца 3 можно выделить 4 группы кристаллов. Первая — мелкие пластинки головных фракций, вторая, основная группа, — постепенно укрупняющиеся кристаллы пластинчатой формы (фракции $195-205^{\circ}$ до $225-235^{\circ}$). Третья группа — более мелкие изрезанные пластинки, кристаллизующиеся по дендритному типу. К четвертой группе относятся остатки от перегонки.

Наиболее характерная группа кристаллов для этого образца — крупные пластинки, закрученные по краям в трубки. Сопоставление снимков, приведенных на рис. 4 и на рис. 1е (н. дотриаконтан), позволяет видеть сходство микрокристаллических структур большинства фракций разгонки ПЦП образца 3 с этим последним. Отсюда следует, что ПЦП фракция в основе своей состоит из парафинов нормального строения. Это хорошо подтверждается и количественными данными карбамидной обработки.

На рис. 5 приведены снимки, сделанные при исследовании микрокристаллической структуры фракций, полученных при вакуумной перегонке ПЦП образца 4. Для всех фракций характерен пластинчатый тип кристаллизации. Сильное отличие имеют головные фракции (рис. 5а), имеющие микрокристаллическую структуру явно дендрит-

ного типа. Здесь тоже заметна тенденция к укрупнению кристаллов до фракции 215—245°, начиная с которой кристаллы несколько уменьшаются. И в этом образце можно выделить четыре группы кристаллов, но основная группа, состоящая из пластинок, закрученных по краям гораздо уже, чем для предыдущего образца, и охватывает две-три средних фракции 185—195°. Кристаллы фракции 155—165° собраны в мягкие складки или сильно закручены в большие трубки (рис. 5б), что свидетельствует о присутствии в этой фракции структур изостроения. Из рис 5б видно, что остаток от перегонки образца 4 кристаллизуется в форме розеток. Очевидно, это следует объяснить присутствием здесь ароматических структур. Из рассмотрения микрокристаллической структуры фракций разгонки образцов с месторождений Аймен-Мешед и Дагаджик видно, что ПЦП углеводороды этих образцов различаются между собой. В ПЦП образца 4 содержится значительное количество разветвленных структур парафинов, сконцентрированных в головных фракциях. Имеется различие и в остаточной части. Этой части образца 4 свойственна кристаллизация в форме розеток, что характеризует структуры ароматического характера.

ПЦП жильного образца озокерита показала большую однородность в микрокристаллических структурах фракций. Здесь появляются монокристаллы, очень похожие на монокристаллы высокомолекулярных парафинов нормального строения. Для этого образца характерно появление пластинок кристаллов волокнистого типа. Такие волокнисто-пластинчатые группировки свойственны микрокристаллической структуре образца озокерита 5 до его разделения, а также всей группе образцов исходных озокеритов месторождения Аймен-Мешед.

Остаточная фракция от разгонки ПЦП образца 5 имеет структуру, очень сходную с остатком от перегонки ПЦП образца 3.

Следовательно, образец 5 имеет самую однородную микрокристаллическую структуру. В нем наиболее широко представлены парафиновые углеводороды нормального строения. Следует отметить сходство микрокристаллических структур фракций, выделенных из образцов озокеритов месторождения Аймен-Мешед при разгонке. Жильный и рассеянный озокериты имеют ПЦП фракции, отличающиеся лишь количественным содержанием головных и хвостовых продуктов перегонки.

Выводы

Исследована химическая природа и кристаллическая структура углеводородов озокерита месторождений Аймен-Мешед и Дагаджик. Сочетанием методов микрокристаллографии, хроматографии, карбамидной обработки и глубоковакуумной перегонки установлено:

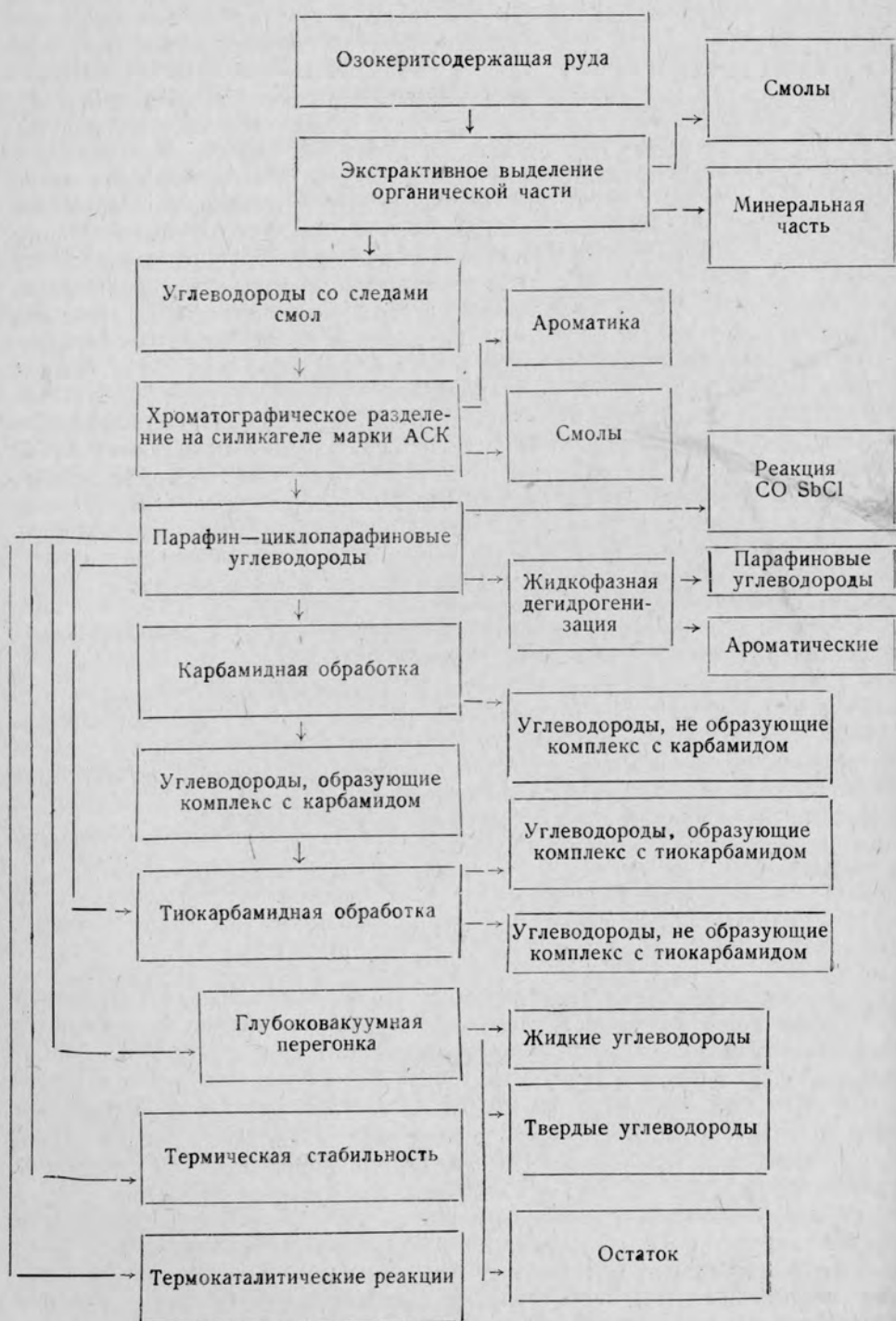
1. Все исходные образцы исследованных озокеритов имеют волокнистую (ленточную) микрокристаллическую структуру.

2. Аймен-Мешедские озокериты имеют упорядоченную микрокристаллическую структуру (рис. 1а, в, г).

3. Сравнительно большое количество смол и их природа способствуют агрегатной кристаллизации озокеритов Дагаджика.

4. Микрокристаллическая структура исходных образцов озокеритов месторождений Аймен-Мешед и Дагаджик становится сходной (рис. 1а и г), если озокерит Дагаджика обессмолить. Присутствие малых количеств смол оказывает ориентирующее действие при кристаллизации (рис. 1а).

СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ ЧЕЛЕКЕНСКОГО ОЗОКЕРИТА



5. ПЦП углеводороды, выделенные из озокеритов двух месторождений, различны по составу, но имеют сходную микрокристаллическую структуру. Эти фракции кристаллизуются по агрегатному типу, при этом характерно появление друз.

6. Углеводороды, образующие и не образующие комплекс с карбамидом, сильно различаются по своей микрокристаллической структуре. Углеводороды, образующие комплекс с карбамидом, кристаллизуются в виде пластинчатых кристаллов, более крупных, чем кристаллы исходных ПЦП (рис. 2а и 3г). Пластинки эти напоминают монокристаллы нормальных парафинов. Углеводороды, не образующие комплекс с карбамидом, кристаллизуются в виде лент, свернутых в трубку, у образцов 1, 3, 5, а у образца 4 это сравнительно мелкие кристаллы, уложенные в розетки. Кристаллизация в форме скрученных лент характерна для парафинов изостроения. Тип розетки характерен для кристаллизации ароматических структур. Для ПЦП образца 4 вероятно наличие таких структур.

7. Микрокристаллическая структура ПЦП фракций, состоящих на 50—70% из нормальных парафиновых углеводородов, определяется в основном структурой этих углеводородов.

8. Фракции, полученные от разгонки ПЦП трех образцов озокеритов, имеют пластинчатую микрокристаллическую структуру и разделяются на 4 группы кристаллов. Они постепенно укрупняются до определенного момента. Затем кристаллы мельчают, а остаткам свойственна почти аморфная микрокристаллическая структура.

9. Фракции дагаджикских образцов несколько отличаются от айменшедских по своей структуре. Это объясняется различием в их физических (табл. 1) и химических свойствах.

10. Образец озокерита 5 наиболее однороден по своему составу. Образцы 2, 4 более разнородны, а образцы 1 и 3 занимают промежуточное положение между образцами 2, 4 и 5.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
25 марта 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р. — Высокомолекулярные соединения нефти. Изд. «Химия», М., 1964.
2. Барановский Н. Ф., Сухарев М. Ф. — Озокерит. Гостоптехиздат, М., 1959.
3. Богданов Н. Ф., Переверзев А. Н. — Депарафинизация нефтяных продуктов. Гостоптехиздат, М., 1961.
4. Сергиенко С. Р., Козюро В. И. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1965.
5. Варма А. Р. — Рост кристаллов и дислокации. ИЛ, М., 1958.
6. Китайгородский А. И. — Органическая кристаллохимия. Изд-во АН СССР, М., 1955.

О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СЕЙСМОУСТОЙЧИВОСТИ ГРУНТОВ ПО ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ДАННЫМ

В настоящее время считается твердо установленным факт влияния качества и состояния поверхностных грунтовых толщ земной коры на сейсмический эффект. Общие закономерности этого влияния, отраженные в ряде работ зарубежных и советских авторов, сводятся в основном к следующему.

1. Рыхлые породы, слагающие поверхностный слой земной коры, получают значительно большие сейсмические смещения, чем скальные породы, находящиеся в тех же условиях.

2. Наибольшие смещения получают тонкие слои рыхлой породы, лежащие на плотном основании. Более мощные отложения рыхлой породы представляют относительно меньшую опасность.

3. Увлажнение рыхлых пород значительно усиливает возможность их смещения при сейсмическом толчке.

На основании этих выводов делались попытки сопоставления и оценки «сейсмочувствительности» отдельных грунтов.

Однако многие работы носили или описательный характер, или допускали широкие пределы переходных коэффициентов, которые приводили к произвольному использованию промежуточных величин. Например, шкала сравнительных оценок грунтов по их сейсмочувствительности по отношению к скальным грунтам, предложенная В. О. Цшохером [3, 4], имеет следующий вид: твердые скальные грунты — 1; песчаные и щебнистые — 3—6; глинистые — 2—10; наносные и насыпные — 5—12; болотистые — 8—16; где сейсмочувствительность скальных грунтов условно принята за 1.

По мере накопления фактического материала, характеризующего качественную сторону влияния породы на проявление сейсмической силы, все большее развитие получает тенденция количественной оценки этого влияния.

Известно немало работ, давших теоретическую основу количественной оценки сейсмочувствительности грунтов, которые с успехом используются при проведении сейсмического микрорайонирования [1].

В данной работе использованы теоретические исследования предельного равновесия сыпучих пород для решения практических вопросов сейсмического микрорайонирования.

Основы теории предельного равновесия сыпучих масс пород в условиях сейсмичности разработаны В. О. Цшохером и Н. В. Орнатским [3]. Последним предложена окончательная формула расчета критического сейсмического коэффициента, который мы в дальнейшем, в отличие от сейсмического коэффициента, принимаемого в строительных нормах [2], будем называть «коэффициентом сейсмоустойчивости грунтов»

$$K_{с.г} = \frac{\sin(\varphi - \beta)}{\cos(\varphi - \beta - \gamma)},$$

где $K_{с.г}$ — коэффициент сейсмоустойчивости грунтов, измеряемый $\frac{\alpha}{q}$;

φ — угол внутреннего трения пород, находящихся на поверхности склона; β — крутизна наклона поверхности; γ — угол выхода сейсмической волны на поверхность.

Из приведенной формулы видно, что коэффициент сейсмоустойчивости грунтов может служить характеристикой сейсмоустойчивости любого грунта, обладающего определенными значениями (φ), находящегося на данном склоне (β) при данном его расположении по отношению к очагу землетрясения (γ).

Используя эмпирически выведенные формулы предельного равновесия сыпучих масс пород при действии на них сейсмической силы для конкретных условий некоторых районов наших исследований, мы проанализировали условия сейсмоустойчивости отдельных участков.

Все расчетные элементы, входящие в формулу, получены в процессе экспедиционных и лабораторных исследований, а также режимных сейсмических наблюдений.

Так величина φ определялась на породах с ненарушенной структурой в инженерно-геологической лаборатории Института, величину β можно получить по топографическому материалу и непосредственным измерением на местности, величина γ принималась по положению гипоцентра Красноводского землетрясения 1895 г., проявившегося на территории исследований с наибольшей силой. В данном случае для всех изученных районов Юго-Западной Туркмении приближенно рассчитанный угол выхода сейсмической волны на поверхность изменяется от 34 до 59°, что, очевидно, соответствует минимальным значениям коэффициента сейсмоустойчивости. Об этом свидетельствует график зависимости $K_{с.г}$ от γ при $\varphi - \beta = \text{const}$ (рис. 1).

Для расчета значений $K_{с.г}$ проведено детальное выделение литолого-генетических типов и разностей пород в пределах поверхностной 10-метровой толщи, для каждого из которых получены значения φ — угла внутреннего трения. Кроме того, проведено детальное выделение участков с различной крутизной поверхности. Для всех полученных таким образом значений $\varphi - \beta$ при данном значении γ рассчитывался $K_{с.г}$.

Вычисленные значения $K_{с.г}$ для территории Небит-Дага, Красноводска, Красноводской косы, полуострова Уфра нанесены на карты, которые впоследствии названы нами картами сейсмоустойчивости грунтов по инженерно-геологическим данным. Схематичное изображение этих карт приведено на рисунках.

Небит-Даг (рис. 2) расположен у подножья южного склона Большого Балхана и сложен на глубину более 200 м пролювиально-морскими осадочными породами.

В северной части города, ближе к горам, преобладают более грубые гравийно-галечниковые пролювиальные осадки, южнее — песча-

ные морские. Геоморфологически город занимает слабонаклоненную на юг волнистую равнину, осложненную руслами временных водотоков и останцами береговых валов и террас.

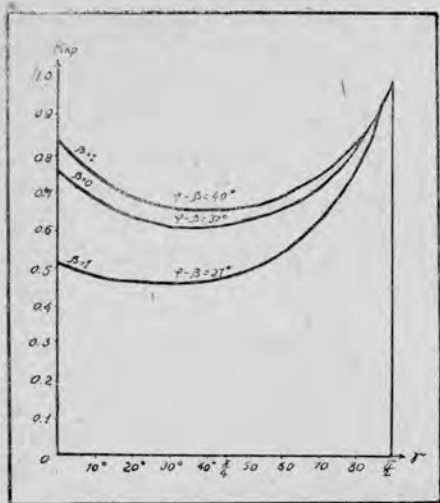


Рис. 1. График влияния крутизны склона, угла внутреннего трения пород и положения очага землетрясения на сейсмостойчивость пород.

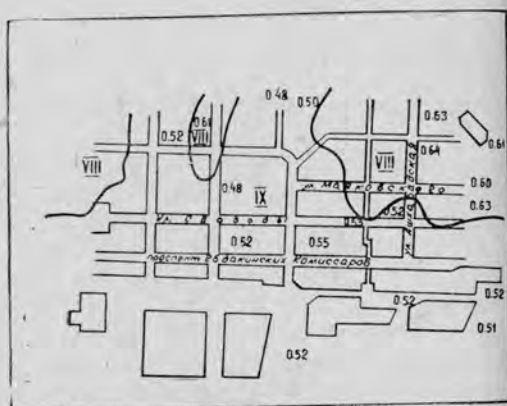


Рис. 2. Схематическая карта сейсмостойчивости грунтов территории Небит-Дага. 0,52—Коэффициент сейсмостойчивости грунтов; VIII, X—сейсмическая балльность участка; кривая линия—граница участков с различной балльностью.

В зависимости от выхода на поверхность тех или иных генетических типов грунтов, представленных различными литологическими разностями, проведены массовые определения углов внутреннего трения для каждой из них. Выведены средние значения, характерные для определенной литологической разности и генетического типа. В результате получены следующие значения величины φ : для морских песчаных грунтов ($m Q_3^{hv}$) — $\varphi=32^\circ$; для песчаных грунтов пролювиально-морского генезиса ($m+plQ_{3-4}$) — $\varphi=34^\circ$; для глинистых грунтов ($m+plQ_{3-4}$), имеющих очень незначительное распространение — $\varphi=25^\circ$; для гравийно-галечниковых — $\varphi=41^\circ$.

Значение второй переменной величины β , величины наклона дневной поверхности равно в основном 1° . Лишь небольшие участки ближе к горам характеризуются величиной наклона около 4° .

И, наконец, третья переменная величина уровня γ (угол выхода сейсмической волны на поверхность) определяется положением очага землетрясения. В данном случае эпицентр Красноводского землетрясения 1895 г., проявившегося на территории Небит-Дага с наибольшей силой, расположен в 150 км от города на глубине около 100 км. Учитывая сравнительно небольшую территорию города относительно положения и глубины эпицентра землетрясения, величину γ для всего района Небит-Дага приняли одинаковой, равной 34° .

Расчет коэффициента сейсмостойчивости грунтов проводился нами для всех участков, отличающихся величиной $\varphi - \beta$.

Значения $K_{с.г.}$, показанные на карте, изменяются от 0,45 до 0,64.

Какой же балльности соответствуют полученные коэффициенты? Предварительный ответ на этот вопрос можно получить, исходя из следующих рассуждений. Вся территория Небит-Дага расположена

в 9-балльной зоне. Следовательно, на отдельных участках в зависимости от инженерно-геологических условий она может быть изменена в пределах ± 1 балла. Исходя из этого, можно охарактеризовать ту обстановку, при которой балльность могла бы уменьшиться или увеличиться на один балл.

Очевидно, что к 8-балльным участкам можно отнести те площади, которые в геолого-литологическом отношении были бы представлены мощными толщами гравийно-галечниковых пород при их горизонтальном залегании и большой глубине подземных вод. Тогда, используя данные угла внутреннего трения гравийно-галечниковых пород $\varphi = 41^\circ$ и $\gamma = 34^\circ$, получим значение сейсмического коэффициента, равное 0,66.

С другой стороны, условия 10-балльной сейсмичности были бы возможны на территории города при наличии здесь толщ водонасыщенных песчано-глинистых грунтов, выходящих на поверхность. Пользуясь тем же приемом подстановки данных угла внутреннего трения водонасыщенных грунтов, слагающих территорию города, получим значение $K_{с.г.}$, равное 0,32.

Таким образом, определив худшие и наилучшие из возможных инженерно-геологических условий для данной территории города, получим изменение $K_{с.г.}$ от 0,32 до 0,66. Очевидно, что при среднем значении $K_{с.г.}$, равном 0,49, будем иметь средние условия, соответствующие 9 баллам.

Средние интервалы между этими значениями будут характеризовать изменение балльности от 10 до 8. В соответствии с этими значениями для территории Небит-Дага составлена карта сейсмоустойчивости грунтов с выделением здесь участков 9-балльной сейсмичности, где $K_{с.г.}$ изменяется от 0,45 до 0,57, и 8-балльной, где $K_{с.г.}$ равен 0,58—0,64. 10-балльные участки в Небит-Даге отсутствуют.

Выделение участков с 8- и 9-балльной сейсмичностью согласуется с общими инженерно-геологическими условиями и данными инструментальных исследований, проведенных впоследствии на территории Небит-Дага.

Вторым районом, для которого мы попытались провести расчет коэффициента сейсмоустойчивости грунтов, является территория Красноводска, Красноводской косы и полуострова Уфра (рис. 3).

Красноводск и прилежащие к нему районы характеризуются значительной сложностью геолого-литологических и геоморфологических условий.

В центре города и полуострова Уфра возвышается ядро антиклинальной складки, сложенное коренными грано-диорито-порфиристыми породами палеозойского возраста. На севере район ограничен хребтом Куба-Даг и глубоким Куба-Даг-Большебалханским разломом. На юге территория района, постепенно погружаясь, уходит под уровень моря.

На сравнительно небольшой территории города поверхностные отложения представлены 8 генетическими типами пород с характерными для каждой из них литологическими разностями. Поэтому для проведения здесь сейсмического микрорайонирования и, в частности, расчета коэффициента сейсмоустойчивости грунтов пришлось выполнить очень большой комплекс инженерно-геологических работ и определений.

В результате обработки данных удалось выбрать некоторые средние показатели, характеризующие как генетические, так и литологические разности. Необходимые для расчета $K_{с.г.}$ значения величины φ представлены в таблице.



Рис. 3. Схематическая карта сейсмоустойчивости грунтов территории города Красноводска. 0,64 — Коэффициент сейсмоустойчивости грунтов; VIII, IX, X — сейсмическая балльность участков; кривая линия — граница участков с различной балльностью.

Район Красноводска характеризуется развитием различных геоморфологических форм рельефа с крутизной наклона поверхности от 0 до 30° и более. Для вычисления $K_{с.г}$ вся территория разбита нами на небольшие участки с примерно одинаковой крутизной склонов.

Таблица 1

Средние значения φ для различных генетических типов грунтов территории Красноводска, Красноводской косы и полуострова Уфра

Наименование грунтов	Геологический индекс	Среднеарифметические значения φ
Песок	$m Q_3^{hv}$	27°00'
Песок		34 00
Гравийно-галечниковые		41 00
Песок	$m+pl Q_{3-4}$	26 10
Глина		37 52
Гравийно-галечниковые		41 00
Песок	$col Q_3$	28 33
Песок	$m Q_4^{nk}$	19 20
Глина		32 55
Глина	$col Q_4$	26 15

Значения третьей переменной величины γ рассчитаны для Красноводска, Красноводской косы и полуострова Уфра относительно положения эпицентра Красноводского землетрясения 1895 г., проявившегося на территории исследований с наибольшей 9-балльной силой. При расчете величины γ принималась глубина очага, равная 100 км, расстояние от эпицентра до Красноводска — 70, до Красноводской косы — 75, до полуострова Уфра — 65 км.

