

Трутов К.В.
Трещинная тектоника Б.Б. (119)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ТУРКМЕНСКОЙ ССР

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

4

1967

СОДЕРЖАНИЕ

Мередов М. — О существовании решения краевой задачи для уравнения смешанного типа 4-го порядка	3
Назаровезов М. — О комплексном представлении решений одного класса эллиптических дифференциальных уравнений	12
Аннаев Р. Г., Али-Заде З. И., Каршибаев А. — Температурная зависимость гальваномагнитного эффекта в сплавах системы никель-вольфрам в продольном магнитном поле	16
Бердыев А. А., Шубина М. Г. — Поглощение ультразвуковых волн в смесях бензол-хлороформ и хлороформ-ацетон	23
Брдилик М. П., Ильясов Х., Таганов К. — Исследование теплообмена при кипении фреона-12 в парогенераторе солнечного холодильника	23
Мындыев В. М., Юсупов Т. М. — Продольный термомагнитный эффект в никель-медных сплавах	33
Келов К. — Экспериментальное исследование преобразования лазерного излучения оптическими системами	38
Сергиенко С. Р., Козюро В. И., Прокопчук В. А. — Химическая природа и структура челекенских озокеритов	45
Сергиенко С. Р., Медведева В. Д., Клименко П. Л. — Дегидрирование п. парафинов над окисными катализаторами	56
Короткий А. Г., Сергиенко С. Р., Таимова Г. А., Храмова Э. В. — Строение высокомолекулярных ароматических и гексагидроароматических углеводов родов челекенской морской нефти	65
Кривошеев В. Г. — Исследование процесса десорбции углекислого газа в пенных дегазаторах	72
Овезгельдыев О., Хыдыров А. — Изучение связи E_s с вариациями геомагнитного поля	73
Басильев И. В. — Геологическое строение юго-восточного склона Каракумской платформы (по данным сейсморазведки)	84
Ятченко Л. Д. — Новое в стратиграфии акчагыла в северных районах западного Копет-Дага	90
Товбина С. З. — Аптские и альбские отложения Данатинской антиклинали	96
Урманова С. Х., Ташлиев М. Ш. — Аптские отложения Центрального, Гаурского, Восточного Копет-Дага и Горного Бадхыза	105

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Язлиев С., Оразсахатов А. — Влияние степени обращенности магний-марганцевых, магний-медных и никель-медных ферритов на магнитострикцию и намагниченность насыщения (114). Ниязов А. М., Шириев Х. — Циклоанилирование оксинафталинов (116). Тиунов К. В. — Трещинная тектоника Большого Балхана (119). Кулиев А. — Гидротермальный тип из Барлинского баритового месторождения Западного Копет-Дага (122).

МЕТЕОРНЫЙ БЮЛЛЕТЕНЬ

- Саврухин А. П. — Наблюдение метеорных потоков в Ашхабаде (1960 г.) . . . 125

ХРОНИКА

- Таймова Б. А., Челпанова М. П. — Второе среднеазиатское совещание по химии нефти и переработке углеводородов 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. Калугин, К. К. Машрыков, Г. С. Седельников; члены-корреспонденты Академии наук Туркменской ССР А. А. Бердыев, А. М. Ниязов; кандидаты физико-математических наук Я. Агаев, А. Нарчаев, Р. Непесов, А. Ханбердыев, М. Худай-Веренов; кандидаты геолого-минералогических наук К. Н. Иомудский, О. Одеков; Л. Е. Аграновский.

Рассвет

3
12
16
23
28
33
38
45
56
65
72
78
84
90
96
105

ТҮРКМЕНИСТАН ССР
ЫЛЫМЛАР АКАДЕМИЯСЫНЫН
ХАБАРЛАРЫ

ФИЗИКА-ТЕХНИКИ, ХИМИКИ ВЕ ГЕОЛОГИК
ЫЛЫМЛАРЫҢ СЕРИЯСЫ

4

11к
125
127

1967

Ашгабат

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ТУРКМЕНСКОЙ ССР

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ,
ХИМИЧЕСКИХ И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

4

1967

Ашхабад

УДК 517.946

М. МЕРЕДОВ

О СУЩЕСТВОВАНИИ РЕШЕНИЯ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ СМЕШАННОГО ТИПА 4-го ПОРЯДКА

$$\text{Рассмотрим уравнение } \frac{\partial^4 U}{\partial x^4} + 2 \operatorname{sgn} y \frac{\partial^4 U}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 U}{\partial y^4} = 0. \quad (1)$$

Пусть D_1 — односвязная область на верхней полуплоскости ($y > 0$), ограниченная сверху простой гладкой кривой σ , опирающейся на ось OX в точках $A (-1; 0)$ и $B (1; 0)$, и снизу отрезком AB оси OX . D_2 — односвязная область, ограниченная сверху отрезком AB оси OX и снизу двумя характеристиками $AC: y = -x - 1$ и $BC: y = x - 1$ уравнения (1), выходящими из точки $C (0; -1)$.

Совокупность областей D_1 и D_2 вместе с открытым отрезком AB оси OX обозначим через D .

Постановка задачи 1. Найти регулярное решение уравнения (1) в области D , удовлетворяющее следующим условиям:

а) $U(x, y)$ и ее первые производные непрерывны в замкнутой области D ;

б) частные производные второго порядка непрерывны в области D , причем вблизи точек A и B U_{xx} , U_{xy} , U_{yy} могут обращаться в бесконечность порядка ниже единицы;

в) частные производные U_{xxx} , U_{xxy} , U_{xyy} непрерывны в области D , а U_{yyy} непрерывна внутри областей D_1 и D_2 и

$$U_{yyy}(x, -0) = -U_{yyy}(x, +0) = v_2(x), \quad (-1 < x < 1), \quad (2)$$

где $v_2(x)$ — непрерывная функция на открытом отрезке $-1 < x < 1$, причем вблизи точек A и B частные производные третьего порядка могут обращаться в бесконечность порядка ниже двух;

г) $U(x, y)$ удовлетворяет уравнению (1) в области D при $y \neq 0$;

д) $U(x, y)$ удовлетворяет на границе области D следующим краевым условиям:

$$U \Big|_{\sigma} = \varphi_1(s), \quad \frac{\partial U}{\partial n} \Big|_{\sigma} = \varphi_2(s), \quad (0 \leq s \leq l), \quad (3)$$

$$U \Big|_{y=-x-1} = \psi_1(x), \quad \frac{\partial U}{\partial n} \Big|_{y=-x-1} = \psi_2(x), \quad (-1 \leq x \leq 0), \quad (4)$$

где n — внутренняя нормаль и $\psi_1(1) = \varphi_1(0)$, а l — длина кривой σ .
 Предположим, что $\varphi_1(s)$ — трижды непрерывно дифференцируема, $\varphi_2(s)$ — дважды дифференцируема, а функция $\psi_1(x)$ имеет производную до 4-го порядка включительно, удовлетворяющую условию H , функция $\varphi_2(x)$ имеет производную до третьего порядка включительно, удовлетворяющую условию $\bar{H}$ на отрезке $(-1 < x < 0)$.

Единственность решения в области D задачи 1 была доказана в [5]. В настоящей работе доказывается существование решения задачи 1.

Общее решение уравнения (1), удовлетворяющее условиям (4), в гиперболической части D_2 области D выражается по формуле:

$$U(x, y) = \frac{x+y+1}{\sqrt{2}} \psi_2\left(\frac{x-y-1}{2}\right) + \frac{y+1-x}{\sqrt{2}} F\left(\frac{x+y+1}{2}\right) + \psi_1\left(\frac{x-y-1}{2}\right) + \\ + f\left(\frac{x+y+1}{2}\right) + \frac{x^2 - (y+1)^2}{2\sqrt{2}} F'(0) - \frac{y+1-x}{\sqrt{2}} F(0) - \frac{x-y-1}{\sqrt{2}} f'(0) - f(0),$$

где F и f — произвольные функции.

Исключая отсюда произвольные функции F и f посредством дифференцирования, получим

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{x+y+1}{\sqrt{2}} \psi_2''\left(\frac{x-y-1}{2}\right) + \psi_1''\left(\frac{x-y-1}{2}\right).$$

Отсюда, при $y = -0$, получим следующие соотношения

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}\right)_{y=-0} = \frac{x+1}{\sqrt{2}} \psi_2''\left(\frac{x-1}{2}\right) + \psi_1''\left(\frac{x-1}{2}\right), (-1 < x < 1) \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}\right)_{y=-0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2''\left(\frac{x-1}{2}\right) - \frac{x-1}{2\sqrt{2}} \psi_2'''\left(\frac{x+1}{2}\right) - \\ - \frac{1}{2} \psi_1'''\left(\frac{x-1}{2}\right), (-1 < x < 1).$$

В силу условия (2) и вследствие непрерывности производных $U(x, y)$ в области D , имеем

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}\right)_{y=+0} = \frac{x+1}{\sqrt{2}} \psi_2''\left(\frac{x-1}{2}\right) + \\ + \psi_1''\left(\frac{x-1}{2}\right), (-1 < x < 1), \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}\right)_{y=+0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2''\left(\frac{x-1}{2}\right) - \\ - \frac{x+1}{2\sqrt{2}} \psi_2'''\left(\frac{x-1}{2}\right) - \frac{1}{2} \psi_1'''\left(\frac{x-1}{2}\right), (-1 < x < 1). \quad (6)$$

Таким образом, задача 1 приводится к следующей задаче бигармонического уравнения.

Задача 2. Найти в области D_1 регулярное решение бигармонического уравнения

$$\Delta^2 U = 0,$$

удовлетворяющее граничным условиям (3), (5), (6) и имеющее непрерывные производные второго и третьего порядков вплоть до границы области D и на открытом отрезке AB , а на концах этого отрезка эти производные могут обращаться в бесконечность соответственно порядка ниже единицы и двух, причем вблизи этих концов имеют место оценки

$$\left| \Delta U \right| \leq \frac{M_1}{|z-C|^\mu}; \quad \left| \frac{\partial \Delta U}{\partial n} \right| \leq \frac{M_2}{|z-C|^{\mu+1}}, \quad (0 \leq \mu < 1), \quad (7)$$

$$\left| \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right| \leq \frac{M_3}{|z-C|^\alpha}, \quad \left| \frac{\partial^3 U}{\partial x \partial y^2} \right| \leq \frac{M_4}{|z-C|^{\alpha+1}}, \quad (0 \leq \alpha < 1), \quad (8)$$

где C означает абсциссу точки A или B ; M_1, M_2, M_3, M_4 — положительные постоянные.

Предполагаем, что декартовы координаты контура $L = \sigma + AB$ области D_1 имеют производные до 3-го порядка включительно по s , удовлетворяющие условию H .

Решив задачу 2, мы будем знать, что

$$\tau(x) = U(x, 0), \quad \frac{\partial U}{\partial y} \Big|_{y=0} = v(x), \quad \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \Big|_{y=0} = v_1(x)$$

$$\frac{\partial^3 U}{\partial y^3} \Big|_{y=+0} = - \frac{\partial^3 U}{\partial y^3} \Big|_{y=-0} = v_2(x),$$

и в области D_2 функция $U(x, y)$ определяется решением задачи Коши:

$$U(x, 0) = \tau(x), \quad \frac{\partial U(x, 0)}{\partial y} = v(x), \quad \frac{\partial^2 U(x, 0)}{\partial y^2} = v_1(x),$$

$$\frac{\partial^3 U(x, -0)}{\partial y^3} = v_2(x) \quad (0 < x < 1).$$

Это решение дается в замкнутой форме [4]. Таким образом, задача 1 будет полностью решена.

Единственность решения задачи 2 была доказана в [5].

Для решения задачи 2 используем комплексное представление бигармонических функций. Известно, что регулярное решение бигармонического уравнения можно представить в виде

$$U(x, y) = \operatorname{Re} \{ \bar{z} \varphi(z) + \chi(z) \}, \quad (9)$$

где $\varphi(z)$ и $\chi(z)$ голоморфные функции в области D_1 комплексного переменного $z = x + iy$.

В силу равенства (9) условия (3), (5) и (6) можно переписать в виде

$$\varphi(t) + t \bar{\varphi}'(t) + \bar{\psi}(t) = f(t), \quad t \in \sigma, \quad (10)$$

$$(2+i)\varphi(t) + (2-i)\bar{\varphi}(t) + i[t\bar{\varphi}'(t) + \bar{\psi}(t)] - i[\bar{t}\varphi'(t) + \psi(t)] =$$

$$= g_1(t) + C_1, \quad t \in AB,$$

$$3(1+i)\varphi(t) + 3(1-i)\bar{\varphi}(t) - (1+i)[t\bar{\varphi}'(t) + \bar{\psi}(t)] -$$

$$- (1-i)[t\bar{\varphi}'(t) + \bar{\psi}(t)] = g_2(t) + C_2 t + C_3, \quad t \in AB, \quad (12)$$

где f_1, g_1, g_2 — известные функции, а вместо $\chi^1(z)$ положено $\psi(z)$, C_1, C_2, C_3 — вещественные постоянные.

Если в равенстве (10), (11) и (12) вместо $\varphi(z)$ положим $\varphi(z) - \frac{iC_2}{4}z$, при этом, как следует из (9), от такой замены функция $U(x, y)$ не изменяется, тогда равенства (10), (11) и (12) примут вид

$$\varphi(t) + t\overline{\varphi(t)} + \overline{\psi(t)} = f(t), \quad t \in \sigma, \quad (10')$$

$$(2+i)\varphi(t) + (2-i)\overline{\varphi(t)} + i[t\overline{\varphi'(t)} + \overline{\psi(t)}] - \\ - i[\overline{t}\varphi'(t) + \psi(t)] = g_1(t) + C_1, \quad t \in AB, \quad (11')$$

$$3(1+i)\varphi(t) + 3(1-i)\overline{\varphi(t)} - (1+i)[\overline{t}\varphi'(t) + \psi(t)] - \\ - (1-i)[t\overline{\varphi'(t)} + \overline{\psi(t)}] = g_2(t) + C_3, \quad t \in AB. \quad (12')$$

Таким образом, задача 2 сведена к следующей граничной задаче теории функции комплексных переменных.

Задача 3. Найти две голоморфные функции $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ в области D_1 , удовлетворяющие граничным условиям (10'), (11') и (12') на границе области D_1 .

Постоянные C_1 и C_3 в (11') и (12') следует определить так, чтобы функция $U(x, y) = \operatorname{Re} \{\varphi(z) \cdot \overline{z} + \chi(z)\}$ была непрерывна со своими первыми производными в замкнутой области D_1 .

Для эквивалентности задачи 2 и 3 дополнительно потребуем выполнения условия $\varphi'(0) = \chi(0) = 0$ [6]. Тогда из единственности решения задачи 2 следует и единственность решения задачи 3.

Решение задачи 3, следуя из [4], будем искать в следующем виде

$$\psi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\omega(t)}{t-z} dt, \quad (13)$$

$$\varphi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\overline{\omega(t)}}{t-z} dt + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\omega(t)}{t-z} d\bar{t} - \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\bar{t}\omega(t)}{(t-z)^2} dt, \quad (14)$$

где $\omega(t)$ новая искомая функция точки контура $L = \sigma + AB$, непрерывная в смысле Гельдера на L . Подставляя граничные значения функций $\varphi(z)$, $\varphi'(z)$ и $\psi(z)$ в равенства (10'), (11') и (12'), после некоторых элементарных преобразований получим

$$\omega(t_0) + K_0 \omega = f(t_0), \quad (t_0 \in \sigma), \quad (15)$$

$$2\omega_1(t_0) - 2\omega_2(t_0) + \frac{i}{\pi i} \int_L \frac{\omega_1(t)}{t-t_0} dt - \frac{2i}{\pi i} \int_L \frac{\omega_2(t)}{t-t_0} dt + K_1[\omega_1; \omega_2] = g_1(t_0) + C_1, \quad (16)$$

$$\omega_1(t_0) - 2\omega_2(t_0) + \frac{i}{\pi i} \int_L \frac{\omega_1(t)}{t-t_0} dt - \frac{2i}{\pi i} \int_L \frac{\omega_2(t)}{t-t_0} dt + K_2[\omega_1; \omega_2] = \frac{1}{2}g_2(t_0) + \frac{C_3}{2}, \quad (17)$$

где K_0, K_1 и K_2 фредгольмовые интегральные операторы, которые определяются равенствами

$$K_0 \omega = \frac{1}{2\pi i} \int_L \omega(t) d \ln \frac{t-t_0}{\bar{t}-\bar{t}_0} - \frac{1}{2\pi i} \int_L \overline{\omega(t)} d \frac{t-t_0}{\bar{t}-\bar{t}_0} \quad t_0 \in \sigma, \quad (18)$$

$$K_1[\omega_1; \omega_2] = \frac{2-i}{2\pi i} \int_L \overline{\omega(t)} d \ln \frac{t-t_0}{\bar{t}-\bar{t}_0} + \frac{1}{2\pi i} \int_L \omega(t) d \ln \frac{t-t_0}{\bar{t}-\bar{t}_0} - \\ - \frac{i}{2\pi i} \int_L \overline{\omega(t)} d \frac{t-t_0}{\bar{t}-\bar{t}_0} - \frac{i}{2\pi i} \int_L \omega(t) d \frac{\bar{t}-\bar{t}_0}{t-t_0}, \quad t_0 \in AB, \quad (19)$$

$$2K_2(\omega_1; \omega_2) = \frac{3(1-i)}{2\pi i} \int_L \overline{\omega(t)} d \ln \frac{t-t_0}{\bar{t}-\bar{t}_0} - \frac{1-i}{2\pi i} \int_L \omega(t) d \ln \frac{t-t_0}{\bar{t}-\bar{t}_0} - \\ - \frac{1+i}{2\pi i} \int_L \omega(t) d \frac{\bar{t}-\bar{t}_0}{t-t_0} + \frac{1-i}{2\pi i} \int_L \overline{\omega(t)} d \frac{t-t_0}{\bar{t}-\bar{t}_0}, \quad t_0 \in AB. \quad (20)$$

Система сингулярных интегральных уравнений (15), (16) и (17) с разрывными коэффициентами эквивалентна граничной задаче 3. Причем уравнение (15) является фредгольмовым.

Теперь преобразуем системы уравнений (16) и (17). Вычитая из (16) уравнение (17), получим

$$\omega_1(t_0) + K^*(\omega_1; \omega_2) = g_1^*(t_0) + C_1^*, \quad (t_0 \in AB). \quad (21)$$

Так как декартовы координаты замкнутого контура $L = \sigma + AB$ по предположению имеют производные по дуге до третьего порядка, удовлетворяющие условию Гельдера, то операторы

$$K\omega(t_0) = \frac{1}{\pi i} \int_L \omega(t) d \frac{\bar{t}-\bar{t}_0}{t-t_0} \quad \text{и} \quad M\omega(t_0) = \frac{1}{\pi i} \int_L \omega(t) d \ln \frac{\bar{t}-\bar{t}_0}{t-t_0}$$

имеют производные до второго порядка включительно, удовлетворяющие условию Гельдера [1]. Тогда в силу предположения о заданных функциях, входящих в граничные условия (3)–(4), из уравнений (15) заключаем, что решение $\omega(t_0) = \omega_1(t_0) + i\omega_2(t_0)$ имеет непрерывную производную, удовлетворяющую условию Гельдера, если t_0 находится на σ . Далее из уравнения (21) следует, что решение $\omega_1(t_0)$ имеет непрерывную производную, удовлетворяющую условию Гельдера, если $t_0 \in AB$. Как следует из уравнения (17), решение $\omega_1(t_0) - 2\omega_2(t_0)$ удовлетворяет условию Гельдера, если $t_0 \in AB$, а его производная представима в виде:

$$\omega_1'(t_0) - 2\omega_2'(t_0) = \frac{v^*(t_0)}{(t_0 - C)^\alpha}, \quad (0 \leq \alpha < 1), \quad t_0 \in AB,$$

где $v^*(t_0)$ принадлежит классу H , C — точка A или B . Итак, $\omega(t_0) = \omega_1(t_0) + i\omega_2(t_0)$ принадлежит классу H на L , а $\omega'(t_0) = \omega_1'(t_0) + i\omega_2'(t_0)$ принадлежит классу H^* на L , то есть имеем

$$\omega'(t_0) = \frac{\omega^*(t_0)}{(t_0 - C)^\alpha}, \quad 0 \leq \alpha < 1,$$

где $\omega^*(t_0)$ принадлежит классу H , C — точка A или B .

Отсюда легко заключаем, что функция $U(x, y)$ и ее первые производные в силу равенства (9), (13) и (14) непрерывны внутри области D_1 вплоть до контура, включая точки A и B .

Из формулы (13) имеем $\varphi'(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\omega_1(t)}{t-z} dt$.

Отсюда имеем оценку [1] и [4]

$$|\varphi'(z)| \leq \frac{\text{const}}{|z-C|^\lambda} \quad (\alpha < \lambda < 1) \quad |\varphi''(z)| \leq \frac{\text{const}}{|z-C|^{1+\lambda}} \quad (\alpha < \lambda < 1).$$

Известно, что

$$\Delta U = 4\text{Re} \{ \varphi'(z) \}; \quad \frac{\partial \Delta U}{\partial n} = 4\text{Re} \{ \varphi''(z) e^{i\theta} \},$$

где θ угол между нормалью к L и осью OX .
Тогда имеем [1] и [4]

$$|\Delta U| \leq \frac{\text{const}}{|z-C|^\lambda} \quad (\alpha < \lambda < 1), \quad \left| \frac{\partial \Delta U}{\partial n} \right| \leq \frac{\text{const}}{|z-C|^{1+\lambda}} \quad (\alpha < \lambda < 1).$$

Так как

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} &= \frac{1}{4\pi} \int_L \frac{\omega'(t)}{\bar{t}-\bar{z}} dt + \frac{1}{4\pi} \int_L \frac{\overline{\omega^1(t)}}{t-z} dt - \frac{1}{4\pi} \int_L \frac{\bar{t}-\bar{z}}{t-z} \cdot \frac{\omega'(t)}{t-z} dt - \\ &\quad - \frac{1}{4\pi} \int_L \frac{t-z}{\bar{t}-\bar{z}} \cdot \frac{\overline{\omega^1(t)}}{\bar{t}-\bar{z}} dt. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\left| \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right| \leq \frac{\text{const}}{|z-C|^\mu}; \quad \left| \frac{\partial^3 U}{\partial x \partial y^2} \right| \leq \frac{\text{const}}{|z-C|^{1+\mu}}, \quad |\alpha < \mu < 1|.$$

Таким образом, мы доказали, что решение задачи 2 удовлетворяет оценкам (7) и (8), которые были использованы при доказательстве единственности решения задачи 1 [5].

Докажем теперь, что система сингулярных интегральных уравнений (15), (16) и (17) имеет решение. Разделяя вещественные и мнимые части уравнения и используя матричные обозначения, мы можем записать систему интегральных уравнений (15), (16) и (17) в виде одного матричного уравнения

$$L\rho(t_0) = A(t_0)\rho(t_0) + \frac{B(t_0)}{\pi i} \int_L \frac{\rho(t)}{t-t_0} dt + M(t_0) = F(t_0) + \alpha(t_0), \quad (22)$$

где $\rho(t_0) = \{\omega_1; \omega_2\}$ искомый вектор. $M(t_0) = (M_1, M_2)$ — вектор, компоненты которого — интегральные операторы типа Фредгольма, а $\alpha(t_0) = (\alpha_1, \alpha_2)$ вектор, компоненты которого содержат неопределенные постоянные, $F(t) = (F_1, F_2)$ известный вектор, $A(t_0)$ и $B(t_0)$ известные матрицы.

$$\alpha_1(t_0) = \begin{cases} 0 & \text{на } \sigma \\ C_1 & \text{на } AB \end{cases} \quad \alpha_2(t_0) = \begin{cases} 0 & \text{на } \sigma \\ \frac{1}{2} C_3 & \text{на } AB. \end{cases}$$

$$F_1(t_0) = \begin{cases} \operatorname{Re} f(t_0) & \text{на } \sigma \\ g_1(t_0) & \text{на } AB \end{cases} \quad F_2(t_0) = \begin{cases} \operatorname{Im} f_1(t_0) & \text{на } \sigma \\ \frac{1}{2} g_2(t_0) & \text{на } AB \end{cases}, \quad (23)$$

$$A(t_0) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad B(t_0) = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{на } \sigma$$

$$A(t_0) = \begin{vmatrix} 2 & -2 \\ 1 & -2 \end{vmatrix}, \quad B(t_0) = \begin{vmatrix} i-2i \\ i-2i \end{vmatrix} \quad \text{на } AB. \quad (24)$$

Обозначим $S(t_0) = A(t_0) + B(t_0)$, $T(t_0) = A(t_0) - B(t_0)$, $G(t_0) = S^{-1}(t_0) \cdot T(t_0)$.

Тогда из (24) имеем

$$G(t_0) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{на } \sigma \quad G(t_0) = \begin{vmatrix} \frac{5-3i}{2} & -3+3i \\ \frac{-5+4i}{2} & 3-4i \end{vmatrix} \quad \text{на } AB. \quad (25)$$

Так как $\det S(t_0) \neq 0$ и $\det T(t_0) \neq 0$ всюду на L , следовательно, система сингулярных интегральных уравнений с разрывными коэффициентами (22) нормального типа. Легко проверить, что точки разрывов коэффициентов системы (22) не особенные.

Вычисляя по формуле Н. И. Мусхелишвили сумматорный индекс κ_0 в классе h_0 системы (22), из (25) находим $\kappa_0 = -2$.

Известно [1], [3], что если l — число линейно независимых решений класса h_0 однородного уравнения $\Delta\varphi = 0$, а l' — число линейно независимых решений союзного класса h_0^* союзного однородного уравнения

$$\Delta'\sigma = A'(t_0)\sigma(t_0) - \frac{1}{\pi i} \int_L \frac{B'(t)\sigma(t)}{t-t_0} dt + M'(t_0) = 0, \quad \text{то } l-l' = \chi_0,$$

где $A'(t_0)$ и $B'(t_0)$ транспонированные матрицы.

Теперь покажем, что $l=0$. Тогда $l'=2$. Действительно, пусть $\varphi_0 = \{\omega_1^0; \omega_2^0\}$ какое-либо решение класса h_0 однородного уравнения $\Delta\varphi = 0$; $\varphi_0(z)$ и $\psi_0(z)$ — определяемые через $\omega_0 = \omega_1^0 + i\omega_2^0$ формулами (13) и (14).

Тогда из единственности решения задачи 3 следует

$$\varphi_0(z) \equiv 0 \quad \psi_0(z) \equiv 0$$

в области D_1 .

Следовательно,

$$\frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\omega_0(t)}{t-z} dt \equiv 0; \quad \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\overline{\omega_0(t)}}{t-z} dt - \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\bar{t}\omega_0'(t)}{t-z} dt \equiv 0.$$

Отсюда следует, что функция $\varphi^*(t)$ и $\psi^*(t)$, определяемые равенствами

$$i\varphi^*(t) = \omega_0(t); \quad i\psi^*(t) = \overline{\omega_0(t)} - \bar{t}\omega_0'(t), \quad (26)$$

являются граничными значениями функций $\varphi^*(z)$ и $\psi^*(t)$ голоморфных в области D_1^* (где D_1^* — дополняющая область D_1 до полной плоскости), причем

$$\varphi^*(\infty) = \psi^*(\infty) = 0.$$

Исключая $\omega_0(t)$ из (26), получим

$$\varphi^*(t) + t \overline{\varphi^{*1}(t)} + \overline{\psi^*(t)} = 0 \text{ на } L.$$

В силу единственности первой основной задачи плоской теории упругости [2]

$$\varphi^*(z) \equiv 0 \text{ и } \psi^*(z) \equiv 0 \text{ в области } D_1^*.$$

Отсюда на основании (26) получим

$$\omega_0(t) \equiv 0 \text{ на } L.$$

Следовательно, однородное уравнение $\Delta \rho = 0$ не имеет решений, отличных от нуля. Тогда по теореме Нетера для разрешимости уравнения (22) в h_0 необходимо и достаточно, чтобы

$$\int_L [F(t) + \alpha(t)] \sigma^{(k)}(t) ds = 0 \quad (k = 1, 2), \quad (27)$$

где $\sigma^{(k)}(t)$ — полная система линейно независимых решений союзного класса h_0^* союзного однородного уравнения $\Delta' \sigma = 0$. Подставляя (23) в (27), будем иметь:

$$\begin{cases} a_{11} C_1 + \frac{1}{2} a_{12} C_3 = b_1 \\ a_{21} C_1 + \frac{1}{2} a_{22} C_3 = b_2, \end{cases} \quad (28)$$

$$\text{где } a_{ki} = \int_{-1}^1 \sigma_i^{(k)}(t) dt,$$

$$b_k = - \int_0^1 [\operatorname{Re} f(t) \sigma_1^{(k)}(t) + \operatorname{Im} f(t) \sigma_2^{(k)}(t)] dt -$$

$$- \int_{-1}^{+1} \left[g_1(t) \sigma_1^{(k)}(t) + \frac{1}{2} g_2(t) \sigma_2^{(k)}(t) \right] dt, \quad k=1, 2.$$

Из системы (28) определяются постоянные C_1 и C_3 , входящие в систему (22).

Таким образом, уравнение (22) всегда разрешимо в классе h_0 при соответствующем выборе постоянных C .

Если при помощи единственного решения $\omega(t)$ уравнения (22) мы построим по формулам (13) и (14) и голоморфные функции $\varphi(z)$, $\psi(z)$, то бигармоническая функция $U(x,y)$ в области D_1 определится формулой

$$U(x,y) = \operatorname{Re} \{ \bar{z} \varphi(z) + \chi(z) \},$$

где

$$\chi'(z) = \psi(z)$$

будет решением задачи 2 с точностью до аддитивной постоянной. Эту постоянную можно определить из условия $U|_s = \varphi(s)$.

Когда найдено решение бигармонического уравнения в D_1 , решение данного уравнения в D_2 можно получить в явном виде как решение задачи Коши с данными на AB [4].

Туркменский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
20 января 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мусхелишвили Н. И. — Сингулярные интегральные уравнения. Физматгиз, М., 1962.
2. Мусхелишвили Н. И. — Некоторые основные задачи математической теории упругости. Изд. АН СССР, М., 1954.
3. Векуа Н. П. — Системы сингулярных интегральных уравнений и некоторые граничные задачи. М.—Л., 1950.
4. Смирнов М. М. — Вестник Ленинградского университета. Математика, механика и астрономия, № 1, 1957.
5. Мередов М. М. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1967.
6. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. — Метод теории функции комплексных переменных. Физматгиз, М., 1958.

УДК 517.946

М. НАЗАРОВЕЗОВ

О КОМПЛЕКСНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ РЕШЕНИЙ ОДНОГО КЛАССА ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Рассматривается вопрос о комплексном представлении решений одного класса дифференциальных уравнений $2n$ -го порядка, зависящих от $2n$ переменных. Этот класс дифференциальных уравнений имеет вид

$$\sum_{j=1}^{2n} \frac{\partial^{2n} U}{\partial x_1^2 \partial x_2^2 \dots \partial x_j^2 \dots \partial x_{2n}^2} = 0, \quad (1)$$

где суммирование проводится таким образом, чтобы каждый член уравнения представлял частную производную от U по n различным переменным из всей совокупности $2n$ переменных.

В статье ставится цель применить идею (И. Н. Векуа) нахождения решений эллиптических уравнений $2n$ порядка через голоморфные функции. Как известно, представление решений эллиптических уравнений, найденное И. Н. Векуа, содержит $2n$ произвольных голоморфных функций, причем И. Н. Векуа находит это представление для дифференциальных уравнений, зависящих от двух переменных. Рассматриваемый случай охватывает лишь специальный класс дифференциальных уравнений, зависящих от многих переменных.

Определение. Переменные x_{2k-1} и x_{2k} ($k=1, \dots, n$) будем называть особо связанными переменными, если в уравнении члены, содержащие одновременно производные по x_{2k-1} и x_{2k} ($k=1, \dots, n$) равны нулю. Особо связанные переменные мы будем обозначать (x_{2k-1}, x_{2k}) ($k=1, \dots, n$).

Например, если (x_1, x_2) и (x_3, x_4) особо связанные переменные, то уравнение 4-го порядка, зависящее от 4-х переменных, имеет вид

$$\frac{\partial^4 U}{\partial x_1^2 \partial x_3^2} + \frac{\partial^4 U}{\partial x_1^2 \partial x_4^2} + \frac{\partial^4 U}{\partial x_2^2 \partial x_3^2} + \frac{\partial^4 U}{\partial x_2^2 \partial x_4^2} = 0. \quad (2)$$

Рассмотрим уравнение (1) в некоторой замкнутой области σ простран-

ства $2n$ измерений. Не нарушая общности предположим, что начало координат принадлежит рассматриваемой области.

Решения уравнения (1), имеющие непрерывные производные до $2n$ порядка включительно в области будем называть регулярными решениями уравнения (1).

Введем в рассмотрение переменные

$$\begin{aligned} z_k &= x_{2k-1} + i x_{2k} \\ \xi_k &= x_{2k-1} - i x_{2k} \quad (k = 1, \dots, n), \end{aligned} \quad (3)$$

где $i = \sqrt{-1}$.

Тогда заданная область каждым из этих преобразований отображается в некоторую область T_k комплексной плоскости (z_k) ($k=1, \dots, n$).

Область, получаемую зеркальным отображением области T_k относительно действительной оси x_{2k-1} ($k=1, \dots, n$) плоскости (z_k) , отображением $\xi_k = x_{2k-1} - i x_{2k}$ ($k=1, \dots, n$) будем обозначать через $\bar{T}_k$. Итак, уравнение (1) мы будем рассматривать в комплексной плоскости.

Теперь рассмотрим следующие дифференциальные операторы

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z_k} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x_{2k-1}} - i \frac{\partial}{\partial x_{2k}} \right) \\ \frac{\partial}{\partial \xi_k} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x_{2k-1}} + i \frac{\partial}{\partial x_{2k}} \right) \quad (k=1, \dots, n). \end{aligned} \quad (4)$$

Эти дифференциальные операторы обладают следующим легко проверяемыми свойствами

$$\begin{aligned} \frac{\partial^{p+q}}{\partial z_k^p \partial z_j^q} &= \frac{\partial^{p+q}}{\partial z_j^q \partial z_k^p}, \\ \frac{\partial^{p+q}}{\partial z_k^p \partial \xi_j^q} &= \frac{\partial^{p+q}}{\partial \xi_j^q \partial z_k^p}, \\ \frac{\partial^{p+q}}{\partial \xi_k^p \partial \xi_j^q} &= \frac{\partial^{p+q}}{\partial \xi_j^q \partial \xi_k^p}, \\ \frac{\partial^{2p}}{\partial z_k^p \partial \xi_k^p} &= \frac{1}{4^p} \left(\frac{\partial^{2p}}{\partial x_{2k-1}^{2p}} + \frac{\partial^{2p}}{\partial x_{2k}^{2p}} \right)^p \\ (p, q &= 0, 1, \dots, n) \\ (k, j &= 1, 2, \dots, 2n). \end{aligned} \quad (5)$$

Их можно применить к любой дифференцируемой функции нескольких аргументов и определить как частные производные при применении к аналитическим функциям.

Применяя эти дифференциальные операторы к уравнению (1) и считая, что $(x_1, x_2), \dots, (x_{2n-1}, x_{2n})$ особо связанные переменные, уравнения (1) можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial^{2n} U}{\partial z_1 \partial \xi_1 \dots \partial z_n \partial \xi_n} = 0. \quad (6)$$

Последовательным $2n$ раз интегрированием последнего уравнения (6) мы получим общее комплексное представление решений уравнения (1).

$$U = \sum_{k=1}^n [\Phi_k(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, z_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n) + \Phi_k^+(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, \xi_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n)], \quad (7)$$

где $\Phi_k(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, z_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n)$ и $\Phi_k^*(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, \xi_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n)$ ($k = 1, \dots, n$)

произвольные голоморфные относительно своих аргументов в полицилиндрической области

$$T_1 x \bar{T}_1 x \dots x T_{k-1} x \bar{T}_{k-1} x T_k x T_{k+1} x \bar{T}_{k+1} x \dots x T_n x \bar{T}_n$$

и $T_1 x \bar{T}_1 x \dots x T_{k-1} x \bar{T}_{k+1} x \bar{T}_k x T_{k+1} x \bar{T}_{k+1} x \dots x T_n x \bar{T}_n$ функции

соответственно.

Ясно, что это представление, как и представление И. Н. Векуа, зависит от $2n$ произвольных голоморфных функций, но в отличие от него зависит и от голоморфных функций многих переменных, причем каждая голоморфная функция будет зависеть от $2n-1$ переменных.

Если теперь потребовать выполнения условий

$$\Phi_k(0, \dots, 0) = \Phi_k^*(0, \dots, 0) \quad (k = 1, \dots, n), \quad (8)$$

то функции $\Phi_k(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, z_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n)$;

и $\Phi_k^*(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, \xi_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n)$ однозначно выражаются через решение U уравнения (1).

Вещественные решения уравнения (1) получаются из представления (7) путем замены функции

$$\Phi_k^*(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, \xi_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n);$$

сопряженным значением

$$\bar{\Phi}_k(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, z_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n);$$

$$U = \sum_{k=1}^n [\Phi_k(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, z_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n) + \bar{\Phi}_k(z_1, \xi_1, \dots, z_{k-1}, \xi_{k-1}, z_k, z_{k+1}, \xi_{k+1}, \dots, z_n, \xi_n)]. \quad (9)$$

Таковы комплексные представления решений уравнения (1).

В частном случае, когда $n=2$, получаем уравнение (2). Комплексные представления решений уравнения (2) будут иметь вид

$$U = \Phi_1(z_1, z_2, \xi_2) + \Phi_1^*(\xi_1, z_2, \xi_2) + \Phi_2(z_1, \xi_1, z_2) + \Phi_2^*(z_1, \xi_1, \xi_2). \quad (10)$$

Вещественные решения уравнения (2) будут определяться формулами

$$U = \Phi_1(z_1, z_2, \xi_2) + \bar{\Phi}_1(z_1, z_2, \xi_2) + \Phi_2(\xi_1, z_2, \xi_2) + \bar{\Phi}_2(\xi_1, z_2, \xi_2). \quad (11)$$

Некоторые краевые задачи для уравнений вида (6) рассмотрены автором в работах (1), (2).

Резюме.

Комплексные представления решений эллиптических дифференциальных уравнений порядка $2n$ вида (1), зависящих от $2n$ переменных $(x_1, x_2), \dots, (x_{2n-1}, x_{2n})$, выражаются через $2n$ голоморфных в полицилиндрической области функций (формула (7)), причем эти голоморфные функции однозначно определяются через решение U уравнения (1) условиями (8), вещественные решения уравнения (1) будут определяться формулой (9).

Туркменский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
24 февраля 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Векуа И. Н. — Новые методы решения эллиптических уравнений. Гостехиздат, 1948.
2. Назаровезов М. — Ученые зап. Азерб. госуниверситета, сер. физ.-матем. наук, № 3, 1963; Ученые зап. Азерб. госуниверситета, сер. физ.-матем. наук, № 4, 1963; Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1966.

УДК 539.292; 546.3—19

Р. Г. АННАЕВ
З. И. АЛИ-ЗАДЕ
А. КАРШИБАЕВ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГАЛЬВАНОМАГНИТНОГО ЭФФЕКТА В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ В ПРОДОЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Электрические явления в ферромагнетиках дают важные сведения, позволяющие установить взаимосвязь между ферромагнетизмом и электропроводностью этих металлов [1].

Изучение температурной зависимости электросопротивления и влияния магнитного поля на электрические свойства ферромагнетиков необходимо для проверки ряда теоретических соотношений о природе ферромагнетизма, с другой стороны сравнение температурной зависимости гальваномагнитных эффектов и магнитного насыщения в ферромагнитных металлах и сплавах дает возможность судить о роли электронов проводимости в ферромагнетизме. С. В. Вонсовский [1] на основе развитой им S — d обменной модели разработал теорию взаимодействия внешних и внутренних электронов в переходных элементах. По этой теории дополнительное изменение электросопротивления ферромагнетика с температурой обусловлено взаимодействием электронов проводимости как с фононами, так и с ферромагнонами (элементарными возбуждениями, создаваемыми d -электронами). С другой стороны, характер междоатомной связи в ферромагнетиках обусловлен участием как S -электронов, так и d -электронов. Эта теория дает возможность понять физическую сущность разнообразных электрических явлений в ферромагнетиках, а также позволяет обосновать известные экспериментальные факты, установленные еще Гольдгаммером [2] и Герлахом [3].

Как известно, зависимость четного эффекта при полях магнитного насыщения от температуры (при высоких температурах) для чистых поликристаллических ферромагнитных элементов дается соотношением [4]

$$\alpha_{S,A0}^{(T)} = \alpha_{S,A0}^{(0)} \left(1 - \frac{T}{\Theta_{A0}} \right), \quad (1)$$

где $\alpha_{S,A0}^{(0)}$ и $\alpha_{S,A0}^{(T)}$ — соответственно величины четных эффектов в полях магнитного насыщения при абсолютном нуле и при данной температуре T . Θ_{A0} — точки Кюри чистого ферромагнитного элемента A .

Формула (1) относится, в частности, к явлениям магнитострикции и изменения электросопротивления в магнитном поле (гальваномагнитный эффект Томсона-Гольдгаммера).

Что же касается применимости (1) к сплавам, то этот вопрос оставался открытым. Одним из авторов [5] на основе обобщения опытных данных для намагниченности насыщения, точки Кюри и величины четных эффектов при полях магнитного насыщения в некоторых бинарных сплавах (магнитный с немагнитными элементами) при малых концентрациях легирующего немагнитного элемента предложено следующее соотношение для закона компенсации [5]

$$\alpha_{S,AB}^{(T)} = \alpha_{S,A0}^{(0^\circ)} \left[1 - \frac{(1 - B/B_0) T}{\Theta_{AB}} \right] \left(1 - \frac{B}{B_r} \right), \quad (2)$$

$$I_{S,AB}^{(T)} = I_{S,A0}^{(T)} \left(1 - \frac{B}{B_k} \right), \quad (3)$$

$$\Theta_{AB} = \Theta_{A0} \left(1 - \frac{B}{B_0} \right), \quad (4)$$

где $\alpha_{S,AB}^{(T)}$ — величина четного эффекта при данной высокой температуре T и при полях магнитного насыщения двухкомпонентного сплава $A-B$; $\alpha_{S,A0}^{(0^\circ)}$ — величина четного эффекта для чистого магнитного компонента A при полях магнитного насыщения и температуре 0°K или 0°C ; B_r , B_k и B_0 — так называемые условные критические концентрации [5], соответственно до значения которых остается в силе (2), (3) и (4); $I_{S,AB}^{(T)}$ — величины намагниченности насыщения двухкомпонентного сплава $A-B$ при температуре T ; $I_{S,A0}^{(0^\circ)}$ — величина намагниченности насыщения чистого магнитного элемента A при температуре 0°K или 0°C ; Θ_{A0} и Θ_{AB} — точки Кюри соответственно для компонента A и сплава $A-B$.

В частном случае, если в (2) положить значение $B=0$, то получим соотношение (1).

Закономерности (2), (3) и (4) справедливы для тех двухкомпонентных твердых растворов, которые имеют неограниченную растворимость. К числу таких двойных сплавов относятся сплавы на никелевой основе с легирующими элементами: медь, палладий, цинк, алюминий, олово, кремний, вольфрам и т. д. Характер изменения гальваномагнитного эффекта в функции магнитного поля вблизи точки Кюри описывается еще формулой [6; 7]

$$\left(\frac{\Delta R}{R} \right) T \rightarrow \Theta = a H^{\frac{2}{3}}, \quad (5)$$

где a — постоянная величина.

В работе [7] исследованы гальваномагнитные свойства вблизи точки Кюри системы сплавов на основе никеля с добавками: 1,64 ат. % алюминия, 1,7 ат. % кремния, 1,62 ат. % молибдена, 1,94 ат. % вольфрама, а также сплавов с 38% никеля и 62% железа, где экспериментально доказана справедливость соотношения [5].

Закономерности (закон компенсации), выражаемые соотношения

ми (2), (3) и (4) легко проверить на опыте. Для этого необходимо для какого-либо одного сплава определить с помощью (2), (3) и (4) величины B_r и B_0 , после чего эти соотношения предсказывают закономерность физических величин для всех сплавов данной серии, состоящей из ферромагнитного компонента с малыми концентрациями легирующего неферромагнитного компонента.

Справедливость соотношения (2) по отношению к гальваномагнитному эффекту Томсона-Гольдгаммера и закономерности (3) и (4) по отношению к намагниченности и точке Кюри, экспериментально подтверждены: Г. Мяликулыевым [8] (Ni—Pd), В. Мындыевым [9] (Ni—Cu), А. М. Афариды [10; 11], (Ni—Mn, Ni—Zn, Ni—Sn, Ni—Al, Ni—Td). Экспериментальная проверка (2), (3) и (4) соответственно по отношению к гальваномагнитному эффекту, намагниченности и точке Кюри в системе сплавов никель-вольфрам никем не проводилась. Поэтому цель настоящей работы — экспериментальная проверка закономерностей соотношения (2), (3), (4) и (5) по отношению к гальваномагнитному эффекту Томсона-Гольдгаммера, намагничиванию и точки в серии систем сплавов никель-вольфрам в широком интервале температур от комнатной до температуры, превышающей точку Кюри.

Об исследуемых объектах и методике исследования

Исследованию подвергались сплавы никель-вольфрам, образующие твердые растворы с содержанием: 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; ат.% W на основе никеля, а также чистый никель.

Плавление сплавов производилось в корундовых тиглях высокочастотной печи под слоем флюса, из каждого состава сплава в накаливаемой фарфоровой трубке с внутренним диаметром 2 мм получались образцы в виде цилиндров, затем с целью улучшения механических свойств сплавы проковывались и подвергались термической обработке на гомогенизацию (отжиг в атмосфере водорода при 1000°C в течение 10 часов). После этого образцы подвергались холодной обработке — протяжке до диаметра 0,5 и 1 мм в виде проволоки. Для снятия внутренних напряжений образцы перед измерениями отжигались при температуре 960°C в течение 5 часов с последующим медленным охлаждением вместе с печью (в вакууме) со скоростью 90°C в час в кварцевых капиллярах и в дальнейшем деформациям не подвергались.

Нами произведены одновременно измерения гальваномагнитного эффекта и намагниченности для отожженных систем сплавов никель-вольфрам. Измерения электрического сопротивления проводились при помощи двойного моста типа Р-329, в нулевую цепь которого был включен чувствительный гальванометр типа М 17/1 с постоянной к

току $2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{А}}{\text{м/мм}}$, а намагниченность — дифференциальным методом,

описанным в работе [12]. Разность числа витков дифференциальной катушки в наших исследованиях составляла 1100 и 1200 витков, что позволяло измерить намагничение с точностью до 1%. Объект исследования представлял собой проволочку из исследуемого сплава длиной 200 мм, изолированную капилляром. К концам образца приваривались медные подводящие провода, концы которых подавались на двойной мост. При окончательных расчетах учитывалась поправка на сопротивление подводящих проводов. Для получения зависимости значения гальваномагнитного эффекта и намагниченности от температуры образца пользовались дифференциальным методом, для этого изготовле-

ны специальные печи, которые подробно описаны в предыдущей нашей работе [13].

Для исследования гальваномагнитного эффекта в области температур Кюри особое внимание было уделено стабилизации температуры по всей длине исследуемых образцов. С этой целью к цепи, питающей обмотку печи, был подключен стабилизатор напряжения.

Температура и однородность теплового потока во время измерения поддерживались постоянными с точностью до $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Температура определялась медь-константановой термопарой, отградуированной на потенциометре ППТВ-1. Постоянное магнитное поле создавалось соленоидом, который давал поле до 1 200 эрстед.

Для того, чтобы исключить различные побочные эффекты, каждое измерение проводилось в разных направлениях силы тока в намагничивающей катушке, и перед каждым измерением образец размагничивался путем коммутации.

Экспериментальные результаты

В широком интервале температур одновременно с намагниченностью исследована нами и температурная зависимость продольного гальваномагнитного эффекта в сплавах системы никель-вольфрам (с малыми добавками вольфрама на основе никеля).

На рис. 1 и 2 представлены зависимость продольного гальваномагнитного эффекта насыщения $(\Delta R/R_0)_s$ и $(\Delta R/R_T)_s$ от температуры, где R_0 — сопротивление образцов при комнатной температуре, R_T — при температуре T и ΔR — изменение сопротивления образцов в магнитном поле при температуре T .

Величины $\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s$,

$\left(\frac{\Delta R}{R_T}\right)_s$, соответствующие насыщению, определены нами экстраполяцией к оси ординат прямолинейных участков кривых зависи-

мости величин $\frac{\Delta R}{R_0}$ и $\frac{\Delta R}{R_T}$ от поля. Из рис. 1 и 2 видно, что при добавлении к никелю вольфрама величина гальваномагнитного эффек-

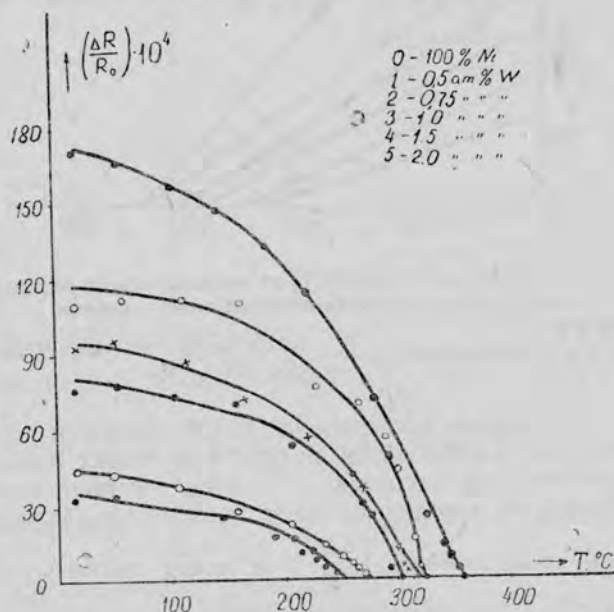


Рис. 1. Зависимость $|\Delta R/R_0|_s$ от температуры никеля и никель-вольфрамовых сплавов.

та, несмотря на малые добавки вольфрама, значительно уменьшается. Вблизи точки Кюри имеет место прямолинейная зависимость величины $\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s$ от температуры (рис. 1). Это подтверждает справедливость

формулы (1), предложенной Н. С. Акуловым [4] для температурной зависимости гальваномагнитных эффектов в области температуры Кюри.

Наши измерения показали, что на ход гальваномагнитного эффекта в сплавах Ni—W сильное влияние оказывает парапроцесс. Поскольку нас интересовала температурная зависимость гальваномагнитного эффекта, обусловленного техническим насыщением, влияние парапроцесса исключалось обычным способом, а именно путем экстраполяции зависимости

$$\frac{\Delta R}{R} = f(H) \text{ на ось}$$

$$H=0.$$

На рис. 3 приведены кривые зависимости $\left(\frac{\Delta R}{R_T}\right)_{T \rightarrow \theta}$ в

функции $H^{2/3}$ для всех исследованных материалов, за исключением добавки 0,75 ат. % W к никелю.

$$\text{Значения } \left(\frac{\Delta R}{R_T}\right)_{T \rightarrow \theta}$$

взяты в области точки Кюри, то есть в области их максимумов. Из рис. 3 в согласии с формулой (5) видно, что для всех сплавов имеет место линейная

зависимость $\left(\frac{\Delta R}{R_T}\right)_{T \rightarrow \theta}$ от $H^{2/3}$.

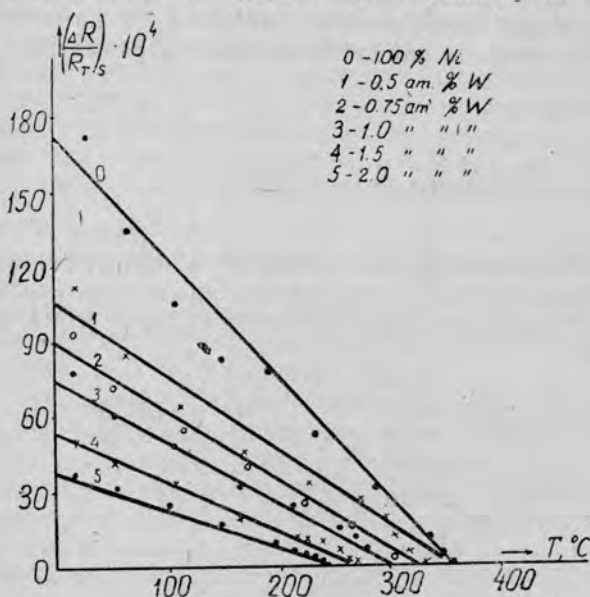


Рис. 2. Зависимость $\Delta R/R_T$ от температуры и состава для никеля и никель-вольфрамовых сплавов;

●●●● — наблюдения; — вычисления по формулам (2), (3) и (4).

С целью экспериментальной проверки соотношения (2), (3) и (4) на рис. 4 приведены результаты наших измерений: интенсивность намагничивания насыщения I_s (при температурах 100° и 150°C), точка Кюри θ и величина продольного гальваномагнитного эффекта Томсона-Гольдгаммера $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_s$ в полях магнитного насыщения (при темпе-

ратурах 100, 150 и 200°C) в зависимости от состава легирующего элемента вольфрама (в ат.%) на основе никеля. Из рис. 4 видно, что результаты наших измерений подтверждают справедливость закона компенсации [5], выражаемого соотношениями (2), (3) и (4).

Из данных Мариана [14] следует, что величины: намагниченность насыщения при 17°C (σ_s) и 0°K (σ_s) (в сплавах с содержанием: 2, 11; 2,68; 3,89 и 3,35 ат.% W на основе никеля) и точки Кюри линейно падают с увеличением добавки вольфрама. Путем экстраполяции

полученных значений он показал, что и число магнетонов Бора также линейно падает до нуля (приблизительно до 10 ат. % W).

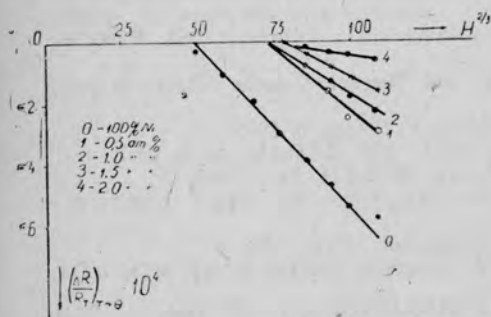


Рис. 3. Зависимость $\Delta R/R T \rightarrow \theta$ от $H^{2/3}$ для температур, лежащих в области точки Кюри для никеля и никель-вольфрамовых сплавов.

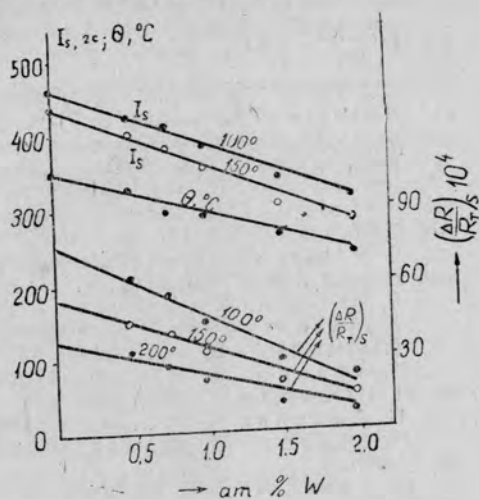


Рис. 4. Зависимость гальваномагнитного эффекта $\left(\frac{\Delta R}{R T}\right)_s$, намагниченности насыщения при температурах (100 и 150°C) и точки Кюри θ от состава легирующего компонента вольфрама;

●●● } — экспериментальные данные,
○○○ }
— вычисление по формулам (2), (3) и (4).

Выводы

1. Впервые исследована нами температурная зависимость гальваномагнитного эффекта в интервале от комнатной до температур выше точки Кюри на сплавах системы никель-вольфрам (с малыми добавками вольфрама к никелю).

2. В сплавах никель-вольфрам в области температуры Кюри наблюдается зависимость гальваномагнитного эффекта $\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s$ от температуры, что находится в согласии с соотношением, выраженным формулой (2).

3. Гальваномагнитный эффект $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{T \rightarrow \theta}$ в сплавах никель-вольфрам вблизи температуры Кюри линейно зависит от $H^{2/3}$.

4. Величина гальваномагнитного эффекта, намагниченность насыщения и точки Кюри сплавов никель-вольфрам линейно падают с увеличением концентрации немагнитного легирующего элемента вольфрама на основе никеля, что подтверждает справедливость соотношений (2), (3) и (4).

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

Поступило
23 февраля 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вонсовский С. В. Современное учение о магнетизме. ГТТН, 1953; Вонсовский С. В., Родионов К. П. — Труды института Физики металлов УФАН СССР, 1954 г., вып. 15; Вонсовский С. В. — ЖЭТФ 16, 981, 1946; 18, 219, 1949.
2. Гольдгаммер Д. И. — Ученые зап. Московского университета, вып. 8, 1889.
3. Gerlach W. — Ann. d. Phys., 8, 649, 1931.
4. Акулов Н. С. — Ферромагнетизм, ГИТЛ, 1939.
5. Аннаев Р. Г. — Тезисы докладов на совещании по ферромагнетизму и антиферромагнетизму. Л., май, 1961; Физические и физико-химические свойства ферритов (Материалы IV Всесоюзного совещания по ферритам), Минск, 1965; Известия АН ТССР, сер. ФТХ и ГН, № 6, 1965.
6. Potter H. H. — Magneto-Resistance and Magneto-Caloric Effects in Iron and Heusler Alloys Phil. Mag., V. 13. 1932.
7. Белов К. П. и Зайцева Г. А. — ФММ, т. 1, вып. 3, 1955.
8. Мяликгульев Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1957.
9. Мындыев В. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1962.
10. Афарида А. М. — Тр. Туркменского сельскохозяйственного института им. М. И. Калинина, т. XIII, 1964.
11. Афарида А. М. — Кандидатская диссертация, ТГУ, 1966.
12. Аннаев Р. Г., Мяликгульев Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХ и ГН, № 2, 1967.
13. Аннаев Р. Г., Али-заде З. И., Каршибаев А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1956.
14. Marian V. — Ann. d. Phys., (11), 7, 459, 1937.

УДК 534—8

А. А. БЕРДЫЕВ
М. Г. ШУБИНА

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В СМЕСЯХ БЕНЗОЛ-ХЛОРОФОРМ И ХЛОРОФОРМ-АЦЕТОН

Исследования последних лет показали, что в ряде жидкостей релаксационные явления связаны с обменом энергией между внутренними и внешними степенями свободы молекул. Однако последнее справедливо для ограниченного числа жидкостей. Вопрос о механизме акустических релаксационных процессов остается для большинства жидкостей пока открытым. Для получения дальнейшей информации о характере релаксационных явлений имеет смысл рассмотреть случай бинарных смесей, в которых можно ожидать присутствия релаксационных явлений различной природы, зависящих от характеристик компонентов.

Для исследования нами выбраны смеси бензола с хлороформом и ацетоном. В системе хлороформ-ацетон, как показало спектральное изучение [1], образуются ассоциированные комплексы насыщенного типа. При добавлении к хлороформу бензола между молекулами этих жидкостей возникает сильное взаимодействие. Интересно проследить, как это сказывается на акустических свойствах данных систем.

Таблица 1

Основные физико-химические параметры жидкостей

Жидкость	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d_4^{20} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	n_D^{20}	$C_p \frac{\text{кал}}{\text{град.моль}}$	$C_v \frac{\text{кал}}{\text{град.моль}}$	$C' \frac{\text{кал}}{\text{град.моль}}$
C_6H_6	80,1	0,8789	1,5011	32,18	22,18	11,18
CHCl_3	61,2	1,489	1,445	27,94	19,1	7,65
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	56	0,7905	1,3587	30,87	22,65	7,95

Поглощение ультразвуковых волн измерялось импульсным методом, описанным в работе [2]. Точность измерения поглощения зависела от величины затухания и в нашем случае равна $\pm 5-7\%$. Исследования проводились в диапазоне частот 60—847 Мгц при 20°C .

В выбранных нами системах один компонент обладает большим поглощением, другой — относительно малым. Изучение концентраци-

онной зависимости поглощения в этих системах показало, что в смесях оно уменьшается при добавлении слабо поглощающей жидкости к жидкости с большим коэффициентом поглощения, причем, чем меньше значение коэффициента поглощения добавляемой неассоциированной жидкости, тем больше уменьшение $\frac{\alpha}{\nu^2}$ в сильно поглощающей жидко-

сти (табл. 3, 4). Причина этого явления заключается, по-видимому, в уменьшении времени распределения энергии между колебательными степенями свободы, то есть уменьшении времени релаксации, обусловленном наличием посторонних молекул в сильно поглощающей жидкости.

В системе бензол-хлороформ вероятность перехода при взаимодействии разнородных молекул слабо отличается от вероятности перехода в чистой жидкости, чем, возможно, объясняется почти линейная зависимость поглощения от концентрации в данной смеси.

Согласно теории [3, 4], коэффициент сверхстоксовского поглощения в смесях неассоциированных жидкостей равен

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

где x — мольная доля второго компонента.

Нами проведено сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по уравнению (1). Как видно из табл. 3, 4, во всех случаях $\alpha'_{\text{эксп}}$ больше $\alpha'_{\text{теор}}$. Исключение составляет только смесь с содержанием 0,9 м. д. хлороформа в ацетоне, где $\alpha'_{\text{эксп}}$ меньше $\alpha'_{\text{теор}}$. Максимальное расхождение между экспериментальными и рассчитанными значениями составляет 33% для смеси бензол-хлороформ и 29% для смеси ацетон-хлороформ.

Наблюдаемое расхождение между опытными и теоретическими данными, по-видимому, может быть вызвано несоблюдением допущения равенства времен колебательной релаксации τ_{BB^*} , τ_{AB^*} , τ_{BA^*} связанных со взаимодействием молекул BB^* , A^*B , B^*A , которое сделано при выводе уравнения (1) [B — компонент с низким значением поглощения; * — означает молекулу в возбужденном колебательном состоянии]. С другой стороны, вероятно, сказывается и тот факт, что данные смеси не являются идеальными.

На рис. 1 и в табл. 2 даны частотные зависимости для изучаемых нами систем. Исследования показали, что в системе бензол-хлороформ при всех концентрациях наблюдается спад величины $\frac{\alpha}{\nu^2}$ с частотой

(рис. 1). В системе хлороформ-ацетон спад $\frac{\alpha}{\nu^2}$ с частотой обнаруживается лишь при малых концентрациях ацетона (0,1 м.д.). При большем содержании ацетона квадратичная зависимость поглощения от частоты сохраняется вплоть до 900 Мгц (табл. 2).

Обсуждение полученных результатов проводилось согласно релаксационной теории с одним временем релаксации. В этом случае поглощение звука определяется уравнением

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{A}{1 + \left(\frac{\nu}{\nu_c} \right)^2} + B, \quad (2)$$

где A — релаксационное поглощение; B — включает в себя поглощение за счет вязкости и теплопроводности; $\nu_c = \frac{1}{2\pi\tau}$ — частота релаксации.

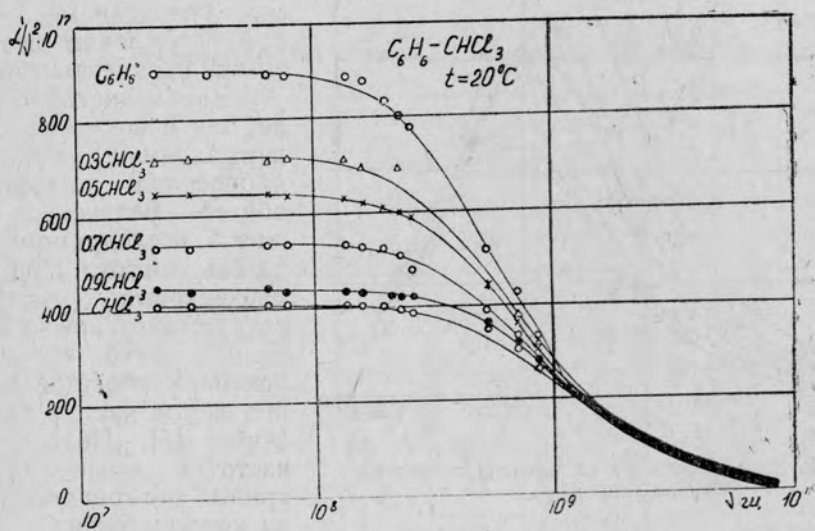


Рис. 1. Зависимость $\frac{\alpha'}{\nu^2}$ от частоты в системе бензол-хлороформ.

Из уравнения (2) следует, что поглощение на длину волны

$$\alpha = \alpha' \lambda = \frac{A \nu \nu}{1 + \left(\frac{\nu}{\nu_c}\right)^2} \tag{3}$$

Таблица 2

Значения $\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$ в системе $\text{CHCl}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при 20°C

(CH ₃) ₂ CO, м. д.	Частота, Мгц											
	21,3	62,0	76,0	90,0	103,7	198,0	225,6	254,0	307,0	538,0	716,6	847,0
0	413,0	410,0	409,0	—	—	402,0	402,0	396,0	380,0	346,0	303,0	262,0
0,1	200,0	200,5	200,0	200,0	200,0	192,0	194,0	192,0	203,0	198,0	182,0	164,0
0,3	92,0	96,0	92,0	95,0	92,0	94,0	92,0	87,0	92,5	86,0	90,5	89,5
0,5	62,5	62,5	59,5	58,0	58,8	57,5	63,6	61,5	63,5	59,0	59,8	54,0
0,7	—	43,0	46,0	45,0	43,4	42,8	46,0	43,0	44,2	42,2	42,2	43,0
1,0	—	29,0	29,3	29,7	29,3	—	—	—	27,2	25,6	26,6	29,0

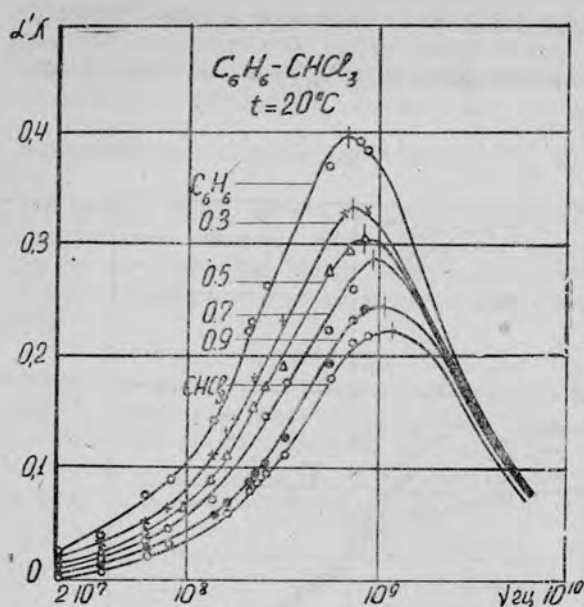


Рис. 2. Зависимость $\alpha'\lambda$ от частоты в системе бензол-хлороформ.

На рис. 1 и 2 сплошная линия означает теоретическую кривую, рассчитанную по формулам (2) и (3). Наши данные хорошо описываются этими уравнениями, если при вычислении использовать параметры табл. 3.

Как в чистом бензоле, так и в смесях с содержанием 0,1—0,5 м. д. хлороформа в бензоле область релаксации лежит в исследуемом диапазоне частот. При гиперзвуковых частотах сверхстоксовское поглощение звука в чистом бензоле становится меньше, чем в чистом хлороформе [6]. Поэтому на частотах выше 10^9 гц кривые поглощения звука пересекаются.

Определение времени релаксации и скорости звука на различных частотах для индивидуальных жидкостей и их смесей проводилось согласно теории [4, 5] по формулам

$$\tau = \frac{2\alpha'v_0C_pC_v}{\omega^2(C_p - C_v)C'}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1-x}{\tau_{AA}} + \frac{x}{\tau_{AB}}; \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{x}{\tau_{BB}} + \frac{1-x}{\tau_{BA}}, \quad (5)$$

$$\frac{v^2}{v_0^2} = 1 + \frac{C_p - C_v}{C_p(C_v - C')} \sum_s C_s \frac{(\omega\tau_s')^2}{1 + (\omega\tau_s')^2}. \quad (6)$$

Таблица 3

Акустические свойства системы $C_6H_6-CHCl_3$ при $20^\circ C$

$CHCl_3$, м. д.	$\left(\frac{\alpha}{v_2}\right)_{v \rightarrow 0} \cdot 10^{17}$	$\left(\frac{\alpha_{кл}}{v_2}\right) \cdot 10^{17}$	$\left(\frac{\alpha'}{v_2}\right)_{v \rightarrow 0} \cdot 10^{17}$ (по ур. (1))	$\tau_1 \cdot 10^{10}$ сек. (по ур. (5))	$\tau_2 \cdot 10^{10}$ сек. (по ур. (5))	v_0 м/сек	$v_0^{(s)}$ м/сек (по ур. (6))	$A \cdot 10^{17}$	$B \cdot 10^{17}$	v_c Мгц
0	900	8,40	—	3,81	—	1324,0	1515,0	89	10	640
0,3	722	8,70	503	2,69	1,6	1195,6	1298,0	712	"	750
0,5	653	9,45	433	2,26	"	1125,0	1260,0	640	"	810
0,7	543	9,70	398	1,92	"	1068,0	1185,5	530	"	950
0,9	443	10,20	386	1,70	"	1020,0	1132,0	435	"	1080
1,0	413	10,20	—	—	"	999,3	1100,0	400	"	1100

* v_0 — скорость звука на частоте 10^{10} гц.

Результаты этих расчетов приведены в табл. 3 и 4.

Сравнение с опытом показывает, что для чистых бензола и хлороформа дисперсия, рассчитанная по этой формуле, оказывается несколько выше наблюдаемой авторами [6].

Для смесей указанных жидкостей сравнение провести не удалось из-за отсутствия экспериментальных данных по скорости гиперзвука.

Таблица 4

Акустические свойства системы $\text{CHCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при 20°C

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ м. д.	$\left(\frac{\alpha}{\gamma^2}\right)_{\gamma \rightarrow 0} \cdot 10^{17}$	$\left(\frac{\alpha_{\text{кл}}}{\gamma^2}\right) \cdot 10^{17}$	$\left(\frac{\alpha'}{\gamma^2}\right)_{\gamma \rightarrow 0} \cdot 10^{17}$ (по ур. (1))	$\tau_1 \cdot 10^{10}$ сек (по ур. (5))	$\tau_2 \cdot 10^{10}$ сек (по ур. (5))	$\frac{M}{v_0}$ сек	$\frac{M}{v_r}$ сек (по ур. (6))
0	413	10,2	—	1,6	—	999,3	1100
0,1	200	10,7	224	0,78	0,14	1004,3	1108
0,3	96	11,4	67	0,38	"	1017,0	1059
0,5	62	10,4	37	0,28	"	1040,6	1069
0,7	46	9,0	27	0,19	"	1081,3	1100
1,0	29	7,0	—	—	"	1182,0	1208

* v_r — скорость звука на частоте 10^{10} Мгц.