Таким образом, угол выхода сейсмической волны γ оказался равным для Красноводска — 55° , Красноводской косы — 53° , полуострова Уфра — 59° . Более точные расчеты и определения угла выхода сейсмической волны возможны лишь после получения сейсмических характеристик землетрясений, зарегистрированных сейсмическими станциями непосредственно в Красноводске.

Расчет коэффициентов сейсмоустойчивости грунтов проводился по участкам, характеризующимся одинаковым литологическим строением, крутизной склона и величиной γ . Полученные данные показаны на картах оценки сейсмоустойчивости грунтов.

На территории исследованного района выделено 120 участков, отличающихся друг от друга или литологическим строением поверхностных отложений (ϕ), или крутизной склона (β), или углом выхода сейсмической волны на поверхность (γ). Для каждого из участков рассчитаны коэффициенты сейсмоустойчивости грунтов. Наименьшее значение $K_{с.г}$ оказалось равным 0,38, наибольшее — 0,66. Рассчитанное среднеарифметическое значение $K_{с.г}$, отображающее средние инженерно-геологические и сейсмические условия района, может быть отнесено к средним грунтовым условиям и принято как соответствующее 9-балльной зоне для всего района.

Соответствуют ли полученные наивысшие и низшие значения 8- и 10-балльным зонам? Очевидно, соответствуют. Участки с величиной $K_{с.г}$ около 0,64—0,66 характеризуются наивысшими плотностями пород, преобладанием в разрезе гравийно-галечниковых грунтов и щебня, слабым уклоном поверхности, и наоборот, участки с $K_{с.г}$ 0,38—0,40, как правило, приурочены к увлажненным, слабо уплотненным прибрежным песчано-глинистым грунтам с неглубоким залеганием грунтовых вод (1—2 м) или барханно-грядовым пескам, образующим сильно пересеченный рельеф с крутыми склонами.

Таким образом, в интервале изменения $K_{с.г}$ от 0,47 до 0,61 располагаются участки с 9-балльной сейсмичностью; при $K_{с.г}$ — 0,47 сейсмоустойчивость грунтов будет наименьшая, около 10 баллов, и при $K_{с.г}$ — 0,61 можно выделить 8-балльные сейсмические участки. На карте оценки сейсмоустойчивости грунтов по инженерно-геологическим данным проведено разделение на участки с различной балльностью.

В результате, в Красноводске и на полуострове Уфра выделяются 8-, 9-, 10-балльные участки. На Красноводской косе—9- и 10-балльные участки.

Данные по районированию подтверждаются инструментальными геофизическими исследованиями.

Выводы

1. Применение формулы предельного равновесия сыпучих масс пород при действии на них сейсмической силы делает возможным получение количественных характеристик сейсмоустойчивости пород.

2. Рассчитанные авторами коэффициенты сейсмоустойчивости грунтов показали на хорошую зависимость их от инженерно-геологических условий местности, что позволило выделить участки с различной сейсмической балльностью.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
28 июня 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев С. В. — Инженерная сейсмология, М., 1962.
2. Нормы и правила строительства в сейсмических районах (СН-8-57), М., 1957.
3. Орнатский Н. В. — Ученые записки МГУ. Грунтоведение, вып. 177, кн. 4, 1956.
4. Цшохер В. О. — Тр. Сейсмологического института АН СССР, № 57, 1935.

ВЛИЯНИЕ СБРОСОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА В ПРИБАЛХАНСКОМ РАЙОНЕ

В пределах Прибалханского района (Западная Туркмения) расположены известные месторождения нефти и газа: Кум-Даг, Небит-Даг, Барса-Гельмес, Котур-Тепе и Челекен.

Все они приурочены к брахиантиклинальным складкам широтно-го простирания, которые в сводовых частях интенсивно разбиты многочисленными сбросами в основном северо-западного простирания. Более мелкие нарушения падают навстречу крупным, что приводит к образованию грабенов в центральных частях поднятий Котур-Тепе, Небит-Даг, Кум-Даг и других. Наряду с этим, параллельными системами сбросов часто создаются и ступенчатые опускания блоков. Все это не только осложняет тектонику поднятий, но и нарушает целостность залежей, определяя сложную картину распределения нефтегазонасыщенности разных блоков и тектонических участков месторождений.

Т. В. Шварц [3] установлено, что сбросы представлены двумя генетически различными типами: региональными длительно развивающимися нарушениями и однофазно образованными сбросами. Первые в процессе своего развития накапливают в опущенных крыльях увеличенные мощности осадков, имеют значительные (300—1200 м) амплитуды и выходят за пределы отдельных поднятий. Вторые отличаются небольшой протяженностью и малыми амплитудами, но представлены в большом количестве. Наличие большого числа сбросов в сводовых частях структур создает зоны повышенной проницаемости пород указанных участков, активно влияющих на характер нефтегазоносности разреза.

При анализе детальных профилей, построенных вкрест простиранию основных нарушений, можно заметить, что в опущенных блоках возрастает мощность продуктивной части разреза. Рассмотрим с этой точки зрения тектонические участки и блоки месторождений.

Котуртепинское поднятие серией региональных сбросов разбито на три тектонически обособленных участка: Западный, Центральный и Восточный, ступенчато опущенных с запада на восток. Наиболее приподнятый Западный участок продуктивен в трех горизонтах кровли красноцветной толщи, и мощность этажа насыщения составляет максимум 250 м.

Центральный участок месторождения отделен от Западного системой нарушений с суммарной амплитудой в 300 м. Мощность этажа продуктивности на Центральном участке увеличивается до 580 м, то есть, по сравнению с Западным участком, на 330 м, или несколько более амплитуды сброса. Продуктивны на Центральном участке, кроме верхнекрасноцветных, уже акчагыльские и нижеапшеронские отложения (горизонты I и II).

Восточный участок опущен относительно Центрального по сбросам на 900 м. Мощность этажа продуктивности в его пределах вырастает до 1480 м. Нефтегазонасыщенными, кроме перечисленных ранее, являются и среднеапшеронские осадки (горизонты Д, Г, В, Б и А). Разница мощностей продуктивной части разреза составляет 900 м, то есть амплитуду сброса. Подобная закономерность отмечается при сравнении и более мелких блоков месторождения. Например, восточная периклиналь Котур-Тепе отделена от грабена Восточного участка сбросом с амплитудой в 200 м. В соответствии с этим мощность этажа насыщения на восточной периклинали сокращается до 1250 м. Происходит это за счет обводненности горизонта А.

На месторождении Кум-Даг наименьшей мощностью продуктивности обладает приподнятый Восточный участок — 700 м. Нефтегазонасыщенными здесь являются горизонты от V до Д. Сводовый участок «Клин» опущен по сбросу на 400 м. Мощность этажа продуктивности вырастает в «Клине» до 1040 м, то есть увеличивается на 340 м или близка к амплитуде сброса. Нарастание мощности этажа происходит в основном за счет вовлечения в продуктивность верхних горизонтов до А включительно. Западный участок Кум-Дага приподнят по отношению к «Клину» на 150 м и, соответственно с этим, мощность продуктивности в нем сокращается до 860 м. По месторождению Кум-Даг можно также привести аналогичные примеры и по более мелким блокам и сбросам.

Два участка Барсагельмесского месторождения разделены сбросом с амплитудой в 300 м. В результате этого приподнятый Западный участок обладает мощностью продуктивной части разреза в 1100 м, а опущенный Восточный — 1400 м.

На Небитдагском месторождении мощность этажа продуктивности последовательно из блока в блок увеличивается в направлении с востока на запад одновременно с опусканием блоков по сбросам в этом же направлении. Количественные соотношения мощностей продуктивности по блокам изменяются постоянно на величину, примерно равную амплитудам соответствующих сбросов (рис. 1).

На востоке Центрального участка Небит-Дага в самом приподнятом блоке мощность этажа продуктивности равна 700 м, а в грабене Западного участка — более 1500 м.

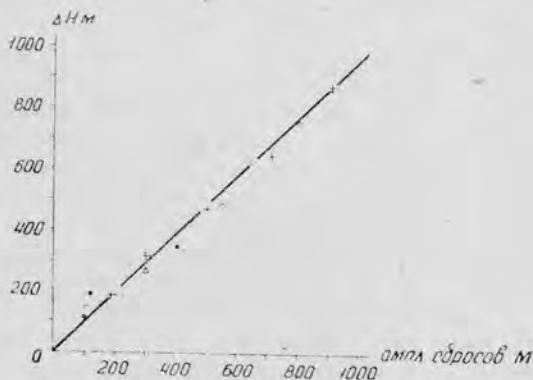


Рис. 1. График зависимости прироста мощности насыщения от амплитуды сбросов.

Условные обозначения:

- — месторождение Кум-Даг;
- — месторождение Небит-Даг;
- ⊕ — месторождение Котур-Тепе;
- △ — месторождение Барса-Гелмес.

Таким образом, на основании приведенного материала можно сделать вывод, что в опущенных блоках сводовых частей месторождений мощность продуктивного этажа увеличивается на величину, примерно равную амплитуде сброса, разделяющего блоки.

На рис. 1 изображена зависимость мощности нефтегазонасыщения от амплитуд сбросов. На вертикальной оси отложены приросты мощности этажа продуктивности (ΔH), а на горизонтальной — амплитуды сбросов. В результате осреднения наложенных точек на графике получена прямая линия, идущая через систему координат под углом 45° , что указывает на прямо пропорциональную зависимость двух указанных величин.

Установленная закономерность позволяет сделать важные практические и теоретические выводы.

Постоянное соответствие амплитуд сбросов и величин прироста мощности этажа продуктивности, прослеженное в таком количестве блоков и участков разных месторождений, не может быть объяснено случайными совпадениями. Не вызывает сомнений, что в данном случае мы имеем дело с закономерным явлением, непосредственно связанным с развитием дизъюнктивной тектоники описанных структур и конкретного разрыва в каждом анализируемом случае. Для объяснения установленной закономерности нами предлагается следующая схема формирования блоковых залежей Прибалханских месторождений.

Известно, что поднятия района развивались в течение длительного времени одновременно с процессом осадконакопления [1, 2, 3]. В связи с этим антиклинальные ловушки в нижнем отделе красноцветной толщи были сформированы раньше, чем ловушки верхнего ее отдела или, тем более, апшерон — акчагыльские. Естественно допустить, что залежи нижнего отдела красной толщи аккумулировались значительно раньше остальных. После их накопления, на определенном этапе их тектонического развития, происходят интенсивные подвижки, сопровождающиеся резкими изменениями пликтивных форм и возникновением большого количества сбросов, создавших в сводовых частях структур зоны повышенной проницаемости пород. Наиболее проницаемыми, естественно, являются максимально нарушенные участки и блоки месторождений.

Если проанализировать имеющийся по месторождениям материал, то оказывается, что наиболее интенсивно разбиты сбросами именно опущенные блоки и участки. Это четко устанавливается по всем поднятиям Прибалханского района. Отсюда вытекает, что интенсивно нарушенные опущенные блоки и участки месторождений являются наиболее хорошо проницаемыми для флюидов, что влечет за собой максимальную мощность нефтегазонасыщения в них.

Вертикальная миграция нефти и газа по нарушениям из нижнего отдела красноцветной толщи в вышележащие отложения по месторождениям Прибалханского района неоднократно описана в литературе и не нуждается в дополнительных доказательствах, а новые данные по геологии месторождений только подтверждают это положение.

Наиболее интенсивные притоки флюидов, вероятно, осуществляются во время резких тектонических подвижек и несколько позже их, до срастания полостей разломов. Одновременно с поступлением определенных порций флюидов вверх по разломам происходит передача и более высоких давлений, которыми обладают нижние комплексы осадков. Естественно, что нижние питающие залежи теряют свои запасы и на какое-то время пластовую энергию. Процесс насыщения верхних проницаемых горизонтов происходит до тех пор, пока существ-

вуют превышения пластовых давлений, способные преодолеть сопротивление пористой среды насыщаемого коллектора. Это подтверждается распределением пластовых давлений на месторождениях Котур-Тепе и Барса-Гельмес, где их превышения над гидростатическими изменяются от 1,6 в нижнем красноцвете до 1,03 в верхних продуктивных горизонтах. При таком механизме проникновения нефти и газа в опущенные участки мощность продуктивной части разреза будет увеличиваться в основном за счет верхних проницаемых слоев, что и отмечается по месторождениям.

На первый взгляд закономерность увеличения мощности насыщенного этажа на амплитуды сбросов может быть объяснена и латеральным движением нефти и газа в опущенные блоки сквозь плоскости сбрасывателей разрывов. Но существование различных типов нефтей по разные стороны нарушений, незакономерное расположение газовых участков в отдельных блоках и, наконец, неоспоримая роль разломов как экранов нефтегазонасыщения не допускают такого толкования описанной закономерности.

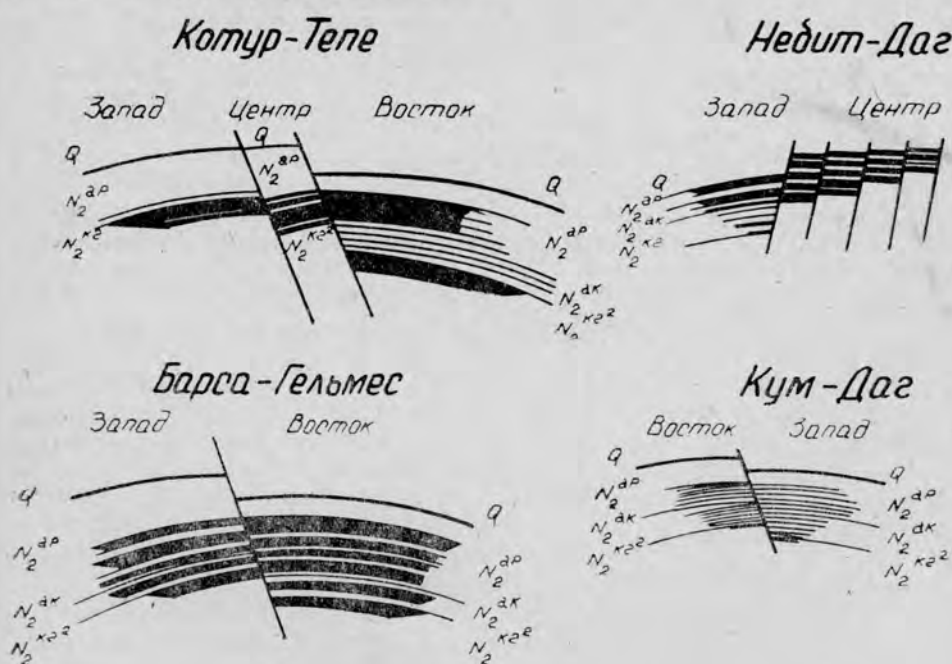


Рис. 2. Принципиальная схема распределения нефтегазонасыщенности по участкам и блокам месторождений Прибалханского района.

На рис. 2 показаны принципиальные схемы распределения продуктивности по месторождениям и их участкам.

Месторождение Челекен в рассматриваемом аспекте несколько аномально. В его пределах также отмечается тенденция к увеличению этажа нефтегазонасыщения в опущенных участках. Например, приподнятый Алигул имеет значительно меньшую мощность продуктивности по сравнению с опущенными участками Дагаджик и Западный Челекен. Количественные же размерности не выдерживаются. Это вполне объяснимо: Челекен является единственным месторождением Прибалханья с уничтоженной эрозией глинистой покрывкой надкрасно-

цветных пород. В сводовой его части даже красноцветные породы вскрыты на мощность до 500 м. С другой стороны, сами осадки красноцветной толщи на месторождении настолько глинисты, что внутри их образованы достаточно мощные и выдержанные непроницаемые перекрытия.

Установленная закономерность может быть эффективно использована при осуществлении разведки блоковых структур глубоким бурением. Известно, что полевые геофизические методы разведки (особенно сейсмика) достаточно уверенно трассируют дизъюнктивные нарушения значительных амплитуд. Первые номера разведочных скважин всегда закладываются в наиболее повышенных сводовых частях поднятий. По результатам бурения первых скважин, учитывая описанную закономерность, можно уверенно прогнозировать проектные глубины и количество возможно продуктивных горизонтов в опущенных, еще не разведанных бурением блоках. Планирование разведки на нарушенных структурах Западной Туркмении с учетом выявленной закономерности может принести значительную экономию средств и времени при проведении геолого-разведочных работ.

Туркменский филиал
ВНИИ

Поступило
15 июня 1966 г

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирчинк М. Ф., Баба-Заде Б. К., Геодекян А. А., Годин Ю. Н., Денисевич В. В. — О закономерностях размещения нефтяных и газовых месторождений. Изд-во «Недра». 1963.
2. Ушко К. А. — История геологического развития Западно-Туркменской впадины в плиоценовое и четвертичное время. Л., 1962.
3. Шварц Т. В. — Новости нефтяной и газовой техники, № 3, 1961.

УДК 552.51:551.763.3

М. С. ЖМУД

К ЛИТОЛОГИИ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БОЛЬШОГО БАЛХАНА

В настоящей статье приводятся результаты литологического изучения верхнемеловых разрезов восточнее пос. Огланлы и у г. Кошагыр*.

Обнаженность верхнемеловых пород неполная. Сеноман закрыт чехлом четвертичных образований, лишь верхи его и граница с альбом выходят на поверхность (закрытая часть вскрыта шурфами). Маастрихт обнажается местами в небольших оврагах, расположенных у подножья Кошагырской гряды, сложенной датскими породами.

Верхний мел Большого Балхана представлен морскими отложениями, подразделяющимися на терригенную (сеноман) и карбонатную (маастрихт—даний) части, разделенные региональным предмаастрихтским размывом, очевидно, уничтожившим туронскую, коньякскую, сантонскую, а у пос. Огланлы и кампанскую части разреза [1].

Сеноман разделен нами на четыре, а маастрихт на три литологические пачки и описание разреза начато с 8-метровой пачки песчаников верхнего альба.

Верхи верхнего альба.

Песчаники полевошпатово-кварцевые с пойкилитовым карбонатным цементом, мелкозернистые, алевритистые (20%). В 4 м от подошвы пачки прослеживается 20-сантиметровый прослой крепкого песчаника с многочисленными двустворчатыми моллюсками и редкими ammonitami (*Pusosia* sp.), в кровле, в желтовато-сером очень плотном песчанистом известняке найден *Hamites* sp. На песчаниках альба согласно залегают сеноманские породы.

Сеноман.

Пачка 1. Мощность 79,5 м.

Алевриты полевошпатово-кварцевые, крупно-мелкозернистые, зеленовато-серые, с неясной эллипсоидальной отдельностью; в верхней половине пачки желтовато-серые, слабо сцементированные, массивные.

Обломочный материал алевритов неокатанный, редко слабо окатанный, количество его колеблется в пределах 50—73%, причем, крупноалевритовых частиц не более 20%. В подошве и кровле пачки але-

* Полевое изучение разрезов производилось отрядом под руководством П. И. Калугина, в котором участвовали: Е. М. Арзуманова, И. А. Ванчуров, А. А. Мания, М. С. Жмуд.

вролиты содержат 12—18% песчаной примеси, обычно не превышающей 0,5%.

Состав кластического материала однообразен: в основном кварц, меньше полевые шпаты, иногда единичные чешуйки мусковита и бурого биотита. Форма зерен полевых шпатов слегка вытянутая, кварца — чаще всего угловато-изометричная. Полевые шпаты частично или наполовину разложены, реже встречаются свежие зерна. Распределение алевритовых частиц в кровле и подошве пачки равномерно, в средней части — микропятнами.

Цемент алевролитов базальный (лишь участками пойкилитовый и пленочный), глинистый (20—35%). Пойкилитовый карбонатный цемент встречается в нижней половине пачки и составляет 7—10%. Определенную роль в цементации алевролитов играют гидроокислы железа. Они пропитывают глинистую часть цемента или образуют пленки вокруг обломков, составляя 1—2% от всей породы (в средней части пачки — 5—7%). Нередко гидроокислы выполняют камеры фораминифер, а в нижней части пачки (образуясь по пириту) замещают глауконит.

Пачка 2. Мощность 85,6 м.

Желтовато-серые, серые, зеленовато-серые, мелкозернистые алевролиты, отличающиеся от 1 пачки массивностью, лишь в 20 м выше подошвы пачки встречен 11-метровый слой алевролитов, аналогичных вышеописанным.

Пачка 3. Мощность 22,8 м.

Зеленовато-серые, крепкие и массивные полевошпатово-кварцевые, мелко-крупнозернистые, песчанистые (6—14%) алевролиты с карбонатным пойкилитовым цементом, в верхней части пачки трещиноватые. В 6,5 м выше подошвы прослеживается двухметровый слой рыхлого крупно-мелкозернистого алевролита с пленочно-базальным железисто-карбонатно-глинистым цементом.

В нижней части пачки, в пойкилитовом цементе алевролитов нередко видны остатки микрозернистого кальцита, представляющего собой остатки раковин или первичного микрозернистого цемента. Кластический материал корродирован и по составу аналогичен вышеописанному (1 пачка).

Пачка 4. Мощность 54,9 м.

Алевролиты полевошпатово-кварцевые с базальным железисто-глинистым цементом, мелко-крупнозернистые, желтовато-серые, рыхлые с 20—50-сантиметровыми прослоями крепких серых, в нижней части пачки мелко-крупнозернистых, в верхней — крупно-мелкозернистых алевролитов с пойкилитовым карбонатным цементом. Частота встреч прослоев 3—5 м.

Для рыхлых алевролитов характерно низкое содержание извести — 3—5%, гидроокислов железа (5—7%). Количество глины колеблется в пределах 14—27%, опускаясь в крепких алевролитах до 8%; соответственно известковистость крепких алевролитов поднимается до 37—45%. Как в рыхлых, так и в крепких алевролитах, встречается небольшое количество мелких фораминифер (1—2%), камеры которых нередко выполнены гидроокислами железа.

В геологической литературе отмечается наличие в сеномане известковистых конкреций размером 0,5 м [1]. Из-за ограниченности доступа к коренным породам, конкреции известковых алевролитов нами встречены лишь в последней пачке.

Сеноманские алевролиты по классификации П. П. Авдусина и М. А. Цветковой [2] обладают большой емкостью класса В и А (открытая пористость — 15—24%) и по классификации И. А. Конюхова

(МГУ) являются коллекторами III класса (проницаемость в среднем около 10 м/дарси).