Выводы

Измерено поглощение ультразвуковых волн в системах бензол-хлороформ и хлороформ-ацетон. В системе бензол-хлороформ в исследованном диапазоне частот обнаружены релаксационные явления. Обсуждение результатов показывает, что здесь, по-видимому, имеет место релаксация, связанная с возбуждением и дезактивацией внутримолекулярных колебаний. В системе хлороформ-ацетон релаксация в исследованном диапазоне частот проявляется лишь при малом (0,1 м.д.) содержании ацетона в хлороформе.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
13 декабря 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чулановский В. М. — Сб. Термодинамика и строение растворов. Изд-во АН СССР, 1959.
2. Бердыев А. А., Лежнев Н. Б. — Акустический журнал, XII, 2, 1966.
3. Pinkerton I. M. — Proc. Phys. Soc. A 62, 129, 1949.
4. Сухотина Г. Г., Шахпаронов М. И. — ЖФХ, 9, 1965.
5. Herzfeld K. P., Litovitz T. A. — Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves. New-York-London, 1959.
6. Маш Д. И., Старунов В. С., Тихонов Е. В., Фабелинский И. Л. — ЖЭТФ, 49, 6 (12), 1965.

УДК 536.24

М. П. БРДЛИК
Х. ИЛЬЯСОВ
К. ТАГАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КИПЕНИИ ФРЕОНА-12 В ПАРОГЕНЕРАТОРЕ СОЛНЕЧНОГО ХОЛОДИЛЬНИКА

В опубликованных ранее работах [1, 2] по теплообмену при кипении фреона-12 в генераторах солнечных холодильников исследовались зависимости коэффициента теплоотдачи от тепловой нагрузки, $\alpha = f(q)$. Результаты этих исследований применимы для расчета испарителей в тех условиях, при которых проводились эксперименты. Результаты исследований теплообмена при кипении фреона-12 в других испарителях [3, 4] не применимы для расчета парогенераторов солнечных холодильников. Во-первых, большинство этих опытов проведено при кипении фреона-12 в большом объеме; во-вторых, все опыты проводились при давлениях значительно меньших, чем в парогенераторах солнечных холодильников. Например, парогенератор солнечного фреоно-эжекторного холодильника, представляющего собой цилиндрическую трубу, работает при давлениях $18 \div 20 \cdot 10^5$ н/м² и более. Кроме того, результаты исследований разноречивы и не согласуются с обобщенными критериальными уравнениями, полученными на основе опытов с другими рабочими веществами. Эти обстоятельства показывают, что дальнейшее исследование теплообмена при кипении фреона-12 представляет интерес не только для парогенераторов солнечных холодильников, но и для других испарителей.

В качестве парогенератора нами принята медная труба с внутренним диаметром 16 мм, толщиной стенки 2 мм и длиной 630 мм, установленная вертикально. В опытной установке циркуляция фреона-12 осуществлялась за счет естественной конвекции по замкнутому контуру, состоящему из опытной трубы, конденсатора и соединительных труб для пара и жидкости. Обогрев парогенератора производился электронагревателем, навитым на трубку, который подключался в сеть переменного тока через регулятор напряжения РНО-10 и феррорезонансный стабилизатор С-3С. Мощность нагревателя измерялась по показаниям астатических электроизмерительных приборов. Температура стенки опытной трубы измерялась медь-константановыми термопарами в семи сечениях по длине. Термопары заделаны в стенку трубы в канавке глубиной 1 мм; концы их (длиной, равной одному витку по периметру трубы) выводились наружу. Температура кипящего фреона внутри опытной трубы измерялась в двух точках с помощью медь-констан-

тановых термопар на расстоянии от нижнего торца 150 мм и от верхнего торца 140 мм. Эти термопары вставлялись в гильзы из латунных труб диаметром 3 мм и толщиной стенки 0,5 мм, по которым они опускались в опытную трубу. Спаи термопар припаяны к внутренним торцам этих трубок. Температура пара на выходе из опытной трубы и жидкого фреона-12, поступающего с его нижнего конца, определялась термопарами, вставленными в тонкие металлические гильзы. Показания термопар измерялись низкоомными потенциометрами. Температура охлаждающей воды до и после конденсатора определялась лабораторными термометрами ценой деления $0,1^{\circ}\text{C}$, а давление в системе — образцовым манометром. Для исключения конденсации паров фреона в паропроводе последний подогревался электронагревателем. Температура жидкого фреона, поступающего в испаритель, поддерживалась на $3-5^{\circ}\text{C}$ ниже температуры кипения. Количество тепла, затрачиваемого на испарение фреона в опытной трубе, определялось по тепловому балансу электронагревателя и сверялось по количеству поступающей жидкости. Расход жидкости определялся дифференциальным манометром ДТ-50.

Проведено восемь серий опытов, в которых удельный тепловой поток q менялся от 1000 до $73 \cdot 10^3$ Вт/м² в диапазоне давлений $7,06-34,0 \cdot 10^5$ н/м². Все замеры проводились при установившемся режиме. Опыты показали, что температура кипящей жидкости по длине трубы меняется незначительно, поэтому при обработке опытных данных за определяющую температуру t_s (температура насыщения) принималась средняя температура по показаниям двух термопар, расположенных в кипящей зоне. Эта температура соответствовала t_s при давлении, регистрируемом образцовым манометром. При вычислении коэффициента теплоотдачи от стенки трубы к кипящему фреону за температурный напор принималась разность температур между средней температурой внутренней стенки трубы (найденная по показаниям семи термопар по длине трубы) и температурой насыщения. Для обобщения опытных данных в области развитого кипения взято критериальное уравнение С. С. Кутателадзе [5].

$$\text{Nu} = A \text{Pr}^m \cdot \text{Pe}^n \cdot K_p^n, \quad (1)$$

где $\text{Nu} = \frac{\alpha}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma}{\gamma' - \gamma''}}$ — критерий Нуссельта,

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} \text{ — критерий Прандтля,}$$

$$K_p = \frac{P}{\sqrt{\sigma(\gamma' - \gamma'')}} \text{ — критерий, учитывающий давление,}$$

$$\text{Pe} = \frac{q \sqrt{\sigma(\gamma' - \gamma'')}}{r \gamma'' a} \text{ — критерий Пекле,}$$

A — коэффициент. В условиях нашего эксперимента изменение критерия Pr незначительно, то есть $\text{Pr} = 3,7-6,5$, что не дает возможности надежно установить степени его влияния. Поэтому при обработке опытных данных критерий Прандтля исключался, и уравнение (1) приняло вид

$$\text{Nu} = A_1 \text{Pe}^m K_p^n. \quad (2)$$

Результаты обобщенной обработки представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, при давлениях $P=7,06 \cdot 10^5$ н/м², $Re=1,2 \div 4,3$ и значениях теплового потока соответственно $q=465 \div 1400$ вт/м² существует область неразвитого кипения, для которого коэффициент теплоотдачи можно вычислить по уравнениям свободной конвекции [6]. Дальнейшее увеличение давления приводит к исчезновению области неразвитого кипения, что, видимо, обусловлено влиянием давления на увеличение коэффициента теплоотдачи.

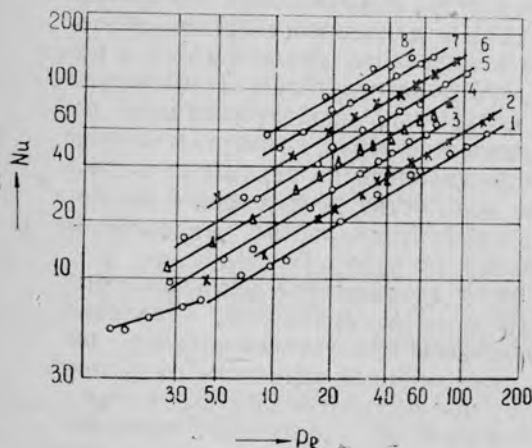


Рис. 1. Зависимость критерия Nu от Re при различных давлениях: 1— $7,06 \cdot 10^5$ н/м²; 2— $9,02 \cdot 10^5$; 3— $12,5 \cdot 10^5$; 4— $15,5 \cdot 10^5$; 5— $20,4 \cdot 10^5$; 6— $25,8 \cdot 10^5$; 7— $31,2 \cdot 10^5$; 8— $34,6 \cdot 10^5$ н/м².

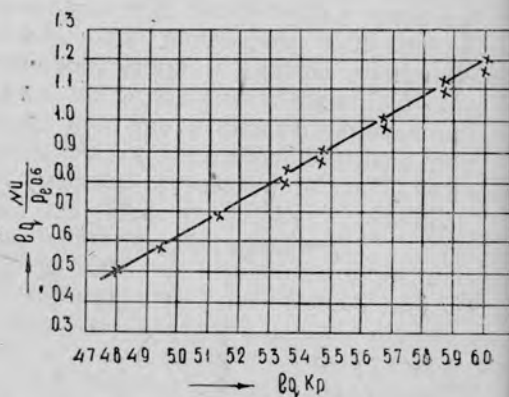


Рис. 2. Обобщенная зависимость теплообмена при кипении фреона-12 в трубе.

На рис. 2 приведена эмпирическая зависимость для теплообмена при развитом кипении фреона-12.

$$Nu = 40,64 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{0,6} \cdot K_p^{0,6} \quad (3)$$

Если представить уравнение (3) в размерном виде относительно коэффициента теплоотдачи α , то получим следующую зависимость:

$$\alpha = 47,1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{P^{0,6} \cdot \lambda^{0,4} \cdot C_p^{0,6}}{\sigma^{0,5} \cdot r^{0,6} \cdot (\gamma' - \gamma'')^{0,1}} \left(\frac{\gamma'}{\gamma''} \right)^{0,6} \cdot q^{0,6} \quad (4)$$

$$\text{или } \alpha = C \cdot q^{0,6} \text{ вт/м}^2 \text{ град}, \quad (5)$$

$$\text{где } C = 47,1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{P^{0,6} \cdot \lambda^{0,4} \cdot C_p^{0,6}}{\sigma^{0,5} \cdot r^{0,6} \cdot (\gamma' - \gamma'')^{0,1}} \left(\frac{\gamma'}{\gamma''} \right)^{0,6}$$

Для удобства расчета значения C при различных температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1
Значения C при различных температурах
 C вт/м² град

t	28	37,7	51,2	64	74,5	87	97,5	103,3
C	8,54	9,02	9,82	11,03	12,06	13,8	17,86	23,2

Анализ формулы (4) показывает, что коэффициент теплоотдачи определяется тремя основными величинами: давлением, удельным тепловым потоком и отношением γ'/γ'' . Влияние давления на теплоотдачу при пузырьковом кипении показано на рис. 3. Здесь ось ординат представляет собой отношение величины $\alpha/q_{0,6}$ при текущем давлении P к этой же величине при давлении $P_*=0,03 P_{кр}$, а ось абсцисс — отношение текущего давления к критическому. Как видно из графика, имеется две области: область незначительного влияния на теплоотдачу ($P < 16 \cdot 10^5$ н/м²) и область интенсивного влияния давления на теплоотдачу. Подобный сложный характер зависимости теплоотдачи от давления получен и в работе [7]. Это объясняется существенным изменением теплофизических свойств по мере изменения давления. Опыты показали, что при давлении $P=34 \cdot 10^5$ н/м² и тепловой нагрузке $q=4 \cdot 10^4$ вт/м² температура

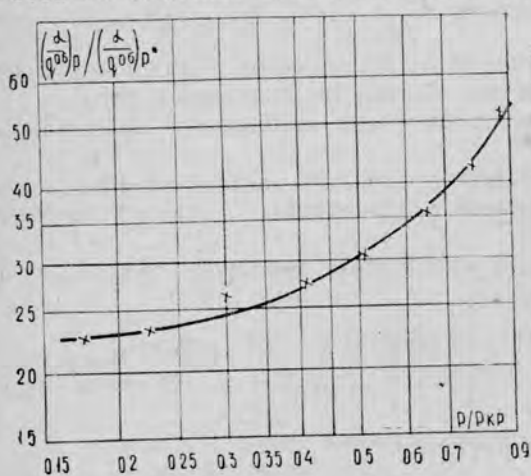


Рис. 3. Зависимость теплоотдачи от давления.

стенки трубы резко повышается вследствие наступления пленочного режима кипения. В случае кипения фреона-12 в большом объеме при давлении $5 \cdot 10^5$ н/м² пленочный режим наступает при тепловой нагрузке $q=232 \cdot 10^3 \div 343 \cdot 10^3$ вт/м² [3]. Наступление пленочного режима в нашем случае при более низких тепловых нагрузках объясняется резким уменьшением критической тепловой нагрузки вблизи критического давления.

На рис. 4 наши опытные данные сопоставлены с данными других авторов в виде зависимости коэффициента теплоотдачи от тепловой нагрузки. Более близкое совпадение результатов опытов получилось с зависимостью, построенной по критериальному уравнению М. А. Кичигина - Н. Ю. Тобилевича [8]

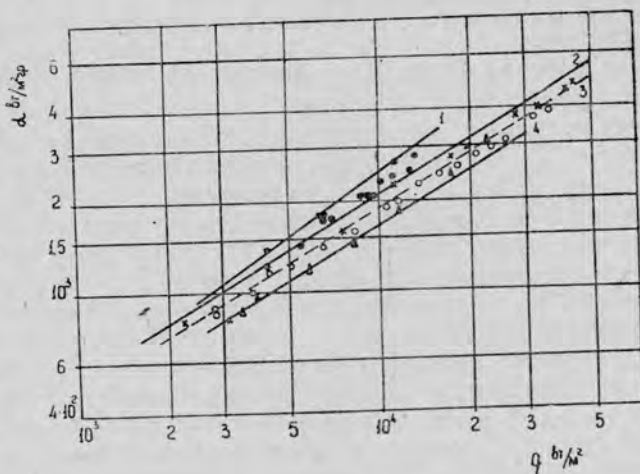


Рис. 4. Сравнение опытных данных с данными различных авторов.

● — Г. Н. Данилова, И. В. Мазюкевич, М. А. Кичигин, Н. Ю. Тобилевич. × — Авторы (исследования проводились на медной трубе). △ — С. Н. Богданов. ○ — Авторы (исследования проводились на стальной трубе).

$$Nu = 3,25 \cdot 10^{-4} \cdot Pe^{0,6} \cdot K_p^{0,7} \cdot Ga^{0,125},$$

(6)

максимальное отклонение которого составляет около 10%. Опытные данные [4, 9] имеют отклонение 10—20%. На этот же график нанесены наши опытные данные по теплообмену при кипении фреона-12 в стальной трубе, которые также хорошо согласуются с данными в случае кипения в медной трубе.

Выводы

1. Установлен характер влияния на теплоотдачу давления, плотности теплового потока и отношения плотности жидкости к пару.
2. На основе опытных данных получено обобщенное критериальное уравнение (3).
3. Получена упрощенная формула (5) для расчета коэффициента теплоотдачи при кипении фреона-12 внутри трубы при естественной циркуляции.
4. Результаты наших экспериментов дают хорошую сходимость с данными других авторов.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
23 ноября 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таганов К., Ильясов Х. — Холодильная техника, № 2, 1963.
2. Таганов К., Ильясов Х. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1965.
3. Ратиани Г. Холодильная техника, № 1, 1963.
4. Данилова Г. Н., Мазюкевич И. В. — Холодильная техника, № 2, 1954.
5. Кутателадзе С. С. — Основы теорий теплообмена, Машгиз, М., 1962.
6. Михеев М. А. — Основы теплопередачи, Энергоиздат, М., 1956.
7. Боришанский В. М. — Сб. Вопросы теплоотдачи и гидравлики двухфазных сред, Госэнергоиздат, 1961.
8. Кичигин М. А., Тобилевич Н. Ю. — Сб. работ Киевского филиала ЦИНС, 1949.
9. Богданов С. Н. — Холодильная техника, № 5, 1963.

УДК 538.66:546:3—19

В. М. МЫНДЫЕВ
Т. М. ЮСУПОВ

ПРОДОЛЬНЫЙ ТЕРМОМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ В НИКЕЛЬ-МЕДНЫХ СПЛАВАХ

В настоящее время имеются весьма незначительные экспериментальные данные по термомагнитным свойствам ферромагнитных металлов и их сплавов, которые не позволяют сделать надежных выводов о протекающих внутри них процессах, связанных с воздействием магнитного поля на непосредственные носители электрического тока — электроны проводимости.

В данной работе одновременно изучена температурная зависимость продольного четного термомагнитного эффекта и намагниченности в сплавах системы никель-медь в широком интервале температур (от комнатной до точки Кюри соответствующего состава).

Ранее нами изучен продольный термомагнитный эффект медно-никелевых сплавов методом, при котором температура одного из спаев образца поддерживалась постоянной вблизи комнатной температуры, а температура другого спаия варьировалась до точки Кюри соответствующего состава. Об этом сделано сообщение в работе [1].

Указанный метод измерения термомагнитного эффекта, хотя и давал возможность получить зависимость величины эффекта от магнитного поля, температурную зависимость эффекта, а также зависимость величины эффекта от процентного состава сплава при различных температурах, имел существенный недостаток в том смысле, что не позволял получить однозначные значения эффекта и намагниченности в широком интервале температур. Поэтому для одновременного измерения температурной зависимости термомагнитного эффекта и намагниченности в данной работе нами использован другой метод, более сложный в работе, но устраняющий указанный недостаток. Образец помещался концами внутрь двух печей, состоящих из бифилярно намотанных на фарфоровые трубки диаметром 8 мм нихромовых проволок. С помощью этих печей создавался температурный градиент $\sim 10\text{--}11^\circ\text{C}$, а вблизи точки Кюри соответствующего состава $\sim 5\text{--}6^\circ\text{C}$. Третья, внешняя, печь служила для изменения средней температуры образца, определяемой как среднее значение температуры верхнего и нижнего спаия. Температурный градиент и средняя температура образца измерялась с помощью медь-константановых термопар, подключенных к высокоомному потенциометру типа ППТВ-1, в цепи которого находился зеркальный гальванометр М 21. Все устройство помещалось в намаг-

ничающий соленоид и изолировалось от его внутренних стенок слоем асбеста. Устойчивость теплового режима достигалась путем использования стабилизированного напряжения, вследствие чего величина температурного градиента в течение опыта поддерживалась с точностью до $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Для исключения различных побочных эффектов перед каждым измерением образец намагничивался, а измерение проводилось в различных направлениях силы тока в намагничивающей катушке.

Измерение термомагнитного эффекта производилось методом неуравновешенного потенциометра, в схему которого включался зеркальный гальванометр типа М 17/1 с постоянной к напряжению $S_u = 1,2 \cdot 10^{-7}$ в/мм/м, а при малых значениях ЭДС — с помощью фотокомпенсационного усилителя типа Ф-18.

Одновременно с измерением термомагнитного эффекта производилось измерение намагниченности при тех же значениях поля и температур, что и эффект.

Метод измерения намагниченности, использованный нами, описан в работе [2]. Намагниченность измерялась с точностью до 2%.

Точность измерений термомагнитного эффекта в условиях опыта составляла 1,5—7% в зависимости от исследуемого образца и значения температуры.

В качестве объекта исследования взята серия двухкомпонентных сплавов никель-медь со следующими добавками легирующего ферромагнитного элемента меди на основе никеля: 5, 10, 15, 20, 25 ат.% меди, а также чистый никель.

Плавление сплавов производилось в корундовых тиглях в высокочастотной печи под слоем флюса, а расплавы всасывались в накаливаемые фарфоровые трубки с внутренним диаметром 2 мм. После этого с помощью промежуточного отжига образцы вытягивались в волочильной установке и превращались в проволоку длиной 120—150 мм и диаметром 0,6—0,8 мм.

Перед измерениями для снятия внутренних напряжений образцы подвергались отжигу в вакууме. Отжиг производился в следующем порядке: образцы в кварцевой трубе нагревались в печи до температуры 1000°C , выдерживались при этой температуре 10 часов, затем медленно охлаждались вместе с печью до комнатной температуры со скоростью 90° в час.

Температура во время отжига определялась хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к электронному автоматическому самопишущему потенциометру, регулирующее устройство которого давало возможность поддерживать температуру с точностью порядка $\pm 5^\circ$.

В отожженных состояниях образцы подвергались исследованию температурной зависимости продольного термомагнитного эффекта и намагниченности.

На кривых продольного термомагнитного эффекта, снятых при различных температурах (рис. 1), видно, что в слабых полях, соответствующих процессу смещения границ спонтанного намагничивания, эффект быстро растет с ростом поля. В стадии перехода от процесса смещения к процессу вращения рост эффекта значительно замедляется, полностью прекращаясь в пределах полей 250—300 эрстед. При дальнейшем увеличении напряженности поля и температуры эффект, обусловленный парапроцессом, постепенно уменьшается, причем это уменьшение с увеличением содержания меди в сплаве сказывается в более слабых полях. Непосредственно вблизи точки Кюри термомагнитный эффект под влиянием парапроцесса меняет свой знак.

Известно, что парапроцесс оказывает влияние и на ход кривых гальваномагнитного эффекта, уменьшая величину последнего. Согласно С. В. Вонсовскому и др. [3], это уменьшение электросопротивления в магнитном поле связано с тем, что при парапроцессе, когда намагниченность I_s приближается к абсолютному насыщению I_0 , спиновое поле, создаваемое ферромагнетонами (спинновыми волнами d —электронов), делается менее интенсивным и столкновения s —электронов с ферромагнетонами происходят все реже и реже, в результате чего сопротивление падает. Наряду с этим, указанное явление качественно подтверждает вывод, сделанный в работах Л. Э. Гуревича и др. [4, 5] о том, что при учете столкновений электронов с магнетонами в относительно сильных магнитных полях ($\omega\tau \gg 1$, где ω — дрейфовая скорость, τ — время релаксации) продольная термоЭДС должна существенно зависеть от величины магнитного поля.

К сожалению, из-за отсутствия законченной квантовомеханической теории четных эффектов пока невозможен точный подсчет многих величин, определяющих термомагнитные свойства металлов и сплавов, и необходимые данные можно получить лишь экспериментальным путем.

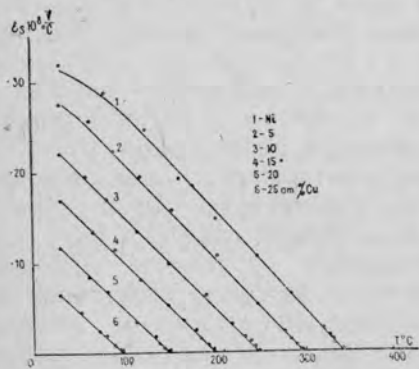


Рис. 2. Температурная зависимость продольного термомагнитного эффекта при полях насыщения сплавов никель-медь.

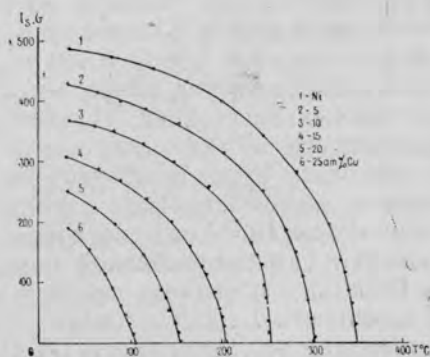


Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной намагниченности сплавов никель-медь.

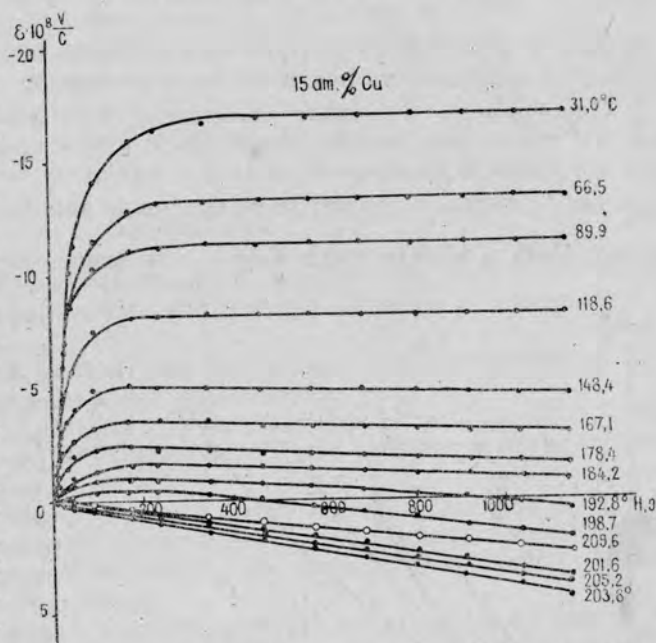


Рис. 1. Кривые продольного термомагнитного эффекта сплава 85 ат. % Ni, 15 ат. % Cu при различных температурах.

Из кривых зависимости продольного термомагнитного эффекта от напряженности магнитного поля найдены значения эффекта при полях насыщения E_s : вдали от точки Кюри соответствующего состава — путем экстраполяции линейной части кривых $E(H)$ на ось $H=0$, а вблизи точки Кюри — из зависимости $\frac{H}{E}(E^2)$. Найденные значения

эффекта в функции от средней температуры образца (рис. 2) дают линейную зависимость почти на всем интервале температур.

Одновременно измерена намагниченность сплавов никель-медь при тех же значениях средних температур, что и эффект. Найденны значения спонтанной намагниченности I_s : вдали от точки Кюри соответствующего состава — путем экстраполяции линейной части кривых $I(H)$ на ось $H=0$, а вблизи точки Кюри — из зависимости $\frac{H}{I}(I^2)$. По полу-

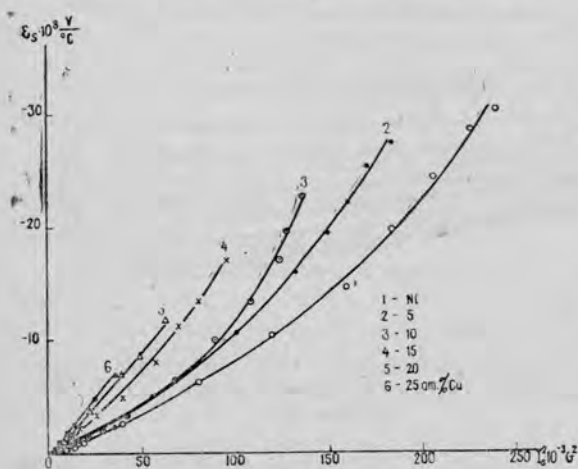


Рис. 4. Зависимость термомагнитного эффекта при полях насыщения сплавов никель-медь от квадрата спонтанной намагниченности.

ченным данным построена зависимость спонтанной намагниченности сплавов никель-медь от средней температуры (рис. 3). В отличие от кривых рис. 2 указанная зависимость носит линейный характер в непосредственной близости к точке Кюри соответствующего состава.

Как видно, в области точки Кюри значения I_s можно определить через термодинамические коэффициенты α и β , то есть

$$\left(I_s^2 = - \frac{\alpha}{\beta} \right).$$

Известно, что при охлаждении ферромагнетика ниже точки Кюри одновременно с самопроизвольной намагниченностью возникает спонтанная деформация решетки, которая здесь носит объемный характер, то есть выражается в изменении объема решетки. Изучение объемной самопроизвольной деформации важно в том отношении, что позволяет непосредственно обнаружить зависимость обменной энергии от межатомных расстояний. Например, из измерений магнитострикции парапроцесса можно легко найти спонтанную деформацию решетки [6], поскольку существует теоретическое соотношение, связывающее величину магнитострикции парапроцесса вблизи точки Кюри с намагниченностью. Из этого соотношения, в частности, следует, что при появлении самопроизвольной намагниченности спонтанная деформация решетки λ_s должна линейно зависеть от квадрата спонтанной намагниченности I_s . Исследования магнитострикции на многих сплавах подтвердили эту зависимость [7]. Отметим также, что на основе измерений эффекта Холла на сплавах и ферритах вблизи точки Кюри К. П. Белов и др. [8, 9] установили, что спонтанный эффект Холла линейно зависит от квадрата спонтанной намагниченности.

Интересно сопоставить полученные нами данные по одновременному измерению температурной зависимости термомагнитного эффекта и намагниченности сплавов никель-медь с данными работ [6—9].

Рис. 4, на котором представлена зависимость термомагнитного эффекта при полях насыщения от квадрата спонтанной намагниченности медно-никелевых сплавов показывает, что эта зависимость вблизи точки Кюри соответствующего состава носит линейный характер. Отметим, что с увеличением содержания легирующего немагнитного элемента в сплаве линейность имеет место на более широком температурном интервале. По-видимому, здесь существенную роль играет рассеяние электронов проводимости на неоднородностях локального магнитного момента и примеси.

Выводы

Изучена температурная зависимость продольного четного термомагнитного эффекта и намагниченности сплавов системы никель-медь и при этом установлено:

1. На продольный термомагнитный эффект исследованных сплавов существенное влияние оказывает парапроцесс.

2. Под влиянием парапроцесса продольный термомагнитный эффект сплавов никель-медь вблизи точки Кюри соответствующего состава меняет знак.

3. Термомагнитный эффект при полях насыщения линейно падает с ростом температуры почти на всем интервале температур, спонтанная же намагниченность линейно зависит от температуры вблизи точки Кюри соответствующего состава.

4. Для всех изученных сплавов термомагнитный эффект при полях насыщения вблизи точки Кюри линейно зависит от квадрата спонтанной намагниченности.

Туркменский государственный университет
им. А. М. Горького
Туркменский сельскохозяйственный институт
им. М. И. Калинина.

Поступило
29 декабря 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мындыев В. М., Юсупов Т. М. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 6, 1965.
2. Мындыев В. М., Язчиев С. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1965.
3. Вонсовский С. В., Власов К. Б. — ЖЭТФ, 25, 327, 1953.
4. Гуревич Л. Э., Недлин Г. М. — ЖЭТФ, 45, 576, 1963; ЖЭТФ, 46, 1056, 1964.
5. Гуревич Л. Э., Яснеевич И. М. — ЖЭТФ, 47, 1367, 1964.
6. Белов К. П., Сирота З. Д. — ЖЭТФ, 36, 1058, 1959.
7. Белов К. П., Свирина Е. П. — ЖЭТФ, 37, 1212, 1959.
8. Свирина Е. П., Сирота З. Д. — Вестник МГУ, сер. 3, № 6, 27—30, 1960.
9. Белов К. П., Панина И. К. — ДАН СССР, 111, 985, 1956.

УДК 621. 375. 9. 535.

К. КЕЛОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ

В связи с перспективами использования оптических квантовых генераторов для целей связи, в частности для передачи оптического изображения, в настоящее время все больше внимания уделяется проблеме распространения лазерного излучения через различные среды (однородные и неоднородные) и преобразования его оптическими системами.

В работе Когельника [1] проведены теоретические расчеты законов распространения лазерных пучков в основном типе колебаний (в так называемых «гауссовских пучков»), включая прохождение через системы линз, рассмотрен вопрос о согласовании типов колебаний. Однако выводы теории нуждаются в тщательной экспериментальной проверке, особенно если иметь в виду большое практическое значение данной проблемы. В настоящей работе сделана попытка экспериментально исследовать изменение сечения лазерного луча при его распространении как в свободном пространстве, так и через оптические системы.

Экспериментальная установка (рис. 1) состоит в основном из трех частей: лазер, оптическая система и приемник излучения.

Использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 6328А, ранее описанный в работе [2]. В данном случае лазер имел следующие параметры: длина резонатора лазера 125 см; давление рабочей смеси 0,8 мм рт. ст.; $\frac{P_{\text{He}}}{P_{\text{Ne}}} = 5:1$; лазер работал при оптимальном то-

ке разряда для данной смеси—40 ма. Эксперимент проведен только для основного типа колебаний TEM_{00} . Выделение основного типа колебаний производилось с помощью диафрагмы диаметром 1,6 мм, установленной на оптической оси между разрядной трубкой и одним из зеркал резонатора.

Приемник излучения — мелкозернистая фото пленка чувствительностью 32 ед. ГОСТ. Луч лазера после прохождения оптической системы фотографировался фотокамерой «Зоркий-3», из которой удален объектив.

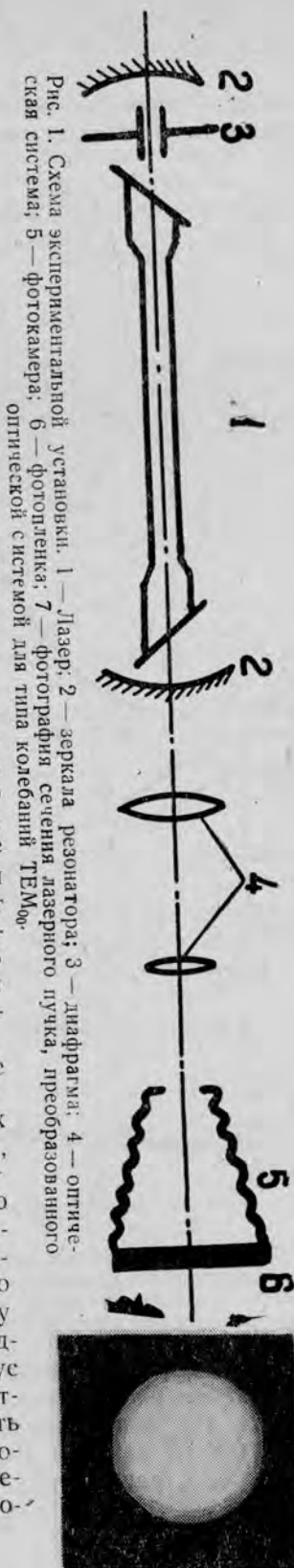
Методика измерений. Передвигая фотоаппарат с определенным шагом вдоль пучка, фотографировали его сечение в разных плоскостях, перпендикулярных направлению распространения луча в окрестности

фокуса оптической системы (рис. 1). Для уменьшения фона использовался нейтральный красный светофильтр. Для ослабления светового пучка лазера, чтобы почернение попало в прямолинейный участок характеристической кривой фотопленки, применялись нейтральные светофильтры с известной величиной пропускания. Замечено, что при использовании нескольких светофильтров сильнее проявляется интерференционный эффект в распределении интенсивности в сечениях лазерного пучка. В результате этого эффекта поле изображения оказывается исчерченным интерференционными полосами, что сильно затрудняет исследование. Это затруднение преодолено заменой системы светофильтров одним эквивалентным светофильтром.

Характеристическая кривая фотопленки строилась с помощью девятиступенчатого ослабителя, градуированного для видимой области спектра. Ослабитель фотографировался на ту же пленку, что и исследуемый пучок. При фотографировании ослабителя для его равномерного освещения светом лазера использовалась рассеивающая линза.

Надо отметить, что распределение интенсивности в пределах одной ступени ослабителя неравномерно. Интерференционные полосы возникают в каждой ступени, причем число полос в них одинаково (в наших опытах $2 \div 3$ полосы). Построены характеристические кривые фотопленки для каждой полосы каждой ступени. Опыт показал, что эти кривые лежат параллельно друг другу, поэтому нет необходимости строить их каждый раз для всех полос. В наших экспериментах характеристическая кривая фотопленки построена для соответствующей полосы каждой ступени ослабителя.

Фотометрирование полученных на пленке пятен производилось микрофотометром МФ-4. Для каждого из пятен, полученных в разных сечениях преобразованного пучка, построен контур распределения интенсивности. Для этого пятно фотометрировалось по диаметру через определенный интервал. Графическое изображение распределения интенсивности по диаметру пятна показывает, что оно подчиняется нормальному закону (рис. 2а). Следовательно, луч лазера представляет собой гауссовский пучок. Радиус пятна w определяется как расстояние от центра пятна до точки, в которой интенсивность падает в e^2 раз по сравнению с интенсивностью в центре пятна. Действительно, распределение амплитуды поля в основном типе колебаний следует закону



$$E = E_0 e^{-\frac{r^2}{w^2}},$$

где E_0 — значение поля при $r=0$.

Распределение интенсивности дается выражением

$$I \sim E^2 = E_0^2 e^{-2\frac{r^2}{w^2}}.$$

При $r=w$ получаем

$$\frac{I(r=w)}{I(r=0)} = \frac{1}{e^2}.$$

Измеряя таким образом размеры пятен в разных сечениях пучка, можно определить закономерности распространения его после преобразования оптической системой.

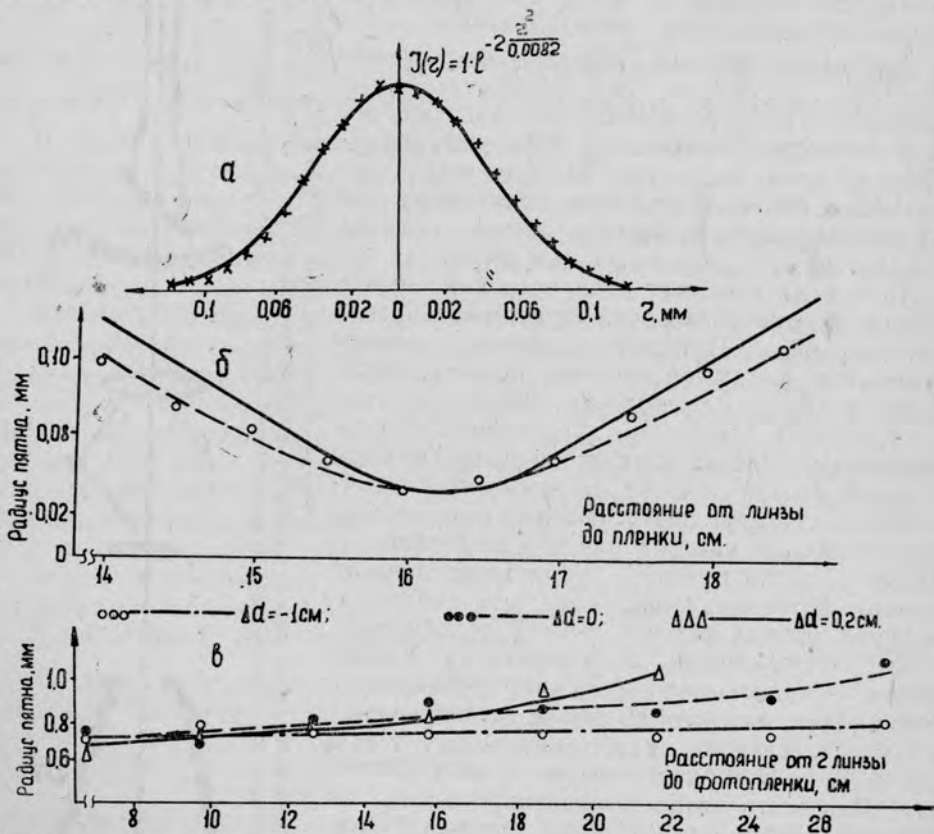


Рис. 2. а — Распределение интенсивности в сечении лазерного пучка. Сплошная линия — теоретическая кривая, соответствующая гауссовскому распределению; б — расширение лазерного пучка после преобразования линзой с фокусным расстоянием 15 см; в — расширение лазерного пучка после преобразования двухлинзовой системой.

Результаты измерений. Вначале без оптической системы исследовался закон расширения лазерного пучка при распространении его в воздухе. На основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов [3] найдена эмпирическая формула, приближенно отражающая закон расширения пучка при распространении в воздухе

$$w = 0,000583 \quad z' + 0,060,$$

где z' — расстояние, отсчитанное от выходного зеркала лазера. В нашем эксперименте z' изменялось в интервале от 142 до 187 см; w — радиус пятна в точках наблюдения в см. Из равенства (1) видно, что луч лазера распространяется в воздухе с углом наклона $\sim 2'$ [5] относительно оптической оси генератора.

Экспериментально найденная формула (1) практически правильно отражает закон расширения лазерного пучка для достаточно больших значений z' . Это подтверждается и теорией. Действительно, согласно работам [1, 4], закон расширения гауссовского пучка имеет вид

$$w = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2} \quad (2)$$

В равенстве (2) величина z отсчитывается от места минимального радиуса пучка w_0 , где фазовый фронт является плоским. В нашем случае зеркала резонатора установлены симметрично относительно разрядной трубки. Поэтому w_0 представляет собой радиус пучка в центре резонатора. Тогда w_0 вычисляется по формуле [4]

$$w_0 = \sqrt{\frac{b\lambda}{2\pi}}, \quad b = \sqrt{2dR - R^2} \quad (3)$$

В равенствах (2) и (3) λ — длина волны лазерного излучения, b — радиус кривизны эквивалентного конфокального резонатора, R — радиус кривизны сферических зеркал, d — расстояние между зеркалами. В нашем случае $R=116$ см, $d=125$ см, тогда по формуле (3) $w_0=0,0342$ см. После этого по формуле (2) можно определить радиус пятна для любого значения z . В формулах (1) и (2) величины z' и z связаны соотношением $z = z' + \frac{d}{2}$. На расстоянии $z'=142$ см ($z=204,5$ см) по экспериментально найденной формуле (1) $w=0,14$ см, а по теоретической

(2) $w=0,13$ см.

На расстоянии более метра от резонатора теоретическую формулу (2) можно написать в виде [пренебрегая под корнем 1 по сравнению с $\left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2]$

$$w(z) \cong w_0 \cdot \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} = \frac{\lambda z}{\pi w_0} \quad (4)$$

Представляя $z = z' + \frac{d}{2}$, приведем формулу (4) к виду, аналогичному формуле (1)

$$w(z) = \frac{\lambda}{\pi w_0} \left(z' + \frac{d}{2} \right) = \frac{\lambda d}{2\pi w_0} + \frac{\lambda}{\pi w_0} z' \quad \text{или}$$

после подстановки численных значений величин

$$w(z) = 0,00059z' + 0,0366 \quad (2')$$

Сравнение (1) и (2') показывает, что экспериментально найденная закономерность расширения пучка на достаточно больших расстояниях от лазера (больше 1 м) удовлетворительно согласуется с теоретической. Вблизи резонатора формула (1) не применима и закон расширения лазерного пучка описывается формулой (2).

Сравним с теорией угловую расходимость гауссовского пучка при его распространении в воздухе. Теоретическая величина угла расходимости Θ определяется из (4)

$$\Theta = \left[\frac{w(z)}{z} \right]_{z \rightarrow \infty} = \frac{\lambda}{\pi w_0}.$$

Подставляя численные значения величин, входящих в эту формулу найдем

$$\Theta = \frac{2.01}{3420} \text{ рад} = 2', \text{ что хорошо согласуется с экспериментом.}$$

Перейдем к исследованию пучка, преобразованного оптической системой. Применявшиеся оптические системы были двух типов: однолинзовая и двухлинзовая.

Однолинзовая система. Преобразование гауссовского пучка осуществлялось с однолинзовой системой для 4 различных линз с фокусными расстояниями 15, 25, 33,5 и 40 см. Связь между минимальным радиусом преобразованного линзой пучка и параметрами падающего на линзу пучка выражается формулой [1]

$$\frac{1}{w_2^2} = -\frac{1}{w_1^2} \left(1 - \frac{d_1}{f} \right)^2 + \frac{1}{f^2} \left(\frac{\pi w_1}{\lambda} \right)^2, \quad (5)$$

где w_2 — минимальный радиус преобразованного линзой пучка; $w_1 = 0,0342$ см — минимальный радиус падающего пучка на расстоянии d_1 от линзы; f — фокусное расстояние линзы; λ — длина волны излучения.

Расстояние d_2 между линзой и минимальным сечением преобразованного пучка определяется из соотношения (1):

$$d_2 - f = (d_1 - f) \cdot \frac{f^2}{(d_1 - f)^2 + \left(\frac{\pi w_1^2}{\lambda} \right)^2}. \quad (6)$$

Экспериментально измерялись величины w_2 и d_2 для различных d_1 и f . В табл. 1 приводятся результаты эксперимента и расчетные значения по формулам (5) и (6) преобразованного пучка для четырех различных линз.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и теоретических значений w_2 , d_2 и $d_2 - f$

Фокусы линз, см	Толщина линз, см	d_1 , см	w_2 , мм		d_2 , см	$d_2 - f$, см	
			эксперимент	теория		эксперимент	теория
15,0	0,5	175	0,035	0,030	16,3	1,18	1,25
25,0	1,0	177	0,050	0,052	28,8	4,00	3,60
33,5	0,8	176	0,063	0,062	40,3	6,50	6,77
40,0	1,1	178	0,079	0,090	50,0	10,00	9,90

Изучен закон расширения преобразованного пучка в окрестности минимального сечения. Результаты показаны на рис. 26 (для линзы $f=15$ см). Сплошная линия соответствует теоретической кривой, построенной согласно формуле (2). Из рисунка видно, что имеется замет-

ное систематическое различие в ходе теоретической и экспериментальных кривых. Возможно, здесь сказываются погрешности реальной линзы (например, сферическая абберация). Аналогичные результаты получены и для других трех линз.

Двухлинзовая система. Преобразование гауссовского пучка двухлинзовой системой исследовалось для наиболее важного случая, когда система близка телескопической. Расстояние между линзами d бралось равным 22,0; 22,2 и 23,2 см при фокусных расстояниях первой и второй линз соответственно 14,7 см и 7,5 см. Неточность юстировки телескопической системы $\Delta d = f_1 + f_2 - d$ составляет при этом соответственно 0,2; 0; -1,0 см.

Для двухлинзовой системы параметры падающего на систему и преобразованного системой пучков связаны уравнениями [1].

$$\omega_2 = \omega_1 \cdot \frac{f_2}{f_1} \left[1 + \frac{\Delta d}{f_1} \left(1 - \frac{s_1}{f_1} \right) \right] \quad (7)$$

$$\frac{s_1 - f_1}{f_1^2} + \frac{s_2 - f_2}{f_2^2} = \frac{\Delta d}{f_1^4} \left[(s_1 - f_1)^2 - \left(\frac{\pi \omega_1^2}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (8)$$

где ω_2 — минимальный радиус преобразованного системой пучка на расстоянии s_2 от главной плоскости второй линзы; $\omega_1 = 0,034$ см — минимальный радиус падающего на систему пучка на расстоянии s_1 от главной плоскости первой линзы.

Первая линза телескопической системы находилась на расстоянии 175 см от центра лазера. Для получения центрированной системы каждая линза в отдельности установлена так, чтобы пятно лазерного луча попадало в одну точку при наличии и при отсутствии на его пути линз.

Пятно лазерного луча фотографировалось на различных расстояниях от второй линзы. Все измерения выполнены при одинаковых условиях работы лазера. Генерируемая мощность лазера контролировалась и поддерживалась во время эксперимента постоянной. Число генерируемых аксиальных типов колебаний контролировалось при помощи интерферометра Фабри-Перо с расстоянием между зеркалами 15 см. Эксперимент производился при генерации трех аксиальных мод. Полученные результаты, обработанные по вышеописанной методике, показаны на рис. 2в. Как видно из рис. 2в, для двухлинзовой системы, близкой к телескопической, при данных условиях опыта преобразованный пучок является расходящимся, что качественно согласуется с формулой (8).

Выводы

1. Экспериментально показано, что излучение неон-гелиевого лазера, с длиной волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ в основном типе колебаний TEM_{00} представляет собой гауссовский пучок.

2. Теория преобразования гауссовского пучка однолинзовой системой хорошо подтверждается экспериментом.

3. Теория преобразования гауссовского пучка системой из двух линз, близкой к телескопической, качественно выполняется для значения $\Delta d \leq 1,0$ см.

4. При прохождении лазерного луча через оптические системы с увеличением числа поверхностей раздела сред усиливается интерфе-

ренционный эффект, в результате чего распределение интенсивности в сечениях преобразованного пучка становится неравномерным (появляются интерференционные кольца и полюсы).

Автор выражает благодарность А. И. Одинцову за полезные советы при оформлении статьи.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
5 апреля 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kogelnik H. — Bell Syst. Techn. J., 14, № 3, 1965.
2. Королев Ф. А., Одинцов А. И., Келов К. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 1966.
3. Яковлев К. П. — Математическая обработка результатов измерений. Изд-во техн.-теорет. лит., М., 1953.
4. Бойд Дж., Гордон Дж. — Лазеры (сб. статей) ИЛ, М., 1963.
5. Жонголович И. Д., Сабонина Т. Б. — Таблицы натуральных значений $\operatorname{tg} \frac{x}{2}$ и $\operatorname{tg}^2 \frac{x}{2}$ с пятью значащими цифрами. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1963.

УДК 665.592

С. Р. СЕРГИЕНКО
В. И. КОЗЮРО
В. А. ПРОКОПЧУК

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА И СТРУКТУРА ЧЕЛЕКЕНСКИХ ОЗОКЕРИТОВ

Для выяснения химической природы челекенских озокеритов несколько образцов их подробно исследовалось по схеме, приведенной в работе [7]. Исследование кристаллической структуры фракций озокеритов на электронном микроскопе ЭМ-5 является прямым продолжением и дополнением исследований с помощью поляризационного микроскопа МП-6 тех же фракций при увеличении в 250—750 раз. Электронный микроскоп один из немногих приборов, позволяющих видеть непосредственно тонкую структуру. А свойства вещества определяются его структурой. Существенным недостатком при работе на ЭМ-5 была невозможность исследования мягких фракций озокеритов с температурой плавления менее 60°, которые испаряются или просто выгорают под воздействием глубокого вакуума ($3 \cdot 10^{-4}$), и теплового действия электронного пучка.

Методика приготовления образцов

Кристаллическую массу можно получить из расплава, из раствора или газообразной фазы. Препарирование образцов для ЭМ-5 велось из раствора в изооктане. Кристаллы выпадали на коллодиевой подложке, нанесенной на медную сетку, сушились и напылялись хромом. Съемка проводилась при увеличении в 15 000 раз.

К теории вопроса. Теории роста кристаллов посвящено много работ [1, 2, 3, 4, 12]. Одни объясняют механизм роста кристаллов [1], другие дают математическое обоснование этому вопросу [2]. Френк [1] утверждает, что большинство кристаллов несовершенно. Это несовершенство выражается в появлении дислокаций—дефектов в кристаллах. В соответствии со взглядами Тейлора [9], Орована [10] и др., все несовершенные кристаллы растут по дислокационному механизму. По определению Дж. Рейнольдса [4], дислокации — есть линейные нарушения в кристаллах, если последние имеют дефекты ориентации в решетке.

Объект исследования. В настоящем исследовании приведены данные, полученные при изучении с помощью ЭМ-5 парафино-циклопарафиновых углеводородов, выделенных из челекенских озокеритов. В качестве образцов для исследования были взяты фракции, полученные при карбамидной и тиокарбамидной обработке, а также узкие фракции

глубоковакуумной перегонки парафино-циклопарафиновых (ПЦП) углеводородов образцов озокеритов 1, 3, 4, 5.

Результаты карбамидной [8] и тиокарбамидной обработки ПЦП фракций челекенских озокеритов показали, что основная масса этих образцов состоит из парафинов н. строения, поэтому как эталон на ЭМ-5 рассматривался н. дотриаконтан (рис. 1а, б). Исходный образец, вероятно, с примесями разветвленных структур, кристаллизовался в форме (рис. 1а), мало напоминающей известную из литературы электронномикроструктурную структуру индивидуальных н. парафинов [3, 4, 5, 6]. На рис. 1б показана электронномикроструктурная структура н. дотриаконтана ($C_{32}H_{65}$) после очистки карбамидом. После такой очистки температура плавления н. дотриаконтана повысилась от 68,4 до 69,0°.

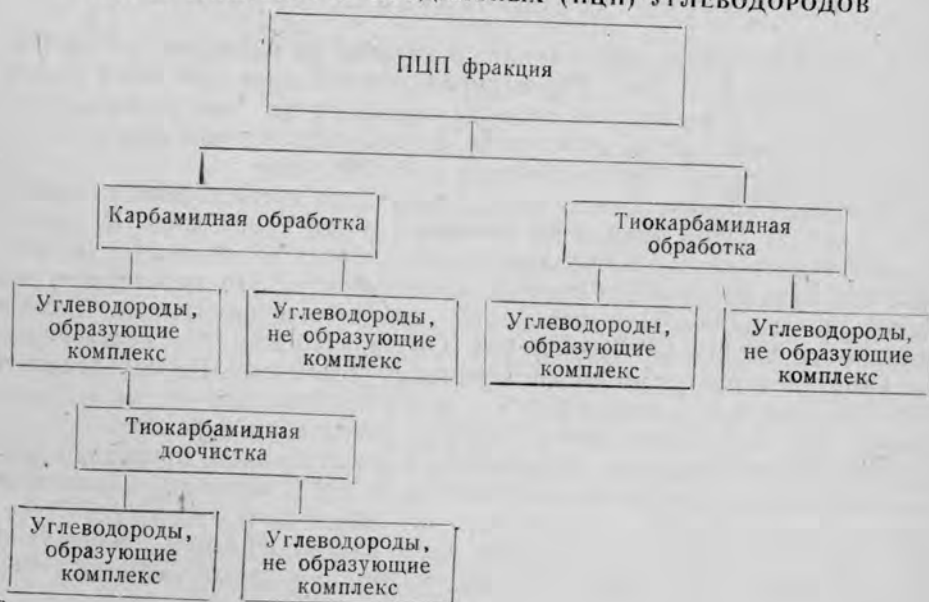
В очищенном н. дотриаконтане развитие кристалла идет типично по спирально-ступенчатому механизму, как у всех несовершенных кристаллов. Кристалл его образован двумя дислокациями (рис. 1б).

Для парафино-циклопарафиновых фракций образцов озокеритов 1, 3, 4, 5 сделана попытка исследования электронномикроструктурной структуры. Все ПЦП фракции четырех образцов оказались неустойчивыми в условиях наблюдения. На рис. 1в, г приведены электронномикрофотографии ПЦП фракций образцов 4 и 5 соответственно. Нестабильность ПЦП фракций в колонне ЭМ-5 объясняется их широким составом. Это видно из результатов карбамидной и тиокарбамидной обработки и фракционирования в глубоком вакууме. В зависимости от месторождения озокерита в предельной части углеводородов содержалось от 11 до 33% разветвленных структур парафинов, что оказывало существенное влияние на свойства исходной ПЦП фракции.

Микроструктурная структура ПЦП образцов 1, 3, 4 разрушается в глубоком вакууме при тепловом воздействии электронного пучка. Лишь у ПЦП образца 5 (рис. 1г) заметны слабые очертания пластинок в форме ромба, что объясняется большей однородностью этой фракции.

Исходные ПЦП-фракции дифференцировались карбамидом и тиокарбамидом (см. схему).

СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ (ПЦП) УГЛЕВОДОРОДОВ



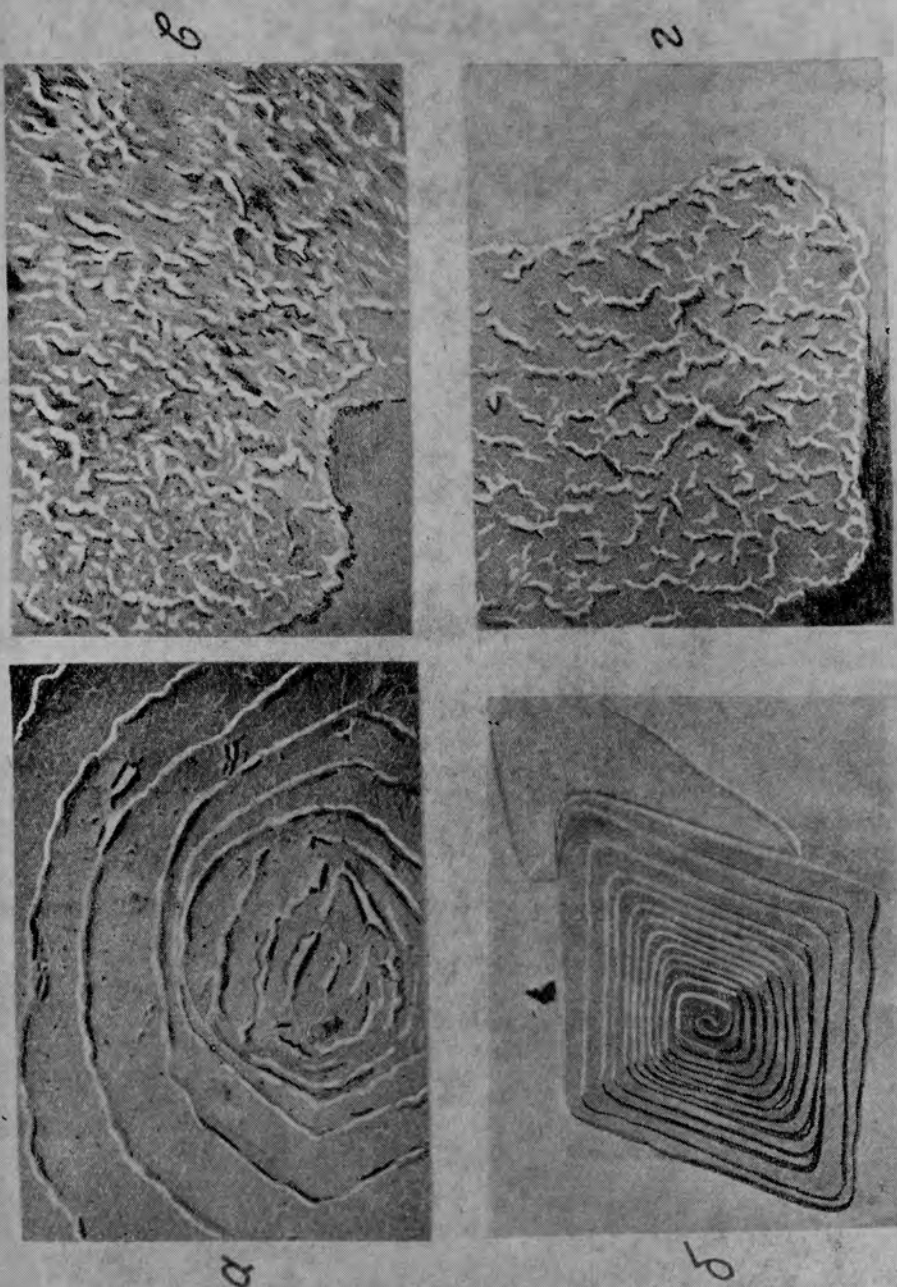


Рис. 1. Электронномикрофотографии структуры п. догрияконтана: а — до очистки его карбамидом; б — монокристалл очищенного карбамидом п. догрияконтана; в — ПЦП фракции образца 4; г — ПЦП фракции образца 5.

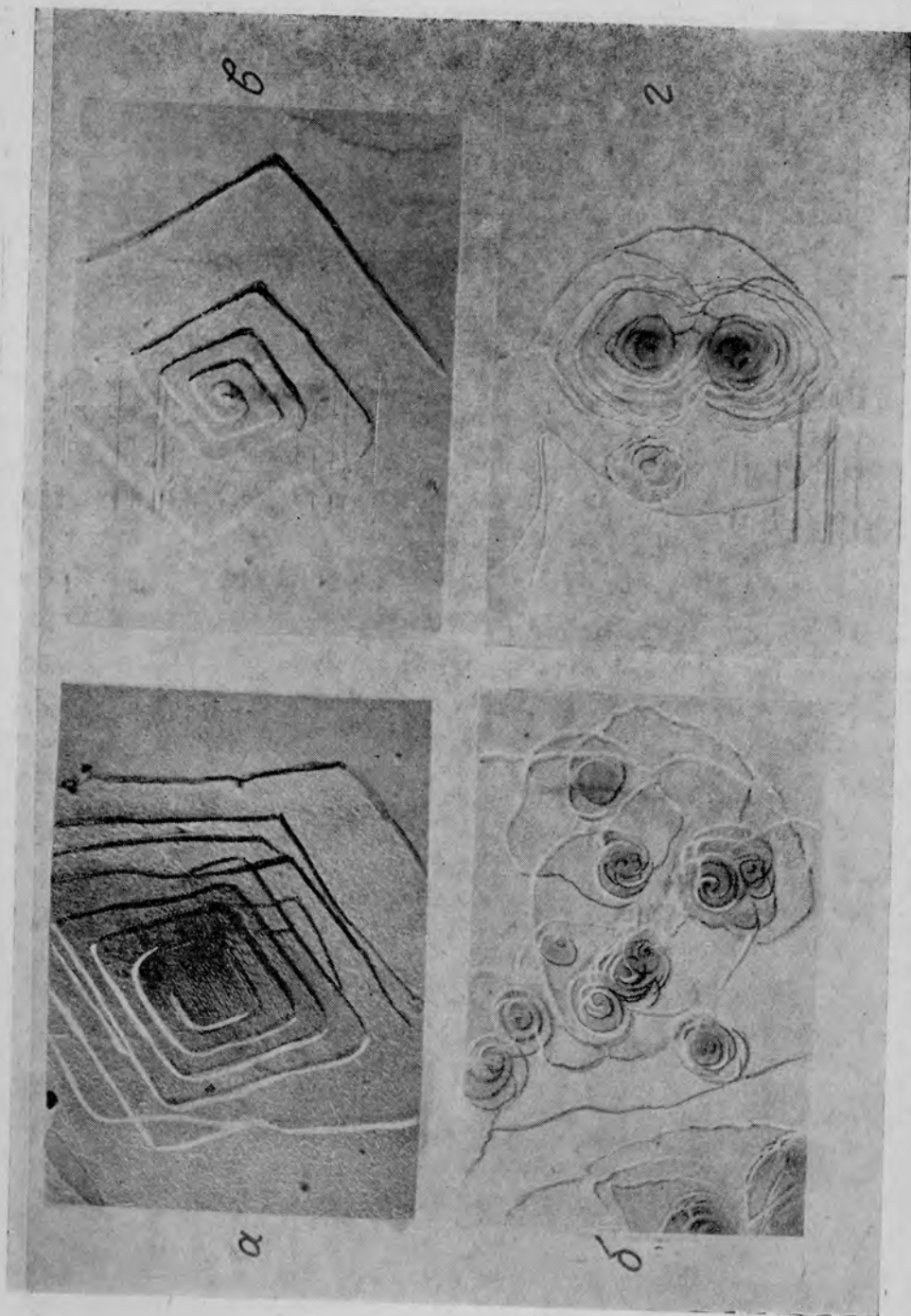


Рис. 2. Электронномикрофотографии структуры углеводородов из ПЦП фракций образцов 4 и 5 соответственно: а, в — образующих комплекс с карбамидом; б, г — не образующих комплекс с карбамидом.

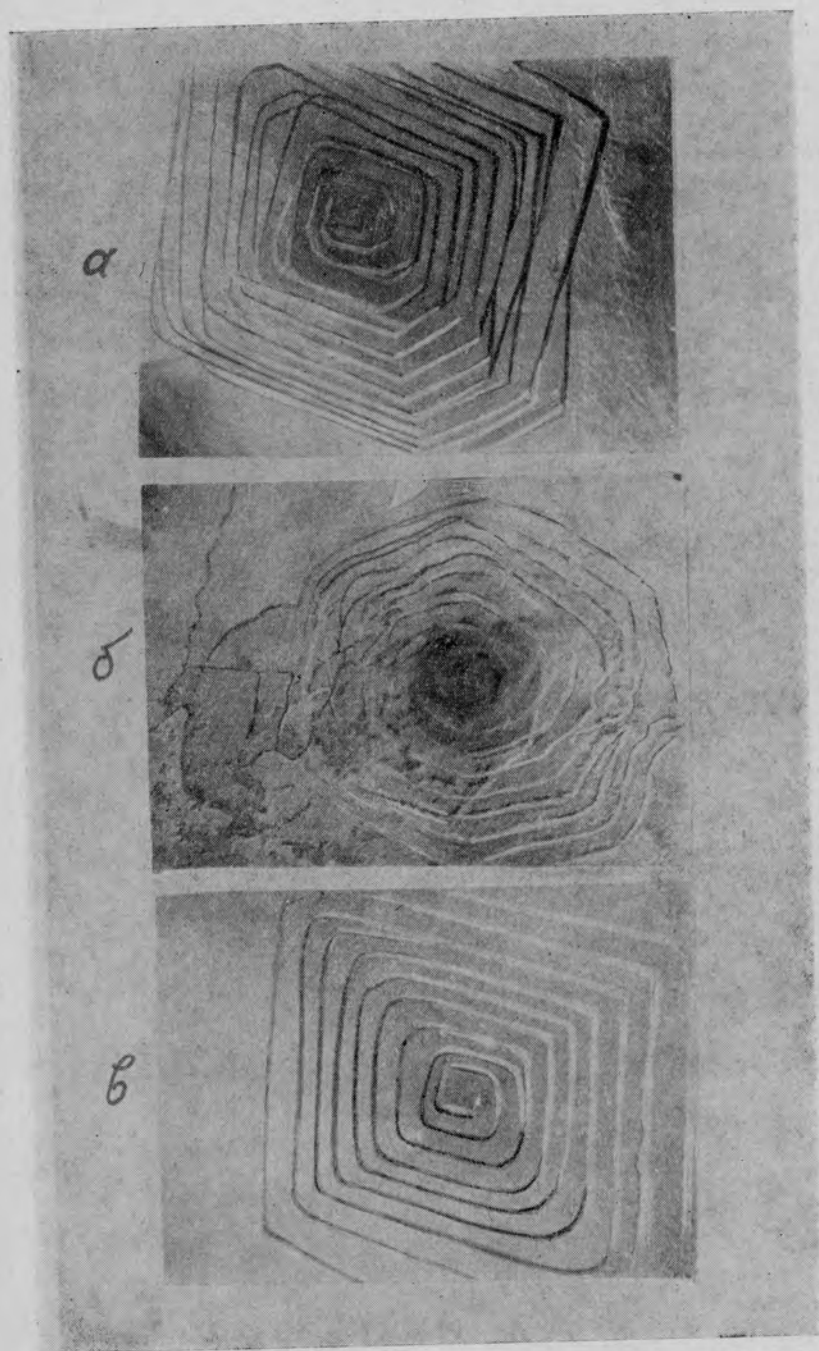


Рис. 3. Электронномикрофотографии углеводородов, образующих комплекс с карбамидом, полученных из ПЦП соответствующих образцов озокеритов после доочистки их тиокарбамидом. а—Из образца 1; в—из образца 3; б—примеси выделенной при тиокарбамидной доочистке ПЦП фракции образца 1.

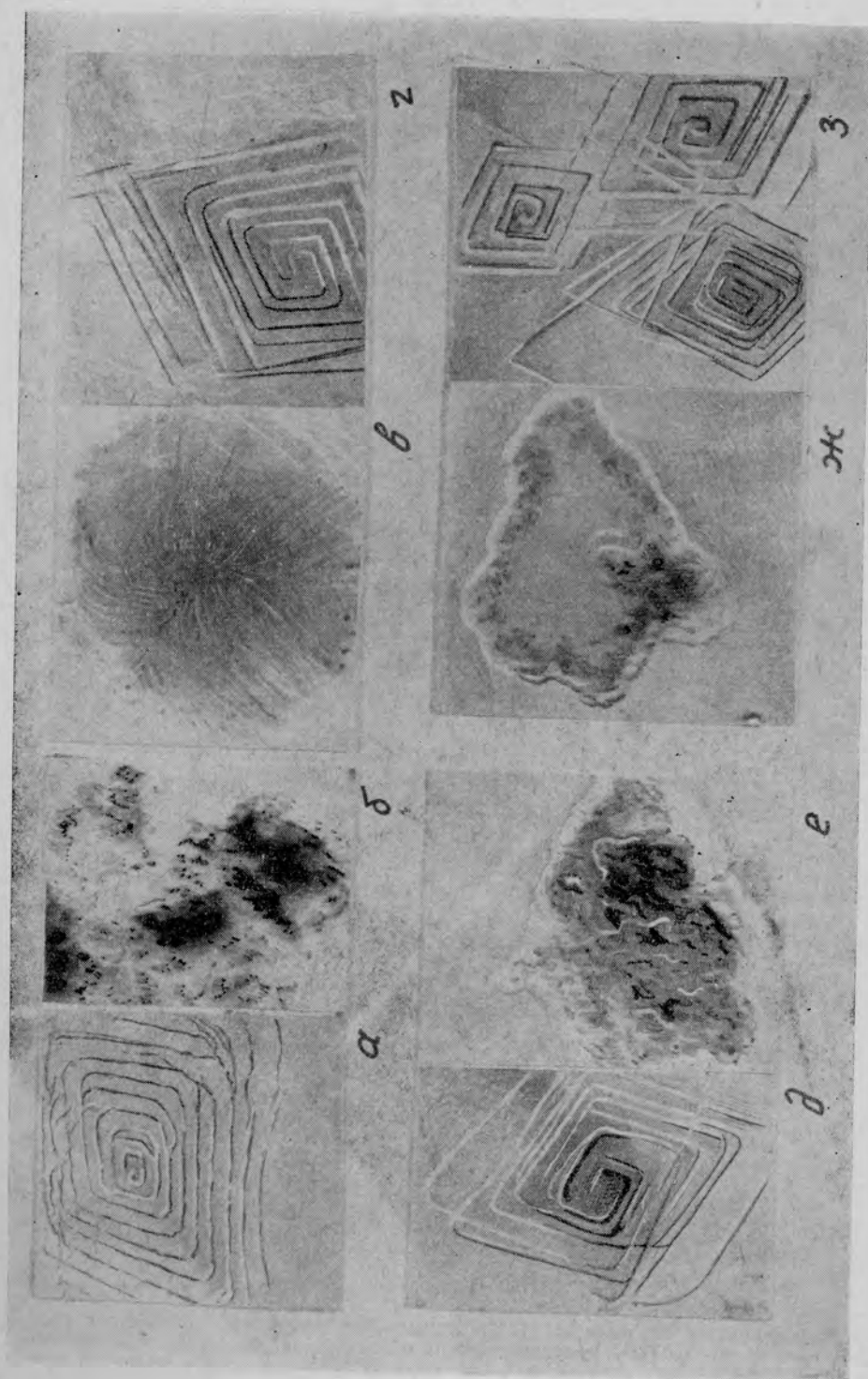
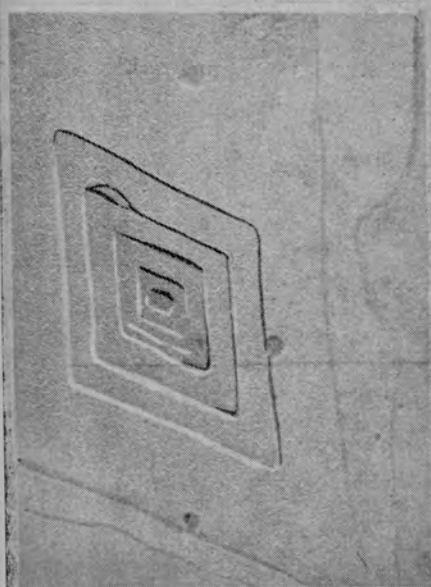
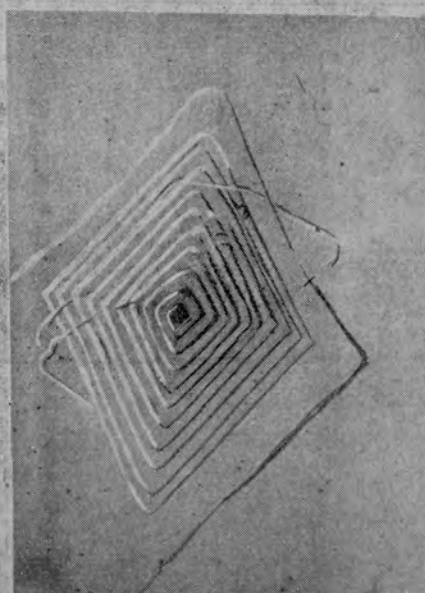


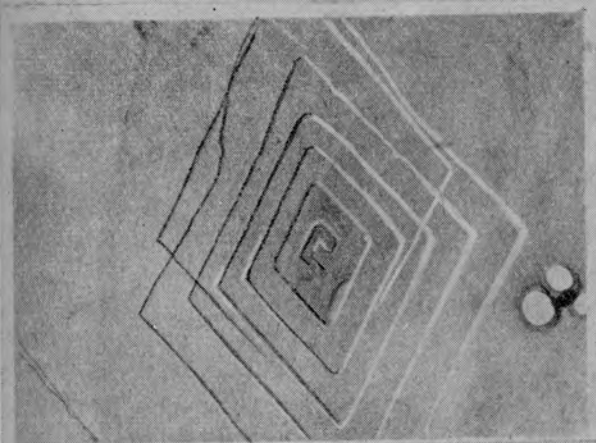
Рис. 4. Электронномикрофотографии ПЦП фракций образцов 1, 3, 4, 5 озокеритов после прямой обработки их тиокарбамидом. а, г, д, з—Не образующих комплекс с тиокарбамидом; б, в, е, ж—образующих комплекс с тиокарбамидом.