Непосредственно на размытой поверхности сеноманских алевролитов со стратиграфическим несогласием залегает карбонатная толща маастрихтского яруса [1], подразделенная нами на три литологические пачки.

Пачка 1. Мощность 33,5 м.

Известняки полидетритовые, глинистые, содержащие в основании перебитые округлые конкреции (0,3—0,5 м) известковых алевролитов со следами жизнедеятельности камнеточцев. В 1 м выше подошвы пачки появляется гравий и мелкая галька, а также многочисленные устрицы, пектениды, брахиоподы. Галька и гравий встречаются также в 11 м выше подошвы пачки.

Известняки нижних слоев мягкие, маркие, вышележащие (21 м) крепче, нередко разбиваются на плитки толщиной до 3 см. Окраска известняков желтовато-светло-серая, серовато-белая.

Микроскопически они состоят из шламово-мелкодетритового материала (35—65%), представленного двустворчатыми моллюсками, мшанками, морскими лилиями, иголками морских ежей, фораминиферами, а также сферами (по степени их убывания). Детрит распределен в известняках равномерно, в верхней части пачки ориентирован и сцементирован глинисто-карбонатной скрытозернистой массой, в которой глины — 20—22%, кальцита — 33—43%.

Пачка 2. Мощность 81,7 м.

Переслаивание светло-серых зеленовато-серых, желтовато-белых крепких глинистых известняков и мягких марких мергелей. Мощность прослоев непостоянна и колеблется для мергелей от 0,5 м до 1,5 м (изредка больше), для известняков от 10 до 30 см.

Мергели скрытозернистые, с 10—40% мелкодетритово-шламового материала, аналогичного по составу вышеописанному. В верхней части пачки преобладает фораминиферо-сферовый материал. Глины в мергелях — 25—40%, алевроитовых частиц — 2—5%.

Известняки состоят из 60—90% мелкого (с примесью крупного), часто гранулированного детрита, представленного мшанками, фораминиферами, двустворчатыми моллюсками, морскими лилиями, а также сферами; глины 10—20%. В верхней части пачки известняки нередко становятся скрытозернистыми с примесью шламового и сферового материала (10—20%); в 15 м ниже кровли пачки содержат до 25% мелкопесчаной примеси, обычно не превышающей 5%; в 18 м выше подошвы, наряду с детритом, присутствуют окатанные обломки скрытозернистых известняков.

Пачка 3. Мощность 13,6 м.

Состоит из трех слоев:

а) Мергели скрытозернистые, сферово-шламовые (25—30%), светло-серые с зеленоватым оттенком, мягкие, маркие. Глины — 34%. Мощность 5 м.

б) Известняки скрытозернистые, шламовые (20—25%), глинистые (19%), светло-серые со слабо выраженной оскольчатой отдельностью. Мощность 4,4 м.

в) Мергели желтовато-серые, аналогичные по составу слою «а». Мощность 4,2 м. Пачка венчается метровым слоем скрытозернистых с детритом (до 40%) известняков. Для пород всей пачки характерно слабо ориентированное расположение шламового материала.

Общая мощность маастрихтского яруса 129 м.

У г. Кошагыр сенон представлен (снизу вверх): светло-серыми, белыми глинистыми мергелями, скрытозернистыми глинистыми из-

вестняками с примесью сфер и фораминифер (5—15%), сферовыми и мелкодетритовыми известняками. Общая мощность около 270 м. Низы и частично середина сенона не обнажаются.

Дания.

Согласно прежним исследованиям [1, 3, 4], датский ярус с размытом залегает на маастрихте и представлен чередующимися органогенно-обломочными, пелитоморфными известняками и мергелями с примесью оолитового и песчаного материала. Мощность дания 188 м [1].

Как известно [5, 6], в верхнемеловую эпоху, в сеномане, зона максимального осадконакопления сместилась с зарубежной части Копет-Дага в Западный Копет-Даг. Б. Балхан являлся областью, где происходили менее интенсивные прогибания, чем в Западном Копет-Даге и М. Балхане, но, несомненно, более интенсивные, чем на Туаркыре.

Сопоставляя мощности западного (борджаклинского) и восточного (кошагырского) разрезов Б. Балхана, можно говорить о затухании интенсивности прогибаний в северо-западном направлении. Анализ вещественного состава сеноманских пород показывает, что отложение их происходило в инфранеритовой [7] части бассейна. При накоплении алевролитов 1—3 пачек имело место равномерное прогибание морского дна, причем укрупнение материала 2—3 пачки свидетельствует о некотором обмелении исследуемого участка бассейна. Равномерность осадконакопления нарушалась при отложении глинистых и известковистых алевролитов 4 пачки.

Характер мощностей и состав сеноманских отложений Б. Балхана и прилежащих площадей позволяет установить, что снос обломочного материала в исследуемый район происходил с севера.

С началом сенонского этапа привнос кластического компонента сводится к минимуму, основную роль играет органогенный детрит, а также глина. Предмаастрихтский размыв уничтожил домаастрихтскую часть сенона, а также местами турон и, по-видимому, являлся многократным, так как гравий и галька встречаются на разных уровнях разреза. Анализируя маастрихтские отложения, можно выделить три момента в истории условий их осадконакопления:

1. Накопление мелкодетритовых известняков в инфранеритово-эпибатиальной части моря. Характерен однообразный режим осадконакопления (1 пачка).

2. При отложении осадков второй пачки происходили непрерывные колебания морского дна. Состав пород указывает на неравномерность режима движений, их циклично-пульсирующий характер: начало каждого «цикла» характеризуется резкими колебаниями, затухающими к концу его. В одном из таких «циклов» (в 18 м выше подошвы пачки) поднятия морского дна были особенно резкими: в составе пород появляются окатанные обломки скрытозернистых известняков, указывающих на возможность локального размыва внутри маастрихтского яруса.

3. Мергели и известняки 3 пачки образовались в эпибатиальной части бассейна. Конец маастрихта ознаменовался восходящими движениями.

Состав и мощности пород у г. Кошагыр показывают, что эта часть кампан-маастрихтского моря была более глубоководной, чем огланлинская и, по-видимому, испытывала более интенсивные опускания, лишь в верхах маастрихта условия осадкообразования выровнялись. Этапу осадконакопления датского века предшествовало общее

поднятия, выраженное преддатским размывом, состав пород свидетельствует о дальнейших колебательных движениях морского дна, обмелении и сокращении датского моря.

Изучение аутигенных минералов позволяет выявить характер окислительно-восстановительной обстановки в верхнемеловую эпоху. Количество глауконита в сеномане колеблется в пределах 1—3%, поднимаясь изредка до 3—5% (в 4 пачке). В маастрихте глауконит присутствует в единичных зернах. Цвет глауконита зеленый, желтовато-зеленый, бледно-зеленый; форма зерен округлая или неправильная, когда он выполняет пространство между зернами. Нередко глауконит замещается гидротизированным пиритом.

Гидроокислы железа присутствуют в виде землистых агрегатов, реже неправильных зерен, выполняют пространство между обломками камеры фораминифер нередко окрашивают глинистый цемент. В сеномане их — 1—3%, в маастрихте — незначительное количество.

При изучении органического вещества пород выявлены низкие содержания его как в сеномане (не более 0,16%), так и в маастрихте (не более 0,27%). Имеющиеся данные нанесены на диаграмму (по С. Г. Неручеву [8], рис. 1), из которой видно, что в основном все они попадают в нижнее поле и отвечают закономерности Успенского-Вассоевича. Несколько образцов лежат выше кривой нормальной зависимости и, по-видимому, обогащены аллохтонным битумоидом. Они свидетельствуют о миграции битумоидов и возможной их концентрации, но, вероятно, в небольших количествах. Аналогичная точка зрения высказывалась О. В. Барташевич для Южного Прикарабогазья [9].

Состав пород, содержание остаточного органического вещества, характер аутигенных минералов позволяет предположить, что накопление осадков в верхнемеловую эпоху в изученной части бассейна происходило в окислительной обстановке.

Выводы

Первая половина сеноманского века отличалась стабильностью осадконакопления, во второй морское дно испытывало слабые колебательные движения.

При отложении глинисто-карбонатной толщи верхнего мела привнос кластического компонента сводится к минимуму, основную роль играет глинисто-детритовый материал. Интенсивные поднятия, происходившие в предмаастрихтское время, привели к размыву предмаастрихтской части сенона и турона (восточнее пос. Оглазлы). Появление в составе пород окатанных обломков скрытозернистых известняков свидетельствует о локальных размывах внутри маастрихтского яруса. Морское дно испытывает колебательные движения

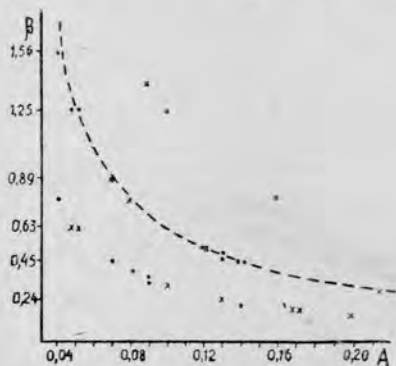


Рис. 1. Зависимость степени битуминозности органического вещества от содержания его в верхнемеловых отложениях Большого Балхана; β — содержание нейтрального битумоида в органическом веществе в %; А — содержание органического вещества в породе в %; ● — анализы сеноманских пород; × — анализы маастрихтских пород.

«циклично-пульсирующего» характера, продолжающиеся в датском веке. Накопление верхнемеловых отложений происходило в окислительной обстановке.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
6 мая 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тиунов К. В. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1965.
2. Авдусин П. П., Цветкова М. А. — Методы изучения осадочных пород, ч. 1. Госгеолтехиздат, 1957.
3. Голенкова Н. П. — Геология и нефтегазоносность юга СССР. Прикарабогазье. Тр. Нилнефтегаза, вып. 12. Изд-во «Недра», М., 1964.
4. Польстер Л. А., Голенкова Н. П. — История геологического развития Прикарабогазья и верхнемеловое время. КЮГЭ АН СССР, вып. 8, 1962.
5. Резанов И. А. — Тектоника и сейсмичность Туркмено-Хорасанских гор. Изд. АН СССР., 1959.
6. Атабекия А. А., Лихачева А. А. — Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер. т. 62, вып. 10. Госгеотехиздат, 1961.
7. Методы палеогеографических исследований. Изд-во «Недра», М., 1964.
8. Неручев С. Г. — Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Госгеотехиздат, 1962.
9. Условия осадконакопления и геохимическая характеристика мезокайнозойских отложений западных районов Средней Азии. Изд-во «Недра», М., 1964.

УДК 551.781+551.782 (584.1)

М. М. СУДО

О ГРАНИЦЕ МЕЖДУ ПАЛЕОГЕНОВОЙ И НЕОГЕНОВОЙ СИСТЕМАМИ В ТУРКМЕНИИ

Граница между палеогеновой и неогеновой системами в общей стратиграфической шкале, как известно, проводится по кровле олигоценовых отложений. Однако на практике установление ее в конкретном разрезе связано с большими осложнениями. Обусловлено это главным образом тем, что среди исследователей до сих пор нет приемлемого суждения об объеме и ярусном расчленении олигоцена.

По установившимся воззрениям олигоцен — верхний отдел палеогеновой системы. Естественно, что отложения, выделяемые в качестве такого крупного стратиграфического подразделения, должны четко отделяться от подстилающих их отложений среднего отдела палеогена — эоцена. Но еще более значительно должна быть выражена кровля олигоцена, являющаяся границей между двумя смежными системами. Вопрос о верхней границе олигоцена в течение многих десятков лет является предметом острой теоретической дискуссии. До последнего времени в разрезе олигоцена юга СССР выделялись три яруса западноевропейской стратиграфической шкалы: латдорфский, рюпельский и хаттский, которые в полном объеме соответствовали трем подотделам олигоцена — нижнему, среднему и верхнему. В 1960 г. Палеогеновая комиссия Межведомственного стратиграфического комитета СССР постановила относить к палеогену и аквитанский ярус, который в Западной Европе относится к нижнему миоцену. Комитет Средиземноморского неогена в 1961 г. снова оставил аквитанский ярус в нижнем миоцене.

В последние годы некоторые западноевропейские и советские геологи [5] пришли к выводу, что фаунистические комплексы латдорфского яруса обнаруживают значительно большую близость с верхнеэоценовыми комплексами, чем со среднеолигоценовыми (рюпельскими). Это послужило основанием для отнесения латдорфских отложений к верхнему эоцену. Благодаря этому в олигоцене остались только средний и верхний подотделы. К первой на юге СССР стали относить хадумский горизонт и его аналоги (до этого их относили к нижнему олигоцену, сопоставляя с латдорфом!), а ко второму — в объеме хат-аквитана — большую часть майкопской свиты [1, 9] и ее аналогов.

В Западной Европе, где установлены стратотипы хаттского и

аквитанского ярусов, существует три точки зрения на их соотношение и на положение границы между палеогеновой и неогеновой системами. 1. Аквитан является первым ярусом нижнего миоцена, и граница между палеогеном и неогеном проводится по его подошве. Хаттский ярус рассматривается в качестве фации аквитана. 2. Аквитанский ярус относится к палеогену, и граница между палеогеном и неогеном проводится по его кровле. 3. Аквитан — первый ярус нижнего миоцена; хаттский ярус венчает олигоцен, и граница между палеогеном и неогеном проводится между хаттским и аквитанским ярусами.

При определении положения границы между палеогеновой и неогеновой системами на юге СССР и, в частности, в Туркмении следует исходить из требований, предъявляемых практикой геолого-разведочных работ к унифицированным стратиграфическим шкалам. Эта граница должна отражать естественный и наиболее резко выраженный (биологически, геологически и физически) рубеж в геологическом развитии территории в олигоценовое и нижнемиоценовое время и иметь на большом протяжении отчетливое реальное выражение в разрезе. В настоящее время нам неизвестно достоверно, где в толще третичных отложений, развитых в пределах Туркмении, проходит граница, действительно изохронная границе палеогеновой и неогеновой систем, выделенной в разрезах Западной Европы. Но, несмотря на это, отечественная региональная стратиграфия должна развиваться и все более полно и своевременно обеспечивать надежными стратиграфическими эталонами запросы геолого-разведывательных, съемочных и поисковых партий.

Нельзя строить региональную или провинциальную шкалу, стремясь, главным образом, лишь к тому, чтобы она удовлетворяла западноевропейских геологов, в районе работ которых устанавливались стратотипы подразделений общей (единой) шкалы. Провинциальная стратиграфическая схема неогеновых отложений Понто-Каспийской области, созданная академиком Н. И. Андрусовым без оглядки на западноевропейские шкалы, блестяще выдержала испытание временем и до сих пор служит основой, на которой успешно развиваются региональные геологические и стратиграфические работы.

Во всей Понто-Арало-Каспийской области граница между палеогеном и неогеном обычно проводится внутри литологически монотонной майкопской свиты и ее широко распространенных аналогов. Определение этой границы связано с большими трудностями. До последнего времени на юге СССР границу между палеогеновой и неогеновой системами проводили в основании верхнего майкопа: под ольгинской свитой в Центральном Предкавказье, сакараульским горизонтом в Грузии и их аналогами в Туркмении. Однако в разрезах Туркмении эта граница очень неопределенна, так как выделение стратиграфических аналогов верхнего майкопа здесь до сих пор не решено однозначно [2, 3, 6, 8].

В зоне мелкогорий Западного Копет-Дага, в Северном Прикарабугазье и Северной Туркмении (Дарьялык-Дауданский прогиб) майкопская свита залегает на отложениях хадумского горизонта нижнего олигоцена. В Восточной Туркмении аналоги майкопской свиты распространены очень широко и залегают несогласно на верхнем эоцене. При этом почти повсеместно в Туркмении в основании майкопа выделяются маломощные отложения соленовского горизонта, охарактеризованные присутствием остатков соленоватоводных моллюсков (родов *Ergenica*, *Lentidium*, *Cardium*, *Viviparus*?) и остракод. Средняя наибольшая по объему часть майкопской свиты (до 400 м в Западном Копет-Даге) сложена пестроцветно-красноцветными глинами и гли-

нистыми алевролитами, содержащими часто многочисленные остатки разнообразных в видовом отношении моллюсков, фораминифер и остракод. Наконец, самая верхняя часть майкопской свиты в Западном Копет-Даге сложена маломощной пачкой глин, в которых встречаются редкие остатки ржегакий. Это — коцахурский горизонт, относимый многими исследователями к нижнему миоцену. Граница между палеогеном и неогеном при этом проводится по-разному: в Копет-Даге, например, [6, 8] под коцахурским горизонтом (по подошве пачки черных глин), в Юго-Восточной и Северной Туркмении — где-то внутри средней части аналогов майкопской свиты. Ни в одном разрезе эта граница при существующем взгляде на соотношение палеогеновых и неогеновых отложений не может быть установлена с достаточной определенностью. Это обусловлено, во-первых, трудностью установления стратиграфических эквивалентов ольгинского или сакараульского горизонта, по подошве которых на Кавказе принято проводить границу между палеогеном и неогеном, и во-вторых, отсутствием внутри майкопской свиты и ее аналогов регионально выдержанных палеонтологических или литологических рубежей. Поэтому практически граница между двумя системами проводится даже в пределах одного региона, одной структурно-фациальной зоны на различных стратиграфических уровнях в зависимости от полноты геологической летописи (находок ископаемых органических остатков) или субъективных представлений исследователей. Естественно, что подобные стратиграфические границы не могут удовлетворять геологическую практику.

мол. св.

мол. и?

да? и разд.

Вместе с тем имеется только одна — в полной мере естественная, четко охарактеризованная палеонтологически, литологически и тектонически граница. Это — подошва майкопской свиты и ее стратиграфических аналогов, то-есть граница между хадумским горизонтом и соленовским горизонтом, залегающим в основании майкопа. И в Туркмении, и во всей Понто-Каспийской области на этом уровне из разреза исчезают разнообразные представители моллюсков и фораминифер, составляющие эоценово-хадумский комплекс полносоленой фауны. Выше этой границы в соленовском горизонте сразу появляется несколько видов солоноватоводных моллюсков и остракод, чуждых фауне хадумского горизонта. Фораминиферы в соленовском горизонте практически отсутствуют полностью.

Хадумский бассейн характеризовался нормальной морской соленостью. Соленость сменившего его Соленовского (раннемайкопского) бассейна была уже значительно пониженной. В этом основная причина того, что населявший его органический мир резко отличается от палеоценозов хадумского времени. В Соленовский бассейн не перешел ни один представитель фауны Хадумского бассейна. Но в послесоленовское время соленость среднемайкопского бассейна вновь повысилась до нормальной морской. В Майкопский бассейн снова иммигрировали солонолюбивые моллюски и фораминиферы «средиземноморского типа». Именно это и обусловило отсутствие внутри майкопа четких биостратиграфических границ. Единственной надежной границей является лишь подошва соленовского горизонта.

В последнее время появились материалы, указывающие на проявление интенсивного эпейрогенеза и орогенеза на рубеже хадумского и соленовского веков. В это время произошла существенная перестройка структурного плана всей территории ТССР, приведшая к регрессии Хадумского бассейна и последующему размыву олигоценовых отложений трансгрессирующим Майкопским морем. Майкопская свита

2

???

и ее стратиграфические аналоги в пределах Туркмении повсеместно залегают несогласно на различных горизонтах хадума и верхнего эоцена выше поверхности регионального размыва. Подобное соотношение между майкопскими и подстилающими отложениями наблюдается и в других районах Понто-Каспийской области. Это еще одно веское доказательство в пользу отнесения всей майкопской свиты к миоцену.

Тенденция к понижению границы между палеогеном и неогеном в Понто-Каспийской области наметилась определенно уже давно. А. К. Богданович [7] предложил проводить ее значительно ниже подошвы ольгинской свиты — в середине баталпашинской свиты. О. С. Вялов [6] полагает, что эта граница может быть проведена несколько выше — в подошве караджалгинской свиты, залегающей в Центральном Предкавказье непосредственно под ольгинской свитой. Б. П. Жижченко [4] подчеркивает, что в настоящее время можно быть уверенным в принадлежности к олигоцену только хадумских отложений («пшехских слоев»), залегающих в разрезе майкопа Центрального Предкавказья под аналогами соленовского горизонта. Границу между олигоценом и миоценом Б. П. Жижченко проводит несколько выше кровли хадума — по подошве среднего майкопа. На Пленумах Палеогеновой комиссии МСК в 1964 и 1966 гг. принято решение опустить эту границу под байгубекский горизонт, ранее относимый к верхнему олигоцену. Ряд зарубежных геологов [10], проводя параллелизацию развитых в районах их исследований миоценовых отложений с разрезами миоцена Понто-Каспийской области, сопоставляет почти всю майкопскую свиту с аквитаном, бурдигалом и нижним гельветом.

На каком бы стратиграфическом уровне ни проводилась граница между палеогеном и неогеном в разрезе майкопской свиты Понто-Каспийской области, она всегда практически будет условной. В настоящее время ни советским, ни зарубежным геологам не известно истинное положение этой границы в эталонных западноевропейских разрезах. Поэтому не будет ошибкой, если из множества «условных» границ между палеогеном и неогеном мы выберем подошву майкопской свиты. Она предпочтительнее других границ уже только потому, что ей соответствует существенный перелом в геологическом развитии всей территории Понто-Каспийской области.

Выводы

Граница между палеогеновой и неогеновой системами в Туркмении (и во всей Понто-Каспийской области) должна быть понижена до подошвы майкопской свиты и ее стратиграфических аналогов.

Управление геологии
СМ Туркменской ССР

Поступило
25 марта 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова Н. С. — Материалы ВСЕГЕИ, вып. 14, 1956.
2. Джабаров В. В., Лапшин О. Н., Мерклин Р. Л., Ткачук М. А. — Новые данные по геологии Туркменской ССР, вып. 1. Гостоптехиздат, 1963.
3. Дмитриев А. В., Кожевникова Г. Е. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1962.
4. Жижченко Б. П. — Советская геология, № 3—4, 1964.
5. Коробков И. А. — Советская геология, № 9, 1961.
6. Майкопские отложения и их возрастные аналоги на Украине и в Средней Азии. Изд-во «Наукова думка», Киев, 1964.
7. Палеогеновые отложения юга СССР. Изд. АН СССР, 1960.
8. Сукачева М. П., Шахова А. Н., Захарова М. Г. — Проблема нефтегазоносности Средней Азии, вып. 2. Гостоптехиздат, 1961.
9. Харатишвили Г. Д. — Фауна сакараульского горизонта и ее возраст. Изд. АН ГрузССР, Тбилиси, 1952.
10. Buday T., Cicha I., Senes J. — Miozän der Westkarpaten. Geologický ústav Dionýza Štúra. Bratislava. 1965.