а



б



в

Рис. 5. Электронномикрофотографии монокристаллов фракций глубоковакуумной перегонки. а—фракции 205—215° из ПЦП образца 3; б—фракции 255—275° из ПЦП образца 5; в—фракции 205—215° из ПЦП образца 4.

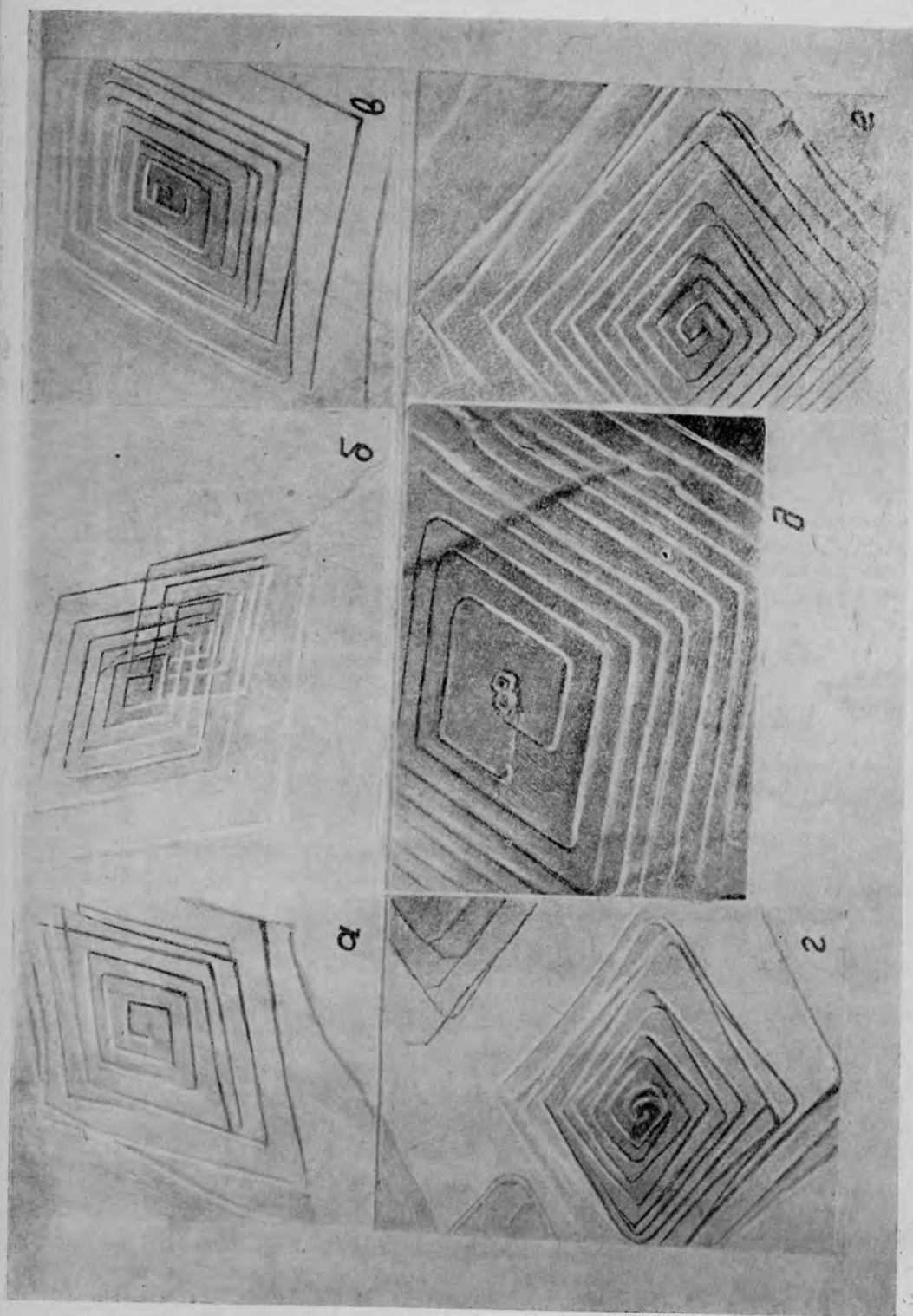


Рис. 6. Электронномикрофотографии фракций глубоковакуумной разгонки ППП углеводородов образцов 5 и 4. а, б, в—Три монокристалла фракции 215—225° из ППП образца 5; г, д, е—Монокристаллы фракции 185—195° из ППП образца 4. Все электроны

образца 5; г, д, е—монокристаллы фракции 185—195° из ПЦП образца 4. Все электронно-микроскопические снимки выполнены на 15 000 раз. Цветные микрофотографии

Обработкой ПЦП фракций карбамидом для всех образцов получены углеводороды, образующие и не образующие комплекс, существенно различающиеся своими физико-химическими показателями: температурой плавления, удельным весом, молекулярным весом и др. (табл. 1).

Углеводороды, образующие комплекс с карбамидом, по результатам электронномикроскопического исследования, заметно отличаются по микрокристаллической структуре от исходных ПЦП фракций, а также от углеводородов, не образующих комплекс с карбамидом. Различие в кристаллической структуре этих фракций отмечается даже на МП-6 [7]. Для углеводородов, образующих комплекс, характерна более упорядоченная структура (рис. 2а, в).

Для всех ПЦП углеводородов, образующих комплекс с карбамидом, отчетливо видна тенденция развития кристаллов ступенчато по спирали, что характерно для парафинов нормального строения, н. $C_{32}H_{66}$ и др. (рис. 1б). На рис. 2а, в показана электронномикроскопическая структура углеводородов из ПЦП образцов озокеритов 4 и 5 соответственно, образующих комплекс с карбамидом. Заметно, что кристалл на рис. 2в образован одной правой дислокацией.

Углеводороды, не дающие кристаллический комплекс с карбамидом, образуют круговые пластинчатые наслоения, растущие по спирали (рис. 2б, г). Образцы ПЦП углеводородов из озокерита месторождения Дагаджик содержат незначительное число кольчатых структур, а для ПЦП образца 5 (Аймед-Мешед) отмечается почти полное их отсутствие. Микрокристаллическая структура характеризует разветвленные парафины, то есть углеводороды, не образующие комплекс с карбамидом.

Углеводороды, не образующие комплекс с карбамидом (рис. 2б, г), отличаются от углеводородов, способных образовывать такой комплекс (рис. 2а, в), не только физико-химическими свойствами, но и своей электронномикроскопической структурой. Она определяется структурой слабозветвленных парафинов и выражена круговыми наслоениями, развившимися ступенчато по спирали.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что неразветвленные структуры парафинов, образующие кристаллический комплекс с карбамидом, характеризуются более высоким молекулярным весом, чем разветвленные формы парафинов, не образующие комплекс с карбамидом.

Углеводороды, регенерированные из комплекса с карбамидом, по кристаллической структуре почти полностью соответствовали н. парафинам. Обработка их тиокарбамидом позволяла удалить из них остатки захваченных разветвленных структур. Удаленные тиокарбамидом углеводороды — в основном разветвленные структуры. Микрокристаллическую структуру их не удается наблюдать в электронном микроскопе из-за их быстрого разрушения. Некоторое представление об их структуре дает рис. 3б. После доочистки ПЦП образца 4 тиокарбамидом регенерированная из комплекса фракция расплывается под микроскопом.

Таблица 1

Влияние карбамидной обработки на парафино-циклопарафиновые фракции озокеритов

Исходные ПЦП фракции	Мол. вес	
	Образующие комплекс с карбамидом	Не образующие комплекс с карбамидом
Образец 3	467	336
Образец 4	442	379
Образец 5	553	323

В результате тиокарбамидной доочистки углеводов, образующих комплекс с карбамидом, выделенных из ПЦП фракций образцов озокеритов 1 и 3 получены фракции более однородного состава. Электронномикроструктурная структура этих фракций выражена крупными спирально-ступенчатыми кристаллами (рис. 3а, в).

Была проведена прямая обработка тиокарбамидом исходных ПЦП фракций. Результаты наблюдений на ЭМ-5 образцов, полученных при такой обработке, приведены на рис. 4. Снимки (а, г, д, з) и (б, в, е, ж) представляют электронномикроструктурную структуру углеводов из ПЦП фракций образцов 1, 3, 4, 5, соответственно не образующих и образующих комплекс с тиокарбамидом. Во всех случаях та часть ПЦП углеводов, которая не вступает в реакцию комплексообразования с тиокарбамидом, характеризовалась отчетливой ромбической формой кристаллов, что указывает на неразветвленную структуру парафинов. Кристаллическую структуру как разветвленных парафинов, так и парафинов нормального строения, но содержащих в молекуле менее 30 С-атомов, например $C_{20}H_{42}$ и $C_{24}H_{50}$, не удается наблюдать под электронным микроскопом, так как они расплываются или испаряются совсем.

Интересные данные получены по характеру роста кристаллов узких фракций глубоковакуумной перегонки. Кристаллы этих фракций имеют достаточно большие межплоскостные расстояния и подходящий габитус. Плоскости разрешаемой решетки примерно перпендикулярны подложке. Кристаллы достаточно контрастны, следовательно, они имеют высокий структурный фактор. Рассматриваемые фракции устойчивы к воздействию пучка электронов. Все это делает возможным применение электронного микроскопа при изучении фракций озокерита. На рис. 5а показана спираль роста на грани кристалла фракции 205—215°, полученной от перегонки ПЦП образца 3.

Для фракций 205—215° образца 4 спираль роста образована (рис. 5в) двумя дислокациями противоположного знака, при этом расстояние между дислокациями больше величины диаметра критического центра кристаллизации. Образуется замкнутая петля.

На рис. 6а, б, в помещены три кристалла фракции 215—225° из ПЦП образца 5. В случае (б) и (в) кристаллы образованы от двух дислокаций противоположного знака, это особенно отчетливо видно в случае (б), где расстояние между дислокациями гораздо больше величины диаметра критического центра кристаллизации.

На рис. 6г, д, е показаны спирали роста на гранях кристаллов фракции 185—195° образца 4. Для случаев (г) и (е) спирали образованы двумя правыми дислокациями. На рис. 4д виден недостроенный до конца монокристалл, состоящий из замкнутых ступенек. На последней недостроенной площадке заметны дислокации в форме трех замкнутых петель. Перпендикулярно большой диагонали ромба проходят морщины, что очень похоже на образование морщин у полимеров [11].

Выводы

1. Узкие фракции вакуумной перегонки ПЦП углеводов различных образцов озокеритов имеют микроструктурную структуру, соответствующую таковой парафинов нормального строения. От 25 до 45% ПЦП углеводов сконцентрировано в головных и остаточных фракциях разгонки и представляют собой разветвленные парафиновые структуры и гибридные парафино-циклопарафиновые углеводороды.
2. Исследование электронномикроструктурной структуры от-

дельных групп предельных углеводородов, выделенных из озокеритов, дало хорошие результаты для суждения об их структуре и подтвердило надежность метода комплексобразования с карбамидом для выделения неразветвленных форм парафинов.

3. Результаты, полученные при микрокристаллоскопическом исследовании с помощью поляризационного микроскопа (250—270) и электронного микроскопа (15 000), хорошо согласуются.

4. Парафино-циклопарафиновые углеводороды, выделенные из четырех образцов озокеритов Аймен-Мешед и Дагаджика, на 55—75% состоят из предельных углеводородов нормального строения.

5. Углеводороды, образующие кристаллический комплекс с карбамидом, по характеру микрокристаллической структуры, наблюдаемой в электронном микроскопе, относятся к несовершенным кристаллам.

6. Получены монокристаллы из узких фракций разгонки ПЦП углеводородов. Показано, что образование пирамид роста идет по дислокационному механизму.

Авторы выражают глубочайшую благодарность Ю. Л. Ищуку и Н. Я. Рудаковой за ценные советы и содействие, оказанное при выполнении настоящей работы, а также работы [7].

Институт химии
АН Туркменской ССР

Львовский филиал
ВНИИПКНефтехим

Поступило
20 мая 1967 г.

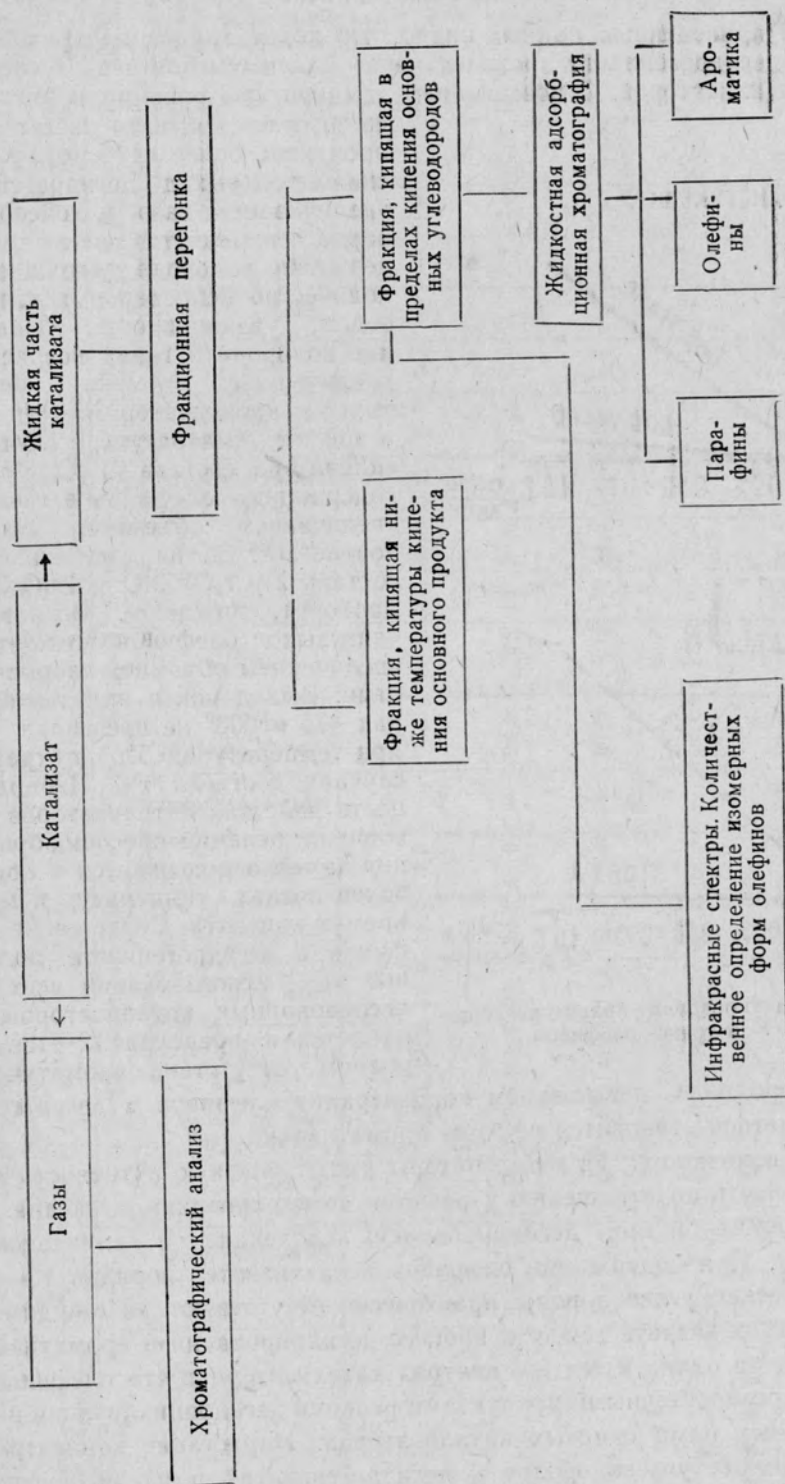
ЛИТЕРАТУРА

1. Франк Ф. — В сб. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сб. I. Рост кристаллов. ИЛ, М., 1950.
2. Бартон В., Кабера Н., Франк Ф. — В сб. Элементарные процессы роста кристаллов. ИЛ, М., 1959.
3. Варма А. — Рост кристаллов и дислокации. ИЛ, М., 1958.
4. Физика и химия твердого состояния органических соединений. Под ред. Ю. А. Пентина. Изд-во «Мир», М., 1957.
5. Anderson N. G., Dawson I. M. — Proc. Roy. Soc., A. 218, p. 255, 1953.
6. Dawson I. M., Wand V. — Proc. Roy. Soc., A. 206, p. 555, 1951.
7. Сергиенко С. Р., Козюро В. И. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1967.
8. Сергиенко С. Р., Козюро В. И. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1965.
9. Taylor G. I. — Proc. Roy. Soc., A. 145, p. 365, 1934.
10. Orowan E. — Z. s. f. Phys., 89, 605, 1934.
11. Keller A., Basset D. C. — J. Roy. Mikroskop. Soc., 79, 243, 1960.
12. Вронский С., Орлов А. — Проблемы современной физики, № 9, 3, 1957.
13. Лукьянович В. М. — Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Методика и применение. Изд-во АН СССР, 1960.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ Н.ПАРАФИНОВ НАД ОКИСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

В настоящей работе приводятся данные по дегидрированию н. парафинов $C_7—C_{16}$ на хромовоцинковом катализаторе состава $ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$ и сравнительные данные по дегидрированию н.додекана и н.гексдекана на трех типах катализаторов состава $ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$, $ZnO \cdot Cr_2O_3$ и $FeCr_2O_4 \cdot Fe_2O_3$, которые имели близкую активность и избирательность в отношении выхода олефинов в реакции дегидрирования н.гексана [1, 2]. В работе использовались синтетические углеводороды. Исходные н. парафины предварительно сушились и перегонялись над металлическим натрием. Свежеперегнанные н. парафины, выкипавшие в пределах одного градуса, характеризовались константами, близкими к табличным. Каталитическое дегидрирование углеводородов проводилось на проточной установке вертикального типа с автоматическим электронным регулятором температуры. Колебания температуры во время опыта $\pm 2^\circ$. В реактор загружалось 40 мл свежего катализатора и пропускалось 40 мл углеводорода. Продукты реакции исследовались с использованием методов четкой ректификации, адсорбционной хроматографии, инфракрасной спектроскопии. Определение концентрации олефинов в продуктах реакции проводилось параллельно двумя методами: бромометрией [3] и с помощью инфракрасной спектроскопии [4]. Инфракрасные спектры поглощения снимались на приборе ИКС-14 в области $600—1050\text{ см}^{-1}$. Оптическая плотность измерялась в максимуме характеристических полос поглощения ($722, 909$ и 965 см^{-1}). Во всех измерениях учитывался рассеянный свет с помощью пластинки LiF. Концентрации α - и транс-олефинов находились по градуировочным графикам (рис. 1). Газ анализировался на хроматографе ХТ-2М. Удельный вес газа определялся газовым пикнометром, содержание кокса на отработанном катализаторе по методу [5]. Изучение кинетики реакции проводилось в широких интервалах температур и объемных скоростей (табл. 1, 2, 3).

Схема анализа продуктов дегидрирования



Обсуждение результатов, полученных экспериментально

Из приведенных данных видно, что концентрация продуктов реакции в дегидрогенизате проходит через максимум для всех исследованных катализаторов. С повышением температуры реакции и увеличением

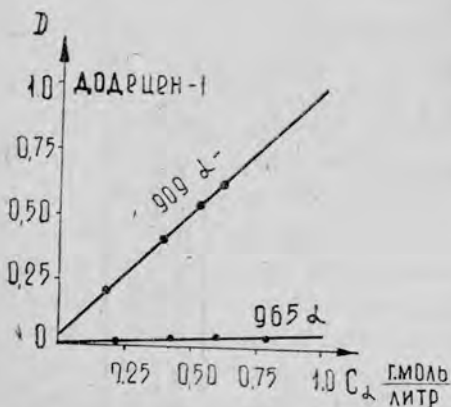
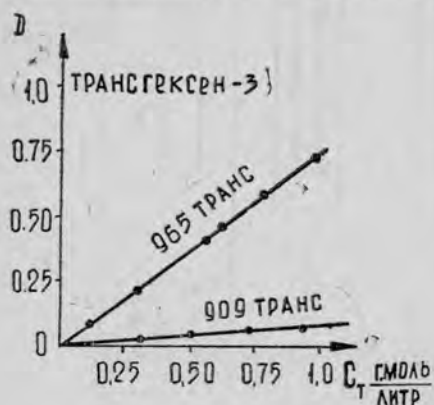


Рис. 1. Градуировочные кривые поглощения α- и транс-олефинов.

углеводородов. С повышением концентрации олефинов в дегидрогенизате заметной становится реакция ароматизации.

Как показано [1, 2], катализаторы имеют близкую активность и избирательность по отношению к реакции дегидрирования н.гексана. Это подтвердилось и при дегидрировании н.додекана и н.гексадекана (табл. 4). При содержании олефинов в катализате порядка 13—15% ароматические углеводороды практически отсутствуют. По-видимому, это можно объяснить тем, что процесс дегидрирования и ароматизации протекает на одних и тех же центрах катализатора и что олефины являются промежуточными продуктами реакции дегидроциклизации на исследованных нами окисных катализаторах. Нарастание концентрации ароматических углеводородов в дегидрогенизатах резко возрастает в том случае, когда содержание олефинов значительно превышает критический концентрационный минимум — 13—15%.

с увеличением времени контакта растет выход продуктов более глубокого распада, снижается выход дегидрогенизата, увеличивается газо- и коксообразование и изменяется состав газа: содержание водорода уменьшается, а количество непредельных углеводородов увеличивается. Содержание водорода в газах возрастает с увеличением времени контакта сырья с катализатором. При одной и той же температуре в случае катализатора состава $FeCr_2O_4 \cdot Fe_2O_3$ содержание олефинов в газах с увеличением объемной скорости возрастает, а на катализаторах состава $ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$ и $ZnO \cdot Cr_2O_3$, наоборот, снижается. Во всех случаях выход олефинов снижается с увеличением объемной скорости подачи. Выход кокса при температурах 475 и 500° не превышал 2%, при температурах 525° в отдельных случаях достигал 3%. Избирательность действия катализаторов в отношении реакции олефинообразования заметно повышается в области более низких температур и малых времен контакта. Содержание олефинов в дегидрогенизате, полученных при использовании всех трех исследованных катализаторов, колеблется в пределах 12—13% при полном отсутствии ароматических

Результаты дегидрирования н. парафинов C_7-C_{16} на цинкхромовом катализаторе
состава $ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$ (температура 500° , объемная скорость $1,5 \text{ час}^{-1}$)

Выход продуктов, % вес.		Характеристика продуктов реакции																					
		Крекинг-продукты						Катализат с тем же числом С-атомов, что и у исходного парафина															
газа	кокс + потери	Выход фракции, % вес.				Свойства		Содержание		выход фракции, % вес.	Свойства			Содержание олефинов, %									
		начало кипения, °С	n_D^{20}	мол. вес	йодное число	олефинов	ароматических	n_D^{20}	мол. вес		йодное число	по йодному числу мол. весу	по данным ИК-спектроскопии	α -	транс-	на фракцию олефинов	сulfид-роганизм	хрома-торг-фий					
Дегидрогенизат																							
н. Гептан	3,0	5,0	1,0	73,0	1,4072	88,6	18,0	6,3	—	93,5	1,3882	98	29,9	11,6	10,8	2,3	4,3	4,2	21,3	39,8	39,8	—	—
92,0																							
н. Октан	3,8	2,1	1,9	66,5	1,4098	104,0	124,0	49,0	—	94,2	1,3998	109	30,6	13,2	17,0	4,0	6,0	7,0	23,5	35,3	41,2	1,0	1,5
94,1																							
н. Ундекан	2,8	2,7	2,6	77,0	1,4100	118,8	156,4	73,2	—	94,2	1,4216	152	21,7	13,0	13,8	5,1	3,6	5,1	37,0	26,0	37,0	1,0	1,2
94,5																							
н. Додекан	2,9	4,8	4,8	82,0	1,4100	122,3	190,8	92,0	—	93,5	1,4252	165	22,4	14,6	13,8	5,5	2,6	5,7	39,8	19,9	41,3	1,2	1,4
92,3																							
н. Тетрадекан	6,1	4,7	5,0	67,0	1,4156	125,6	186,5	92,3	0,5	92,1	1,4316	192	16,6	12,8	12,6	5,3	2,0	5,3	42,0	16,0	42,0	1,5	1,5
89,2																							
н. Гексадекан	7,0	4,4	7,7	77,0	1,4162	128,2	180,0	91,0	0,8	90,4	1,4390	223	15,9	14,0	14,4	6,2	1,8	6,4	43,0	12,6	44,4	1,7	1,9
88,6																							

Таблица 2

Результаты дегидрирования н. парафинов C_{12} и C_{16} на окисных катализаторах

Условия опыта	Выход продуктов, % вес				Характеристика продуктов реакции										Фракция C ₁₂ и C ₁₆												
	температура, °C	объемная скорость, час ⁻¹	дегидрогенизата		газа	кокс + потери	выход фракции, % вес.	Свойства			содержание, %	Свойства			Содержание олефинов, %				содержание ароматических								
			начало кип., °C	n _D ²⁰				мол. вес	йодное число	олефинов		ароматических	выход фракции, %	n _D ²⁰	мол. вес	йодное число	по данным ИК-спектрокопии	α-транс-	α-на фракцию олефинов, %	цис-транс-	цис-						
																						цис-	транс-	α-на фракцию олефинов, %	цис-		
Катализатор																											
ZnCr ₂ O ₄ ·ZnO	н. Додекан	1,5	97,3	2,5	0,2	4,0	98	1,4116	130,6	171,2	88,0	—	94,4	1,4250	166,8	19,8	13,0	12,6	5,2	1,8	5,6	4,3	14,3	4,4	1,0	1,2	
	475	1,5	92,3	2,9	4,8	4,8	82	1,4110	122,3	190,8	92,0	—	93,5	1,4252	165,3	22,4	14,6	13,8	5,5	2,6	5,7	39,8	19,9	41,3	1,2	1,4	
	500	2,0	94,3	2,5	3,2	3,4	91	1,4120	128,0	172,9	87,2	—	95,3	1,4250	165,8	17,3	11,3	11,6	4,8	1,2	5,6	41,4	10,2	48,2	—	—	
	525	2,5	95,1	2,1	2,8	2,2	102	1,4122	130,2	172,7	83,6	—	95,8	1,4236	166,0	12,5	8,2	8,3	3,5	0,8	4,0	42,1	9,7	48,2	—	—	
	525	2,0	92,0	3,8	4,2	11,2	77	1,4100	129,9	172,3	88,2	5,6	87,1	1,4310	163,0	34,6	22,2	22,5	7,6	7,8	7,1	33,8	31,6	34,6	10,3	11,0	
ZnO·Cr ₂ O ₃	475	1,5	96,8	2,6	0,6	2,0	116	1,4118	131,0	167,8	86,5	—	95,9	1,4240	166,4	10,9	7,2	7,2	4,3	—	2,9	62,5	—	37,5	—	—	—
	500	1,5	93,1	3,3	3,6	5,2	101	1,4093	121,6	177,5	85,0	—	93,4	1,4252	164,2	20,4	13,2	13,7	5,4	0,6	7,7	39,4	4,4	56,2	1,3	1,6	
	525	2,0	94,1	2,7	3,2	3,6	108	1,4100	122,0	168,6	86,0	—	94,8	1,4250	165,0	16,9	11,0	10,2	5,3	—	4,9	52,0	—	48,0	0,8	1,0	
	525	2,5	94,9	2,2	2,9	2,5	118	1,4116	130,2	171,0	87,8	—	96,0	1,4244	166,7	12,8	8,4	7,9	4,6	—	3,3	53,3	—	41,7	0,2	0,5	
	525	2,0	89,1	7,3	4,0	10,6	76	1,4072	118,6	188,5	88,0	4,2	87,6	1,4328	162,6	42,4	27,0	26,6	11,0	2,8	12,8	41,4	10,4	48,2	11,8	12,6	
FeCr ₂ O ₄ ·Fe ₂ O ₃	475	1,5	92,1	4,4	3,5	7,2	78	1,4100	120,2	172,9	82,0	4,0	91,0	1,4312	163,0	36,8	23,7	24,2	10,3	2,5	11,4	42,0	10,3	47,7	5,6	6,0	
	500	1,5	96,0	3,2	1,8	4,4	81	1,4123	128,6	162,2	82,0	—	93,9	1,4249	166,6	18,4	12,5	12,6	6,3	1,8	4,5	49,8	14,3	35,9	—	—	
	525	1,5	92,5	3,6	3,9	7,7	77	1,4104	123,3	173,3	86,6	2,3	90,7	1,4244	164,4	28,0	18,0	18,4	7,6	1,8	9,0	40,3	10,9	48,8	2,7	2,8	
	525	2,0	93,7	3,2	3,1	6,3	80	1,4110	123,2	164,7	82,0	1,1	92,0	1,4244	165,0	24,2	15,6	16,2	7,6	3,8	4,8	46,8	23,6	29,6	2,2	2,6	
	525	2,5	94,2	2,9	2,9	3,3	92	1,4123	133,0	154,6	91,0	—	94,8	1,4242	166,1	15,7	10,2	9,8	5,4	2,6	1,8	55,1	12,6	51,4	—	—	
FeCr ₂ O ₄ ·Fe ₂ O ₃	475	2,0	85,8	9,0	5,2	11,2	79	1,4112	121,8	187,5	89,8	4,6	87,0	1,4310	162,6	32,9	21,0	20,6	6,8	2,8	11,0	33,0	13,6	33,4	7,8	8,6	
	500	2,5	89,6	6,8	3,6	8,3	80	1,4115	124,0	164,6	80,3	2,1	89,7	1,4300	164,0	28,3	18,3	18,9	6,8	2,1	10,0	36,2	10,8	53,0	4,4	4,7	

$ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$
 $ZnO \cdot Cr_2O_3$
 $FeCr_2O_4 \cdot Fe_2O_3$

н. Гекса- декан 475	1,5	94,0	2,1	3,9	6,2	92	1,4170	162,0	208,2	82,0	—	92,0	1,4388	223,6	15,7	13,8	13,3	6,1	1,9	5,3	45,8	2	46,0	1,5	1,6
	1,5	88,6	7,0	4,4	7,7	77	1,4162	128,2	180,0	91,0	0,8	90,4	1,4390	222,6	15,9	14,0	14,4	6,2	1,8	6,4	43,0	12,6	44,4	1,7	1,9
500	2,0	92,8	4,0	3,2	5,2	91	1,4160	130,6	169,3	87,0	—	93,4	1,4386	222,7	14,7	13,0	13,3	5,8	1,1	6,3	43,6	9,0	47,4	—	—
	2,5	94,4	3,6	2,0	4,4	104	1,4166	160,8	136,0	86,0	—	93,8	1,4382	223,2	13,4	11,8	12,0	5,3	0,6	5,7	45,6	5,2	49,2	—	—
525	2,0	85,1	9,9	5,0	18,0	80	1,4200	110,2	226,5	92,0	5,5	80,1	1,4472	220,9	34,4	29,9	30,2	10,3	9,2	10,7	34,0	30,6	35,4	10,2	10,8
	3,0	87,6	7,8	4,6	15,0	86	1,4181	128,4	171,8	87,0	5,2	83,2	1,4450	221,1	31,7	27,6	28,4	10,2	8,1	10,1	35,4	29,3	35,3	9,2	9,4
	4,0	89,0	7,0	4,0	9,8	121	1,4180	136,6	156,2	84,0	2,6	88,4	1,4442	222,2	26,7	23,4	23,8	9,5	6,0	8,3	39,9	26,3	34,8	4,1	4,8
475	1,5	94,2	2,0	3,8	3,8	103	1,4142	131,8	154,3	80,0	—	94,5	1,4380	222,0	9,4	8,2	8,9	4,9	1,0	3,0	55,0	11,3	33,7	0,4	0,5
500	1,5	89,6	6,9	3,5	7,3	112	1,4072	120,6	181,0	85,9	—	90,8	1,4388	220,6	16,8	13,3	13,3	5,6	1,3	6,3	42,8	9,8	47,4	0,9	1,3
	2,0	94,0	3,6	2,4	5,2	126	1,4120	122,0	169,8	81,6	—	93,0	1,4386	220,8	12,6	11,0	11,2	5,1	1,0	5,1	45,4	9,2	45,4	0,5	0,7
	2,5	95,1	3,3	1,6	4,2	145	1,4150	130,6	131,0	70,0	—	94,1	1,4382	223,2	11,5	10,1	10,8	5,0	1,0	4,8	46,2	10,4	43,4	0,5	0,6
525	2,0	80,8	13,8	5,4	20,2	75	1,4010	116,2	194,0	88,0	5,0	77,9	1,4458	220,2	35,0	30,2	31,3	13,5	3,4	14,4	43,2	10,8	46,0	7,1	7,0
	3,0	83,6	11,5	4,9	17,6	91	1,4076	120,6	172,5	82,1	4,6	80,4	1,4450	221,3	32,9	28,7	30,6	13,3	3,2	14,1	43,6	10,4	46,0	6,7	7,0
	4,0	85,4	10,2	4,4	14,5	98	1,4120	122,4	159,5	77,0	4,4	83,6	1,4448	221,6	30,5	26,6	26,2	11,8	2,4	12,0	45,0	9,2	45,8	5,5	5,5
475	1,5	92,8	3,5	3,7	7,0	87	1,4160	133,0	175,6	92,0	1,6	91,2	1,4436	224,4	15,7	13,9	13,5	5,9	1,5	6,1	43,6	11,2	45,2	0,7	0,7
500	1,5	87,5	8,0	4,5	10,2	74	1,4188	121,6	200,2	96,0	3,1	88,0	1,4460	221,8	27,2	23,6	23,0	9,7	3,4	9,9	42,2	14,8	43,0	10,0	10,2
	2,0	92,0	4,9	3,1	8,0	83	1,4142	123,0	192,0	93,0	2,0	90,2	1,4448	222,0	21,7	19,0	18,7	9,1	4,5	5,1	47,6	25,6	16,1	8,0	8,8
	2,5	93,8	4,0	2,2	4,0	116	1,4000	129,2	180,8	92,0	—	93,9	1,4390	224,0	13,7	12,8	13,2	7,1	3,1	1,8	58,3	24,2	27,2	—	—
525	2,0	83,6	10,7	5,7	12,0	70	1,4222	116,3	213,8	98,0	5,2	86,4	1,4472	220,0	26,6	23,0	24,0	8,2	3,6	12,2	34,2	15,0	50,8	11,6	12,0
	3,0	87,8	7,2	4,9	10,0	73	1,4200	120,1	205,0	97,0	4,6	88,3	1,4452	220,6	25,2	21,8	21,6	8,2	2,6	10,8	38,0	12,0	50,0	9,0	9,4
	4,0	92,4	4,6	3,0	8,4	91	1,4186	122,8	191,5	92,6	3,0	89,8	1,4438	220,9	23,6	20,6	21,0	8,5	2,3	9,8	40,6	11,2	48,2	8,6	8,6