Г. Н. ДЖАБАРОВ
Г. Н. БУРКОВА-БОГОСЛОВСКАЯ
А. М. КУРЫЛЕВА
Ч. ОРАЗБЕРДЫЕВ

К СТРАТИГРАФИИ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАРАБЕКАУЛЬСКОГО РАЙОНА ТУРКМЕНСКОЙ ССР

Основным материалом по стратиграфии изучаемого района послужил керн скважины № 910, а в качестве дополнительного материала — керн скважины № 909 и др., вскрывших лишь верхние горизонты верхнего мела.

Детальные исследования керна, проведенные авторами настоящей статьи, позволили выделить ряд стратиграфо-литологических подразделений, в объеме которых мы и даем описание скважины № 910.

Турон. Верхний подъярус. Зона *Anomalina moniliformis*.

1. Глины серовато-зеленые, голубоватого оттенка, известковистые, слабо алевроитистые, плотные. Глубина — 840—809 м. Обнаружены (809, 814—823 м) фораминиферы: *Textularia gissarensis* Arap. et Su-
leim., *Anomalina ex gr. moniliformis* Reuss. Остракоды представлены: *Cytherella cf. facila* Mand., *Cytherelloidea obvallaris* Mand., *Brachy-
cythere dotata* Mand., *Clithrocytheridea cf. obtusa* Andr., *Morrovina
mantellianaformis* Andr. (820 м); далее из глубины 809 м определен
богатый комплекс *Cythereis ornatissima* (Reuss), *C. plicatula* Mand.,
C. cf. paraornatissima Andr., *C. progalia* Andr., *C. sp.*, *Cytherella
bornemani* Andr., *C. ovata* Oertli, *C. sp.*, *Cytherelloidea lata* Vrons.
(in coll.), *C. obvallaris* Mand., *Brachycythere dotata* Mand., *B. turonica*
Mand., *Homocythere cf. excodita* Andr., *Costa tricostata* Scharapova
var. *tadjikistanica* Andr., *C. plicata* Andr., *C. cf. supercostata* Mand.,
Tetisocypris proceriformis (Mand.), *Paracypris posteroobliqua* Andr.,
Occultocythere cf. composita Andr., *Clithrocytheridea obtusa* Andr.

2. Глина серовато-зеленая, тонко- и косослонстая, с единичными
прослоями алевролитов и песчаников (809—783,5 м).

Встречены фораминиферы, двустворчатые моллюски, остракоды,
а также обломки игл морских ежей и мшанок. Из этого комплекса
обнаружены фораминиферы: *Anomalina moniliformis* Reuss, *Glo-
bigerina infracretaceae* Glaessn. (794,0 м), *Gl. cretaceae* Orb (785,0 м).
Двустворчатые моллюски представлены следующими видами: *Liostrea*
sp. indet. (804,0 м) *Anomalina cryptostriata* Rom. (801 м), *Exogyra sp.*
indet. (795 м), *Anomia sp. indet.* (790 м). Остракоды определены лишь
до рода.

3. Песчаник зеленовато-серый, тонкозернистый, глинистый (783,5—
779,5 м).

На туронский возраст вышеуказанных отложений указывает комплекс фораминифер, заключенных в слоях 1 и 2. В частности, *Textularia gissarensis* Arap. et Suleim., описана впервые из туронской зоны с *Praeglobotruncana* юго-западных отрогов Гиссарского хребта [2, 4]; *Anomalina moniliformis* Reuss, согласно данным В. П. Василенко [6], является типичным поздне-туронским видом, широко распространенным на обширной территории. Остальной комплекс фораминифер, а также остракоды [12] не противоречат туронскому возрасту. Из двустворок определена *Anomia cryptostriata* Rom. — вид широкого вертикального диапозона — от турона до маастрихта включительно.

Общая мощность описанных в настоящей работе туронских отложений равна 61 м.

Коньяк. 4. Известняк-ракушечник, глинистый (779,5—776 м). Обнаружены фосфоритовые ядра, галька крепких известковистых пород, а также фораминиферы, двустворки, остракоды, мшанки и обломки игл морских ежей. Фораминиферы представлены лишь одним видом — *Gaudryinella pseudoasiatica* N. Вук. Наличие этого вида позволяет условно проводить границу между туроном и коньяком по подошве слоя 4.

Двустворки представлены: *Exogyra* sp. indet., *Anomia* sp. indet. (779,0 м), а остракоды — следующими формами: *Orthonatocythere* sp., *Clitocythereidea obtusa* var. *posterangulata* Andr., *C. obtusa* Andr., *Cytherella bornemani* Andr., *C. sp.* (779,0 м), *C. sp.* (775,0 м). Комплекс двустворок и остракод не противоречит коньякскому возрасту.

5. Глина алевролитистая, серовато-зеленая, тонко- и косослоистая (776,0—762,0 м). Обнаружены раковины и ядра двустворок, остракоды. Из двустворок определены: *Korobkovitrigonia* cf. *amudariensis* (Arkh.), *Anomia cryptostriata* Rom. (768,0 м) и другие.

6. Песчаник серый, тонкозернистый, с тонкими прослоями алевролитистой глины (762—741 м). Обнаружены фораминиферы, двустворки, остракоды. Из этого комплекса определены фораминиферы: *Trochammina* aff. *valvulaminaeformis* Suleim., *Tr. sp.*, *Discorbis minakovae* Arap. (760,0 м). Из двустворок отмечаются лишь обломки устриц, а остракоды представлены следующими видами: *Cytherella facila* Mand., *C. cf. romanovskyi* Andreev (in litt.), *Tetisocypris proceroformis* (Mand.), *Cythereis* sp. (750,0 м). Из вышеуказанного комплекса фауны *Discorbis minakovae*, впервые описанная Н. Д. Араповой [3], обнаружена ею из коньяка юго-западных отрогов Гиссарского хребта. Далее, остракоды определенно указывают также на коньякский возраст, а вид *Cytherella facila* является типичным для коньяка юго-востока Средней Азии [12].

7. Глина серовато-зеленая, алевролитистая, слабо слюдистая, тонкослоистая. В подошве — прослой известковистого песчаника (741—736 м). Обнаружены фораминиферы, двустворки, остракоды и др. Фораминиферы представлены: *Milliolina* sp. (736,0 м), двустворки — *Anomia* sp. indet. (741,0 м), а из остракод определены: *Cythereis* sp., *Costa* cf. *laterocostata* Andr., *Morrovina* cf. *mantellianaformis* Andr., *Cytheridea* sp. (736 м). Комплекс остракод указывает на коньякский возраст слоя.

8. Песчаник зеленовато-серый, тонкозернистый, глинистый, слюдистый (736—730 м).

Обнаружены фосфоритовые стяжения. Из комплекса фораминифер (735 м) определена *Trochammina* sp.; двустворки представлены следующими видами: *Anomia cryptostriata* Rom., *A. sp.* indet. (734 м), *Lima* sp. indet. и другими неопределимыми ядрами (733,5 м). Остра-

коды представлены формами: *Cytherella* sp. indet., *Cytheridea* sp., *Loxosconcha* sp., *Costa tricolorata* Charap. var., *Brachycythere dotata* Mand. (730 м). Комплекс остракод указывает на коньякский возраст этого песчаника, а остальные группы фауны не противоречат этому.

9. Глина серовато-зеленая, алевролитистая, местами тонко- и косослоистая, с единичными прослоями песчаника (730—715 м).

Обнаружена фосфоритовая галька (723,0 м). Из двустворчатых моллюсков определены: *Anomia cryptostriata* Rom. (723 м). Остракоды представлены видами: *Brachycythere dotata* Mand., *Semicythere* sp., *Cytherella* sp. (728 м).

10. Песчаник зеленовато-серый, тонкозернистый, известковистый (715—704 м). Обнаружена фосфоритовая галька, а из фауны — двустворки, единичная гастропода (*Haustator* sp. indet.) и остракоды. Из двустворок определена *Korobkovitrigonia* sp. (713 м), а на глубине 704 м обнаружен неопределимый обломок двустворки. Комплекс остракод представлен следующими видами: *Clithrocytheridea obtusa* Andr. (in litt.), *Costa tricolorata* Sharap. var. *tadjikistanica* Andr. (in litt.), *Cytherella* sp. (713,0 м); *Morrovina* cf. *mantellianaformis* Andr. (in litt.), *Homocythere excodita* Andr. (in litt.), *Costa tricolorata* Sharap. var. *tadjikistanica* Andr., *Brachycythere dotata* Mand., *Occultocythereis* cf. *cauperi* (Veen), *Cytherelloidea obvallaris* (Mand.), *Clithrocytheridea obtusa* Andr. (in litt.) (704 м). Вышеприведенный комплекс остракод позволяет параллелизовать вмещающие отложения с коньякскими Таджикской депрессии [1], тем более, что вид *Homocythere excodita* — типичный для коньяка юго-востока Средней Азии [12]. Суммарная мощность отложений коньякского яруса (слон 4—10) равна 75,5—76,0 м.

Сантон (выделен условно).

11. Глина серовато-зеленая, местами косослоистая, с единичными маломощными прослоями алевролитов (704—692 м). Обнаружен в этом пласте зуб акулы (692 м), неопределимые обломки двустворок (698 м) и единичные остракоды *Semicytheridea* sp. (692 м).

12. Песчаник зеленовато-серый, глинистый, мелкозернистый, слюдистый (692—689 м).

13. Глина серовато-зеленая, с единичными маломощными прослоями алевролита, тонко- и косослоистых глин, с гнездами тонкозернистого зеленовато-серого песка (689—661 м). Из двустворок определены: *Anomia cryptostriata* Rom. (688, 686 м); *Leda* sp., *Korobkovitrigonia* (?) sp. indet. (670 м); *Korobkovitrigonia* sp., *Leda* sp., *Anomia* sp. indet. (671 м), *Nucula* sp. indet. (673 м); *Tellina* sp. indet. (680 м).

Остракоды представлены следующими видами: *Cytherella* sp., *Schuleridea* sp., *Cythereis* sp. (669 м); *Cythereis* sp., *Costa* cf. *laterocostata* Andr. (686 м). Последний вид распространен в сантоне юго-западных отрогов Гиссара [1].

14. Песчаник зеленовато-серый, тонкозернистый, глинистый, слюдистый, местами слоистый; прослой мощностью 0,2—0,3 м (661—653 м). Обнаружены фосфоритовые стяжения, ядра и раковины двустворок, гастропод, остракод. Из двустворок обнаружена *Exogyra* sp. indet. (653 м), а из остракод определены: *Costa* cf. *supercostata* (Mand.), *Pontocypris* sp. и др.

15. Глина серовато-зеленая, песчаная, косослоистая, слюдистая, с единичным (до 0,1 м) прослоем песчаника серого, разномзернистого, известковистого (653—649 м).

16. Глина серовато-зеленая, слабо алевролитистая, слабо слюдистая,

с гнездами тонкозернистого песка (649—640 м). Определены фораминиферы: *Globigerina* sp., *Vaginulina* cf. *recta* Reuss (641 м); моллюски представлены обломком *Haustator* sp. indet. (641 м), неопределимым ядром раковины аммонита (643 м); а остракоды представлены следующими видами: *Costa* cf. *tricostata* (Sharap.), *Schuleridea* sp. и др. (640 м).

17. Песчанник зеленовато-серый, тонкозернистый, глинистый, с маломощными прослоями плотных алевролитов и песчаников (640—630 м). Из фораминифер удалось определить *Anomalina* sp. indet. (631 м); двустворки представлены следующими видами: *Leda* sp. indet. (632 м), *Neithea* sp. indet., *Anomia* sp. indet. (634 м), *Exogyra* sp. indet. (636 м), *Crassatella* ex gr. *macrodon* Sow. (639 м) и неопределимыми обломками устриц.

18. Алевролит серовато-зеленый, плотный, неслоистый, местами значительно обогащен песчаным материалом; обнаружен прослой песчаника (1,4 м мощностью) зеленовато-серого, тонкозернистого, слабо слюдистого (630—625 м). Из моллюсков определены: *Haustator* sp. indet. (627 м), *Cardium* sp. indet., *Neithea* sp. indet. (629 м). Остракоды представлены следующими видами: *Cytherella* sp., *Neocythere* sp., *Clitocytheridea obtusa* var. *posteroangulata* Andr. (in litt.).

На сантонский возраст описываемого слоя указывает последний из отмеченных видов, распространенный, по данным Ю. Н. Андреева [1], в сантоне юго-западных отрогов Гиссарского хребта.

19. Глина серовато-зеленая, плотная, слабо слюдистая, неслоистая, с маломощными прослоями (до 0,2 м) известковистого песчаника (625—616 м). Из фауны определены: *Haustator* sp., indet., *Nucula* sp. indet.

20. Песчанник серовато-зеленый, тонкозернистый, глинистый, с прослоями (до 1 м мощностью) песчаника зеленовато-серого, известковистого, плотного (616—600 м).

Из описываемого слоя обнаружен и определен комплекс двустворок: *Argoragia* sp. nov. (601 м), *Venilicardia* sp. indet. (602 м), *Exogyra* sp. (603, 607 м). Обнаружена также раковина гастроподы (601 м) — *Haustator* sp.; остракоды представлены *Neocythere* sp. (601 м). Суммарная мощность яруса (слои 11—20) равна 104 м. Сантонский возраст описываемых слоев не вызывает сомнений, ибо на это указывает комплекс из слоев 13 и 18, а возраст ниже- и вышележащих слоев не противоречит этому.

Кампан. Нижний подъярус. Слои с *Liostrea michailowskii* Born., *L. acutirostris* Nilss. и *L. prima* Rom.

Кампанский возраст выделяемых слоев впервые установлен Н. Н. Бобковой [7] для всей территории Таджикской депрессии. Эта схема деления подтверждена работами Г. Н. Джабарова и др. (1962 г.), В. Д. Ильина и др. (1963 г.). Однако в настоящей работе мы придерживаемся условности проведения нижней границы кампана по подошве вышеуказанных слоев [8, 9]. Следует указать, что, по данным В. Д. Ильина и др. (1963 г.), в Тагамской антиклинали (юго-западные отроги Гиссара) в слое 17 выше находки *Liostrea prima* Rom. найден *Discoscaphites inflatus* Roemer—аммонит, характерный для нижнекампанской зоны *Discoscaphites binodosus* Северной Германии [13]. Необходимо подчеркнуть, что *Discoscaphites inflatus* был найден (В. Д. Ильин, 1963 г.) в кровле 216-метровой толщи в песках мощностью 32 м. На основе этой находки отнесение всей мощной толщи к нижнему кампану является условным. Вместе

с тем, широкое пространственное и узкое вертикальное распространение вышеуказанных трех видов устриц в юго-восточных районах Средней Азии указывает на необходимость выделения одноименных слоев.

21. Алевролит серовато-зеленый, плотный, слоистость незаметна. В нижней части пласт содержит прослой глины и тонкозернистого песчаника. В верхней части слоя обнаружен 0,5 м прослой известняка серого, очень крепкого, переходящего вверх по разрезу в ракушечник мощностью до 1 м. (600—586 м). Обнаружены единичные фораминиферы — *Rotalia* sp. (596); двустворки: *Liostrea michailowskii* Born. (687), *L.* sp. indet. (687—589), *Cardium* sp. indet., *Anomia* sp. (598 м), *Tellina* sp. *Lopha* sp. indet. (596 м), *Anomia* sp. indet. (600 м), остракоды представлены следующими видами: *Cytherella latiuscula* Andr., *C.* sp., *Loxococoncha* sp. (589 м); *C. latiuscula* Andr., *C. contrasta* Veen var. *gissarensis* Andr., *Orthonatocythere hannaï* Israelsky (587 м).

22. Песчаник зеленовато-темно-серый, мелкозернистый, глинистый, слабо слюдястый; единичные прослой известняка-ракушечника (586,5—576,5 м). Из комплекса двустворок определены: *Liostrea michailowskii* Born., *Exogyra* sp. (577 м); *Liostrea acutirostris* Nils. (584 м); *Exogyra* sp. indet. (585 м); *Liostrea michailowskii* Born., *L. acutirostris* Nilss., *Exogyra ostracina* (Lamk.) (586 м).

23. Алевролит серовато-зеленый, тонкий и крепкий, наблюдается косая слоистость. В верхней части присутствует глина серовато-зеленая, известковистая (576,5—563,5 м).

В этом интервале обнаружены двустворки: *Liostrea prima* (Rom.), *Exogyra ostracina* (Lamk.), *Lopha* sp. (576,0 м).

24. Песчаник мелкозернистый, серовато-зеленый, глинистый, слюдястый; в подошвенной части отмечается прослой песка (563,5—559,5 м).

25. Алевролит серовато-зеленый, крепкий, местами обогащен песчаным материалом (559,5—554,5 м).

26. Песок зеленовато-серый, мелкозернистый, уплотненный с прослоем алевролита (554,5—546,0 м).

27. Алевролит серовато-зеленый, крепкий, слюдястый (546,0—540,5 м).

28. Глина серовато-зеленая, крепкая, жирная на ощупь (540,5—513,0 м). Обнаружены двустворки: *Lopha* sp. indet., *Liostrea* sp. (525,5 м).

29. Известняк зеленовато-серый, доломитизированный, крепкий (513—503 м).

Обнаружены двустворки и брюхоногие моллюски, из которых определены лишь двустворки: *Anomia cryptostriata* Rom., *Leda* sp. (509 м).

30. Песчаник зеленовато-серый (503—494 м).

31. Глина зеленовато-серая, известковистая, песчанистая (494—490 м). Из обнаруженных фораминифер определены: *Anomalina* sp., *Vaginulina* sp.

Общая мощность описываемых слоев с *Liostrea michailowskii* Born., *L. acutirostris* Nilss. и *L. prima* Rom. равна 110,0 м.

Верхний подъярус. Слои с *Lopha falcata* (Morton), фораминиферная зона *Cibicidoides aktulagayensis*.

32. Песчаник зеленовато-серый, тонко- и мелкозернистый, глинистый; по всему интервалу отмечается присутствие прослоев алевролита (до 15—20 см мощности). В верхней половине обнаружены известняки-ракушечники. Для пород этого интервала характерен резкий

запах бензина (490—469 м). Фауна представлена фораминиферами: *Cibicidoides aktulagayensis* Vas., *Nonionella* sp., *Trochammina* sp., *Bulimina* sp. (470 м); двустворками: *Korobkovitrigonia* sp. indet., (485 м); *Lopha falcata* (Mort.), *Chlamys* sp. indet., *Liostrea* sp., *Grammatodon* sp. indet. (470 м); *Lopha* sp. indet. (480 м) и остракодами *Cytherella* sp., *Paracypris* sp., *Cythereis* sp. indet. (480 м); *Clitocytherea* cf. *obtusata* Andr. *Paijenborchella* sp. (470 м).

Верхнекампанский возраст описываемого слоя 32 не вызывает сомнения благодаря присутствию *Cibicidoides aktulagayensis* и *Lopha falcata* [5, 8, 9, 10].

33. Глина серовато-зеленая, плотная, слабо слюдистая; обнаружены прослой известняков-ракушечников, содержащих в своей основной массе целые и битые створки устриц. Эти прослой наиболее многочисленны в нижних и верхних частях описываемых отложений (469—458 м).

Обнаружены и определены из этого интервала фораминиферы, двустворки и остракоды. Фораминиферы представлены следующими комплексами: *Cibicidoides* ex gr. *ekblomi* Brotz., *C.* ex gr. *umbilicata* Brotz., (469—658 м). Двустворки представлены: *Anomia cryptostriata* Rom. (464 м); *Ostrea tecticosta* Gabb. subsp. *turkmenica* Bobk., *Lopha falcata* (Mort.) (463 м); *L.* sp. indet., (459 м); *L. falcata* (Mort.). *Ostrea tecticosta* Gabb. subsp. *turkmenica* Bobk. (458 м). Остракодовый комплекс представляет собой следующие виды: *Cytherella inflata* Andr., *Brachycythere* cf. *schulerideaformis* Andr. (in litt.), *Cytherelloidea* (*Neocytherelloidea*) *verrucosa* Andr. et Vronsk., *Cythereis* sp. (463 м); *Cytherella inflata* Andr. et Mand., *Cytherelloidea* sp., *Brachycythere schulerideaformis* Andr., *Costa balachanaensis* Andr. (in litt.), *Cytheridea* sp. (459 м).

Верхнекампанский возраст вышеуказанной фауны не вызывает никакого сомнения [1, 11].

34. Алевролит серовато-зеленый, плотный, слабо слюдистый; обнаружены единичные прослой ракушечников (458—444 м). Обнаружены: *Cytheridea* sp., *Ostrea tecticosta* Gabb. subsp. *turkmenica* Bobk. (457, 455 м), *Ostrea* sp. (456 м).

35. Песчаник зеленовато-серый, в общей массе обнаружены тонкие прослой алевролитов. В нижней части обнаружены незначительные прослой (линзы) песка серого, мелкозернистого (444—353 м).

В этом интервале фораминиферы представлены следующим комплексом: *Anomalina* aff. *dainae* Myatliuk (433,5 м); *Cibicidoides* aff. *preobrajenskii* Arap., *Anomalina* sp. (426 м); *Discorbis* sp., *Anomalina* ex gr. *akkaptchigaensis* Arap. (401 м); *Cibicidoides* ex gr. *ekblomi* Brotz., *C.* ex gr. *umbilicata* Brotz. (369 м); *Discorbis* sp. indet., *Cibicidoides* ex gr. *ekblomi* Brotz. (359 м). Определены двустворчатые моллюски: *Lopha falcata* (Mort.), *L. lupповi* Bobk., *Ostrea* sp. indet. (448 м); *Pecten* sp. indet., *Lopha falcata* (Mort.), *Liostrea* sp. (445 м); *Liostrea* sp. indet. (433,5); *Lopha falcata* (Mort.) (430, 433 м); *Chlamys* sp. indet. (415 м); *Gryphaea* cf. *vesicularis* (Lamk.) (401 м). Остракоды представлены: *Paracypris* sp., *Argilloecia* sp. (433,5 м); *Bythocytheremorphia* sp., *Cytheretina* (?) sp. (430 м); *Cytherelloidea verrucosa* Andr. et Vrons., *Brachycythere schulerideaformis* Andr., *Br. adentata* Mand., *Cytherella* cf. *inflata* Andr. et Mand. (426 м); *Cytherella* sp., *Pontocypris* sp. (414 м); *Cythereis* sp., *Cytherella* sp., *Pontocypris* sp. (408 м); *Brachycythere* cf. *adentata* Mand., *Costa balachanaensis* Andr., *Paijenborchella* sp., *Cythereis progalia* Mand.,

Карабекаульский район (по материалам изучения скважины № 910)

Гаурдак-Кутитангский район (Джабаров Г. Н., Мания А. А., Арустамов А. Л., Буркова-Богословская Г. Н., Курылева А. М., 1962—1967 гг.)

Деление, принятое в данной работе

Ким Ен-Чун, 1963 г.)

Ярус, отдел	Глубина, м	Ярус, отдел	Подъярус	Глубина, м	Номера принятых подразделений	Зоны, слои, мощность, м	Ярусы, отдел	Подъярус	Зоны, слои, горизонты
Даний (?) — палеоцен	211	Маастрихт — данний — палеоцен		211		89	Палеоцен		
	300	Кампан	Верхний	300	36—38	Вероятный аналог зоны B. polyplacum ~ 54	Маастрихт		Liotrea lehmanni Rom
Кампан — маастрихт	~ 449			383	32—35	Lopha falcata (Mort.), Cibicoides aktulagayensis 144	Кампан		Bostrychoceras polyplacum
	513		Нижний	490	21—31	Liotrea michailowskii, Born., L. acutirostris (Nilss.) и L. prima Rom, 110		Н.	Hoplioplacenticeras, Lopha falcata (Morton), Cibicoides aktulagayensis
Коньяк — сантон	640			600					Liotrea michailowskii Born., L. acutirostris (Nilss.) и L. prima (Rom).
		Сантон		704	11—20	104	Сантон		Stantonoceras guadalupae asiaticum Ilijin
Туон	809				4—10	75	Коньяк		Haustator kurdistanensis, Gaudryina variabilifloris
	840	Туон	Верхний	779	1—3	Anomalina monilifloris	Туон		Anomalina monilifloris

Cytherella sp., *Argilloecia* sp., *Eucythere* cf. *reclinis* Mand. et Lüb. (401 м); *Cytherelloidea verrucosa* Vronsk., *Paijenborchella* cf. *gaurdakensis* Andr. (379 м); *Brachythere adentata* Mand. и др. (359 м).

Вышеприведенный комплекс фауны не вызывает сомнения в кампанском, а вернее в верхнекампанском возрасте описываемых отложений; мощность их равна 144 м.

Отложения, аналогичные зоне *Bostrychoceras polyplacum*.

Фактом, позволяющим параллелизовать эти отложения с вышеупомянутой зоной, является то, что породы слоев 36—38 залегают между фаунистически охарактеризованными слоями с *Lopha falcata* (Mort.) снизу и известняковой пачкой (сверху), маастрихтский возраст которой (для нижней части) установлен в соседних районах [8, 9, 11].

36. Глина зеленовато-серая, алевролитистая, слабо слюдистая (353—330 м).

Обнаружены лишь остракоды: *Cythereis* cf. *progalia* Mand., *Paracypris* sp., *Cytherella* sp., *Orthonatocythere* sp. (351 м).

37. Алевролит зеленовато-серый, неслоистый, с включением прослоев глин и алевролита, обогащенных песчаным материалом (330—319 м).

38. Порода такая, как в пачке 36 (319—300 м).

Суммарная мощность верхней части (условной) верхнего кампана равна 54,0 м, всего верхнего подъяруса — 198,0 м, а кампанского яруса — 308,0 м.

Нерасчлененные отложения маастрихт—даний—палеоцена

К ним мы относим описанные Е. Ч. Ким, (В. Б. Окушко, Е. Ч. Ким, Л. И. Крюченко, Г. Н. Ткачева, 1963 г.) нерасчлененные дат (?)-палеоценовые отложения, представленные преимущественно известняками. Согласно описанию вышеуказанных авторов, эти отложения подразделены на три пачки. Нижняя представлена известняками с прослоями гипсов и известняков, средняя — мелоподобными пористыми известняками, а верхняя — зеленовато-серыми плотными мергелями. При обработке керна скважины № 910 в известняках (верхняя часть средней пачки) на глубине 237 м нами обнаружены моллюски, из которых В. В. Джабаровым определены: *Cardita* cf. *minutula* Rom., *C.* cf. *bukharensis* Vial., *Corbis* sp. indet., *Lucina* sp. indet., *Pectunculus* sp. indet. Остатки моллюсков, по ее заключению, известны из нижней части верхнего палеоцена Марыйского района (слои с *Corbis davidsoni* Desh. и *Corbula asiatica* Vial.) [7]. Вместе с тем, следует отметить, что в соседнем Гаурдак-Кугитангском районе [8, 9] в нижней части известняково-гипсовой пачки, залегающей на верхнекампанских глинах, обнаружены раковины маастрихтского возраста (*Liostrea lehmanni* Rom.). Этот факт позволяет отложения в интервале 300—211 м (скважина № 910) сопоставить с маастрихтскими (горизонт с *Liostrea lehmanni* Rom.) и палеоценовыми Гаурдак-Кугитангского района.

Выше, при описании разреза скважины № 910 и обосновании возраста, мы подробно останавливались на распространении выявленных фаунистических комплексов и их положении как в Единой стратиграфической шкале, так и в местной провинциальной схеме. Сопоставление изучаемого района с Гаурдак-Кугитангским было проведено как необходимое. Граница нижнего и верхнего подъяруса

турона проведена достаточно точно в Гаурдак-Кугитангском районе и сопоставление объема зоны *Anomalina moniliformis* (Карабекаул) с объемом верхнего турона (Гаурдак-Кугитангский район) не вызывает сомнений. Сопоставление коньякских и сантонских отложений обосновывается, прежде всего, наличием микропалеонтологических остатков (особенно остракод) при полном отсутствии в Карабекаульском районе характерного комплекса аммонитов. Выделение нижнего подъяруса кампана в двух сопоставляемых районах в объеме слоев с *Liostrea michailowski* Born., *L. acutirostris* (Nilss.) и *L. prima* Rom. основывается на тождественности состава двустворок. С некоторой степенью условности проведено деление верхнего подъяруса кампана (в Карабекауле) на две части, но при этом нижняя часть верхнего кампана (слон с *Lophia falcata*) хорошо сопоставляется с одновозрастными отложениями Гаурдак-Кугитангского района. На электрокартажных диаграммах кривые КС слабо расчленены и колеблются в пределах до 25 ом.м на границе сантона и кампана, нижнего и верхнего кампана, несколько «затухают» в верхах кампана и достигают максимума—до 100 ом.м на границе кампана и нерасчлененных отложений маастрихт-даний-палеоцена.

Выводы

Предложена первая схема биостратиграфического расчленения верхнемеловых отложений Карабекаульского района, которая позволяет сопоставлять изученные отложения (закрытая территория) с естественными обнажениями (Гаурдак-Кугитангский район).

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
28 января 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Ю. Н. — Меловые остракоды Таджикской депрессии и их значение для стратиграфии и палеогеографии. Автореферат диссертации, М., 1965.
2. Арапова Н. Д. — Стратиграфия и фауна фораминифер верхнего мела юго-западных отрогов Гиссарского хребта. Автореферат диссертации, Ташкент, 1961.
3. Арапова Н. Д. — Научные труды. Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина, вып. 249, стр. 217—227, 1964.
4. Арапова Н. Д., Сулейманов И. С. — Научные труды. Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина, вып. 249, стр. 228—229, 1964.
5. Бобкова Н. Н. — Тр. ВСЕГЕИ. Проблема нефтегазоносности Средней Азии, № 8, Л., 1961.
6. Василенко В. П. — Фораминиферы верхнего мела полуострова Мангыш-лак. Гостоптехиздат, Л., 1961.
7. Джабарова В. В., Кулиев З. Д., Назаров М. — Геология и полезные ископаемые Туркмении, вып. 2, стр. 35—43. Ашхабад, 1964.
8. Джабаров Г. Н., Мания А. А., Арустамов А. Л., Буркова Г. Н., Курьева А. М., Балкулиев Ч. К. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1965.
9. Джабаров Г. Н., Мания А. А., Арустамов А. Л., Буркова-Богословская Г. Н., Курьева А. М., Балкулиев Ч., Ефремова Т. С. — Известия АН ТССР, сер. ФТХ и ГН, № 1, 1966.
10. Жукова Е. А. — Стратиграфия меловых отложений юго-западных отрогов Гиссарского хребта по фауне фораминифер АН Узб. ССР, Ташкент, 1963.
11. Ильин В. Д. — Верхнемеловые отложения Западного Узбекистана и сопредельных районов Туркмении. Автореферат диссертации, М., 1963.
12. Мандельштам М. И., Андреев Ю. Н., Розьева Т. Р. — Вопросы геологии Туркмении. Материалы XXII сессии МГК, Ашхабад, 1965.
13. Schlüter Cl. — Cephalopoden der oberen deutschen Kreide. Palaeontographica, XXI, 1871—1872, XXIV, 1876.

О СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ ПОЛОЖЕНИИ АММОНИТА *PERISPINCTES BUCHARICUS* NIKITIN

Аммонит, названный С. Н. Никитиным (1889) *Perisphinctes bucharicus*, был первым и долго оставался единственным представителем юрских головоногих, описанным из южной части Средней Азии. На основе этого вида С. Н. Никитин высказал предположение о широком развитии верхнеюрских отложений на юге Средней Азии, а также о связи Индийской юры с Русской, а через нее с Западно-Европейской юрой. Это палеогеографическое предположение нашло подтверждение в последующих исследованиях [1].

Однако следует отметить, что из-за недостаточности материала С. Н. Никитиным была допущена ошибка при установлении возраста указанного аммонита, который рассматривался им как келловейский. Образец этот был доставлен Д. М. Мышенковым из Бухары. Местонахождение данного образца указывается следующим образом: «Юго-западные отроги Гиссарского кряжа, в 7 верстах на северо-запад от селения Хатак, расположенного к северу от Аму-Дарьи, между городами Келифом и Дербентом на меридиане г. Самарканда» [5].

По указанию В. А. Вахрамеева, А. В. Пейве и Н. П. Хераскова [2], эта местность относится к хребту Сусыз-Тау. Вероятно, этот образец происходит из средней части ущелья Танги-Дувал, очень узкое и глубокое ущелье прорезывает здесь всю карбонатную толщу верхней юры до верхних слоев батского яруса.

Сейчас может быть установлено стратиграфическое положение указанного «темно-серого фосфоритового известняка». Судя по приведенной характеристике и внешнему облику, он отвечает «песчано-известняковой» свите Г. Я. Крымгольца [3] и основанию байсунской свиты Ю. М. Кузичкиной, Т. А. Сикстель, Е. А. Репман [4]. Именно в этой части разреза имеются прослой темно-серых глинисто-органо-генных известняков, переполненных остатками фауны, в особенности аммонитами от мелких до весьма крупных размеров. Большинство из них принадлежит к семейству *Perisphinctidae*.

Этот слой выступает на поверхности и хорошо распознается по цвету породы и содержанию многочисленных остатков фауны. Он прослеживается в основании глинистой толщи верхнего бата по всей территории хребтов Кугитанг-Тау и Байсун-Тау.

Породы данной части разреза юрских отложений Кугитанг-Тау изучались К. Кулневым. Ему же передан шлиф, изготовленный из породы, хранящейся в Центральном Научно-исследовательском геолого-разведочном музее им. акад. Ф. Н. Чернышева (коллекция № 4523). Сравнительное изучение подтвердило сходство пород.

В обоих образцах порода представляет собою темно-серый песчано-глинистый известняк с большим количеством перекристаллизованных органических остатков. Под микроскопом видно, что основная масса породы представлена тоннокристаллическим карбонатом, сильно загрязненным глинистым материалом и частично пиритизированным органическим веществом. Обломочного материала в известняке содержится до 15—20%. Он представлен зернами размером 0,05—0,1 мм преимущественно кварца, реже полевых шпатов и обломками кремнистых пород. Органические остатки замещены крупнокристаллическим чистым кальцитом. По сечениям видно, что это остатки двустворок и гастропод. Таким образом подтверждается происхождение образца, доставленного Д. М. Мышенковым из основания байсунской свиты. Возраст этой свиты ранее [2, 3, 4] рассматривался как бат-келловейский.

В горизонте много остатков аммонитов, среди которых Е. Ф. Захаровым и Г. Я. Крымгольцем определены *Oecotraustes* (*Paraecotraustes*) *formosus* Arkell, *Prohcticoceras retrocostatum* Gross., *Tulites tula* Buckm., *Bullatimorphites bullatus* Orb., *Procerites subprocerus* Buckm., *P. fullonicus* Buckm., *P. schloenbachi* Gross., *Siemiradzkia verciacensis* Liss., *S. pseudorjasanensis* Liss., *S. subfurcula* Liss.

Большинство указанных видов характерно для верхнего бата, хотя среди них есть и такие, которые свойственны среднему или верхам среднего и верхнего бата по схеме английских геологов, выделяющих в бате три подъяруса.

Примерно в 80 м над этим слоем, из глинистой толщи байсунской свиты Г. Я. Крымгольцем и Е. Ф. Захаровым определены *Clydoniceras discus* (Sow), *Delectriceras delectum* Arkell, характерные для верхней зоны бата, а непосредственно выше — раннекелловейские *Macrocephalites macrocephalus* Schloth. и *Indocephalites caucasicus* Djanelidze.

Таким образом, можно считать, что порода, из которой происходит описанный С. Н. Никитиным аммонит *S. bucharica*, залегает в 100 м ниже основания келловейских отложений и является батской, а не келловейской. Это подтверждается произведенным нами переопределением упомянутого аммонита. По характеру скульптуры, по форме раковины, наличию ушек и очертанию перегородочной линии, он относится к батскому роду *Siemiradzkia*.

Ниже приводится описание вида *Siemiradzkia bucharica* Nikitin, хранящегося в ЦНИГР музее им. акад. Ф. Н. Чернышева, коллекция № 4523.

Семейство Perisphinctidae Steinmann, 1890.

Род *Siemiradzkia* Hyatt, 1900

Siemiradzkia bucharica (Nikitin, 1889)

Табл. I Фиг. 1—2

1889. *Perisphinctes bucharicus* Никитин. Юра Гималаев, стр. 83, табл. I, фиг. 1—4.

Материал. В коллекции С. Н. Никитина имеется один хорошо сохранившийся экземпляр, а также отпечаток, с которого сделан гуттаперчевый слепок.

Номер образца	Д	В	в	П	Т	На последнем полуобороте		
						Р	р	Кв
1/4523 голотип, 1в/4523	55 65	20 (36) 24 (36)	14 (26) 15 (24)	21 (38) 25 (39)	18 (32) —	24 —	55 —	2,3 —

Описание. Раковина средней толщины с медленно нарастающими и умеренно-объемлющими оборотами, перекрывающими 1/3 поверхности предыдущего.

Поперечное сечение у молодых оборотов при диаметре до 25 мм округлоовальные, затем становятся овальным, вытянутым в высоту. Боковые стороны уплощенные. Наибольшая толщина оборотов находится у пупкового перегиба, к брюшной поверхности они сближаются.

Пупок широкий ступенчатого строения. Стенки пупка низкие, обрывистые. Пупковой перегиб угловатый, сифональный перегиб округлый. Наружная сторона широкая, округлая.

Скульптура. Ребра среднего размера невыдающиеся, внутренние ребра начинаются у пупкового шва. На оборотах диаметром до 35 мм они прямые, несколько отклонены вперед от радиуса, примерно в 2/3 в верхней части высоты боковых сторон происходит расчленение ребер на две, иногда и на три ветви. При этом уровень ветвления не всегда одинаков и место ветвления часто не четко наблюдается.

При диаметре более 35 мм внутренние ребра слабо S-образно изогнуты, и, начиная отсюда, появляются едва заметные параболические бугорки, расположенные на сифональном перегибе. Одновременно появляются слабо выраженные параболические линии. По середине сифональной поверхности наблюдается слабое понижение внешних ребер. При этом часто имеет место зигзагообразное соединение ребер противоположных сторон. На отпечатке образца № 4523/1 хорошо виден край устья раковины, снабженный ушками. Как указывает С. Н. Никитин, «жилая камера раковины равна 3/4 оборота, покрыта ребрами равной толщины до самого устья».

Перегородочная линия слабо заметная, при диаметре 38 мм имеет следующие очертания. Сифональная лопасть двухветвистая, вершины ее заостренные, между ними расположено высокое сифональное седло трехугольного очертания. Наружное седло широкое, имеет слабо изрезанную округлую форму. Средняя часть его приходится на сифональный перегиб. Первая боковая лопасть узкая, длинная, верхняя часть ее подразделяется на три лепестка. Расположена она примерно в 2/3 верхней части боковой стороны.

Первое боковое седло довольно широкое, слабо расчлененное, его нижний край находится чуть выше пупкового перегиба. Остальные элементы перегородочной линии у описываемого экземпляра не поддаются наблюдению.

Замечания и сравнения. В палеонтологической литературе часто упоминался как самостоятельный вид *P. bucharicus* Nik. Однако не все описанные экземпляры могут быть отождествлены с аммонитом, описанным С. Н. Никитиным.

В работе Дж. Снемирадского [8] приводится описание *P. bucharicus*, опубликованное С. Н. Никитиным. При этом Дж. Снемирадский в



Таблица I

Фиг. 1. *Siemiradzka bucharica* Nikitin sp. n. Кугитанг, Саф Танги-Дувал.
Бат. Колл. Никитина С. Н., ЦНИГР Музей, колл. 4523, обр. I а. Фиг. 2. То же.
Слепок, изготовленный по отпечатку. Оттуда же, колл. 4523, обр. I в

синониму данного вида неправильно включает *Perisphinctes steinmanni* Parona et Bonarelli [7] (1895, стр. 148, табл. 9, фиг. 2), тем самым ликвидируя этот последний вид. *P. steinmanni* от описываемого нами вида отличается простыми, иногда раздваивающимися ребрами, меньшим коэффициентом ветвления, отсутствием параболических бугорков и линий.

Экземпляр, изображенный как *Perisphinctes* cf. *bucharicus* Tornquist (1898, табл. 8, фиг. 6) по характеру скульптуры, по сечению оборотов правильно рассматривается Дж. Сиерадским (1899, стр. 341) как *P. varibilis* Lahusen.

Аммонит, описанный С. Кхун (1939, стр. 495, табл. 3, фиг. 10) из келловейских отложений Франции как *P. bucharicus*, резко отличается

от *P. bucharicus* Nikitin своими тонкими и многочисленными ребрами, отсутствием S-образного изгиба ребер и параболических бугорков.

Описываемый вид отличается от несколько сходной *Siemiradzkiia rotundata* Roemer (1911, стр. 44. табл. 5, фиг. 6, табл. 8, фиг. 2) меньшей толщиной оборотов, неравномерным уровнем ветвления ребер и их зигзагообразным соединением, а также S-образным изгибом внешних ребер у взрослых оборотов и присутствием параболических бугорков на сифональном перегибе раковины.

Местонахождение. Хребет Кугитанг-Тау, ущелье Танги-Дувал.

Время существования. Батский век.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
8 июня 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аманниязов К. — ДАН СССР, т. 163, № 3, 1965.
2. Вахрамеев В. А., Пейве А. В., Херасков Н. П. — Тр. Таджико-Памирской экспедиции, вып. 58, 1936.
3. Крымгольц Г. Я. — Геология СССР, т. XXII, Туркмения, ч. 1, 1957.
4. Кузичкина Ю. М., Репман Е. А., Сикстель Т. А. — Тезисы докладов к совещанию по унификации стратиграфических схем Средней Азии, М., 1958.
5. Никитин С. Н. — Изв. Геолкома, т. 8, т. 3, 1889.
6. Khun C. — Nova Acta Leopoldina, N. F. Bd. 6, n. 43, 1939.
7. Parona C. et Bonarelli — Mem. de Academie de Savoie. 4 Ser. vol 6, 1895.
8. Siemiradzki J. — Perisphinctes, Paleontographica, Bd. 145, 1899.
9. Tornquist. — Paleontolog. An. v. Dames und Koken. Bd. 8, Jena, 1898.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.282.6

Я. Агаев
О. Мосанов
Н. Б. Потопольская

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДАТЧИКОВ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ ИЗ InSb

В работах [1, 2] рассматривались некоторые теоретические стороны получения эффективных высокочувствительных датчиков магнитосопротивления. В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты по получению и исследованию свойств датчиков магнитосопротивления из InSb в зависимости от напряженности магнитного поля и температуры.

Из слитка InSb вырезались алмазным диском пластинки толщиной около 1 мм, а из пластинок — прямоугольные образцы, которые шлифовались сначала грубым, затем тонким порошком до желаемой толщины, подвергались травлению в CP-4, затем приклеивались на подложку.

Таблица 1

Параметры датчиков		
ρ , см ² /В.сек	l, b, d (мм)	Число растров
79950	6×2×0,05	7
79950	7×2×0,2	4
80000	8×2×0,1	7
63000	11×2×0,2	11
80000	15,5×1,8×0,5	2

l — длина, b — ширина,
 d — толщина образцов

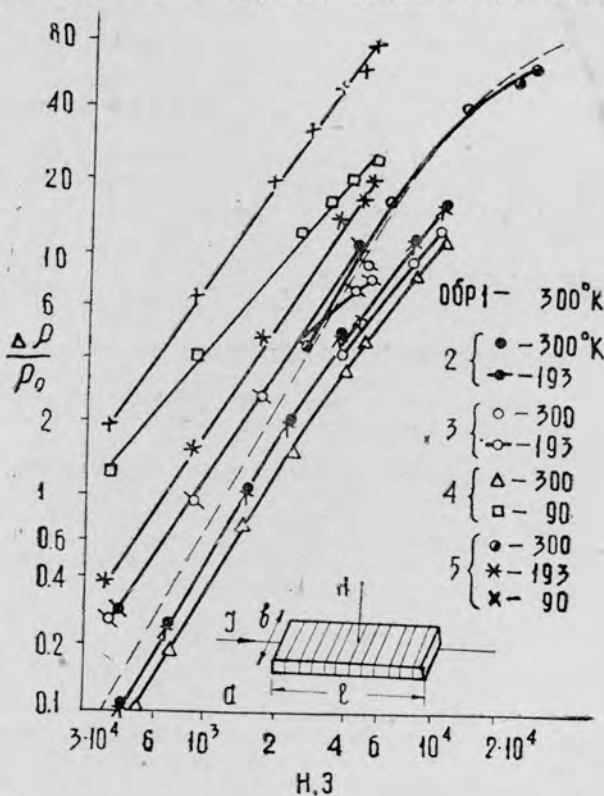


Рис. 1. Зависимость магнитосопротивления датчиков от напряженности магнитного поля при различных температурах. а — Схема датчика магнитосопротивления с растрами.

На поверхность образцов маленьким паяльником при помощи паяльной кислоты наносились металлические (индиевые) полоски (растры). Ширина индиевых полосок около 0,5 мм, расстояние между ними менее 1 мм. Подвижность (при 300°K), размеры образцов и число растров приведены в таблице.

Для выяснения влияния на эффект магнитосопротивления отношения длины, металлических полосок к расстоянию между ними образец № 5, в отличие от других, был взят широким и коротким.

Результаты измерений магнитосопротивления для пяти датчиков в зависимости от напряженности магнитного поля при различных температурах приведены на рис. 1. Пунктирной линией показаны максимальные значения магнитосопротивления, вычисленные для комнатной температуры по формуле:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\mu_n^2 H^2 / 10^{16}}{1 + \mu_n \mu_p H^2 / 10^{16}}, \quad (1)$$

здесь μ_n и μ_p — соответственно подвижности электронов и дырок, которые при расчетах принимались равными 78 000 и 780 см²/в. сек.