Таблица 3

Состав газов дегидрирования н. додекана и гексадекана

Катализатор	Условия опыта		Компоненты, %										Удельная доля, %			
	темпера- тура, °C	объемная ско- рость, час ⁻¹	метан	этан	этилен	пропан	пропилен	н. бутан	α - бутилен	изобутилены	н. пентан	водород	олефины		предель- ные	
													на весь газ	на углево- дородную часть	на весь газ	на углево- дородную часть
ZnCr ₂ O ₄ ·ZnO	н. Доде- кан															
	475	1,5	4,5	3,0	4,5	3,0	3,3	0,9	1,1	—	—	79,7	8,9	43,9	11,4	56,1
	500	1,5 2,0 2,5	6,5 5,0 4,5	4,0 3,5 3,0	5,2 4,0 3,8	3,1 3,0 3,0	3,8 3,3 3,0	0,9 0,4 0,2	3,1 1,0 —	— — —	— — —	73,4 79,8 82,5	12,1 8,3 6,8	45,5 41,1 38,9	14,5 11,9 10,7	54,5 58,9 61,1
	525	2,0 2,5	10,0 9,5	4,6 4,2	8,8 8,0	3,6 3,3	8,0 7,4	1,7 1,6	1,8 1,6	1,6 1,6	0,5 0,2	59,4 62,6	20,2 18,6	49,8 49,7	20,4 18,8	50,2 50,3
ZnO·Cr ₂ O ₃	475	1,5	3,3	3,8	5,2	3,7	2,9	1,0	1,6	1,5	—	77,0	11,2	48,7	11,8	51,3
	500	1,5 2,0 2,5	6,0 5,0 4,9	3,5 4,0 3,8	6,1 5,6 4,9	3,5 2,2 2,0	4,2 4,0 4,0	1,4 1,0 1,0	3,6 3,0 2,8	1,8 1,0 1,0	0,6 — —	69,3 74,3 76,8	16,3 13,6 11,7	53,1 52,5 50,0	14,4 12,2 11,7	46,9 47,5 50,0
	525	2,0 2,5	9,0 7,9	8,8 7,6	16,2 12,0	1,4 1,4	2,6 1,5	1,2 1,0	1,6 1,0	1,2 0,5	—	58,0 67,0	21,6 15,0	51,4 42,1	20,4 18,0	48,6 57,9
	475	1,5	6,6	1,2	6,6	1,2	2,8	—	0,5	—	—	81,1	9,9	52,4	9,0	47,6
FeCr ₂ O ₄ ·Fe ₂ O ₃	500	1,5 2,0 2,5	7,0 5,4 4,0	2,0 2,0 1,0	9,9 9,7 7,6	2,0 1,8 1,2	4,7 4,5 3,2	1,0 0,8 —	1,0 0,8 0,2	— — —	— — —	72,2 75,6 82,8	15,8 14,4 11,0	56,8 59,0 62,4	12,0 10,0 6,2	43,2 41,0 37,6
	525	2,0 2,5	6,6 5,5	1,9 1,6	12,6 8,7	1,9 1,2	6,4 5,4	0,8 —	3,2 2,7	1,4 1,0	—	65,2 73,9	23,6 17,8	67,7 68,2	11,2 8,3	32,3 31,8
	н. Гекса- декан															
	475	1,5	4,9	3,6	4,5	3,6	3,2	1,9	1,3	—	—	77,0	9,0	39,1	14,0	60,9
ZnCr ₂ O ₄ ·ZnO	500	1,5 2,0 2,5	6,9 6,5 6,5	4,9 4,4 4,2	4,9 4,0 4,0	2,8 2,0 2,0	3,6 3,5 2,5	1,4 0,6 0,6	3,5 1,0 —	— — —	0,2 — —	72,0 78,0 80,2	12,0 8,5 6,5	49,3 38,6 32,8	16,0 13,5 13,3	50,7 61,4 67,2
	525	2,0 3,0 4,0	10,6 10,6 10,0	5,2 4,8 4,0	13,9 11,9 11,5	4,8 4,4 4,0	7,5 6,5 5,6	2,0 1,0 0,6	2,0 2,0 0,8	1,6 1,6 —	0,6 0,2 0,2	51,8 57,0 63,3	25,0 22,0 17,9	51,9 51,1 48,8	23,2 21,0 18,8	48,1 48,9 51,2
	475	1,5	7,0	3,0	7,1	3,0	2,3	1,0	1,1	0,5	—	75,0	11,0	44,0	14,0	56,0
	500	1,5 2,0 2,5	8,0 6,8 6,5	3,2 3,0 2,8	7,6 5,8 4,0	3,0 3,0 2,7	5,0 3,6 3,0	1,2 0,6 0,5	3,0 2,3 2,2	3,4 2,6 2,5	— — —	66,6 72,3 75,8	19,0 14,3 11,7	53,9 51,7 48,4	15,4 13,4 12,5	46,1 48,3 51,6
ZnO·Cr ₂ O ₃	525	2,0 3,0 4,0	9,6 8,0 8,0	8,6 7,6 7,0	18,0 13,0 12,4	3,2 3,2 3,2	2,5 2,5 1,9	1,5 1,4 1,4	1,3 1,1 1,1	0,7 0,1 —	— — —	54,6 63,2 65,0	22,5 16,7 15,4	49,6 45,2 43,7	22,9 20,2 19,6	50,4 54,8 56,3
	475	1,5	6,9	1,2	7,3	1,4	3,1	—	0,5	—	—	79,6	10,9	53,5	9,5	46,5
	500	1,5 2,0 2,5	7,6 5,5 4,4	2,2 2,2 2,1	10,3 9,3 6,8	2,3 1,9 1,0	4,8 4,7 3,8	1,1 1,1 —	1,1 1,1 0,2	— — —	— — —	69,6 73,8 81,7	17,2 15,6 10,8	58,0 59,6 61,2	13,2 10,6 7,5	42,0 40,4 38,8
	525	2,0 3,0 4,0	6,8 3,8 2,8	2,0 1,6 1,0	14,1 11,1 9,6	2,0 1,1 1,0	7,8 6,0 3,0	1,0 0,9 —	3,8 3,4 2,0	1,6 1,3 1,3	— — —	63,2 65,0 77,3	27,0 21,8 15,9	68,0 78,9 79,8	11,8 7,4 4,8	32,0 21,1 20,2
FeCr ₂ O ₄ ·Fe ₂ O ₃	475	1,5	6,9	1,2	7,3	1,4	3,1	—	0,5	—	—	79,6	10,9	53,5	9,5	46,5
	500	1,5 2,0 2,5	7,6 5,5 4,4	2,2 2,2 2,1	10,3 9,3 6,8	2,3 1,9 1,0	4,8 4,7 3,8	1,1 1,1 —	1,1 1,1 0,2	— — —	— — —	69,6 73,8 81,7	17,2 15,6 10,8	58,0 59,6 61,2	13,2 10,6 7,5	42,0 40,4 38,8
	525	2,0 3,0 4,0	6,8 3,8 2,8	2,0 1,6 1,0	14,1 11,1 9,6	2,0 1,1 1,0	7,8 6,0 3,0	1,0 0,9 —	3,8 3,4 2,0	1,6 1,3 1,3	— — —	63,2 65,0 77,3	27,0 21,8 15,9	68,0 78,9 79,8	11,8 7,4 4,8	32,0 21,1 20,2
	475	1,5	6,9	1,2	7,3	1,4	3,1	—	0,5	—	—	79,6	10,9	53,5	9,5	46,5

Таблица 4

Выход продуктов дегидрирования н.парафинов C_{12} и C_{16} на окисных катализаторах

Катализатор	Температура, °C	Объемная скорость, час ⁻¹	Исходный углеводород											
			н. додекан						н. гексакан					
			Конверсия, %						Конверсия, %					
			суммарная	крекинг (жид. пр.)	крекинг (газ)	олефины*	ароматические	кокс	суммарная	крекинг (жид. пр.)	крекинг (газ)	олефины*	ароматические	кокс
ZnCr ₂ O ₄ ·ZnO	475	1,5	18,3	21,8	2,7	68,7	5,5	1,3	23,0	27,0	4,7	57,8	6,5	4,0
		1,5	21,3	22,5	3,3	64,6	5,7	3,9	26,2	29,4	5,1	55,0	6,5	4,0
		2,0	16,0	21,2	3,2	72,5	—	3,1	20,6	25,0	4,0	64,6	3,4	3,0
		2,5	11,0	20,0	3,2	75,4	—	1,4	18,0	24,2	3,8	69,0	—	3,0
	500	2,0	47,6	23,7	3,4	47,2	21,6	4,1	65,0	27,5	6,0	40,0	22,4	4,1
		2,5	25,9	21,8	3,2	60,6	11,3	3,1	55,5	27,0	5,9	51,2	12,4	3,6
		3,0							39,7	24,6	5,3	60,5	6,6	3,0
		4,0												
ZnO·Cr ₂ O ₃	475	1,5	10,0	22,6	3,0	72,0	—	2,4	13,8	28,0	4,4	64,6	—	3,0
		1,5	22,0	23,6	5,0	62,3	6,1	3,0	24,8	29,7	5,5	53,5	7,7	3,6
		2,0	15,8	22,9	4,4	64,6	5,5	2,6	19,0	27,3	5,0	58,9	6,0	2,8
		2,5	11,3	22,2	4,4	71,0	—	2,3	16,2	25,8	4,8	66,6	—	2,7
	500	2,0	54,0	24,8	5,5	49,5	16,6	3,6	65,5	30,9	5,8	47,8	10,9	4,6
		2,5	40,0	23,3	4,5	60,5	8,7	3,0	60,6	29,0	5,5	50,5	10,8	4,2
		3,0							51,2	28,2	5,0	52,2	10,6	4,0
		4,0												
FeCr ₂ O ₄ ·Fe ₂ O ₃	475	1,5	18,2	24,2	3,3	69,2	—	3,3	24,0	29,2	5,1	56,2	6,6	2,9
		1,5	31,0	24,8	3,4	62,4	5,8	3,6	48,6	31,0	6,3	50,3	8,4	4,0
		2,0	26,4	23,7	3,3	66,3	3,2	3,5	38,5	29,6	5,2	55,6	5,9	3,7
		2,5	14,1	23,3	3,3	70,2	—	3,2	19,8	26,0	4,3	66,7	—	3,0
	500	2,0	44,6	25,2	6,7	46,2	17,5	4,4	55,6	31,6	8,9	37,8	17,6	4,0
		2,5	34,4	24,2	4,3	55,0	12,9	3,6	47,7	29,9	6,7	46,8	13,0	3,6
		3,0							42,5	28,0	5,5	55,0	8,2	3,3
		4,0												

* Относительная доля олефинов среди суммарного количества продуктов к суммарной конверсии и является показателем избирательности реакции олефинообразования.

С увеличением молекулярного веса парафина доля α -олефинов возрастает (табл. 5).

Таблица 5

Содержание олефинов, в %	Катализатор $ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$ (температура 500°, объемная скорость 1,5 час ⁻¹)						
	Углеводород						
	C_6	C_7	C_8	C_{11}	C_{12}	C_{14}	C_{16}
α -	21,6	25,4	28,6	37,0	39,8	42,0	43,0
Транс-	54,7	47,6	42,8	26,0	19,9	16,0	12,6
Цис-	23,7	27,0	28,6	37,0	41,3	42,0	44,4

С повышением температуры реакции снижается доля α -изомеров в продуктах дегидрирования, а с увеличением объемной скорости, наоборот, доля α -изомеров — возрастает (табл. 2).

Выводы

На основании результатов, полученных при изучении реакции дегидрирования н. додекана и н. гексадекана в проточной системе на катализаторах состава $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$, $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{FeCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, можно сделать следующие выводы:

1. Исследованные катализаторы имеют близкую избирательность в отношении реакции олефинообразования при дегидрировании соответствующих парафинов.

2. Избирательность реакции дегидрирования при температурах выше 500° снижается за счет процесса крекинга, удельная доля которого повышается с ростом молекулярного веса парафинов и с повышением температуры реакции.

3. При дегидрировании парафинов нормального строения $\text{C}_7\text{—C}_{16}$ на исследованных катализаторах избирательность процесса наблюдается в областях концентраций олефинов 12—15%, при дальнейшем повышении содержания олефинов в дегидрогенизатах резко нарастает доля реакции дегидроциклизации и избирательность процесса снижается.

4. Доля α -изомеров в дегидрогенизатах заметно увеличивается с ростом молекулярного веса дегидрируемых парафинов, достигая в случае н.гексадекана 43% против 21,6% для н.гексана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р., Медведева В. Д., Лебедев Е. В., Плясова Л. М. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1967.
2. Сергиенко С. Р., Медведева В. Д., Лебедев Е. В., Плясова Л. М. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1967.
3. Гальперн Г. Д. — Труды Института нефти АН СССР, т. 4, 1954.
4. Низкер И. Л. — Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1, 1954.
5. Скляр В. Т., Лебедев Е. В., Закупра В. А. — Высшие моноолефины. Изд-во «Техника», Киев, 1964.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
25 апреля 1967 г.

УДК 543. 422.

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

СТРОЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕКСАГИДРОАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕЛЕКЕНСКОЙ МОРСКОЙ НЕФТИ

В предыдущей работе [1] приведены данные о структуре предельных высокомолекулярных парафино-циклопарафиновых углеводородов морской нефти, дифференцированных с помощью карбамида и тиокарбамида.

В настоящем сообщении приводятся данные исследования моно- и бициклических ароматических (МЦА и БЦА) углеводородов, как выделенных хроматографированием непосредственно из фракции нефти 350—450°C (первичные), так и полученных при избирательном жидкофазном дегидрировании предельных (ПЦП) углеводородов, полученных при последовательной обработке исходной нефтяной фракции карбамидом и тиокарбамидом (вторичные), методом ИК и УФ-спектроскопии.

Изучение вторичных ароматических углеводородов позволяет определять количество циклогексановых колец и соотношение их с циклопентановыми в исходных ПЦП углеводородах.

Спектры МЦА и БЦА углеводородов сняты на инфракрасном спектрофотометре UR—10 в области 700—2000 см⁻¹ без растворителя в кюветах толщиной 0,085 мм. По интегральному поглощению полосы ~1600 см⁻¹ определялось число бензольных колец на усредненную молекулу углеводородов.

Дополнительно ароматические углеводороды изучались в УФ-области. Спектры снимались на приборе СФ-4 в области 220—390 мкм с использованием прямоугольной кюветы толщиной 1 см. Углеводороды брались в виде растворов в изооктане, очищенном от ароматики, с концентрациями в пределах $8,6 \cdot 10^{-6}$ — $7,0 \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{г. моль}}{\text{л}}$.

Моноциклоароматические углеводороды

Инфракрасные спектры. Из рассмотрения спектров ароматических углеводородов, представленных на рис. 1 и 2, видно, что как первичные, так и вторичные МЦА углеводороды имеют близкую структуру как по строению заместителей, так и по числу и положению их в бензольном кольце.

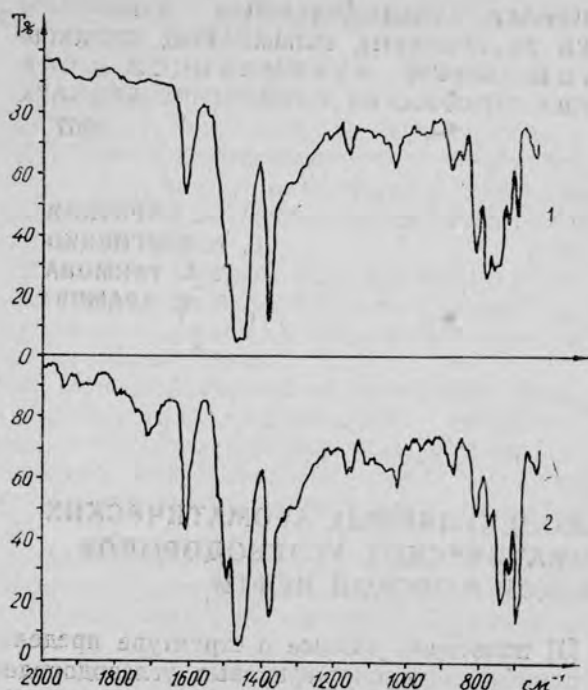


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения МЦА углеводородов фракции 350—450°C мо. ской нефти: 1—первичных; 2—вторичных.

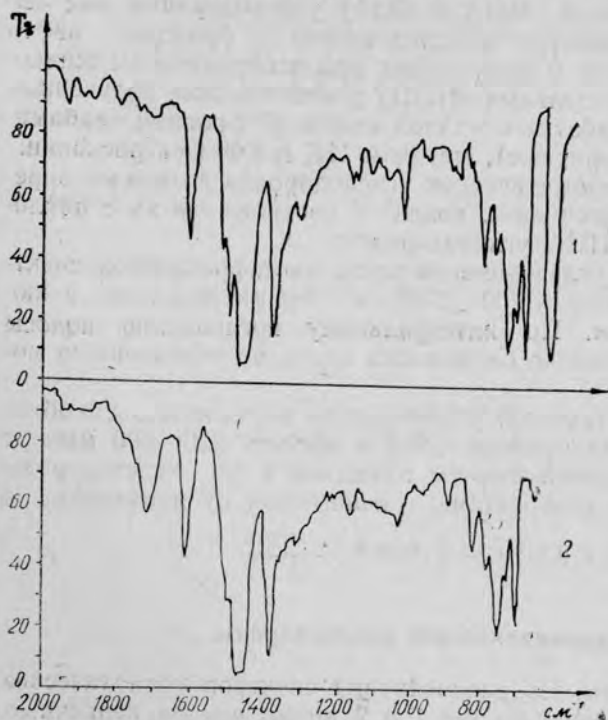


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения вторичных МЦА углеводородов: 1—образующих комплекс с тиокарбамидом и не образующих с карбамидом; 2—не образующих комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом.

Основными типами замещенных бензола являются монозамещенные (~ 700 см^{-1} , ~ 750 см^{-1}), 1,3-дизамещенные (~ 783 см^{-1}), 1,3,5- (~ 700 см^{-1} , ~ 820 см^{-1} , ~ 883 см^{-1}), 1,2,4- тризамещенные (~ 820 см^{-1} , ~ 883 см^{-1}). Не исключено присутствие небольших количеств 1,2- (~ 750 см^{-1}) и 1,4-дизамещенных (~ 820 см^{-1}), 1,2,3- тризамещенных (~ 783 см^{-1}) и тетразамещенных бензола (~ 820 см^{-1} , ~ 883 см^{-1}).

Заместителями бензольного кольца служат парафиновые цепочки из одной (~ 783 см^{-1}), двух (~ 750 см^{-1}) и более четырех CH_2 групп (~ 725 см^{-1}); CH_3 группы (~ 1383 см^{-1}); изолированные (~ 850 см^{-1} , ~ 890 см^{-1} , ~ 945 см^{-1} , ~ 1160 см^{-1}) и конденсированные (~ 970 см^{-1}), полиметиленовые циклы в первичных и циклопентановые кольца во вторичных ароматических углеводородах. Алифатическая часть молекул разветвлена, о чем свидетельствуют полосы ~ 1172 см^{-1} , ~ 1213 см^{-1} , ~ 1250 см^{-1} , относящиеся к третичному CH атому.

Форма полос в области 1660—2000 см^{-1} инфракрасных спектров МЦА вторичных ароматических углеводородов, образующих комплекс с тиокарбамидом, близка к монозамещенным, а в углеводородах, не образующих комплекс с

карбамидом и тиокарбамидом — к 1, 3, 5 — тризамещенным бензола.

Как видно из рис. 1 и 2, наиболее разветвленными структурами являются вторичные ароматические углеводороды, не образующие комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом, в спектрах которых интенсивнее полосы, относящиеся к третичному атому углерода и к циклопарафиновым кольцам, и менее разветвленными — углеводороды, входящие в комплекс с тиокарбамидом (более интенсивна полоса длинных парафиновых цепей 725 см^{-1}).

В спектре первичных МЦА на полосе 750 см^{-1} наблюдается слабый перегиб $\sim 765\text{ см}^{-1}$, указывающий на разветвление у атома углерода цепи ближайшего к бензольному кольцу.

Число бензольных колец на усредненную молекулу МЦА углеводородов составляет в среднем одно кольцо (табл. 1).

Следует отметить, что в спектрах вторичных МЦА углеводородов, образующих комплекс с тиокарбамидом, в УФ-области обнаружен ряд полос ($\sim 225\text{ мкм}$, $\sim 318\text{ мкм}$, $\sim 323\text{ мкм}$), указывающих на наличие небольших количеств нафталиновых структур.

Бициклоароматические углеводороды

Инфракрасные спектры. Из сравнения спектров первичных и вторичных ароматических углеводородов, представленных на рис. 3 и 4, видно, что все БЦА углеводороды содержат следующие структурные элементы:

бензольные кольца ($\sim 1610\text{ см}^{-1}$), изолированные ($\sim 856\text{ см}^{-1}$, $\sim 893\text{ см}^{-1}$, $\sim 952\text{ см}^{-1}$, $\sim 1160\text{ см}^{-1}$) и конденсированные ($\sim 970\text{ см}^{-1}$) полиметиленовые циклы в первичных и циклопентановые кольца во вторичных углеводородах; CH_3 группы ($\sim 1383\text{ см}^{-1}$); парафиновые цепочки из одной ($\sim 782\text{ см}^{-1}$), двух ($\sim 750\text{ см}^{-1}$) и более четырех CH_2 групп ($\sim 725\text{ см}^{-1}$).

В спектрах БЦА углеводородов имеются интенсивные полосы неплоских деформационных колебаний пяти смежных атомов водорода ($\sim 700\text{ см}^{-1}$, $\sim 750\text{ см}^{-1}$), четырех ($\sim 750\text{ см}^{-1}$), трех ($\sim 782\text{ см}^{-1}$), двух ($\sim 818\text{ см}^{-1}$) и изолированного атома водорода ($\sim 883\text{ см}^{-1}$) в бензольном кольце.

Интенсивность полосы $\sim 725\text{ см}^{-1}$, относящейся к длинным парафиновым цепям, очень слаба. Интенсивность же полосы деформационных колебаний CH_3 группы $\sim 1383\text{ см}^{-1}$, напротив, весьма велика. Это позво-

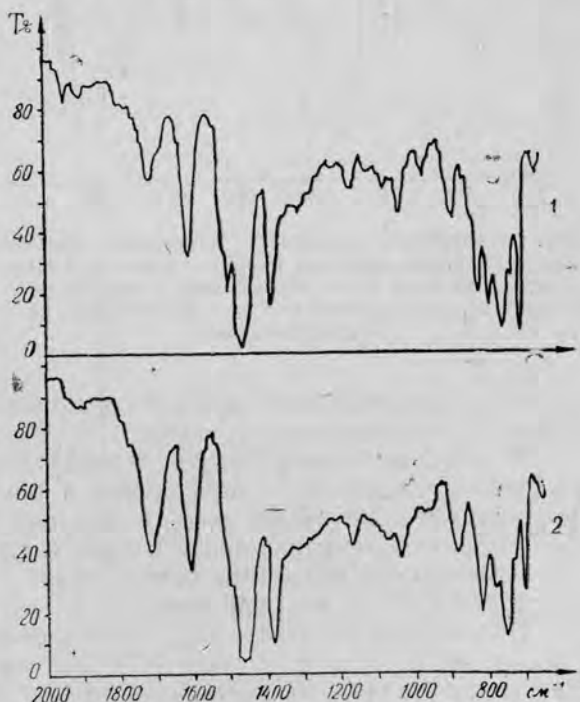


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения БЦА углеводородов фракции $350\text{--}450^\circ\text{C}$ морской нефти: 1—первичных; 2—вторичных.

ляет говорить, что парафиновая часть молекул состоит в основном из довольно разветвленных структур. На разветвленность алифатической части молекул указывают и полосы $\sim 840 \text{ см}^{-1}$, $\sim 1170 \text{ см}^{-1}$, $\sim 1214 \text{ см}^{-1}$, $\sim 1278 \text{ см}^{-1}$ третичного атома углерода.

Наиболее разветвленными структурами являются ароматические

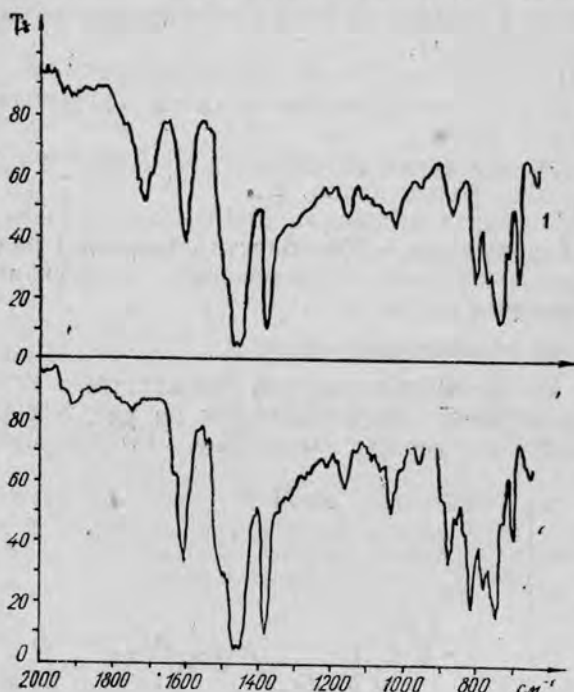


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения вторичных БЦА углеводородов: 1—образующих комплекс с тиокарбамидом и не образующих с карбамидом; 2—не образующих комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом.

углеводороды, не образующие комплекс с карбамидом и тиокарбамидом, в спектрах которых более интенсивны полосы, относящиеся к третичному атому углерода, и полосы полиметиленовых структур, но заметно ниже интенсивность полосы длинных парафиновых цепей $\sim 725 \text{ см}^{-1}$.

В среднем на молекулу БЦА углеводородов приходится два бензольных кольца (табл. 1).

Наличие элементов сходства у спектров МЦА и БЦА углеводородов указывает на невысокую степень конденсированности бензольных колец в БЦА углеводородах.

Ультрафиолетовые спектры. Как видно из рис. 5 и 6 и табл. 2, УФ-спектры указывают на то, что из конденсированных ароматических структур во вторичных углеводородах, образующих ком-

плекс с тиокарбамидом, содержатся моноалкилнафталины с фенантреновых и антраценовых структур.

В исходных ароматических углеводородах и углеводородах, не образующих комплекс с карбамидом и тиокарбамидом, преобладают диалкилнафталины. Возможно также наличие в небольших концентрациях моноалкилнафталинов, а в виде следов — гомологов фенантрена.

В первичной ароматике помимо моно- и дизамещенных нафталина присутствуют триалкилнафталины.

Необходимо отметить, что УФ-спектры всех вторичных ароматических углеводородов в области $300\text{--}330 \text{ мкм}$, специфичной для замещенных нафталина, не имеют сколько-нибудь заметных полос поглощения. Поэтому можно полагать, что кольца во вторичных БЦА углеводородах находятся главным образом в изолированном состоянии. Этот вывод вполне согласуется с данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии.

Структура гексагидроароматических углеводородов

Данные исследования вторичных ароматических углеводородов позволили установить структуру гексагидроароматических углеводоро-

дов. Заместителями циклогексановых колец являются цикlopентановые кольца и парафиновые цепочки, содержащие одну, две и более четырех CH_2 групп, находящиеся, преимущественно в положениях 1, 3-; 1, 3, 5-; 1, 2, 4-.

Таблица 1

Содержание бензольных колец на усредненную молекулу
в моно- и бициклоароматических углеводородах фракции
350—450°C морской нефти

Ароматические углеводороды				Число бензольных колец на молекулу в углеводородах	
				МЦА	БЦА
Первичные				1,0	1,8
Вторичные	Исходные			1,2	1,6
	Обработка тиокарбамидом	не образующие комплекс		1,2	1,8
		образующие комплекс		1,1	1,9
	не образующие комплекс с карбамидом			1,2	1,8
	образующие комплекс с тиокарбамидом и не образующие с карбамидом	очередность обработки	карбамид-тиокарбамид	1,2	1,8
			тиокарбамид-карбамид	1,1	2,0
			карбамид—тиокарбамид	1,3	2,0
			тиокарбамид—карбамид	0,9	2,0
	не образующие комплекс ни с тиокарбамидом, ни с карбамидом				

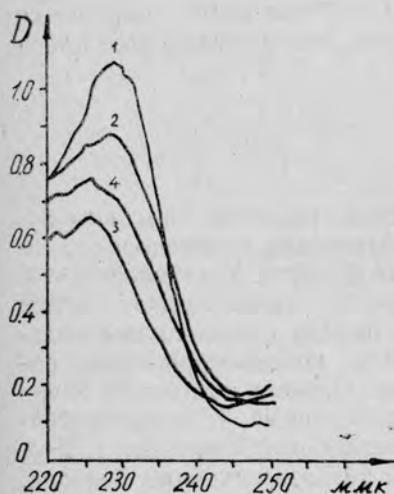


Рис. 5. Ультрафиолетовые спектры поглощения МЦА углеводородов: 1—первичных; 2—вторичных; 3—вторичных, образующих комплекс с тиокарбамидом и не образующих с карбамидом; 4—вторичных, не образующих комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом.

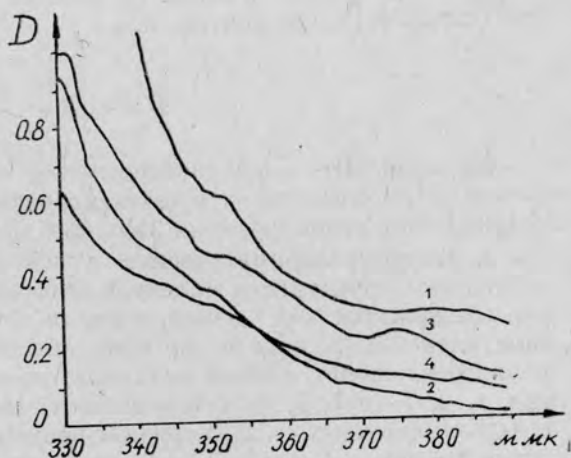


Рис. 6. Ультрафиолетовые спектры поглощения БЦА углеводородов: 1—первичных; 2—вторичных; 3—вторичных, образующих комплекс с тиокарбамидом и не образующих с карбамидом; 4—вторичных, не образующих комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом.

Структурные элементы и отнесенные к ним частоты ультрафиолетового поглощения бициклоароматических углеводородов фракции 350—450°C морской нефти

Тип элементов структур	Первичная ароматика	Вторичная ароматика							
		исходная	обработка тиокарбамидом		не образующая комплекс с карбамидом и образующая с тиокарбамидом		не образующая комплекс ни с карбамидом, ни с тиокарбамидом		очередность обработки
			не образующая комплекс	образующая комплекс	карбамид-тиокарбамид	тиокарбамид-карбамид	карбамид-тиокарбамид	тиокарбамид-карбамид	
Частоты поглощения в мкм									
Моноалкилнафталины	226	224	225	226	225,5	225,5	226	225,5	224,5
Диалкилнафталины	228,5 с	220с	229 с	—	—	—	229 с	228,5с	228 с
Триалкилнафталины	231	—	—	—	—	—	—	—	—
	324	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенантрен и его гомологи	—	344	343	—	—	—	—	—	—
	348	—	—	348	345	347	—	—	—
	352	351	351	352	352	352	351	350	351
Антрацен и его гомологи	380	—	—	377,0	377,5	376	—	—	—

Зная процентный выход ароматических углеводородов и число бензольных колец, определили число циклогексановых колец. В среднем на молекулу гексагидроароматических углеводородов приходится 0,2 циклогексановых кольца. Остальная доля полиметиленовых колец приходится на циклопентановые.

Выводы

Методом ИК- и УФ-спектроскопии изучено строение высокомолекулярных ароматических и гексагидроароматических углеводородов и выяснена структура фракции 350—450° морской нефти. Установлено, что:

1. Моноциклоароматические углеводороды представляют собой гибридные структуры, в молекуле которых, наряду с бензольным кольцом содержатся как изолированные, так и конденсированные полиметиленовые кольца и парафиновые цепи. Основными типами замещения бензольного кольца являются: монозамещенные, 1, 3-дизамещенные, 1, 3, 5- и 1, 2, 4-тризамещенные. Не исключено наличие 1, 2- и 1, 4-дизамещенных, 1, 2, 3-тризамещенных и тетразамещенных бензола.

2. Бициклоароматические углеводороды являются гибридными парафино-циклопарафино-ароматическими структурами с разветвленными алифатическими заместителями и низкой степенью конденсированности бензольных колец. Среди конденсированных ароматических структур преобладают триалкилнафталины. В незначительных концентрациях присутствуют моно- и дизамещенные нафталина и в виде следов—гомологи фенантрена и антрацена.

3. Гексагидроароматические углеводороды представляют собой гибридные структуры, содержащие в молекуле наряду с циклогексановыми также циклопентановые кольца и парафиновые цепи. Наиболее вероятными положениями заместителей в циклогексановом кольце являются монозамещенные, 1, 3-дизамещенные, 1, 3, 5 и 1, 2, 4-тризамещенные. Возможно также присутствие 1, 2- и 1, 4-дизамещенных, 1, 2, 3-тризамещенных и тетразамещенных алкилпроизводных.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
3 июня 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Короткий А. Г., Сергиенко С. Р., Таимова Г. А., Храмова Э. В. — Известия АН ТССР, сер. ФТХ и ГН, № 3, 1967.
2. Сергиенко С. Р. — Высокомолекулярные соединения нефти. Изд-во «Химия», М., 1964.
3. Наканиси К. — Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд-во «Мир», 1965.
4. Лизогуб А. П. — Спектральный анализ в органической химии. Изд-во «Техника», Киев, 1964.

УДК 628

Г. Г. КРИВОШЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПЕННЫХ ДЕГАЗАТОРАХ

Природные воды содержат большие количества свободной углекислоты, разрушающей металлические и бетонные конструкции при долговременном контакте с ними. В процессе водоподготовки эти количества свободной CO_2 значительно возрастают, достигая 200—300 мг/л в схемах $\text{H}-\text{Na}$ —катионитового умягчения и ионитового метода обессоливания воды, широко применяемых в химической технике, теплоэнергетике, горячем водоснабжении и т. д. В результате воздействия растворенной углекислоты на промышленные установки и технологическое оборудование последние быстро разрушаются и выходят из строя.

Для предварительного удаления больших количеств CO_2 из воды с успехом может применяться метод аэрирования, основанный на физико-химических законах взаимодействия газовой (воздуха) и жидкой (воды) фаз. Согласно этим законам, переход растворенного компонента происходит в ту фазу, рабочая концентрация которой меньше равновесной. Так как парциальное давление CO_2 в воздухе составляет не более 0,1% от общего давления, а по закону Генри равновесное парциальное давление CO_2 над природными водами обычно значительно больше, то происходит процесс десорбции углекислоты из воды. Согласно основному уравнению массообмена этот процесс происходит тем эффективнее, чем больше коэффициент скорости десорбции K , средняя движущая сила $\Delta C_{\text{ср}}$ и поверхность взаимодействия фаз F .

Наши исследования имели целью изучить возможности интенсификации процессов десорбции углекислоты во взвешенном (пенном) слое воды, в котором все названные характеристики эффективности K , $\Delta C_{\text{ср}}$ и F увеличиваются одновременно.