При комнатной температуре для датчиков с равными подвижностями материала получаются почти совпадающие значения магнитосопротивления. Для чистого InSb формула (1) дает увеличение магнитосопротивления ≈ 32 раза при 9000 э. При настоящей технологии для данных размеров датчиков (№ 1—4) реализуется около половины теоретического значения магнитосопротивления. Это связано с неполным закорачиванием ЭДС Холла. Для образца № 5 (широкого и короткого) растры почти полностью закорачивают ЭДС Холла, в результате получается около 90% теоретического увеличения магнитосопротивления.

При уменьшении толщины образца примерно в 2 раза магнитосопротивление увеличивается на 20—30%, что связано с эффективным закорачиванием ЭДС Холла.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
28 декабря 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агаев Я., Мосанов О. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1964.
2. Агаев Я., Мосанов О. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1966.

УДК 621.382.2

С. Суханов

УВЕЛИЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДАТЧИКА ХОЛЛА

Рассматриваются некоторые особенности свойств гальваномагнитных датчиков Холла (ДХ). Проанализированы возможности увеличения коэффициента использования ДХ.

Датчики Холла применяются как элементы электрической схемы во многих областях электронной техники. Изучению основных характеристик и технического применения ДХ посвящено большое количество работ. Но ряд неразрешенных важных вопросов требует теоретических и экспериментальных исследований. К ним можно отнести влияние геометрических и технологических факторов на эффективность ДХ, повышение КПД классического ДХ, работа ДХ в неизотермических условиях и т. п.

ЭДС Холла определяется формулой:

$$V_{x0} = R_x I H (d)^{-1},$$

где R_x — постоянная Холла; I — ток; H — напряженность магнитного поля и d — толщина пластины. Формула (1) получена при многочисленных допущениях [1], то есть в условиях, близких к идеальным. ЭДС Холла, рассчитанная согласно (1), больше, чем измеренная на выходе ДХ

$$V_{x0} / V_{xp} < 1. \quad (2)$$

Для анализа некоторых особенностей ДХ введем понятие коэффициента использования его, то есть отношение измеренной ЭДС Холла (если ДХ имеет много сигнальных выходов, то суммарной ЭДС Холла) к полной ЭДС Холла, генерированной на грани элемента ДХ при наличии управляющего тока и магнитного поля,

Согласно (2), коэффициент использования ДХ для одной точки очень мал, составляет какие-то доли процента, и соответственно мал коэффициент использования магнитного поля. Имеются большие возможности увеличения этого коэффициента. В данной работе приводятся некоторые соображения, относящиеся к одной из таких возможностей. Обычно ДХ изготавливают с одним сигнальным выходом [2—5]. Однако можно изготовить ДХ со множеством сигнальных выходов (рис. 1). Ясно, что величина V_x будет отличной от $V_{x\max}$ в точке $l/2$ как в левую, так и в правую сторону (рис. 2). Причина этого свойства ДХ может быть различной. Здесь укажем три: шунтировку из-за плоского металлического токового электрода; высокую поверхностную проводимость и объемную проводимость. Согласно рис. 2, коэффициент использования ДХ определяется следующим образом (когда холловское напряжение суммируется)

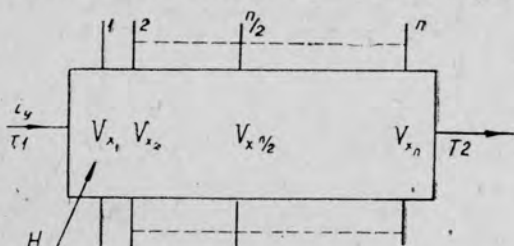


Рис. 1. Схема ДХ с многими сигнальными выходами.

$$\gamma_{ni}^V = \sum_{i=1}^n V_{xi} / V_{x\text{ген}} \quad (3)$$

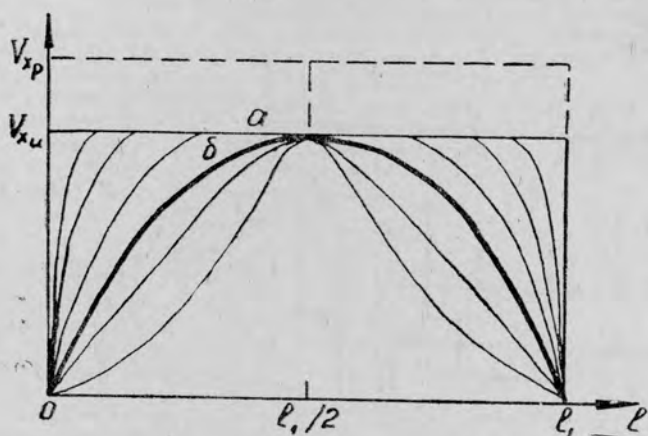


Рис. 2. Распределение холловского напряжения по длине пластинки ДХ.

На практике в некоторых случаях каждый сигнальный выход ДХ используется отдельно. Тогда коэффициент использования можно определить как сумму коэффициентов отдельных сигнальных выходов:

$$\gamma_{ni}^V = \sum_{i=1}^n \gamma_{ni}^V. \quad (4)$$

В идеальных условиях ЭДС Холла определяется, согласно (1), как $V_{x0} = \lambda_0 IH$ и одинакова для всех сигнальных выходов ДХ (рис. 2а). В реальных условиях ЭДС Холла V_x по ряду причин будет меньше, чем V_{x0} , то есть

причем $V_{x1} = V_{x01} - \Delta V_1, \dots, V_{xn} = V_{x0n} - \Delta V_n,$ (5)

значит $V_{x01} = V_{x02} = \dots = V_{x0n}$ и $\Delta V_1 = \Delta V_2 = \dots = \Delta V_n,$ (6)

$$V_{x\Sigma} = n (V_{x0} - \Delta V) = n V_x, \quad (7)$$

а для рис. 2б

$$V_{x\Sigma} = \sum_{i=1}^n (V_{x0i} - \Delta V_i). \quad (8)$$

Вышеуказанное условие относится к одной фиктивной плоскости. Поскольку толщина ДХ в зависимости от определенных условий может быть различной, то есть для кристаллических ДХ от 2,8 мк до 100 мк и выше, а для пленочных ДХ от 0,5 мк до нескольких микрон, поэтому возможно N таких сигнальных выходов по толщине. Следовательно, согласно условию (6), число сигнальных выходов $S = N \cdot n$

$$V_{x\Sigma} = S \cdot \sum_{i=1}^n V_{xi} \quad (9)$$

и соответственно

$$v_n^V = S \sum_{i=1}^n V_{xi} / V_{x \text{ ген.}} \quad (10)$$

В случае несоблюдения (6) формула (9) умножается на коэффициент, учитывающий отличие от значения V_x в точке $l/2$.

Способы сложения ЭДС Холла ДХ со многими сигнальными выходами

В зависимости от практической реализации выходное напряжение ДХ может быть постоянным и переменным. В первом случае возникают трудности осуществления суммирования на выходах ДХ. Во втором случае можно осуществить с помощью трансформатора

(рис. 3), где число первичных обмоток равно числу сигнальных выходов ДХ, следовательно:

$$V_{x \text{ тр} \Sigma} = n_{\text{тр}} \cdot \sum_{i=1}^n V_{xi} \quad (11)$$

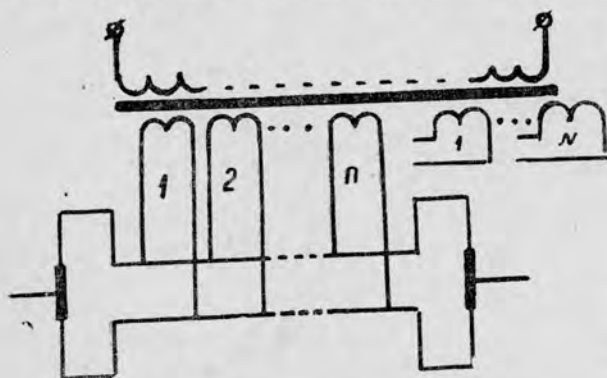


Рис. 3. Суммирование холловского напряжения с помощью трансформатора.

Такие ДХ с увеличенным выходным напряжением не всегда применимы при разработке электронных устройств. Однако следует отметить, что они всегда могут оказаться очень ценными при создании некоторых приборов и устройств (магнитометров, измерите-

лей слабых токов и интенсивности ионизированных пунктов, потокочувствительных головок и т. д.). Предварительный расчет показал, что такие конструкции ДХ с трансформатором позволяют получить на вторичной обмотке трансформатора (в звуковом диапазоне частот) до 0,45 вольта на один эрстед напряженности магнитного поля при следующих данных: ДХ с геометрическими размерами $10 \times 3 \times 0,12$ мм³ с чувствительностью 300 мкВ на один эрстед при управляющем токе 200 мА при обеспечении $N=3$, $n=5$ и $n_{\text{тр}}=100$ (имеется в виду распределение V_x по a (рис. 2), причем сопротивление нагрузки должно быть во много раз больше, чем внутреннее сопротивление генератора).

Датчики с использованием компактных трансформаторов перспективны при разработке различных электронных устройств.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
2 февраля 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буш Г., Винклер У. — Определение характеристических параметров полупроводников, М., ИЛ, 1959.
2. Зотова Н. В., Наследов Д. Н. — ФТТ, т. I, вып. 11, 1959.
3. Kuhrt F. — Siemens Zs., Bd. 28, 8, 370—376, 1954.
4. Von H. H. — Zeitschrift, 31, № 6, 1967.
5. Богомолов В. Н. — Устройства с датчиками Холла и датчиками магнитосопротивления, М., 1961.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СУЛЬФИТ-СПИРТОВОЙ БАРДЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ ПРИ БУРЕНИИ СКВАЖИН

Бурение скважин в условиях Центральных Кара-Кумов осуществляется с использованием местных такырных глин и сильно минерализованных грунтовых вод. Из-за низких качеств глины и воды глинистые растворы подвергаются химической обработке. Для этой цели в условиях Центральной Туркмении в настоящее время используются в основном углещелочной реагент (УЩР) и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

Опыт использования углещелочного реагента при бурении скважин в геологических разрезах Центральных Кара-Кумов выявил его существенные недостатки. Прежде всего, ввиду высокой пептизирующей способности углещелочного реагента к разбухающей породе, сильно возрастает вязкость бурового раствора. Обработанные этим реагентом растворы образуют в скважине толстые липкие корки, приводящие к сужению ствола и образованию сальников. Добавка нефти хотя и улучшает качество корки, но в недостаточных пределах.

Существенным недостатком углещелочного реагента является его нефригидность для обработки растворов, используемых при разбуривании засоленных и загипсованных пород, а также растворов, приготовленных на высокоминерализованных водах.

Широкое применение для обработки буровых растворов в условиях Центральных Кара-Кумов получила КМЦ. Однако и этот реагент имеет ряд недостатков: при его применении иногда наблюдается выпадение утяжелителя ввиду потери раствором структурных свойств. В некоторой степени этот недостаток устраняется добавкой крахмала (дорогостоящий реагент). Отрицательные свойства КМЦ — также недостаточная эффективность при хлоркальциевой агрессии, загущающее действие при обработке несоленых растворов.

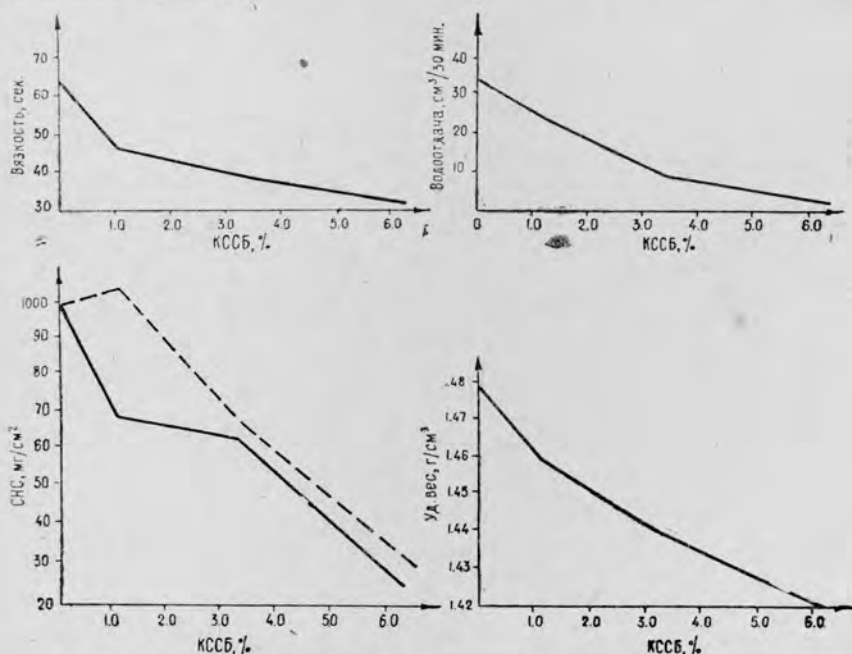


Рис. 1. Влияние реагента КССБ на параметры глинистого раствора.

Корки глинистых растворов, обработанных КМЦ, не менее липкие, чем корки растворов, обработанных УЩР.

Значительно менее липкие корки образуются при фильтрации глинистых растворов, обработанных сульфит-целлюлозным экстрактом (СЦЭ) и сульфит-спиртовой бардой, однако эти реагенты малоактивны в снижении водоотдачи глинистых растворов, приготовленных на пресной воде.

В ГрозНИИ на основе ССБ разработан реагент-стабилизатор; конденсированная сульфит-спиртовая барда (КССБ), получаемая взаимодействием ССБ или СЦЭ и формалина в кислой среде. С целью выяснения возможности использования КССБ для обработки глинистых растворов при бурении скважин в условиях Централных Кара-Кумов, проведены опыты по обработке реагентами КССБ и УЩР глинистых растворов, приготовленных на воде с минерализацией до 140 г/л. Результаты обработок глинистых растворов приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1.

Таблица 1

Параметры буровых глинистых растворов, обработанных КССБ

Раствор и добавки к нему	Добавка КССБ в су- хом виде, г/л	Добавка КССБ, %	Параметры раствора					
			γ , г/см ³	T , сек.	B , см ³ /30 мин.	K , мм	θ_1 , мг/см ²	θ_{10} , мг/см ²
Исходный глинистый раствор	—	—	1,48	65	35	10	101	102
№ 1 + 35 см ³ КССБ	10,5	1,05	1,46	47	25	10	71	105
2 + 70 см ³ КССБ	31,5	3,15	1,44	39	10	5	65	70
3 + 105 см ³ КССБ	63,0	6,30	1,42	32	3	0,5	24	32

Таблица 2

Параметры растворов, обработанных УЩР 13—2,5
(бурого угля—13%, каустической соды—2,5%, кальцинированной соды—1%)

Раствор и добавки к нему	Параметры раствора					
	γ , г/см ³	T , сек.	B , см ³ /30 мин.	K , мм	θ_1 , мг/см ²	θ_{10} , мг/см ²
Исходный глинистый раствор	1,44	25	50,0	15	33	27
№ 1 + 300 см ³ УЩР	1,34	39	40,0	15	29	27
2 + 300 см ³ УЩР	1,27	63	15,0	5	38	66
3 + 300 см ³ УЩР	1,23	53	7,5	3	12	16

Таблица 3

Влияние добавок NaCl на параметры глинистых растворов,
обработанных КССБ и УЩР

Раствор и добавки к нему	Добавка, в % на 1 л раствора	Параметры раствора					
		γ , г/см ³	T , сек.	B , см ³ /30 мин.	K , мм	θ_1 , мг/см ²	θ_{10} , мг/см ²
Исходный раствор, обработан- ный КССБ	—	1,42	34	20	4	71	82
№ 1+10 г NaCl	1	1,42	35	21	4	80	80
2+20 "	3	1,43	36	23	4,5	96	96
3+40 "	7	1,43	43	25	5	88	115
4+30 "	10	1,44	46	27	6	91	121
Исходный раствор, обрабо- танный УЩР	—	1,21	40	15	4	11	27
№ 6+5 г NaCl	0,5	1,21	42	18	5	25	31
7+5 "	1,0	1,21	45	20	6	38	53
8+5 "	1,5	1,22	45	22	7	54	59
9+5 "	2,0	1,22	47	23	7	64	73
10+20 "	4,0	1,23	52	27	10	75	93
11+30 "	7,0	1,24	53	35	12	69	73
12+30 "	10,0	1,26	37	43	14	37	37

Из табл. 1, 2 видно, что КССБ является эффективным реагентом-стабилизатором и понизителем вязкости. Несмотря на то, что при использовании КМЦ снижение водоотдачи достигается при сравнительно меньшем расходе реагента, статическое напряжение сдвига снижается до нуля, и, вследствие потери раствором структуры, твердая фаза выпадает в осадок.

Таблица 4

Влияние добавок CaCl_2 на параметры глинистых растворов, обработанных КССБ и УЩР

Раствор и добавка к нему	Добавка, в % на 1 л раствора	Параметры раствора					
		γ , г/см ³	T , сек.	B , см ³ /30 мин.	K , мм	Θ_1 , мг/см ²	Θ_{10} , мг/см ²
Исходный раствор, обработанный КССБ	—	1,46	47	8	2,	25	41
№ 1+5 г CaCl_2	0,5	1,46	48	9	2,0	31	40
2+5 "	1,0	1,44	47	10	2,5	72	82
3+5 "	1,5	1,44	52	9	2,5	82	102
4+5 "	2,0	1,43	56	9	2,5	91	103
5+5 "	2,5	1,43	115	13	3,0	89	106
6+5 "	3,0	1,43	165	14	4,0	95	150
7+5 "	3,5	1,41	н/т	15	4,5	200	200
Исходный раствор, обработанный УЩР	—	1,24	46	8,5	2	24	34
№ 9+6 г CaCl_2	0,6	1,24	75	32,0	10	36	36
10+4 "	1,0	1,24	58	43,0	15	44	44
11+5 "	1,5	1,24	35	55,0	25	33	33

С целью сравнения устойчивости глинистых растворов, обработанных КССБ и УЩР, к воздействию минерализованных пластовых вод определялись параметры растворов, обработанных этими реагентами, после добавки NaCl и CaCl_2 . Результаты исследований приведены в табл. 3, 4 и на рис. 2, 3.

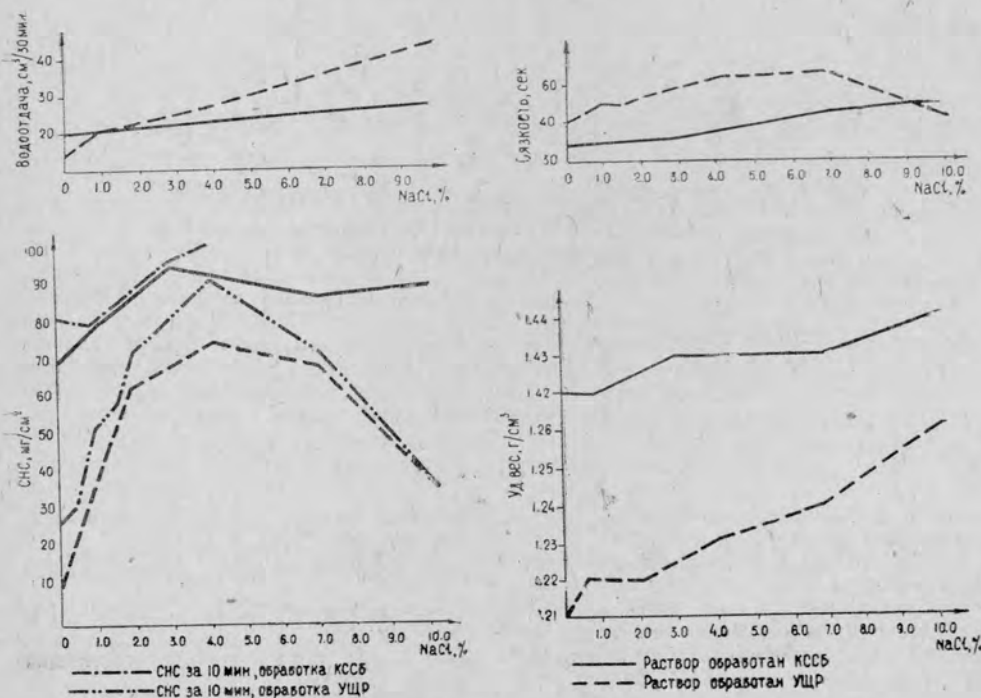


Рис. 2. Влияние добавок NaCl на параметры глинистого раствора, обработанного КССБ и УЩР.

Ввиду того, что глинистый раствор, обработанный КССБ, приготовлен на воде с минерализацией 140 г/л, добавка NaCl в количестве до 240‰ не вызвала существенного изменения стабильности глинистого раствора, без изменения остались удельный вес и толщина корки, незначительно изменились водоотдача и статическое напряжение сдвига. В то же время при добавке к глинистым растворам, обработанным УЩР, NaCl в количестве 10‰ произошло значительное увеличение водоотдачи (от 15 до 43) и толщины корки (от 4 до 14 мм). Заметно возросло также статическое напряжение сдвига.

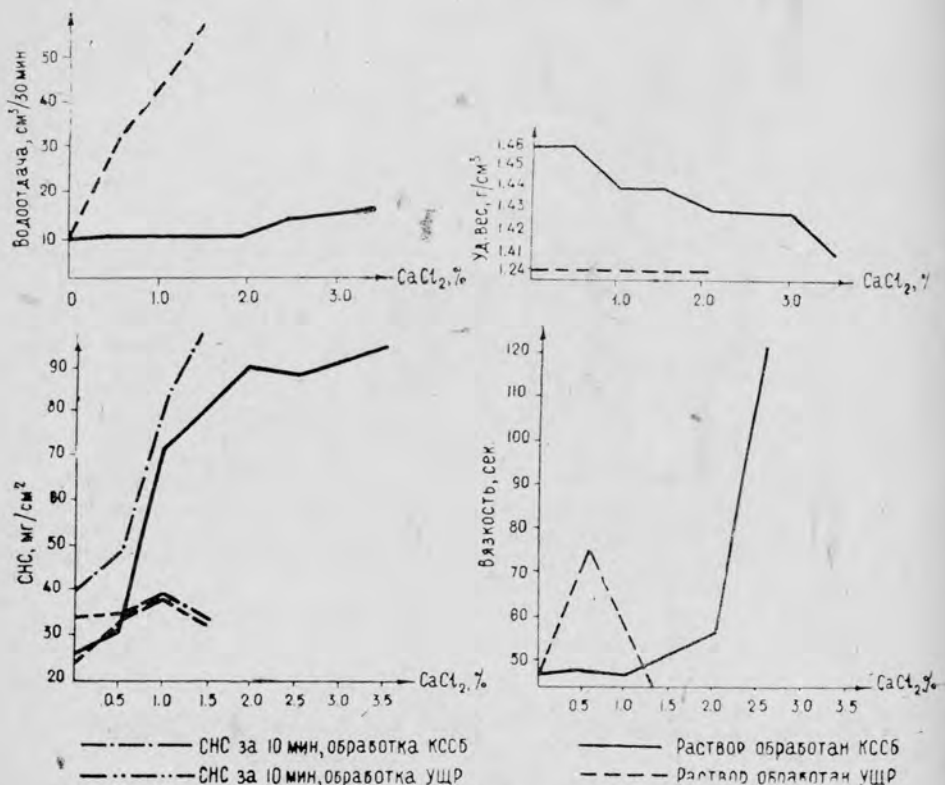


Рис. 3. Влияние добавок CaCl_2 на параметры глинистого раствора, обработанного КССБ и УЩР.

Полученные данные показывают, что КССБ сохраняет стабилизирующее действие при добавке CaCl_2 до 2,5%, тогда как добавка 0,6% CaCl_2 к раствору, обработанному УЩР, увеличивает водоотдачу от 8,5 до 32 $\text{cm}^3/30 \text{ мин}$. Существенным преимуществом реагента КССБ является его нейтральность, что препятствует разбуханию выбуренных частиц породы. Благодаря этому значительно облегчается регулирование вязкости буровых растворов при проходке глинистых отложений, часто встречающихся в геологических разрезах Центральные Кара-Кумов.

Выводы

1. Установлено, что добавка 3—5% КССБ резко снижает водоотдачу и вязкость глинистого раствора.
2. Подтверждены высокие стабилизирующие свойства КССБ в условиях высокой минерализации (до 240‰).
3. Установлено, что добавка к раствору, обработанному КССБ, CaCl_2 до 2,5% не изменяет стабильности глинистого раствора.
4. При бурении скважин в условиях Центральные Кара-Кумов дорогостоящий и дефицитный реагент КМЦ может быть с успехом заменен КССБ.

К СТРАТИГРАФИИ АПТСКИХ И АЛЬБСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БОЛЬШОГО БАЛХАНА И КУБА-ДАГА

Опубликованные сведения об аптских и альбских отложениях Большого Балхана и Куба-Дага в настоящее время ограничены сводкой Н. П. Луппова в XXII томе «Геология СССР» [3] и статьей М. М. Алиева и Ч. Пурлиева [1] об этих отложениях в разрезе Утулуджа (Большой Балхан). В обеих работах детальность стратиграфического расчленения не превосходит выделения подъярусов. В результате работ, проводившихся нами в 1960—1964 гг. под научным руководством Н. П. Луппова, разработана более детальная схема биостратиграфического расчленения апт-альбской толщи указанных районов. Полевые работы по этой теме в разные годы проводились совместно с Л. Н. Дикой-Фурсовой (Управление геологии СМ Туркменской ССР) и В. А. Коротковым (ИГ и РГИ Москва). В определении ископаемого материала, кроме авторов статьи, принимали участие Н. П. Луппов, С. З. Товбина, С. В. Лобачева и В. Б. Сапожников*.

Стратиграфическое расчленение аптских и альбских отложений Большого Балхана и Куба-Дага показаны в табл. 1.

Эта схема не имеет принципиальных отличий от стратиграфической схемы разновозрастных отложений Туаркырского района [2]. Сходство определяется распространением в аптских и альбских отложениях этих районов аналогичных комплексов ископаемых организмов, в первую очередь аммонитов, а также единством геологического развития территории Северо-Западной Туркмении в аптский и альбский века. Об этом, в частности, свидетельствует то, что крупные стратиграфические несогласия, прослеженные в Туаркыре, столь же отчетливы в Большом Балхане и в Куба-Даге. Эти размыты отмечены в нижнем апте (в основании зоны *Dufrenoya furcata*), в нижнем альбе (в основании зоны *Leymeriella tardefurcata*) и в верхнем альбе (в основании слоев с *Hysterocheras orbigny* и *Pervinquieria inflata*). С указанными размытиями связано выпадение из разреза отложений с *Hypacanthoplites jacobii* и в Большом Балхане, и в Куба-Даге, а также слоев с *Anahoplites rossicus* в Большом Балхане. Следует подчеркнуть, что так же, как в пределах Туаркыра, в обоих рассматриваемых районах ясно прослеживаются базальные конгломераты указанных стратиграфических подразделений. Таким образом данные маркирующие пласты имеют региональный характер. Суммарная мощность отложений составляет в Большом Балхане 640—840 м, а в Куба-Даге — около 500 м.

В связи с изложенным следует несколько подробнее остановиться на статье М. М. Алиева и Ч. Пурлиева [1], опубликовавших «схему стратиграфического расчленения нижнемеловых отложений разреза Утулуджа северного склона Большого Балхана». Указанная статья содержит ряд неправильных положений.

М. М. Алиев и Ч. Пурлиев пишут: «...предлагаемая ниже стратиграфическая схема является первой из таковых схем...». Это утверждение не совсем верно. Как уже было сказано, первые опубликованные сведения о стратиграфическом расчленении нижнемеловой толщи Большого Балхана (что, естественно, относится и к району колодца Утулуджа как части территории Большого Балхана) приведены Н. П. Лупповым в XXII томе «Геология СССР» [3]. Более того, схема, предложенная М. М. Алиевым и Ч. Пурлиевым в 1965 г., является шагом назад по сравнению с более ранней схемой Н. П. Луппова. Так в верхнем апте М. М. Алиев и Ч. Пурлиев выделяют только один горизонт с *Parahoplites melchioris* Anth., тогда как Н. П. Луппов выделял ранее два горизонта с *Chelonicerias* ex gr. *subnodosocostatum* и *Parahoplites melchioris* Anth.

Необходимо сказать, что детальность схемы, приведенной М. М. Алиевым и Ч. Пурлиевым неудовлетворительна, так как обеспеченность данного разреза палеонтологическим материалом дает основу для значительно более дробной схемы.

Авторы статьи указывают, что граница между отложениями верхнего апта и нижнего альба проводится сразу над «прослоем известковистого песчаника серого цвета, с неокатанной галькой», где встречена «характерная верхнеаптская фауна *Parahoplites uhligi* Anth.**». Проводя, таким образом, границу апта и альбом по кровле слоев с парагоплитами, авторы предполагают разрыв между аптом и альбом и отсутствие слоев с верхнеаптскими акантогплитами в районе колодца Утулуджа. В то же время именно этот разрез является местом, где акантогплитовые слои охарактеризованы фаунистически лучше, чем в других разрезах Большого Балхана, и говорить об их отсутствии нет никаких оснований.

При расчленении на подъярусы альбских отложений М. М. Алиев и Ч. Пур-

* Всем указанным лицам авторы приносят благодарность.

** Непонятно, какую форму принимают авторы под этим названием.

лиев отмечают, что нижняя граница среднего альба проводится по появлению аммонитов рода *Hoplites*, то есть авторы, видимо, считают, что в разрезе Утулуджа отсутствуют низы этого подъяруса — слои с *Douvilleiceras mammillatum*. В действительности эти слои присутствуют и охарактеризованы ископаемыми как в этом разрезе, так и по всему Большому Балхану.

Вызывает недоумение ряд фактических неточностей, допущенных в статье. В нижеаптском комплексе, состоящем главным образом из представителей рода *Deshayesites*, М. М. Алиев и Ч. Пурлиев указывают вид *Parahoplites maximus* Sinz., тогда как время существования рода *Parahoplites* относится к позднему апту. То же самое можно сказать и о среднеальбском роде *Beudanticeras*, вид которого *Beudanticeras dupinianum* Orb. включен в вышеаптский комплекс аммонитов. При отсутствии сокращенных мощностей (конденсированных слоев или значительных размывов) подробное смещение родов невозможно. Такие факты свидетельствуют о том, что при изучении разреза не было уделено достаточно внимания послыному сбору ископаемых или неверно произведено их определение.

В нижеаптском возрастном комплексе среди двустворок как руководящая форма отмечается *Cucullaea* ex gr. *glabra* Park. Кроме неточного определения вида, что исключает выбор такой формы в качестве руководящей, следует отметить, что вид *Cucullaea glabra* Park. имеет широкое вертикальное распространение в нижнемеловых отложениях от нижнего апта до верхнего альба.

Следует также отметить, что вид *Deshayesites weissii* Neum. et Uhl., по появлению которого М. М. Алиев и Ч. Пурлиев проводят границу баррема и апта как в Большом Балхане, так и вообще на территории Туркмении, характерен не для пограничных, а для более высоких горизонтов одноименной зоны нижнего апта.

Из сказанного, на наш взгляд, достаточно ясно следует, что рассматриваемая стратиграфическая схема М. М. Алиева и Ч. Пурлиева дает искаженное представление об аптских и альбских отложениях не только разреза у колодца Утулуджа, но и всего Большого Балхана.

Выводы

1. Стратиграфическое расчленение аптских и альбских отложений Большого Балхана и Куба-Дага аналогично расчленению разновозрастных отложений Туаркыра.
2. Стратиграфические несогласия в нижнем апте, нижнем и верхнем альбе имеют в Западной Туркмении региональный характер.
3. Пласты конгломератов, сопутствующие указанным стратиграфическим несогласиям, имеют в Западной Туркмении повсеместное распространение и являются для этой территории маркирующими горизонтами.

Управление геологии
СМ Туркменской ССР

Поступило
17 мая 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев М. М., Пурлиев Ч. — В кн. «Биостратиграфия и палеонтология мезозоя обрамления Каспийского моря и сопредельных районов». Изд-во «Наука», М., 1965.
2. Богданова Т. Н., Луппов Н. П., Яхнин Э. Я. — Проблема нефтегазности Средней Азии, вып. 14. Тр. ВСЕГЕИ, н. сер., т. 109, Гостоптехиздат, 1963.
3. Луппов Н. П. — Геология СССР, т. XXII, Туркменская ССР, 1957.

УДК 561. 273: 551.762 (575)

К. Томашаев

ЗНАЧЕНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ ДЛЯ УВЯЗКИ РАЗРЕЗОВ И ВЫЯСНЕНИЯ ХАРАКТЕРА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ЗЕМЛИ В КЕЛЛОВЕЙ-ОКСФОРДСКОЕ ВРЕМЯ В ОТРОГАХ ГИССАРА

Автором данной статьи исследованы разрезы келловейских и оксфордских отложений в горах Кугитанг-Тау, Кетмень-Чапты, Байсун-Тау с целью изучения их литологического состава и условий образования [3, 4], собраны и исследованы образцы с остатками водорослей.

Схема расчленения отложений апта и альба Большого Балхана и Куба-Дага

Ярус	Поль-Ярус	Зона или слой	Большой Балхан	Куба-Даг
Верхний	Верхний	Слой Lept hoplites Callihoplites	Серые глинистые алевролиты с пластами известняков. Lept hoplites sp., Inoceramus sp. 60—80 м	Не обнажены.
		Слой Pervinquieria inflata Hysteroce- ras obig- нуи	Желтые алевролиты и песчаники с пластом фосфоритового конгломерата в основании и пластами известняков в толще песков. Pervinquieria sp., Hysteroce- ras sp., Anahoplites sp., Eriphoplites sp., Nucula pectinata Sow. var. cretae Gardn., Inoceramus anglicus Park. 50 м	
		Зона Anahoplites rossicus	размыта	Рыхлые песчаники с конкрециями. Anahoplites rossicus Sinz., An. mangyschklakensis Savel., An. planus Mant., An. solidus Savel., Cucullaea transcaspia 12—15 м Mordv.
Средний	Средний	Слой Anahoplites intermedius и An. asiaticus	Серые глинистые алевролиты с септариевыми конкрециями и глауконитовые песчаники с крупными конкрециями. Anahoplites intermedius Spath, An. asiaticus Spath, An. daviesi Spath, Cardita tenuicostata Sow. 30—45 м	Рыхлые желтые песчаники с крупными конкрециями.
		Зона Hoplites dentatus	Серые глинистые алевролиты и желтовато-серые песчаники с крупными шаровыми конкрециями. Hoplites dentatus Sow., H. dentatus Sow. var. densicostata Spath, H. dentatus Sow. var. jolderensis Glasun., H. baylei Spath, Nucula liverowskyae Savel. 130—150 м	
		Зона Douvillei ceras mam- millatum	Серые и зеленоватые песчаники с конкрециями. Douvillei ceras mamillatum Schloth., Cleoniceras sp., Beudanticeras sp., Phylloceras sp., Pictetia sp., Inoceramus salomoni Sov., Praelongithyris lankesteri Walker.	Темносерые алевролитистые глины.
Нижний	Нижний	Зона Leymeriella tardefurcata	Серые песчаники с пластом фосфоритового конгломерата в основании. Leymeriella sp., Aucellina caucasica Buch, A. aptiensis Buch. 2—35 м	Белесый фосфоритовый конгломерат. Aucellina caucasica Buch.
		Зона Hupacantho	-	1—2 м

Зона An. An. cus	Anahoplites intermedius Spath, An. daviesi Spath, Cardita tenuicostata Sow.	30—45 м	Anahoplites intermedius Spath.
Зона Hopites dentatus	Серые глинистые алевролиты и желтовато-серые песчаники с крупными шаровыми конкрециями. Hopites dentatus Sow., H. dentatus Sow. var. densicostata Spath, H. dentatus Sow. var. jolderensis Glasun., H. baylei Spath, Nucula liwerowskyae Savel.	130—150 м	
Зона Douvillei ceras mam- millatum	Серые и зеленоватые песчаники с конкрециями. Douvilleiceras mammillatum Schloth., Cleoniceras sp., Beudanticeras sp., Phylloceras sp., Pictetia sp., Inoceramus salomoni Sow., Praelongithyrus lankesteri Walker.	4—60 м	Темносерые алевролиты глин.
Зона Leymeriella tardifur- cata	Серые песчаники с пластом фосфоритового конгломерата в основании. Leymeriella sp., Aucellina caucasica Buch, A. aptiensis Pomp.	2—35 м	Белесый фосфоритовый конгломерат. Aucellina caucasica Buch.
Зона Hypurantho- plites jaco- bi	размыта		размыта
Зона Acantho- hoplites no- lani	Серые песчаники с шаровыми конкрециями и алевролиты. Acanthohoplites nolani Seun., Ac. trautscholdi Sim., Bac. Sor., Ac. bergeroni Seun., Ac. laticostatus Sinz., Ac. uhligi Anth., Ac. subangulicostatus Seun., Ac. babacher'sis Tovb., Ac. kasanskii Tovb., Nucula albensis Orb., Holaster latissimus Orb.	23—38 м	Темные алевролиты глин.
Зона Acantho- plites pro- dromus	Песчаные алевролиты с крупными конкрециями и рых- лые песчаники с прослоями известковистых песчаников с фосфоритовым гравием. Acanthohoplites prodromus prodromus Tovb., Ac. prodromus utuludjaensis Tovb., Ac. enodis tuarkyrensis Tovb., Ac. balchanensis Tovb., Ac. multispinatus Anth., Ac. bigoureti Seun., Ac. aschilkaensis Anth., Diadochoceras nodosocostatum Orb.	85—110 м	Темносерые алевролиты и глины с пластами известковистых песчаников.
Зона Parahop- lites mel- chioris	Желтые массивные песчаники с крупными конкрециями и алевролиты. В основании конгломерат с фосфоритовой галькой. Parahoplites melchioris Anth., P. multicostatus Sinz., P. subcarnipichei Sinz., P. grandis, maximus Sinz., Acanthohoplites abichi Anth., Colombiceras tobleri Jacob et Tobler, Zürcherella zürcheri Jacob., Phylloceras velledae Mich., Ph. anthulalai Kas., Ph. aptiense Sayn, Tetragonites duvalianum Orb., Nucula pectinata Sow. var. tenuicostata Mordv.	17—20 м	Темные глинистые алевролиты и рыхлые алевролиты с пластами известковистых песчаников.
		45—50 м	80—100 м
	Вверху: рыхлые желтоватые и зеленоватые-серые песчаники с конкрециями.		

Средний

Нижний

Верхний

А л б 6

50

252

250

Песчанстые алевролиты с крупными конкрециями и рых- Темносерые алевролиты и глины с пластами известковистых фосфоритовым гравием.

Зона
Acanthohoplites prodromus Tobv., Ac. prodromus utuludjaensis Tobv., Ac. enodis tiarkyensis Tobv., Ac. Acanthohoplites Tobv., Ac. multispinatus Anth., Ac. bigoureti Seup., Ac. aschiltiensis Anth., Diadochoceras nodosocostatum Orb.

17—20 м

85—110 м

Желтые массивные песчаники с крупными конкрециями и Темные глинистые алевролиты и рыхлые алевролиты с пластами известковистых песчаников.

В основании конгломерат с фосфоритовой галькой.

Parahoplites melchioris Anth., P. multicosatus Sinz., P. subcampichei Sinz., P. grandis Sinz., Acanthohoplites abichi Anth., Colombiceras tobleri Jacob et Tobler, Zürcherella zürcheri Jacob., Phylloceras velledae Mich., Ph. anthulai Kas., Ph. aplense Sayn, Tetragnostis duvalianum Orb., Nucula pectinata Sow. var. tenuicostata Mordv.

80—100 м

45—50 м

Вверху: рыхлые желтоватые и зеленовато-серые песчаники с конкрециями.

Внизу: темные глины и глинистые алевролиты.

Зона
Epicheloniceras sub nodosocostatum
Phyllopachiceras crassum Druzic, Jaubertella latoricariata Anth., Colombiceras subpeltoceroide Sinz., Ammonitoceras wasiliewskii Rening, Epicheloniceras subnodosocostatum Sinz., Ep. tschernischewi Sinz., Ep. intermedium Kas., Nucula planata Leym., Gervillia forbesiana Orb., Corbula striata Sow., Cyclothyris parvirostris Sow., Epiaster fourtau Leym.

52—98 м

85—110 м

Зеленовато-серый известковистый алевролит. На западе в Основании зоны — конгломерат.

Известковистый фосфоритовый песчаник с конгломератом в основании.

Зона
Dufrenoya furcata
Dufrenoya ex gr. furcata Sow., Tropaeum sp., Cheloniceris sp., Neohibolites sp., Spondylus complanatus Orb., Sulcirythmia hythensis Owen, Belbekella aff. grassiana Sow., Praelongithyris lankesteri Walker

0,5—20 м

2—3 м

Зона
Deshayesites deshayesi
На западе — рыхлые песчаники с пластами известковистого песчаника. На востоке—зеленовато-серые алевролиты. Deshayesites deshayesi Zeym., D. consobrinus Orb., Barbatia aptiensis Pict. et Camp., Cucullaea gabrielis Leym., Neithea daghestanica Rening, Plicatula placunea Lam., Sulcirythmia hythensis Owen.

10—20 м

Темные глины, алевролиты, желтовато-серые песчаники с пластами глауконитовых оолито-дегритовых песчаников. На западе преобладают песчаники. На востоке — алевролиты.

Зона
Deshayesites weissii
Deshayesites weissii Neum. et Uhl., D. oglanensis Bogd., D. tiarkyicus Bogd., D. latilobatus Sinz., Deshayesites sp. nov. (?) D. bodei Koen., D. laeviusculus Koen., D. dechyi Papp, D. aff. dechyi Papp, D. consobrinoides Sinz., D. calidiscus Casey., Nucula woodsi Bogd., Gervillia alaeformis Sow., lotrignia abichi Anth., Astarte cantabrigiensis Woods, Unicardium vectense Woods, Tancredia khamperi Mordv., Belbekella gibbsiana Sow., Epiaster toxasteroides Poretzk. et Lobatsch.

115—120 м

35—70 м

Берхнин

Нижний

Ант

Водоросли, развитые в верхнеюрских отложениях, представлены онколитами и строматолитами. Строматолитами называются карбонатные тела различной величины и формы, с очень тонкой сводообразной слоистостью, образованные на дне водоемов синезелеными водорослями. Строматолиты имеют небольшой объем и характеризуются специфическими макро- и микроструктурными особенностями, благодаря которым они отчетливо выделяются во вмещающих породах. В свою очередь, слои в самих строматолитах часто состоят из двух тонких прослоек, мелкозернистых в различной степени. По составу строматолиты делятся на кальцитовые и доломитовые. Доломитовый состав строматолитов связывается с мелководными условиями отложений при ненормальной соленой морской воде, где не могли жить обычные морские организмы, а развивались преимущественно синезеленые водоросли типа строматолит.

Онколитами называются округлые слоистые желваковые образования сравнительно меньшего размера. Они имеют шарообразную форму, указывающую на постоянное перекачивание по дну водоема в период их роста. Сильная окатанность многих обломков фауны, которая встречается совместно с онколитами, также свидетельствует о формировании осадка в условиях повышенного гидродинамического режима. В морских условиях онколита иногда принимают неподвижное положение, когда движение воды не в силах их сдвинуть. Макро- и микроонколита по строению близки к строматолитам. По некоторым данным [2] происхождение их связывается не только с биогенным отложением карбоната, но и с химическим.

Онколита и строматолита, как правило, встречаются в виде отдельных включений, желваков, но не во всех частях верхнеюрских отложений. Нередко встречаются карбонатные слои (мощность 2—5 м), исключительно состоящие из онколитов и строматолитов.

В литературе неоднократно отмечалась возможность использования строматолитов для увязки разрезов карбонатных толщ. Породы с описываемыми образованиями представляют собой отдельную (водорослевую) фацию, которая при ограниченном распространении в разрезе и специфическом литологическом облике может служить опорным, а иногда даже маркирующим горизонтом для увязки разрезов. Кроме того, характер распространения водорослевых и водорослесодержащих карбонатных пород позволяет выявить некоторые черты фациальной обстановки келловей-оксфордского бассейна и режима колебательных движений на исследуемом участке.

Водорослевая фация образуется в очень узком интервале глубин: онколита до нескольких десятков метров, а строматолиты до десяти метров. Периоды опускания и поднятия морского бассейна были кратковременными, чем и следует объяснить небольшую мощность водорослесодержащих слоев. Разделяющие их пакки, как правило, не содержат водорослей.

На рис. 1 приводится схематическое изображение водорослесодержащих горизонтов в трех разрезах келловей-оксфордских отложений, составленных по вершине Айры-Баба

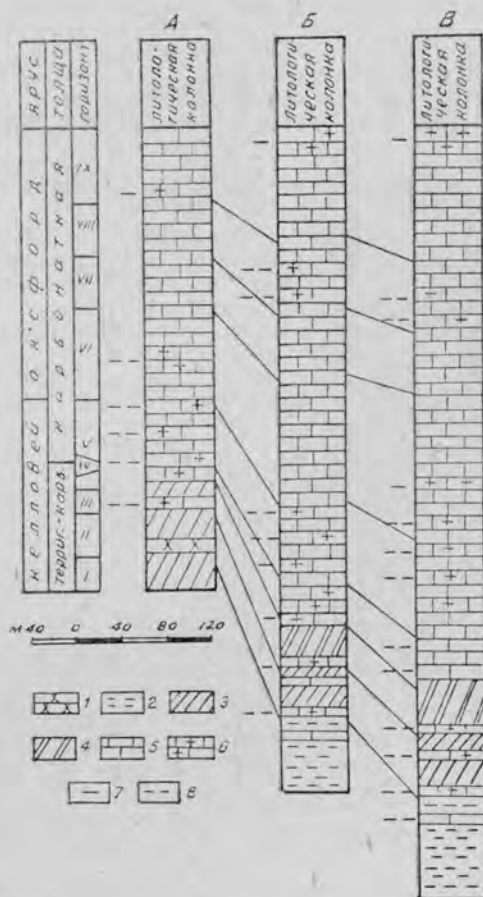


Рис. 1. Разрезы келловей и оксфорда Кугитанг-Тау и Кетмень-Чапты.