Пенный слой образуется на решетке дегазатора, представляющей горизонтально установленную пластину с отверстиями (в нашем случае диаметр отверстий равен 2 мм, а шаг — 5,5 мм), когда по ней течет тонкий слой воды, взрыхляемый воздухом. Воздух нагнетается в камеру под решеткой и затем проникает через ее отверстия и слой воды (решетка аппарата совместно с газожидкостным слоем на ней называется полкой).

В процессе исследований десорбции углекислоты в пенном слое нами снято большое количество опытных данных, которые обрабатывались на основе метода обобщенных переменных (теория подобия).

и анализ размерностей). В результате получены два критериальных уравнения, описывающие процессы десорбции углекислоты в пенном слое

$$Nu_D = 70,7 Re^{0,77} Pr_D^{0,33}, \quad (1)$$

$$Nu_D = 3560 \cdot Pr_D^{0,33}, \quad (2)$$

где $Nu_D = \frac{K \cdot H_n}{D}$ — диффузионный критерий Нуссельта;

$Re = \frac{\omega \cdot H_n}{\nu}$ — критерий Рейнольдса для пены;

$Pr_D = \frac{\nu}{D}$ — диффузионный критерий Прандтля;

H_n — высота пены на решетке;

ω — скорость течения воды на решетке;

D — коэффициент диффузии углекислого газа в воде,

ν — коэффициент кинематической вязкости воды.

Первое уравнение справедливо для значений числа Рейнольдса в пределах $834 \div 3900$ (температура воды $t^\circ = 4^\circ\text{C}$), второе — для $Re = 3900 \div 7370$ ($t^\circ = 4^\circ\text{C}$).

Полученные уравнения позволяют перейти к расчету пенных дегазаторов. Необходимо отметить, что для тарельчатых массообменников теория расчета не разработана. Чаще всего применяют графический метод, при котором необходимо построение рабочей линии и линии равновесия, что довольно трудоемко. С помощью построенных графиков определяется теоретически необходимое число тарелок. Для перехода к действительному числу тарелок необходимо учитывать коэффициент полезного действия тарелки или эквивалент одной ступени изменения концентрации. Таким образом, методика расчета весьма сложна и громоздка.

Наши опытные данные показали, что эффект дегазации воды не зависит от величины начальной концентрации газа в воде. Теоретическое обоснование результатов эксперимента может быть получено следующим образом. Для систем, подчиняющихся закону Генри (слабо концентрированные водные растворы), число единиц переноса m на каждой последующей ступени есть величина постоянная [1].

$$m = \frac{C_{вх} - C_{вых}}{\Delta C_{ср}} = \frac{C_{вх} - C_{вых}}{\frac{C_{вх} - C_{вых}}{2,3 \lg \frac{C_{вх}}{C_{вых}}}} = 2,3 \lg \frac{C_{вх}}{C_{вых}} = \text{const}, \quad (3)$$

где $C_{вх}$, $C_{вых}$ — концентрация газа на входе и выходе ступени;

$\Delta C_{ср}$ — средняя движущая сила процесса на данной ступени, определяемая обычно по формуле:

$$\Delta C_{ср} = \frac{C_{вх} - C_{вых}}{2,3 \lg \frac{C_{вх}}{C_{вых}}}$$

Правая часть равенства (3) остается постоянной в том случае, когда и числитель, и знаменатель изменяются прямо пропорционально

$$\lg \frac{C_{\text{вх}}}{C_{\text{вых}}} = \lg \frac{E \cdot C_{\text{вх}}}{E \cdot C_{\text{вых}}} = \text{const}.$$

Следовательно, если коэффициент пропорциональности E , внесенный в формулу для расчета эффекта дегазации, не изменяет его величину, то эффект дегазации не должен зависеть от концентрации растворенного газа (в пределах применимости закона Генри). Действительно

$$\text{Эф} = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} = \frac{E \cdot C_{\text{вх}} - E \cdot C_{\text{вых}}}{E \cdot C_{\text{вх}}} = \text{const}.$$

Это простое доказательство приводит к весьма важным следствиям, так как становится возможным легко рассчитывать необходимое количество тарелок дегазатора по заданной степени дегазации и известному эффекту дегазации на одной тарелке (полке).

Методика расчета следующая. Для постоянных интенсивности движения воды и скорости воздуха (под интенсивностью следует понимать отношение расхода воды к ширине решетки) в уравнениях (1) и (2) величины H_p и ω — постоянные. Высота пены остается постоянной при небольших колебаниях температуры воды, с которыми обычно приходится иметь дело в водоподготовке. Следовательно, коэффициент десорбции в этих уравнениях зависит только от температуры воды. На основе этого нами построены графики $K-t^\circ$ для интенсивности движения воды $I=9 \text{ м}^3/\text{м. час}$ и $I=14 \text{ м}^3/\text{м. час}$ (рис. 1). Данные интенсивности

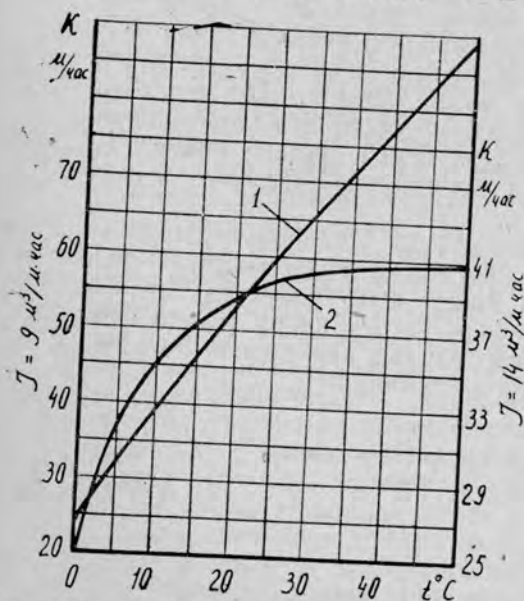


Рис. 1. Зависимость коэффициента десорбции от температуры воды, $\omega = 0,35 \text{ м/сек}$.
1— $I=9 \text{ м}^3/\text{м. час}$; 2— $I=14 \text{ м}^3/\text{м. час}$.

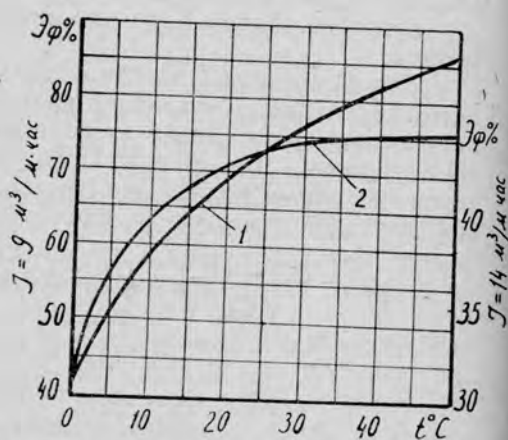


Рис. 2. Зависимость эффекта дегазации от температуры воды $T_\omega = 0,35 \text{ м/сек}$.
1— $I=9 \text{ м}^3/\text{м. час}$; 2— $I=14 \text{ м}^3/\text{м. час}$.

приняты нами в качестве оптимальных на основе общего технико-экономического анализа таких характеристик, как эффект дегазации воды, скорости десорбции, удельный расход воздуха, гидродинамическое сопротивление полки дегазатора и др. При этом интенсивность $I=9 \text{ м}^3/\text{м. час}$ относится к уравнению (1) и рекомендуется нами для рас-

чета пенных дегазаторов с заданным эффектом дегазации воды не менее 90%, а $I=14$ м³/м.час относится к уравнению (2) и рекомендуется для расчета пенных дегазаторов во всех остальных случаях.

Определив для заданной температуры воды коэффициент скорости десорбции, по общему уравнению десорбции можно вычислить эффект дегазации, достигаемый на полке в данных условиях. Определение основано на том, что коэффициент скорости десорбции не зависит от абсолютных величин концентраций углекислого газа в воде. Следовательно, для данного значения I , задавшись какой-либо величиной начальной концентрации $C_{вх}$ в воде, можно определить численное значение достигаемого эффекта дегазации Φ . В конечном счете график может быть представлен в координатах $\Phi-t^\circ$ (рис. 2).

Зная эффект, достигнутый на одной полке, можно по заданным условиям дегазации воды определить необходимое количество полок пенного дегазатора. Так как при соблюдении подобия процессов массопередачи коэффициент скорости десорбции остается постоянным, а эффект дегазации, как и K , не зависит от величины концентрации углекислого газа в воде, количество полок можно рассчитать по формуле:

$$n = \frac{\lg(1 - \Phi_{\text{обш}})}{\lg(1 - \Phi')},$$

где n — количество полок; Φ' — эффект, достигаемый на одной полке, в долях единицы; $\Phi_{\text{обш}}$ — заданный эффект дегазации в долях единицы.

Данная формула справедлива только при условии соблюдения подобия процессов массопередачи на всех полках. Для систем вода—воздух, если нет значительных потерь жидкой фазы и больших колебаний температуры, эти условия легко выдерживаются.

После определения необходимого количества полок пенного дегазатора по данной оптимальной интенсивности движения воды находят общую ширину дегазатора, по оптимальной скорости воздуха в колонке аппарата $\omega = 0,35$ м/сек (принятой на основе технико-экономического анализа экспериментальных данных) — расход воздуха, а по данным гидродинамического сопротивления полки — общее сопротивление дегазатора. Для $I=9$ м³/м.час, $\omega=0,35$ м/сек и для нашей решетки со свободным сечением $S=10,35\%$, толщиной $d=0,002$ м и высотой порога у слива $h_{\text{сл}}=0,01$ м, сопротивление одной полки следует принимать равным 33 мм вод. ст., для $I=14$ м³/м.час — 36 мм вод. ст.

Некоторые конструктивные параметры пенного дегазатора определяют следующим образом.

1. Отверстие для слива пены с решетки дегазатора принимают для $I=9$ м³/м.час $h_{\text{сл}} \geq 0,08$ м, для $I=14$ м³/м.час $h_{\text{сл}} \geq 0,1$ м.

2. Непосредственно сливные каналы рассчитываются по скорости течения воды в них $\omega = 0,15-0,2$ м/сек. Однако из конструктивных соображений мы рекомендуем принимать размеры каналов несколько завышенными $b=0,1$ м.

3. Расстояние между решетками следует принимать равным 0,15 м.

4. Верхнюю секцию дегазатора следует выполнять высотой не менее 0,45 м, суживающейся в центральной части, а высоту подрешеточной камеры 0,3 м. Тогда общая высота дегазатора с учетом верхней и нижней его секций может быть определена по формуле

$$H_{\text{общ}} = n \cdot 0,15 + 0,6(\text{м}).$$

В нижней секции дегазатора необходимо предусмотреть устройство слива для сбора утечки. Воздух от вентилятора должен подаваться по

воздуховоду, суживающемуся в сечении (в направлении потока) для равномерной загрузки дегазатора по всей его ширине.

После определения геометрических размеров дегазатора по известному расходу воздуха и гидродинамическому сопротивлению дегазатора (с учетом потерь напора в воздуховоде) подбираются вентилятор и электродвигатель к нему. Некоторые дополнительные сведения о конструктивном оформлении пенных массообменников можно найти в литературе, посвященной абсорбционной технике [3, 4].

Отметим, что в расчетных уравнениях (1) и (2) показатель степени при критерии Прандтля был принят нами на основе литературных данных. Однако для того, чтобы показать возможность применения уравнений (1) и (2) для других температур, мы провели серию опытов при температуре воды $t^\circ = 18^\circ\text{C}$. Оказалось, что среднее отклонение эффектов дегазации, рассчитанных по формулам, от эффектов дегазации, полученных опытным путем, составило для $I = 9 \text{ м}^3/\text{м.час} + 0,4\%$ и для $I = 14 \text{ м}^3/\text{м.час} - 2\%$. Для десорбционной техники такое расхождение является весьма незначительным, и, следовательно, уравнения (1) и (2) удовлетворительно описывают процесс десорбции углекислоты в пенном слое.

Сравнение пенных дегазаторов с наиболее совершенными барботажными дегазаторами системы А. А. Кастальского [2] показало, что скорость массопередачи в пенном слое в 6 раз выше. В обоих случаях для сравнения принимались оптимальные режимы.

Кроме того, для одинаковых заданных условий дегазации воды нами проведено технико-экономическое сравнение (табл. 1).

Таблица 1

Технико-экономические показатели дегазаторов

Характеристики дегазаторов	Производительность, $\text{м}^3/\text{час}$	Рабочая площадь, м^2	Полный объем, м^3	Полная высота, м^3	Строит. стоимость, руб.	Эксплуатационная стоимость, руб.
Системы А. А. Кастальского	100	1,67	6	2,60	1590	21000
Пенного	100	2,22	6	1,35	1700—1800	1185

Как видно, строительные стоимости дегазаторов приблизительно одинаковы, а эксплуатационные затраты пенных дегазаторов во много раз меньше. Таким образом, пенные дегазаторы имеют значительные преимущества по сравнению с обычными барботажными десорберами углекислоты.

Необходимо отметить, что в настоящее время перед исследователями встает проблема борьбы с такими трудно растворимыми газами, как пропан и бутан, оказывающими вредное действие на организм человека и ухудшающими органолептические показатели воды. Эти газы появляются в воде в результате применения газогидратных методов обессоливания сильно засоленных природных вод, например, морских и подземных, в частности, грунтовых вод Кара-Кумов. Проведенные исследования позволяют быстро и научно обоснованно осуществить постановку эксперимента по удалению из воды методом аэрирования пропана, бутана и других газов, парциальное давление которых в воздухе практически близко к нулю.

Выводы

1. На основе проведенных исследований предложены критериальные уравнения для описания процесса десорбции углекислоты в условиях пенообразования.

2. Разработана простая и эффективная методика расчета пенных дегазаторов.

3. Основные положения работы могут использоваться при изучении процессов десорбции других газов, а также целого ряда летучих соединений, ухудшающих качественные показатели воды.

Туркменский политехнический
институт

Поступило
16 марта 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткин А. Г.— Основные процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат, М., 1960.
2. Кастальский А. А.— Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки. Госстройиздат, М., 1957.
3. Рамм В. И.— Абсорбционные процессы в химической промышленности. Госхимиздат, М., 1961.
4. Стабников В. Н.— Перегонка и ректификация спирта. Пищепромиздат, Киев, 1962.

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗИ E_s С ВАРИАЦИЯМИ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Как известно, в настоящее время существуют самые противоречивые мнения о связи спорадического слоя E с вариациями геомагнитного поля [1—9]. Поэтому дальнейшее изучение этого вопроса представляет определенный научный интерес с точки зрения выяснения возможной связи E_s с различными геофизическими явлениями, что очень важно в создании теории образования самого слоя.

В данной работе приводятся результаты исследований связи E_s с вариациями геомагнитного поля. С этой целью проанализированы данные за лето 1958—1959 гг. восьми станций, расположенных на различных широтах северного полушария (табл. 1). Следует отметить, что в этих точках проводились как ионосферные, так и магнитные наблюдения. Исключение составляет станция Ахмедабад, где проводились только ионосферные наблюдения. Поэтому анализ вариаций геомагнитного поля в этом случае произведен по данным близко расположенной магнитной обсерватории Бомбей.

Таблица 1

Координаты станций

Станции	Географические координаты		Геомагнитные координаты	
	φ	λ	Φ	Υ
Якутск	62°01'	129°40'	51°8'	193°48'
Москва	55 28	37 19	50 48	120 30
Иркутск	52 28	104 02	40 48	174 24
Южно-Сахалинск	47 00	143 00	36 54	206 42
Ашхабад	37 56	58 54	39 30	133 30
Ахмедабад	23 02	72 38	14 1	24 45
Кодайканал	10 14	77 29	0 44	3 30
Ибадан	7 26	3 54	10 36	—

Анализу подвергались H , D и Z , составляющие геомагнитного поля за мировые спокойные дни и такие параметры спорадического слоя E , как f_0E_s , $h'E_s$, PE_s и $PE > 5$ Мгц. Для каждого из этих параметров построили усредненные за сезон суточные вариации, которые под-

вергались гармоническому анализу, и полученные результаты сравнивались между собой.

Результаты гармонического анализа для каждой рассматриваемой станции приводятся в табл. 2—9. Единицы измерения рассматриваемых параметров следующие: $h'E_s$ — км, f_0E_s — Мгц, H и Z — гамма, D — минута.

Таблица 2

Якутск

Параметры	A_0	A_1	A_2	A_3	φ_1	φ_2	φ_3	A_1/A_2
f_0E_s	0,03	0,67	0,08	0,08	17,60	3,80	3,50	8,80
$h'E_s$	0,03	3,80	4,39	2,86	5,10	14,90	1,70	0,80
H	0,00	32,91	14,68	5,59	8,00	20,90	9,20	2,20
D	0,05	7,18	5,34	0,49	14,40	2,60	13,50	1,30
Z	0,35	6,61	1,12	0,96	11,70	0,70	23,10	5,90
PE_s	0,00	0,18	0,07	0,04	0,90	15,20	16,60	2,40
$PE_s > 5$ Мгц	0,00	0,01	0,01	0,00	20,30	20,80	21,40	1,40

Таблица 3

Москва

Параметры	A_0	A_1	A_2	A_3	φ_1	φ_2	φ_3	A_1/A_2
f_0E_s	-0,03	1,03	0,29	0,22	17,70	11,90	8,50	3,50
$h'E_s$	0,08	0,88	5,52	0,79	19,20	16,90	23,10	0,16
H	-0,08	19,97	10,63	0,46	7,80	20,60	2,40	1,90
D	-0,05	5,82	3,29	1,42	1,30	15,80	4,80	1,80
Z	-0,67	6,30	6,22	2,34	7,80	18,90	7,30	1,00
PE_s	0,00	0,11	0,15	0,08	19,50	15,70	19,30	0,70
$PE_s > 5$ Мгц	0,00	0,06	0,05	0,03	17,90	11,20	0,60	1,21

Таблица 4

Иркутск

Параметры	A_0	A_1	A_2	A_3	φ_1	φ_2	φ_3	A_1/A_2
f_0E_s	-0,04	1,16	0,25	0,21	18,10	12,50	4,10	4,60
$h'E_s$	-0,45	1,62	4,69	0,43	17,00	15,70	21,80	0,30
H	-0,08	23,80	15,10	7,10	8,00	21,80	11,40	1,50
D	-0,02	4,71	3,79	1,23	12,60	2,90	14,90	1,20
Z	-0,46	6,40	6,01	2,04	7,00	12,80	6,90	1,00
PE_s	-0,00	0,07	0,11	0,05	21,80	12,70	17,90	0,60
$PE_s > 5$ Мгц	-0,00	0,04	0,04	0,02	18,90	11,50	3,00	0,92

Таблица 5

Южно-Сахалинск

Параметры	A_0	A_1	A_2	A_3	φ_1	φ_2	φ_3	A_1/A_2
$f_0 E_s$	-0,00	1,50	0,51	0,31	15,60	11,10	5,00	3,00
$h' E_s$	0,17	4,23	6,21	1,62	18,40	15,20	10,00	0,70
H	-0,16	17,97	13,00	6,91	7,10	20,70	11,80	1,40
D	0,03	3,82	3,10	0,80	13,50	2,20	14,30	1,20
Z	0,58	6,20	5,56	2,29	5,10	18,90	5,10	1,10
PE_s	0,00	0,12	0,13	0,04	16,40	12,70	11,90	0,90
$PE_s > 5 \text{ МГц}$	0,00	0,29	0,12	0,01	16,40	10,00	5,10	2,40

Таблица 6

Ашхабад

Параметры	A_0	A_1	A_2	A_3	φ_1	φ_2	φ_3	A_1/A_2
$f_0 E_s$	0,01	1,48	0,67	0,38	16,50	6,60	3,90	2,20
$h' E_s$	0,25	4,48	3,97	1,76	17,70	16,70	7,70	1,10
H	-0,29	7,80	7,31	4,63	10,40	0,80	12,40	1,06
D	0,01	3,04	2,24	0,97	1,10	14,90	0,80	1,30
Z	0,00	10,30	7,08	3,15	5,20	17,90	8,50	1,40
PE_s	-0,00	0,04	0,07	0,10	7,20	12,30	1,70	0,70
$PE_s > 5 \text{ МГц}$	0,00	0,17	0,12	0,02	17,90	8,40	21,00	1,40

Таблица 7

Ахмедабад

Параметры	A_0	A_1	A_2	A_3	φ_1	φ_2	φ_3	A_1/A_2
$f_0 E_s$	0,02	1,25	0,57	0,06	16,90	5,80	11,20	2,20
$h' E_s$	-0,12	32,49	17,06	6,01	17,80	6,20	1,90	1,90
H	-0,01	1,25	1,28	0,78	13,20	3,10	15,90	0,90
D	0,37	7,68	9,41	7,39	3,40	18,70	7,70	0,80
Z	0,00	0,03	0,09	0,07	12,50	15,30	4,80	0,40
PE_s	-0,00	0,14	0,03	0,04	17,80	7,40	17,30	4,10

Таблица 8

Кодайканал

Параметры	A_0	A_1	A_2	A_3	φ_1	φ_2	φ_3	A_1/A_2
$f_0 E_s$	0,04	3,92	0,99	0,09	18,80	2,70	11,50	4,00
$h' E_s$	0,75	54,85	30,29	1,83	11,40	6,00	20,10	1,80
H	0,05	1,16	1,26	0,68	15,30	4,90	17,60	1,00
D	0,03	12,30	6,68	3,30	3,20	15,70	6,10	1,90
Z	0,00	0,47	0,14	0,18	17,40	7,10	6,10	3,50
PE_s	-0,02	0,56	0,11	0,16	17,80	5,90	5,80	4,90

Таблица 9

Ибадан

Параметры	A_0	A_1	A_2	A_3	φ_1	φ_2	φ_3	A_1/A_2
f_0E_s	0,05	4,02	0,60	0,66	18,20	7,40	5,70	6,70
$h'E_s$	0,00	9,29	2,31	2,80	6,50	10,40	14,30	4,00
H	-0,08	43,44	26,42	7,78	18,10	13,80	21,80	1,60
D	-0,03	1,13	1,12	0,57	16,30	6,70	21,30	1,00
Z	-0,12	18,70	13,03	5,41	18,70	5,00	20,50	1,40
PE_s	0,00	0,30	0,13	0,12	18,90	4,40	7,80	2,30
$PE_s > 5$ Мгц	0,00	0,43	0,18	0,07	18,30	6,10	8,70	2,50

Из таблиц видно, что для всех рассматриваемых параметров преобладающими являются составляющие: A_1 —суточная или A_2 —полусуточная.

Постоянная составляющая A_0 и составляющая с периодом 8 часов не играют существенной роли. Для параметров спорадического слоя характерна следующая закономерность. Предельная частота отражения f_0E_s на всех рассматриваемых широтах имеет в основном суточную вариацию. Амплитуда суточной вариации в несколько раз больше, чем амплитуда полусуточной составляющей. Фаза суточной составляющей меняется в небольших пределах 15.00—17.00. В суточной вариации PE_s на геомагнитных широтах от 10 до 50° преобладает полусуточная составляющая, а на широтах ниже 10° и выше 50°—суточная составляющая. Закономерность суточной вариации $PE_s > 5$ Мгц несколько отличается от суточной вариации PE_s . Для всех станций, за исключением Иркутска, суточная составляющая преобладает над полусуточной. На станциях с геомагнитными широтами больше 30° в суточной вариации $h'E_s$ преобладает полусуточная, а ниже этой широты—суточная составляющая. Следует отметить, что в экспериментальных данных станций Ахмедабад и Кодайканал не приводятся таблицы $h'E_s$. Поэтому на низких широтах суточная вариация $h'E_s$ анализировалась только по станции Ибадан и дополнительно по станции Парамарибо.

Гармонический анализ суточной вариации элементов геомагнитного поля показывает, что для H на высоких и низких широтах преобладает суточная составляющая, а на широте Ашхабада обе составляющие примерно одинаковы. В вариации вертикальной составляющей на геомагнитных широтах от 0° до 40° (исключение составляет станция Бомбей) первая гармоника является преобладающей. На геомагнитных широтах выше 40° амплитуды первой и второй гармоник примерно одинаковы. В суточной вариации склонения D в противоположность суточной вариации Z на высоких широтах преобладает суточная составляющая, а на низких—обе составляющие примерно одинаковы.

Гармонический анализ позволил выяснить также другую важную особенность вариации параметров E_s и элементов геомагнитного поля H , D и Z . Для всех рассматриваемых параметров соотношение суточной и полусуточной составляющих зависит от широты места наблюдения (табл. 2—9). Сравнение широтной зависимости отношения амплитуды первой гармоники A_1 к амплитуде второй гармоники A_2 показывает некоторую аналогию между PE_s и f_0E_s . Существует также аналогия между $PE_s > 5$ Мгц и $h'E_s$. Однако отношение A_1/A_2 для параметров E_s как по величине, так и по характеру широтной зависимости существенно отличается от отношения A_1/A_2 для составляющих геомагнитного поля.

Проанализировано также широтное изменение амплитуды и фазы суточной (A_1, φ_1) и полусуточной (A_2, φ_2) составляющих вариации элементов геомагнитного поля и параметров E_s . Амплитуда суточной и полусуточной составляющих вариации PE_s , $PE_s > 5$ Мгц и f_0E_s имеют сходную широтную зависимость (рис. 1). А именно, амплитуды как суточной, так и полусуточной составляющих выше 10° геомагнитной широты существенно не изменяются с широтой. Ниже этой широты амплитуда суточной составляющей резко увеличивается, а увеличение амплитуды полусуточной составляющей незначительное.

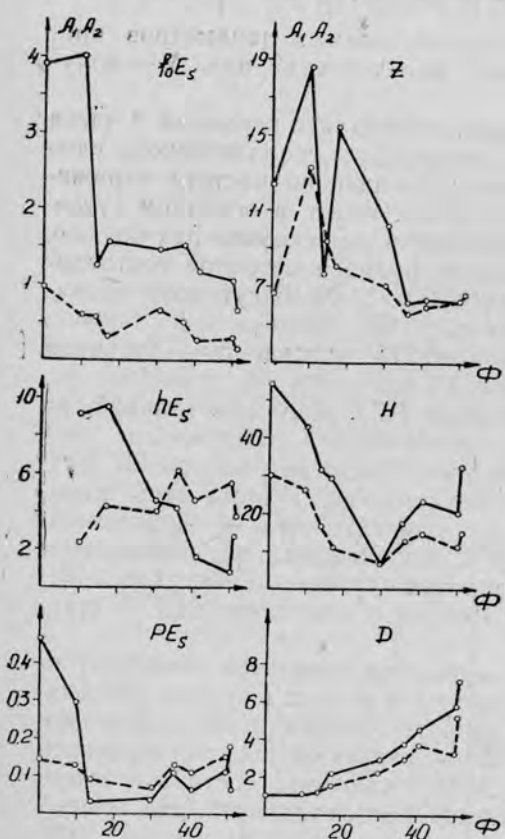


Рис. 1. Широтные изменения амплитуд суточных и полусуточных составляющих параметров спорадического слоя E и элементов геомагнитного поля;
 — суточная составляющая A_1 ;
 --- полусуточная составляющая A_2 .

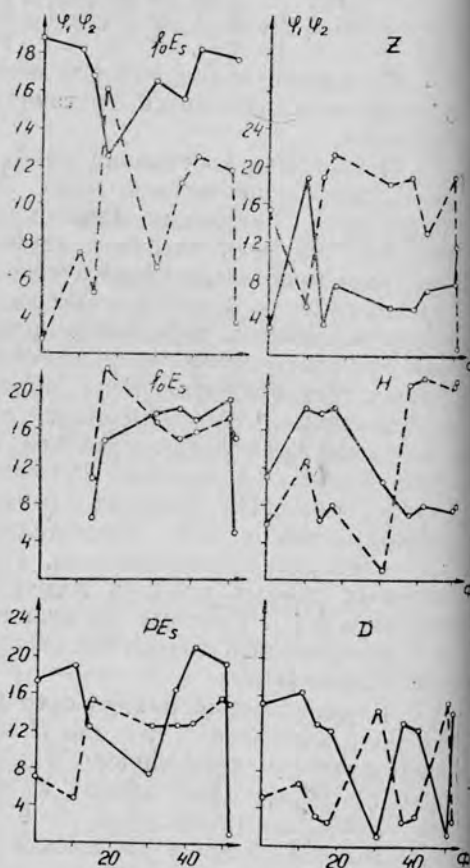


Рис. 2. Широтные изменения фазы суточных и полусуточных составляющих параметров спорадического слоя E и элементов геомагнитного поля;
 — фаза суточной составляющей φ_1 ;
 --- фаза полусуточной составляющей φ_2 .

Амплитуды суточной и полусуточной составляющих вариации $h'E_s$ имеют противоположную широтную зависимость. A_1 уменьшается, а A_2 увеличивается с широтой. Кроме того, как видно из рис. 1, закономерность широтного изменения A_1 и A_2 вариации параметров E_s существенно отличается от широтного изменения A_1 и A_2 вариации элементов геомагнитного поля. Зависимость фазы суточной и полусуточной составляющих от геомагнитной широты для вариации параметров E_s и для вариации элементов геомагнитного поля тоже не оди-

наковая (рис. 2). Широтные зависимости φ_1 и φ_2 вариации параметров E имеют определенное сходство. Таким образом, на основании вышеприведенных анализов можно заключить, что для рассмотренных нами станций закономерности суточной вариации параметров E_s и элементов геомагнитного поля существенно отличаются друг от друга.

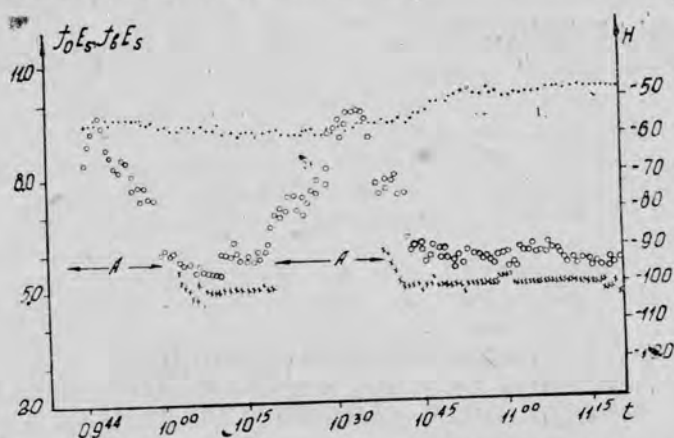


Рис. 3. Временные изменения f_0E_s , f_bE_s и горизонтальная составляющая H геомагнитного поля.

○ ○ ○ ○ ○ — f_0E_s ; × × × × × — f_bE_s ; — H .

Летом 1966 г. в поселке Вановском одновременно с непрерывными магнитными измерениями нами проводилось непрерывное ионосферное зондирование. С целью выяснения возможной связи E_s с вариациями геомагнитного поля проведено сравнение вариаций H составляющей поля, измеренной через каждую минуту, с вариацией f_0E_s , измеренной через каждые 40 сек. Всего проанализировано десять сеансов с общей продолжительностью более 30 часов. На рис. 3 приводится непрерывный сеанс, произведенный 6 июля 1966 г. Видно, что наблюдаемые большие вариации f_0E_s по времени не отражаются на вариациях H составляющей геомагнитного поля. Аналогичные результаты получены также и в других непрерывных сеансах, что подтверждает результаты [6, 7] и выводы научного отчета лаборатории ионосферных исследований Института физики Земли и атмосферы АН СССР за 1963—1965 гг., согласно которым существование спорадического слоя E не связано со сколько-нибудь ощутимыми изменениями элементов геомагнитного поля.

Выводы

1. Закономерности суточной вариации параметров E и элементов геомагнитного поля не идентичны.
2. Существование спорадического слоя E не связано со сколько-нибудь ощутимым изменением геомагнитного поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Axford W. J. — Canad. j. phys., vol. 39, № 9, 1393, 1961.
2. Hines C. O. — J. Geophys. research, vol. 69, № 5, 1018, 1964.
3. Whitehead J. D. — J. Atmos. and Terrest. Phys., vol. 20, № 1, 49, 1961.
4. Cole K. D. — Planet. and Space Sci., vol. 11, № 7, 755, 1963.
5. Goodwin C. Z. — J. Atmos. and Terrest. Phys., vol. 27, № 4, 535, 1965.
6. Овезгельдыев О., Корсунова Л. П. — Геомагнетизм и аэрномия, т. 4, № 2, 411, 1964.
7. Овезгельдыев О. — Геомагнетизм и аэрномия, т. 5, № 5, 544, 1965.
8. Фаткуллин М. Н. — Геомагнетизм и аэрномия, т. 5, № 3, 435, 1965.
9. Руднева Н. М. — Геомагнетизм и аэрномия, т. 6, № 6, 1124, 1966.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЮГО-ВОСТОЧНОГО СКЛОНА КАРАКУМСКОЙ ПЛАТФОРМЫ (ПО ДАННЫМ СЕЙСМОРАЗВЕДКИ)

Первые данные о строении юго-восточного погружения Центрально-Каракумского свода и восточной части южного склона Каракумской платформы получены в последние годы в результате проведения аэромагнитной и гравиметрической съемок, послуживших обоснованием для постановки регионально-поисковых, а позже детальных сейсмических исследований. Сейсмогеологические условия оказались благоприятными для постановки сейсморазведочных работ методом отраженных волн (МОВ). Здесь регистрируется большое количество отраженных волн, освещающих весь разрез мезо-кайнозойских отложений до глубины 5—6 км. По всей площади уверенно прослеживаются два опорных отражающих горизонта, приуроченных к кровле верхнего мела и к кровле келловей-оксфорда [1]. Опорные отражения обладают четкой динамической выраженностью, позволяющей выделять их с большой степенью уверенности. Кроме опорных, можно проследить ряд других протяженных отражений, связанных с горизонтами, залегающими в палеогене, сеноне, апте-неокоме и в отложениях верхней юры. Вся рассматриваемая территория охвачена поисково-площадными сейсмическими исследованиями методом отраженных волн. На многих площадях проведены также детальные работы МОВ, которые позволили изучить строение локальных структур и подготовить их под глубокое поисковое бурение.

Имеющиеся геолого-геофизические данные показывают, что в фундаменте платформы выделяются два структурных этажа: палеозойское складчатое основание и пермо-триасовый комплекс, сформировавшийся в заключительную стадию геосинклинального развития. Пермо-триасовая толща представлена в основном грубообломочными, конгломерато-гравийно-песчаными образованиями и, по данным КМПВ, имеет наибольшие мощности в погруженных частях платформы. Платформенный чехол подразделяется на два структурных яруса, разделенных перерывами и несогласиями: юрско-палеогеновый и неоген-четвертичный. С поверхности территория закрыта мощным чехлом слабо дислоцированных континентальных и частично морских отложений неоген-четвертичного возраста, затрудняющих изучение глубинного геологического строения методом геологической съемки и структурного

бурения. Поэтому при выяснении строения юрско-палеогенового яруса осадочной толщи наиболее эффективной является сейсморазведка МОВ.

В тектонике описываемой территории и сопредельных площадей большое место занимают региональные зоны разломов фундамента. К ним, как правило, приурочены линейные аномалии геофизических полей: линейные протяженные зоны повышенных градиентов силы тяжести, вытянутые аномалии геомагнитного поля.

К наиболее крупным относятся региональные разломы Хорезм-Еланский [1], Ербент-Чешминский, являющийся западным продолжением Репетекского разлома, и Унгузский. Эти разломы развивались в течение длительного времени, они разделяют блоки, имеющие различное геологическое строение. В структуре осадочного чехла с ними связаны различные структурные элементы: флексуры, антиклинальные складки и другие дислокации, в том числе и нарушения с разрывом сплошности слоев.