1 — Песчаники; 2 — глины известковистые, алевроитовые; 3 — мергели однородные; 4 — мергели с прослойками комковатых мергелей; 5 — известняки; 6 — известняки водорослевые; 7 — породы с бедным количеством водорослей; 8 — породы, богатые остатками водорослей. Разрезы: А — Кетмень - Чапты; Б — Танги-Дувал; В — Айры-Баба.

(Кугитанг-Тау), Танги-Дувале (северная часть Кугитанг-Тау) и в горах Кетмень-Чапты. Расстояние между крайними разрезами 130 км. Согласно вещественному составу разрез разбит на девять горизонтов [1, 3, 4]. Водорослесодержащие породы имеются в большинстве горизонтов, но мощность их в различных местах неодинакова. Выдержанность их также неодинакова: одни прослеживаются на значительной территории, то есть во всех трех разрезах, другие — на небольшом расстоянии.

Водорослесодержащие породы тяготеют к нижним частям горизонтов, а в средней и верхней частях количество водорослей значительно уменьшается. Кроме того, установлено, что если в одном разрезе водорослесодержащие породы больше всего приурочены к низам горизонтов, то в этих горизонтах других разрезов они отсутствуют. При переходе из одного разреза в другой изменяется и литологический характер пород. Такая зависимость говорит о том, что границы между горизонтами приурочены к моменту наибольшего поднятия дна водного бассейна, а в прибрежной его части перерывами в осадконакоплении.

Кроме того, вверх по разрезам онколиты постепенно исчезают и взамен появляются строматолиты с доломитовым составом, являющиеся образованиями наименьших глубин ненормально соленой морской воды. Все это указывает на постепенную аридизацию климата верхнеюрской эпохи.

По наличию и степени распространения в них онколитов и строматолитов выделяются следующие породы.

а) Богатые остатками водорослей. Они встречаются в низах горизонтов терригенно-карбонатной толщи (нижний и средний келловей) в горизонте массивно-слоистых комковатых известняков оксфорда.

б) С бедным количеством водорослей. Это средняя и верхняя часть горизонтов мелко- и листовато-слоистых мелкозернистых известняков, а также толстослоистых, микрозернистых и комковатых известняков оксфорда. Водоросли здесь встречаются в виде отдельных желваков.

в) Не содержащие водорослей. Сюда относятся породы горизонта волнисто-слоистых микрозернистых и мелкослоистых комковатых известняков (оксфорд). Отсутствие водорослей в породе объясняется большой глубиной водной среды.

Образование водорослесодержащих пород произошло в условиях частых колебательных движений небольшого размаха. При неравномерном опускании и поднятии различных участков морского дна образовались невыдержанные водорослесодержащие горизонты, которые мало применимы для увязки разрезов, но являются показателями тектонического режима, то есть частых колебаний небольших амплитуд.

Рассмотренные три разности отложений чередуются в разрезах в определенном порядке.

Многочисленное повторение указанных разностей отложений в одной и той же последовательности и характер накопления осадков позволяет нам выделить в приводимых разрезах десять осадочных циклов [3, 4].

Выводы

1. Онколиты и строматолиты при учете фациальных изменений и сочетаний с литологическим анализом подстилающих и покрывающих пород могут быть использованы при увязке разрезов на значительных расстояниях.

2. Геотектонический режим в пределах юго-западных отрогов Гиссарского хребта в келловейское и оксфордское время характеризовался некоторым преобладанием опусканий в спектре колебательных движений, что обусловило расширение границ морского бассейна и постепенное сокращение содержания в осадках водорослей.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
19 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аманниязов К. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1965.
2. Маслов В. П. — Строматолиты. Труды Института геологии, М., 1960.
3. Томашаев К. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1962.
3. Томашаев К. — Литология и полезные ископаемые, № 6, 1965.

Х Р О Н И К А

В. А. Говорухина

ПЕРВАЯ СРЕДНЕАЗИАТСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИСТОРИКОВ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ

В послеоктябрьский период в нашей стране значительное развитие получили исследования по истории естествознания и техники. Развитию этого направления придается особенно серьезное значение в последние годы. Доказательством этого явилось проведение ряда специальных научных конференций, в том числе и Первой среднеазиатской конференции историков естествознания и техники, проходившей с 24 по 27 апреля 1967 г. в Душанбе.

В работе конференции принимали участие крупные ученые Москвы, Таджикистана, Узбекистана, Киргизии, Туркменистана, Казахстана и Азербайджана, всего более 300 человек.

От Академии наук Туркменской ССР в работе конференции принимала участие возглавляемая академиком АН Туркменской ССР С. Р. Сергиенко делегация в составе: академиков АН ТССР С. К. Каранова, К. К. Машрыкова, Г. С. Седельникова; научных работников Я. Агаева (Физико-технический институт), В. А. Говорухиной (Президиум АН ТССР), П. Куллыева (Институт зоологии), Р. Непесова (Институт физики Земли и атмосферы), К. Таганова (Физико-технический институт), Б. А. Таимовой (Институт химии), А. Ханбердыева (Президиум АН ТССР).

24 апреля 1967 г. Президент Академии наук Таджикистана академик АН Тадж.ССР М. С. Асимов вступительным словом открыл Пленарное заседание конференции, охарактеризовал цели и задачи совещания. Затем с докладами выступили академик АН Уз.ССР И. М. Муминов («Итоги научно-исследовательских работ по истории науки в Узбекской ССР и дальнейшие задачи ученых в этой области»), академик АН Киргизской ССР К. К. Каракеев («Развитие науки в Киргизии за годы Советской власти») и доктор физико-математических наук Б. А. Розенфельд («Изучение истории средневековой математики в странах Средней Азии»).

На конференции работали 7 секций и 2 симпозиума.

Секция истории физико-математических наук проходила в Душанбинском государственном педагогическом институте им. Т. Г. Шевченко. Было заслушано 24 доклада, в том числе доклады от АН Туркменской ССР: «Физические науки в Туркменистане за 50 лет» (А. А. Бердыев, А. Аширов, С. Мамаев, Я. Агаев, Г. Мяликкулиев); «Астрофизика и физика верхней атмосферы в Туркменистане» (О. Овезгельдыев и А. Ханбердыев); «Исследования по теплофизике и использованию солнечной энергии» (В. А. Баум, Р. Б. Байрамов и А. А. Аннаев), сделанный К. Тагановым.

Секция истории химических наук под руководством академика АН ТССР С. Р. Сергиенко работала на химическом факультете Таджикского государственного университета им. В. И. Ленина. Здесь заслушано 5 докладов, в том числе доклад академика АН ТССР Г. С. Седельникова «Развитие исследований по химии природных солей в Туркменской ССР и академика АН ТССР С. Р. Сергиенко и Б. А. Таимовой «Развитие исследований по нефтехимии в Туркменистане».

На секции истории биологических наук, проходившей на биологическом факультете Таджикского государственного университета им. В. И. Ленина, было заслушано 11 докладов, в том числе доклады академика АН ТССР О. Н. Мамедниязова и П. Куллыева «Развитие биохимических исследований в Туркменской ССР и академика АН ТССР И. С. Рабочева «Развитие биологической науки в Туркменской ССР».

Секция истории медицины проходила в Таджикском государственном медицинском институте им. Абуали ибн-Сина. Было заслушано 10 докладов, в том числе доклад акад. АН СССР С. К. Каранова «Развитие медицинской науки в Туркменистане за годы Советской власти».

Секция истории геолого-географических наук работала в Институте геологии, было заслушано 11 докладов, среди которых доклад Р. Д. Непесова и М. Курбанова «История геофизических исследований в Туркмении».

На секции истории техники, проходившей в Таджикском государственном университете, заслушано 15 докладов и на секции истории логики и методологии науки, проходившей в Академии наук Таджикской ССР — 4 доклада, но доклады от АН Туркменской ССР на них представлены не были.

Значительный интерес участников конференции вызвал симпозиум по наследию Авиценны, на котором было заслушано 11 докладов, характеризующих наследие Авиценны в различных областях науки — философии, медицине, математике и т. д.

На симпозиуме «Проблемы научного и технического творчества в связи с историей науки и техники» заслушано 5 докладов.

26 апреля состоялось заключительное Пленарное заседание конференции, на котором были заслушаны доклады академиков АН Туркменской ССР К. К. Машрыкова «История развития естествознания и техники в Туркменской ССР»; академика Б. М. Кедрова «О методологии истории науки и техники» и академика АН Узбекской ССР Я. Х. Таракулова «Развитие направлений современной биологии и экспериментальной медицины в Узбекистане».

Заключительный доклад «О некоторых особенностях становления и развития науки в Советском Таджикистане» сделал президент АН Таджикской ССР академик АН Тадж. ССР М. С. Асимов.

В своем докладе М. С. Асимов подчеркнул, что основы современной цивилизации во многом были заложены еще в древности и в средние века на Востоке, что Восток и Запад развивались, испытывая постоянное взаимодействие культур и народов, взаимопроникновение идей. Что касается науки, то она носила общечеловеческий характер. В силу исторических причин центр научной мысли перемещался, но никогда не прерывалась преемственность в ее развитии. В этом отношении народам Средней Азии есть чем гордиться, их предки создали замечательную культуру, вписали немало ярких страниц в историю мировой цивилизации. Далее М. С. Асимов сказал, что, благодаря некапиталистическому пути развития республик Средней Азии, наука, как и другие отрасли общественной деятельности, развивалась в советскую эпоху невиданными темпами. За короткий исторический срок в республике возникли крупные научные центры, выросла целая плеяда талантливых ученых. Наука прочно вошла в жизнь наших народов.

Всего на конференции было заслушано более 100 докладов и сообщений. Успешно проведенная Первая среднеазиатская конференция историков естествознания и техники, посвященная 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции, еще больше укрепит дружеские связи и сотрудничество ученых и будет содействовать дальнейшему развитию исследований в области истории естествознания и техники в республиках Средней Азии.

В заключение было принято постановление об издании материалов конференции и проведении в будущем таких конференций в различных городах республик Средней Азии (Самарканд, Фрунзе, Ашхабад).

ПЕРСОНАЛИЯ

БОРИС ЛЕОНИДОВИЧ СМИРНОВ

(1891—1967 гг.)

2 мая 1967 г. на 76 году жизни после продолжительной болезни скончался крупный ученый, педагог, член Союза писателей СССР, академик АН ТССР, заслуженный деятель науки, доктор медицины, профессор СМОРНОВ Борис Леонидович.

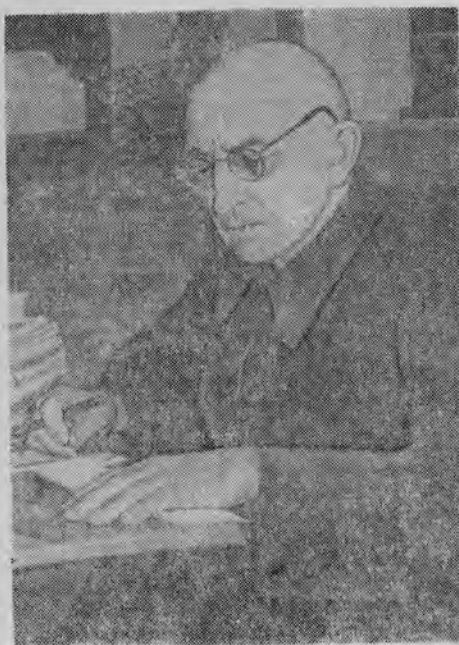
Б. Л. Смирнов начал свою трудовую деятельность в 1914 г. по окончании Военно-Медицинской академии. Был армейским врачом, врачом Сосницкого военкомата в период становления Советской власти на Украине, затем—доцентом кафедры нервных болезней Киевского мединститута.

С 1929 по 1935 г. Б. Л. Смирнов работал невропатологом в г. Иошкар-Ола (Марийская АССР), а с 1935 г. до последних дней жил и трудился в Туркмени.

Б. Л. Смирнов явился, по существу, основоположником неврологической, нейрохирургической и курортологической службы в Туркменской ССР. Особенно широко развернулась неврологическая и нейрохирургическая работа в республике с 1939 г., когда Б. Л. Смирнов защитил докторскую диссертацию и стал заведовать кафедрой нервных болезней, руководить научной работой Института неврологии и физиотерапии. Борис Леонидович одним из первых в Советском Союзе включил в цикл лекций для студентов краткий курс по нейрохирургии.

Почти все ведущие специалисты этого профиля (зав. кафедрой нервных болезней доц. Л. С. Султанова, ассистенты кафедры А. М. Бердыклычев и Р. М. Пославский, директор Туркменского института курортологии и физиотерапии В. А. Кривоногов, старшие научные сотрудники Института: Н. И. Николаева, Л. М. Захарова, нейрохирург Ю. М. Волобуев) являются его учениками. Под руководством Б. Л. Смирнова и с его помощью выполнены и защищены 15 диссертаций, опубликовано много сборников научных работ и журнальных статей. Сам Б. Л. Смирнов является автором 73 печатных работ в области медицины, 3 из них опубликованы за границей в ведущих журналах.

Б. Л. Смирнов сохранил жизнь и вернул здоровье многим тысячам тружеников нашей страны. Во время Великой Отечественной войны Б. Л. Смирнов являлся членом Всесоюзного нейрохирургического совета, членом госпитального совета Наркомздрава ТССР. Он был консультантом в ряде эвакуированных госпиталей: нейрохирургическом госпитале № 1273, 1276, 1788, а позже в больнице восстановительной хирургии. Из далеко неполных данных видно, что Б. Л. Смирновым за период с 28 января 1942 г. по 8 мая 1946 г. произведено 149



крупных нейрохирургических операций, в том числе 9—по поводу опухолей головного мозга, 5—по поводу опухолей спинного мозга, 17—протрузий межпозвоночных дисков и т. д.

11 июля 1944 г. Б. Л. Смирнов впервые в Советском Союзе произвел операцию по поводу протрузии межпозвоночного диска. Позже им было сделано еще 16 таких хирургических вмешательств и лишь значительное время спустя указанные операции стали производить в Москве, Ленинграде, Киеве. На Всесоюзной конференции нейрохирургов в 1959 г. работа Смирнова была отмечена как большое достижение.

В тяжелые дни Ашхабадского землетрясения 1948 г. Б. Л. Смирнов трое суток работал на площади им. Карла Маркса, оказывая помощь пострадавшим. Он явился активным участником и одним из организаторов восстановления Туркменского государственного медицинского института и медслужбы в Ашхабаде.

Академик Б. Л. Смирнов широко известен в Советском Союзе и за его пределами не только своей медицинской деятельностью, но и как видный востоковед-индолог, переведший с санскритского языка знаменитый эпос индийского народа — «Махабхарату».

Самостоятельно изучив санскритский язык, Б. Л. Смирнов перевел и издал 7 томов «Махабхараты», содержащих более 20 000 шлок (двустийший). Он впервые познакомил советских читателей с замечательным произведением древнеиндийского эпоса, представляющим подлинную энциклопедию индийской жизни в пору великого расцвета ее культуры, литературы и философии.

В этих переводах сказалась глубокая любовь Бориса Леонидовича к древнеиндийской литературе; во всех текстах он стремился передать не только богатство содержания, но и утонченность поэтической формы.

Подлинным новаторством в переводе Бориса Леонидовича является передача стихотворной формы подлинника вольным стихом. Другим не менее важным достоинством работ Б. С. Смирнова являются его обстоятельные введения к каждому из четырех томов, поднимающиеся «до уровня монографической работы» (И. Серебряков) и подробные историко-литературные комментарии. В них он нередко смело вступал в полемику с крупнейшими европейскими индологами, литературоведами и философами.

Благодаря упорному многолетнему труду замечательного ученого Б. Л. Смирнова советская общественность и наука получила возможность познакомиться с «титаническим памятником творческого гения народов Индии» (И. Серебряков) в более полном виде.

Эта работа Б. Л. Смирнова имела и имеет большое международное значение: она служит делу дальнейшего укрепления дружбы и взаимопонимания народов Советского Союза и Индии.

Труды Б. Л. Смирнова вызывают восторженные отзывы зарубежных ученых и общественных деятелей Радхакришнана, Б. Мишры, проф. Хаушильда, советских специалистов: акад. А. И. Белецкого, Ю. Н. Рериха, А. А. Белецкого, И. Серебрякова, Н. В. Лобановой, Э. А. Макаева, Н. П. Анисеева, П. А. Гринцера и др. Крупнейшие советские специалисты А. И. Белецкий и Ю. Н. Рерих считают переводы Б. Л. Смирнова крупным вкладом в индологию, восхищаются работой, проделанной ученым-энтузиастом, называют его труд благородным подвигом во имя человеческой культуры.

Борис Леонидович гармонично сочетал в своей деятельности две далеких и вместе с тем близких сферы — медицину и поэзию. Первая лечила сердца людей, вторая питала их духовно.

Более тридцати лет своей жизни Борис Леонидович посвятил Туркмении, отдавая все свои силы и знания на благо туркменского народа.

Глубокая любовь к людям, великая жизнеутверждающая сила слова и титанический труд всегда были характерными чертами Бориса Леонидовича.

За достижения в развитии науки, за безупречную работу Б. Л. Смирнов удостоен правительственных наград: Ордена Ленина, Ордена Знак Почета, медали «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг.», двух Почетных Грамот Президиума Верховного Совета Туркменской ССР.

В. А. Говорухина.

МАЗМУНЫ

Оразов Г., Худай-Веренов М. — Нормаль кануна голайлашмагың тизлиги ха- кында	3
Аннаев Р. Г., Али-Заде М. З., Юсупов Т. М. — Fe_3Pd составың якынында демир- палладий сплавныың гальвано ве термомагнит хәсиетлери хақында	10
Бердиев А. А., Хемраев Б. — Ультрасеңи ювутмак коэффициентини күкүртугле- родында, бензолда, дөрт хлорлы углеродда ве оларың гарындыларында барламак	14
Суханов С., Петинев В. П., Ерж Т. В. — Гауссың датчигиндәки антомонид индия- дан энжамлашдырылан магнитометр	20
Беркелиев А. Д., Галаванов В. В., Наследов Д. Н. — Ёкары омлы p - $InSb$ кри- сталларда денаграмсыз тоқуң гөтерижилериниң яшайыш вагты	25
Өвезгелдиев О., Бабаев А. — $f_n F_s$ -иң $f_b E_s$ -е болан бағлылығын барламак	35
Аллабердиев Д. — Ѓысга толқуңлы радиобағланышыгының бөкүш аралыгының хасапламагың формуласы хақында	40
Сергиенко С. Р., Медведева В. Д., Лебедев Е. В., Плясова Л. М. — Цинкхромлы катализаторларын хәсиетлери	46
Короткий А. Г., Сергиенко С. Р., Таймова Г. А., Храмова Э. В. — Ызыгидерли карбамид ве тиокарбамид бөлүнишиги аркалы алнан, деңиз небитиниң ёкары молекуляр парафин-циклопарафин углеводородларының гурлушы.	57
Сергиенко С. Р., Козюро В. И. — Челекен озокеритинден болан углеводородларын химики тебигатыны ве кристаллик гурлушыны барламак	63
Вахтанова А. Н. — Инженер-геологик хасабатлар боюнча топрагың сейсмики тай- дан дурнуқлылығының бахасының мукдары хақында	78
Кузьмин А. А. — Прибалхан районындакы небитли ве газлы гатлакларың эмеле гелшинде сбросларын тәсири	84
Жмуд М. С. — Улы Балханда ёкары мел дөврүнн гатлакларының литологиясы догрусында	89
Судо М. М. — Түркменистанда палеоген ве неоген системаларының арачәклери хақында	95
Жепбаров Г. Н., Буркова-Богословская Г. Н., Курылева А. М., Оразбердиев Ч. — Түркменистан ССР-ниң Гарабекевүл районының ёкары мел дөврүндәки гатлакларының стратиграфиясы хақында	99
Аманныязов Г. — <i>Perisphinctes bucharicus</i> Nikitjн аммонитиниң стратиграфики ягдайы хақында	108

ҒЫСГАЧА ХАБАРЛАР

113

Агаев Я., Мосанов О., Потопольская Н. Б. — $InSb$ -ден дузулен магнитгаршылы- гының датчиклерини алмак ве оларың хәсиетини барламак (113). Суха- нов С. — Холлуң датчигиниң уланмак коэффициентини артдырмак ха- кында (114). Зыбкин Г. Г., Николенко В. Е. — Скважинлери буравламакда тоюңлы пальчыгы төзеден ишлемек үчин конденсирленен сульфитспирт барданы уланмагың мүмкинчиликлери барасында (117). Богданова Т. Н., Яхнин Э. Я. — Улы Балханың ве Губаддагың апт ве альб гатлакларының стратиграфиясы хақында (121). Томашаев К. — Гиссар этегинде келловей оксфорд дөврүнде сув өсүмликлериниң ер гатлакларыны бағлашдырмак- дакы ве онуң толқуңланыш херекетиниң хәсиетлерини йүзе чыкармакдакы әхмети (122).

ХРОНИКА

125

Говорухова В. А. — Тебигатың ве техниканың тарыхчыларының Биринжи Орта Азия конференциясы	125
--	-----

ПЕРСОНАЛИЯ

127

Борис Леонидович Смирнов (1891-1967 й.)	127
---	-----

Ученый секретарь редколлегии — Л. Г. Авагимова
Техредактор — Р. Санатулова

Сдано в набор 20-V-67 г. Подписано к печати 29/VI-67 г., уч. -изд. л. 9,79
Привед. л. 11,2. Физ. л. 8. Формат $70 \times 108 \frac{1}{16}$. Зак. 88. Тираж 770. Цена 60 коп.

Типография издательства «Ылым», 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

и журнал „Проблемы освоения пустынь“

Периодичность каждой серии

6 номеров в год

Подписная плата

серия физико-технических,
химических и геологиче-
ских наук

на год 3 р. 60 к.

на 6 месяцев 1 р. 80 к.

цена отдельного
номера 60 к.

серии биологических,
общественных наук
и журнал „Проблемы
освоения пустынь“

3 р.

1 р. 50 к.

50 к.

Подписка принимается
во всех отделениях
„СОЮЗПЕЧАТИ“