Направление перемещения блоков фундамента и определило структуру осадочного чехла. Причем, по некоторым геофизическим данным отмечается ступенчатое погружение нижнего яруса фундамента от Центрально-Каракумского свода на восток и на юг в сторону Предкопетдагского прогиба. Здесь можно выделить несколько крупных ступеней фундамента, разделенных Хорезм-Еланским, Унгузским и Ербент-Чешминским региональными разломами: Кирпичлинская, Илимская, Джартская ступени и восточная часть южного склона Каракумской платформы, при этом Илимская и Джартская ступени как крупные тектонические элементы выделяются впервые.

Кирпичлинская ступень с востока и юга ограничена Хорезм-Еланским и Унгузским региональными разломами фундамента. В ее пределах выделяется локальная Кирпичлинская брахиантиклинальная складка с углами наклона слоев в доли градуса.

В юго-западной части Кирпичлинской ступени отмечается Моллавердынская структура, представляющая собой незамкнутую с западной стороны антиклиналь, то есть структурный нос, который примыкает к Беурдешикской складке. Свод структурного носа пологий, ширина его 8—10 км, южное крыло круче северного.

К югу от Кирпичлинской ступени выделяется Илимская ступень, ограниченная с севера Унгузским, с востока Хорезм-Еланским и с юга Ербент-Чешминским разломами фундамента. С Центрально-Каракумским сводом она, по-видимому, сочленяется по системе тектонических нарушений в фундаменте платформы.

Илимская ступень является юго-восточным погруженным склоном Центрально-Каракумского свода и представляет собой в общем моноклинальное погружение поверхности фундамента и горизонтов осадочного чехла на юго-восток. На востоке выделен Джаунлийский прогиб, обрамляющий с запада Восточно-Унгузский вал. В осадочном чехле наблюдается неравномерное погружение горизонтов от Центрально-Каракумского свода в сторону Джаунлийского прогиба. Участками имеет место более пологое, до горизонтального, залегание слоев. В западной части верхнемеловые отложения залегают на глубине 900 м, а келловей-оксфордские отложения верхней юры — на глубине 3 000 м. В пределах Джаунлийского прогиба глубины залегания этих отложений возрастают соответственно до 1 050 м и 3 800-3 900 м. Таким образом, наблюдается плавное погружение верхнемеловых отложений и резкое увеличение глубин залегания верхнеюрских отложений в сторону прогиба. На сейсмических разрезах отмечается уменьшение мощностей палеогеновых, меловых и юрских отложений от Джаунлийского прогиба в сторону Центрально-Каракумского свода. Такая картина

наиболее ярко выражена для кимеридж-титонских отложений верхней юры. Их мощность уменьшается от 700 м до 350 м. В зоне сочленения Илимской ступени и Центрально-Каракумского свода мощность

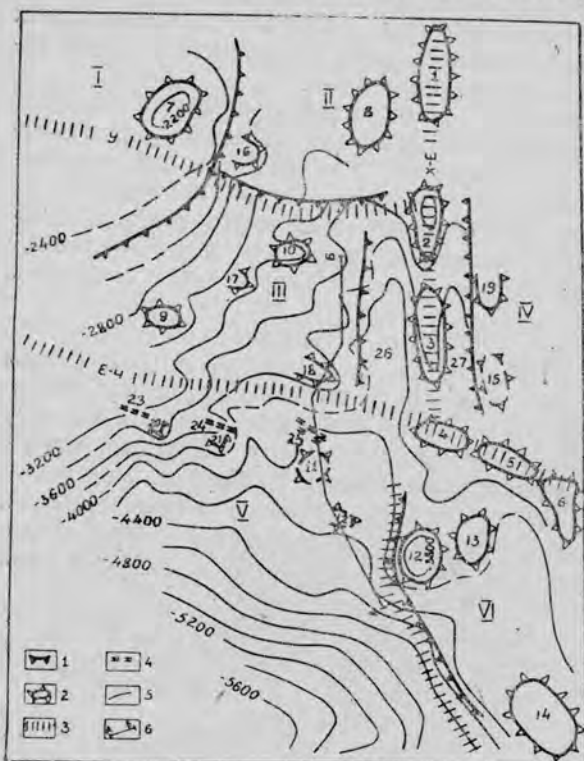


Рис. 1. Структурно-тектоническая схема юго-восточного склона Каракумской платформы. 1—Границы ступеней, поднятий; 2—локальные антиклинальные структуры; 3—зоны региональных разломов; 4—разрывные нарушения в юрско-палеогеновой толще; 5—изогипсы кровли келловей-оксфордских отложений (опорный сейсмический горизонт); 6—линия сводного сейсмогеологического разреза.

Зоны региональных разломов фундамента: У—Унгузская, Е-Ч—Ербент-Чешминская, Х-Е—Хорезм-Еланская.

Поднятия, ступени: I—Центрально-Каракумский свод, II—Кирпичлинская ступень, III—Илимская ступень, IV—Джартская ступень, V—восточная часть южного склона Каракумской платформы, VI—Марийское блоковое поднятие.

Антиклинальные локальные структуры: 1—Гаринская, 2—Южно-Унгузская, 3—Северо-Чешминская, 4—Чешминская, 5—Келийская, 6—Северо-Байрамалийская; 7—Беурдешикская, 8—Кирпичлинская, 9—Северо-Халимергенская, 10—Сюзенликская, 11—Южно-Койнгуинская, 12—Еланская, 13—Восточно-Еланская, 14—Марийская, 15—Южно-Джартская.

Структурные носы: 16—Моллавердынский, 17—Илимский, 18—Ханкуинский, 19—Джартский, 20—Катлаклинский, 21—Гельдыоглакский, 22—Каландарский. Группы складок: 23—Чакинская; 24—Джанская, 25—Койнгуинская. Проггибы: 26—Джауилийский, 27—Минарийский.

кимеридж-титонских отложений, по-видимому, еще меньше. Это можно объяснить как изменениями условий осадконакопления, так и наличием перерыва между юрой и нижним мелом. Здесь неокомские отложения, по-видимому, трансгрессивно налегают на различные горизонты верхнеюрских отложений.

Моноклинальное погружение в пределах Илимской ступени осложнено структурными носами и пологими антиклиналями. Сейсмическими работами здесь выявлены Ханкуинский и Илимский структурные носы, Северо-Халимергенская и Сюзенликская антиклинальные складки. Для них характерны незначительные амплитуды и углы падения крыльев. При этом отмечается их увеличение с глубиной, что свидетельствует о древнем заложении структур и их конседиментационном характере.

К настоящему времени детально изучена Северо-Халимергенская структура, которая отмечается по всем горизонтам, от палеогена и глубже, на фоне общего регионального погружения горизонтов осадочной толщи по меловым и юрским отложениям. По маркирующему сейсмическому горизонту, приуроченному к кровле верхнего мела, структура представляет собой пологую антиклинальную складку субширотного простирания.

ния. Размеры ее составляют 9×3 км. По верхнеюрским отложениям Северо-Халимергенская структура представляет собою валоподобную антиклиналь, осложненную двумя малыми куполовидными поднятиями. Общие размеры ее 15×7 км. Углы падения северного крыла $1^\circ 30'$, южного — $2^\circ - 2^\circ 30'$.

Как указывалось выше, Кирпичлинская и Илимская ступени с востока ограничены Хорезм-Еланским региональным разломом в фундаменте. В осадочной толще разлом отражается в виде крупных линейных складок Северо-Чешминской, Южно-Унгузской, Гагаринской, образующих Восточно-Унгузский вал. Складки имеют узкую, вытянутую в субмеридиональном направлении форму.

Конфигурация северной части Южно-Унгузской структуры несколько усложнена, что, по-видимому, обусловлено сочленением в этом районе Хорезм-Еланского и Унгузского регионального разломов фундамента.

Складки имеют асимметричное строение. Для Гагаринской структуры крутым является восточное крыло (до 5°). Амплитуда его по юрским отложениям достигает 400 м. В отличие от Гагаринской, Южно-Унгузская и Северо-Чешминская структуры характеризуются крутым западным ($2,5^\circ - 3^\circ$) и пологим восточным ($1,5^\circ - 2^\circ$) крыльями. Амплитуда западных крыльев составляет 350 м, а восточных — 150—170 м.

Асимметричность структур Восточно-Унгузского вала свидетельствует о наличии уступа в фундаменте, причем крутое крыло обращено в сторону погруженной ступени. Таким образом, по Хорезм-Еланскому разлому фундамента приподнятыми или опущенными оказались разные блоки. В частности, в северной половине приподнят западный блок (Кирпичлинский), а в южной — восточный блок (Джартский). Это доказывается также глубиной залегания мезозойских отложений. В Джаунлийском и Минарийском прогибах, расположенных по соседству с Восточно-Унгузским валом, меловые и юрские отложения залегают на разных глубинах. Такое изменение в характере проявления тектонических движений обусловлено наличием зон разломов фундамента двух направлений: широтного (Унгузского) и меридионального (Хорезм-Еланского).

Ранее к востоку от Хорезм-Еланского разлома выделяли Заунгузскую впадину, южное замыкание которой определялось в районе Репетекского разлома [2]. Имеющиеся к настоящему времени сейсмические данные показывают, что Заунгузская впадина отсутствует. Эта территория характеризуется блоково-ступенчатым строением фундамента и региональным погружением горизонтов осадочной толщи в южном направлении.

К югу Центрально-Каракумского свода располагается склон Каракумской платформы, который переходит в Предкопетдагский прогиб. Северной границей является зона регионального разлома фундамента Чешме-Ербент. В осадочной толще разлом отображается флексурообразным осложнением субширотного простиранья. Южное опущенное крыло флексуры — Коинкуинская терраса, в пределах рассматриваемой территории осложнено локальными структурами, которые располагаются группами. К настоящему времени выявлены Коинкуинская, Джанская и Чакинская группы складок. Каждая группа состоит из нескольких параллельно расположенных антиклинальных структур. Для этих структур характерны одинаковая ориентированность в пределах каждой группы и наличие разрывных нарушений типа сбросов. Простиранье сбросов совпадает с направлением простиранья складок. Амплитуды сбросов составляют 30—150 м, постепенно уменьшаясь и затухая к периклинальным частям структур. Сбросами затронуты от-

ложения от юрских до палеогеновых включительно (рис. 2). Структуры имеют сравнительно крутые углы крыльев: 4° — 6° по верхнемеловым отложениям и 8° — 10° по верхнеюрским отложениям. Амплитуды составляют от 50—60 м по мелу до 150 м по верхней юре.

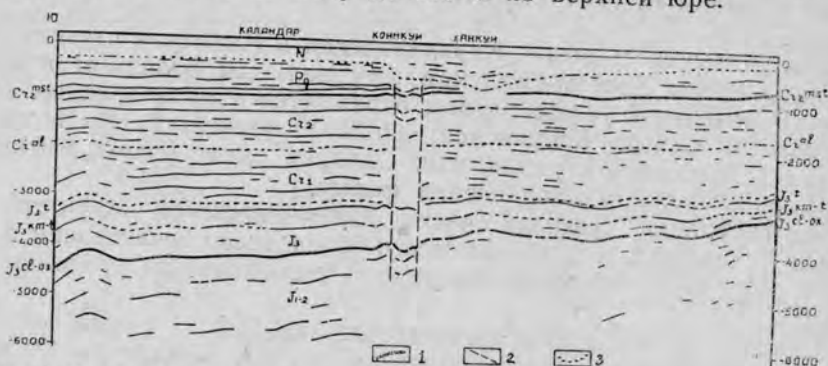


Рис. 2. Сводный сейсмогеологический разрез по линии А-Б. 1 — Отражающие границы; 2 — разрывные нарушения в юрско-палеогеновой толще; 3 — геологические границы.

В зоне перехода Илимской ступени в южный склон Каракумской платформы в районе Чешме-Халимерген имеет место глубокий эрозионный врез. Здесь, по данным картировочного бурения и сейсмических исследований МОВ, комплекс среднеплиоцен-четвертичных отложений с разрывом залегает на более древних осадках.

Ранее аналогичные эрозионные врезы описаны различными исследователями по линии Ербент—Чешме—Репетек—Келифский Узбой. Эти факты свидетельствуют о наличии единой зоны неогенового размыва. Как показывают результаты сейсмических работ, в районе Чешме—Халимерген размывом затронуты палеогеновые и частично сенонские отложения.

Восточная часть южного склона платформы представляет собой в общем моноклинальное погружение фундамента и осадочного чехла на юг, в сторону Предкопетдагского краевого прогиба. Характерной чертой строения склона является постепенное сокращение мощностей стратиграфических комплексов юрско-палеогеновой толщи на север, что обуславливает, в свою очередь, уменьшение углов наклона от древних горизонтов к более молодым.

Фактический материал, полученный в результате сейсморазведки, позволяет выделить в пределах восточной части южного склона Каракумской платформы ряд пологих поднятий типа структурных носов и куполов: Катлаклинское, Гельдыоглакское, Южно-Коинкумское, Каландарское. Все эти структуры выделяются на фоне регионального погружения всех горизонтов юрско-палеогенового комплекса в южном направлении. Для них характерно уменьшение мощности горизонтов к сводовой части, увеличение углов падения и амплитуд с глубиной.

Выводы

Методом сейсморазведки МОВ определены основные черты строения территории Кара-Кумов — юго-восточного погружения Центрально-Каракумского свода, восточной части южного склона Каракумской платформы и прилегающих площадей. Выделены Илимская и Джарт-Илимской ступени и восточной части южного склона Каракумской платформы.

Расположение Центрально-Каракумского свода и района Байрам-Али между крупными месторождениями газа, наличие многочисленных локальных структур разных типов свидетельствует о высокой перспективности верхнеюрских и нижнемеловых отложений рассматриваемой территории. Поэтому целесообразно провести:

а) поисковые и детальные сейсмические исследования в пределах крупных блоков с целью выявления новых локальных структур, зон сокращения мощностей и зон выклинивания отдельных комплексов осадочной толщи;

б) сейсмические исследования в комплексе со структурным бурением в Ербент-Чешминской тектонической зоне для выяснения характера строения структур и выделения разрывных нарушений в юрско-палеогеновой толще;

в) глубокое бурение на нефть и газ в различных тектонических зонах региона.

Восточная геофизическая экспедиция
УГ СМ Туркменской ССР

Поступило
1 декабря 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев И. В.— Известия АН ТССР, сер. ФТХ и ГН, № 4, 1966.
2. Коц В. Г.— Тектоника Восточной Туркмении (по данным геофизических исследований). Автореферат диссертации. М., 1965.

НОВОЕ В СТРАТИГРАФИИ АКЧАГЫЛА В СЕВЕРНЫХ РАЙОНАХ ЗАПАДНОГО КОПЕТ-ДАГА

В результате исследований Н. И. Андрусова, И. И. Никшича, В. П. Огнева, Н. П. Васильковского, П. И. Калугина, М. П. Сукачевой, Г. И. Попова и др. отложения акчагыла Западного Копет-Дага расчленены на три подъяруса, установлено несогласие между нижним и средним акчагылом [1], в предгорьях выделена толща наadakчагыльских конгломератов [2], условно отнесенная к апшерону [3], позже доказан акчагыльский возраст этих конгломератов [4]. Южнее Передового хребта к возможным аналогам наadakчагыльских конгломератов, по мнению Н. П. Васильковского (1937 г), относятся коштемирские лессы — продукт деятельности проточных вод. Кроме коштемирских лессов он выделяет более молодые караульские и дештские лессы. Подобных взглядов придерживалась и В. М. Великовская [5], относившая караульские лессы к аллювиально-озерным аналогам акчагыльской трансгрессии. В отличие от них В. М. Дубровкин [6] объяснял образование лессов эоловыми процессами, происходившими в четвертичное время.

Во время геологической съемки в Западном Копет-Даге толща акчагыла была разделена нами на три пачки, не вполне соответствующие подъярусному делению; в основу деления положены несогласия, отмечающиеся в подошве каждой пачки. Прослеживание этих пачек позволило уточнить возраст предгорных складок, а также и коштемирских, караульских и дештских лессов. Первая пачка соответствует нижнему акчагылу, вторая пачка охватывает средний и низы верхнего акчагыла и третья пачка — верхний акчагыл (наadakчагыльские конгломераты).

В предгорьях Западного Копет-Дага наиболее изученным и полным является разрез в ядре Пырнуарской синклинали южнее г. Кызыл-Арват. Здесь первая пачка, налегающая с угловым несогласием 8—10° на буровато-коричневые песчаники и глины казганчайской свиты (верхний миоцен — нижний, средний плиоцен), представлена зеленовато-голубоватыми глинами с прослоями известняков и ракушечников; в основании залегает валунно-галечный конгломерат мощностью 8—12 м. Мощность пачки 40—80 м. Она содержит *Cardium dombra* Andrus., *C. konschini* Andrus., *Avimactra subcaspia* Andrus.,

A. karabugasica (Andrus.), *Potamides sumbarensis* Koles., *P. eldaricus* Koles., *Clessiniola intermedia* Andrus*.

Вторая пачка, налегающая с размывом на первую, сложена пестроцветными (красновато-коричневыми, розовыми, сиреневыми и зеленовато-желтыми) глинами с прослоями песчаников, алевролитов и редко — известняков. Это средний акчагыл мощностью около 200 м. Выше залегают верхнеакчагылские буровато-красные алевролиты и глины с линзами конгломератов мощностью 30—40 м. Средний акчагыл содержит, помимо указанных выше форм, также *Avimactra acutecarinata* (Andrus.), *A. aviculoides* (Andrus), *A. stavropolitana* Koles., *Avicardium radiiferum* Andrus., *A. dahestanicum* Usp., *A. denstatum* Popov (in liti), *A. jumudicum* Andrus., *Clessiniola* sp., *Potamides* sp.

Из верхнего акчагыла определены *Cardium dombra* Andrus., *Avimactra* ex gr. *subcaspia* (Andrus.). Общая мощность второй пачки 230—240 м.

Третья пачка (верхний акчагыл) представлена конгломератами из гальки нижнемеловых пород с прослоями красно-бурых алевролитов и песчаных глин; сохранившаяся мощность 60—80 м. На отложениях акчагыла с угловым несогласием до 6° залегает апшерон, представленный базальным пластовым конгломератом (2—3 м) и палевыми суглинками.

Мощности перечисленных пачек подвержены значительным изменениям. Например, к северу, по дороге в Кызыл-Арват, в синклинали, располагающейся между антиклинальными хребтами Безымянным и Диоджи, мощность нижней пачки возрастает до 130 м. Эта пачка, налегающая на известняки среднего сармата без видимого углового несогласия, представлена зелеными глинами (60—70 м), сменяющимися вверх по разрезу коричневыми и розоватыми глинами с тонкими прослоями песчаника (50—60 м). Отсюда определены *Cardium dombra* Andrus., *Avimactra* cf. *subcaspia* (Andrus.).

Вторая пачка, налегающая на нижнюю с угловым несогласием до 6°, сложена розовато-красными глинами. В основании залегает светло-желтый песчаный известняк с раковинами акчагылских пелеципод и линзами гальки из акчагылских песчаников; неполная мощность около 70 м. Еще севернее мощность нижней пачки быстро уменьшается и на северном склоне хр. Диоджи выпадает из разреза. Здесь на неровную поверхность среднесарматских известняков налегает вторая пачка; в ее основании залегает конгломерат мощностью до 10 м. Вторая пачка содержит *Cardium dombra* Andrus., *Avimactra subcaspia* Andrus., *A. karabugasica* Andrus., *Avicardium jumudicum* Andrus., *Potamides caspius* Andrus. Несогласие между нижней и средней пачками наблюдается также на своде Баши-Коджинской антиклинали, располагающейся восточнее Пырнуарской синклинали. По данным структурного бурения мощность нижней пачки на своде складки около 70 м, а на крыльях — 140—150 м. Представлена пачка светло-серыми голубоватыми, бурыми глинами с прослоями песчаника. Она содержит *Cardium dombra* Andrus., *Avimactra subcaspia* (Andrus.), *Potamides* ex gr. *caspius* Andrus.

Вторая пачка, налегающая на первую с угловым несогласием до 4°, сложена розовыми и красноватыми глинами с серыми песча-

* Макрофауна определялась Г. И. Поповым, М. М. Судом, Л. И. Мелконой, кроме того, заимствованы определения из работ Г. И. Попова [8], А. Р. Бурачека и др. (1937 г.). Микрофауна определялась Т. Р. Розыевой.

никами и алевролитами. В основании ее так же, как и в Пырнуарской долине, залегает белый известковистый песчаник (1—2 м) с галькой, мощность около 200 м. Отсюда определены *Cardium dombra kumuchica* (Andrus.), *Avimactra karabugasica* (Andrus.), *Avicardium radiiferum* (Andrus.), *Potamides caspius* Andrus., *Clessiniola* cf. *polejavi* Andrus. Несогласие между первой и второй пачками акчагыла в предгорьях можно связывать с формированием Безыманной, Диоджинской и Бами-Коджинской антиклиналей. Складкообразование в предсреднеакчагыльское время сопровождалось образованием субмеридиональных сбросов, разделяющих Бами-Коджинскую складку на крупные блоки. Один из таких разрывов прослеживается к северу от г. Карачек; оба крыла и зона дробления сброса перекрыты отложениями второй пачки. В восточном приподнятом крыле сброса вторая пачка налегает с угловым несогласием 4—6° непосредственно на верхний маастрихт; в западном, опущенном крыле эта пачка залегает на первой пачке, а верхний маастрихт вскрывается на глубине до 70 м под первой пачкой.

Складкообразование происходило и в начале позднего акчагыла. Об этом говорит несогласие в основании третьей пачки в Пырнуарской и Алямлинской синклиналях. На крыльях фиксируются угловые и стратиграфические несогласия: на южном крыле Пырнуарской синклинали (хр. Сыгыр-Су) угловое несогласие достигает 4—6°; на южном крыле Алямлинской синклинали третья пачка залегает на второй с небольшим несогласием, а на северном крыле — на среднем миоцене с несогласием 20°; здесь стратиграфическое несогласие достигает 600—800 м.

На южном склоне Передового хребта, в бассейне р. Аджи-Дере толща акчагыльских осадков так же расчленяется на три пачки непостоянной мощности и литологического состава. На основании сходства фауны, литологии и условий залегания они сопоставляются с пачками, выделенными в Пырнуарской долине. Наиболее полный разрез акчагыла описан в долине Сыркели-Дере левого притока Аджи-Дере. Нижняя пачка акчагыла, налегающая с размывом на обойскую свиту палеогена, подстилается конгломератом (1—2 м); она представлена зеленовато-серыми известковистыми глинами с прослоями белых известняков, ракушечников и известковистых песчаников, мощностью 30—35 м. Пачка содержит много *Cardium dombra* Andrus., *Avimactra ex gr. caspia* Andrus., *Potamides* sp., *Clessiniola* sp.

Вторая пачка, налегающая с несогласием на первую, подстилается конгломератом (0,1—0,3 м) из гальки верхнемеловых и акчагыльских известняков. Разрез начинается рыхлыми глинами (8—10 м) с прослоями гипса и рыхлых известняков, выше появляются желтовато-бурые и буровато-серые песчанистые глины (100—110 м) с редкими пропластками гипса и песчаника. Мощность 110—120 м. Пачка содержит *Cardium dombra* Andrus., *Avimactra karabugasica* (Andrus.), *Potamides* sp.

Третья пачка, с размывом налегающая на вторую, представлена переслаиванием коричневатых и красноватых глин с серовато-желтыми супесями; в основании пачки залегает конгломерат мощностью до 7,0 м. Мощность пачки 240—250 м. В более восточных разрезах из отложений третьей пачки определены акчагыльские формы макро- и микрофауны [7, 8] указывающие на акчагыльский возраст отложений. К юго-востоку первая пачка на расстоянии 3—4 км срезается отложениями второй пачки и около западного окончания хр. Кизыл-Бурун (дол. Аджи-Дере) отсутствует в разрезе. Здесь на

нижнесарматские песчаники с *Mastra eichwaldi* Lask., налегает вторая пачка акчагыла мощностью 140—150 м; в верхней половине пачки, в отличие от предыдущего разреза, появляется много прослоев галечников. Вторая пачка, налегающая с угловым несогласием 4—6° представлена, как и в разрезе Сыркели-Дере, переслаиванием коричневатых глин и супесей мощностью более 200 м. Восточнее, начиная с середины хр. Кызыл-Бурун и до середины хр. Ереуш обе пачки акчагыла сложены континентальными осадками. У кол. Камышлы вторая пачка, налегающая с несогласием на кампанский ярус (верхний мел) представлена в основном конглобрекцией с прослоями зеленовато-серой супеси и глины. Мощность пачки около 300 м.

Третья пачка, с размывом налегающая на вторую, состоит из красноцветных глин и желтоватых супесей с прослоями конгломератов; мощность ее 230—250 м. На акчагыле с угловым несогласием до 60° залегают пластовые конгломераты (4—5 м) и розовато-желтые супеси (6—10 м) апшерона.

В средней части хр. Ереуш вторая пачка, налегающая с несогласием на нижний сеноман (верхний мел), сложена морскими известковистыми синевато-зелеными и красновато-коричневыми глинами с прослоями рыхлых песчаников и песков. В основании пачки залегает крепкий конгломерат (10—12 м). Мощность второй пачки около 200 м. В известковистых глинах собраны акчагыльские *Avimactra ex gr. subcaspia* (Andrus.), *Clessiniola* sp.

Разрез третьей пачки, с размывом залегающей на второй, начинается красноватыми глинами с прослоями конгломератов (50 м); выше они сменяются толщей частого переслаивания серовато-желтых супесей с конгломератами; мощность третьей пачки 200—230 м. В восточном направлении мощность второй пачки постепенно уменьшается, и у восточного окончания хр. Ереуш, на верхний альб с несогласием налегает третья пачка акчагыла, сложенная грубообломочными конгломератами с красноватыми песчанистыми глинами и супесями; мощность — более 200 м. В обнажениях описываемого разреза третья пачка литологически неотличима от третьей пачки предгорий (надакчагыльских конгломератов).

Восточнее хр. Ереуш конгломераты третьей пачки постепенно замещаются зеленовато-серыми глинами, тонкозернистыми песками с прослоями конгломератов и брекчий, прослеживающимися над апшеронскими конгломератами вплоть до Дештской впадины; в глинах содержится акчагыльская фауна и флора [4, 8]. В Дештской впадине, ограниченной с севера хр. Козлы-Даг, с юга хр. Емишалли, описываемые отложения переходят в толщу переслаивания розоватых песчанистых глин и желтоватых супесей, мощностью 15—20 м; в нижней части разреза залегают плотные красновато-коричневые глины иногда с прослоями пористого известняка («туфы»). На северной окраине впадины у подножья Передового хребта (хр. Козлы-Даг) в отложениях третьей пачки (так же, как и в большинстве предыдущих разрезов) появляется большое количество грубообломочного материала. Здесь третья пачка, наклоненная на юг под углом 30° вместе с песчаниками верхнего альба, представлена переслаиванием конгломератов с красновато-коричневыми глинами и супесями. В нижней части пачки в глинах залегает несколько прослоев пористого известняка мощностью 5—10 см; мощность пачки 20—25 м. На юге впадины около совхоза Сайван мелкозернистые отложения третьей пачки прослеживаются по северному склону хребта и поднимаются на его водораздел, образуя широкое полого-волнистое плато, названное Н. П. Васильковским в 1937 г.

Коштемйрским. Коштемйрские лессы пользуются значительным развитием в Копет-Даге, покрывая широкие водоразделы антиклинальных хребтов Мурад-Керрик, Елли-Кая, Емишалли, Кеседаг, Сонгу-Даг, Палызан. Они же участвуют в строении Караульского плато, замещаясь лагунными отложениями акчагыла, проникающими также в долину Арваза, на плато до меридиана пос. Бахарден [9]. По И. И. Никшичу [2], впервые описавшему эти отложения, они представляют собой сильно известковистые тонкозернистые лессовидные породы розовато-желтого цвета, переходящие книзу в более плотные сильно известковистые глины коричневатого-красного цвета с известковистыми стяжениями неправильной формы («журавчики»). Местами в них наблюдаются пропластки твердого пористого известняка мощностью 0,2—0,5 м. Общая мощность рассматриваемых отложений достигает 20—30 м. Наши наблюдения позволяют дополнить характеристику лессов и известняков. При изучении бороздовых проб, взятых из различных горизонтов лессовой толщи, было установлено, что помимо пылеватых частиц, составляющих основную массу и легко отмываемых водой, в лессах содержится довольно значительное количество тяжелой фракции. Изучение под биноклем показало, что тяжелая фракция состоит из различно окатанных обломков (0,1—0,3 мм) граната, гематита, ставролита, сфена, рутила, циркона, анатаза, эпидота, барита. Иногда встречаются хорошо окатанные крупные зернышки гематита (2—3 мм) и полуразложившиеся обломки песчаника. По нашим наблюдениям пропластки известняка в виде линз залегают преимущественно в низах толщи в коричневатых-красных глинах и характеризуются непостоянством мощности. В свежем изломе известняков заметно чередование тонких непостоянной мощности волнисто-слоистых (натечных) розоватых и молочно-белых скрытокристаллических известняков. Иногда встречаются окатанные зернышки гематита (2—3 мм) и обломки мелких трубчатых костей. При налегании пластовых известняков на размытую поверхность мезозоя они содержат много брекчий и гальки подстилающих пород. Если кровля мезозоя трещиновата, то от подошвы известняков ответвляются осадочные дайки, заполняющие трещины. Структурные особенности известняков (натечная слоистость, отсутствие пористости и т. д.) позволяют относить их к травертинам, отлагающимся обычно у выходов минеральных источников.

Приведенные факты позволяют нарисовать следующую картину образования лессов. Воды акчагыльского моря проникали далеко на восток вплоть до меридиана пос. Бахарден. Это была широкая опресненная мелководная лагуна, с севера ограниченная Передовым хребтом, а с юга Приграничным хребтом Главного антиклинория Копет-Дага. Цепями невысоких островов, возвышавшихся над современными антиклинальными хребтами Емишалли, Кеседаг, Хассар-Даг, Елли-Кая и др. лагуна была разделена на три участка, соответствующих Ходжакалинской, Арваз-Сумбарской и Чандырской синклинальным долинам. Острова были размыты до песчаников верхнего альба, в днищах долин обнажались глины нижнего сеномана. У подножья Передового хребта отлагались конгломераты с прослоями красно-бурых супесей и песчанистых глин; к югу они замещались тонкозернистым материалом — лессами; в наиболее глубоководных участках отлагались синевато-серые глины с акчагыльской фауной и флорой, характерной для опреснения водоемов [4, 9]. Образование пластовых известняков, залегающих в нижней части лессовой толщи, можно связывать с деятельностью мощных родников, выклинивавшихся на акчагыльских островах. Воды родников содержали повышенное количество карбонатов, которые на дневной поверхности выпадали в осадок, образуя скопле-

ния натечных пластовых известняков (травертинов). Во время погружения островов под уровень моря пластовые известняки погребались под лессами. В результате периодических колебаний морского дна образовалась толща лессов с прослоями травертиновых известняков. Лессы и известняки в период воздымания дна в отдельных случаях, по-видимому, разрушались и переотлагались. Об этом говорит галька журавчиков и травертиновых известняков, залегающая в лессах на различных уровнях.

Выводы

Прослеживание акчагыльских пачек позволило уточнить возраст предгорных складок и связанных с ними разрывов, а во внутренних районах Западного Копет-Дага — возраст дештских, коштемирских и караульских лессов и выяснить условия их образования.

Туркменская геолого-геофизическая экспедиция
УГ СМ Туркменской ССР

Поступило
17 мая 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов Г. И. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1964.
2. Никшич И. И. — Бассейн рек Сумбара и Чандыра. Тр. ВГРО, вып. 174, 1932.
3. Резанов И. А. — Тектоника и сейсмичность Туркмено-Хорасанских гор. Изд. АН СССР, 1959.
4. Ятченко Л. Д. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1964.
5. Великовская Е. М. — К вопросу о происхождении основных форм рельефа Копет-Дага. Вопросы географии, сб. 4, 1947.
6. Дубровкин В. Л. — О лессах Туркменистана. Тр. Института геологии АН ТССР, т. I, 1956.
7. Швецов М. С. — Петрография осадочных пород. Госгеолтехиздат, 1958.
8. Ятченко Л. Д. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1965.
9. Ятченко Л. Д. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 1965.

УДК 551.763.12+551.763.13

С. З. ТОВБИНА

АПТСКИЕ И АЛЬБСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ДАНАТИНСКОЙ АНТИКЛИНАЛИ

Аптские и альбские отложения слагают ядро Данатинской антиклинали, образуя резко поднятый в рельефе, вытянутый с северо-востока на юго-запад горный хребет. Нижний мел представлен в этом районе верхним аптом и альбом.

Первые сведения о нижнемеловых отложениях этого района имеются в очерках Н. И. Андрусова (1914 г.) и А. Д. Нацкого [2, 3]. А. Д. Нацкий выделил в апте песчанистую толщу с *Parahoplites melchioris* и темные синеватые глины с плоскими *Acanthohoplites* nov. sp., *Lytoceras*, соответствующие, по его мнению, клансейскому горизонту Западной Европы, который он, считал более верным относить к апту. В альбе он выделил:

5. Синевато-черные глины с *Leymeriella tardefurcata* (Leym.) нижнего альба.

6. Плотные или рыхлые серые песчаники с *Hoplites benettiae* (Sow.), *H. dentatus* (Sow.).

7. Серые рыхлые или глинистые песчаники с *Puzosia* cf. *planulata* (Sow.) в округлых плоских конкрециях. Слои 6 и 7 отнесены им к среднему альбу.

8—9. Синевато-серые или черные мергели и серые глины с прослоями известняков и мергелей с *Aucellina gryphaeoides* (Sow.), «*Hoplites*» *coelonotus* (Seely) — верхний альб, несогласно залегающие на нижележащих отложениях (на северном крыле — на среднем альбе, на южном крыле — на верхнем).

М. И. Соколов [5] дополнил схему расчленения апт-альбских отложений, созданную А. Д. Нацким, выделив в Данатинском районе в среднем альбе зоны *Douvilleiceras mammillatum*, *Hoplites dentatus*, и *Anahoplites intermedius*. В верхнем альбе он выделил зоны *Anahoplites michalskii* и *Mortoniceras inflatum*, однако охарактеризовал их очень нечетко. Судя по списку аммонитов, приводимых для зоны *Mortoniceras inflatum* (*Anahoplites* cf. *rossicus* (Sinz.), *A. cf. sinzowi* Spath), М. И. Соколов отнес к этой зоне отложения, принадлежащие зоне *Anahoplites rossicus*. И наконец, он выделил зону *Stoliczkaia dispar*, которая соответствует слоям с «*Hoplites*» *coelonotus* (Seely) А. Д. Нацкого (слои 8 и 9 разреза А. Д. Нацкого). Констатируя перерыв между средним и верхним альбом, М. И. Соколов впервые отметил срезание

большей части среднего альба на северном крыле антиклинали и указал, что разрыв является результатом движений в начале позднеальбского времени, вызвавших рост структур, оси которых были направлены перпендикулярно к современным хребтам.

Исследования [1] еще более дополнили и уточнили расчленение апта и альба Данатинского района. Были установлены перерыв на границе апта и альба, который выражен в отсутствии зоны *Acanthohoplites prodromus*, отсутствие двух верхних зон среднего альба. Ниже пачки плитчатых мергелей и карбонатно-глинистой толщи, которые, как и предыдущими исследователями отнесены к зоне *Stoliczkaia dispar*, выделена зона *Anahoplites rossicus*.

В 1965 г. автор совместно с Е. А. Борисенко (Сиротиной) описала серию параллельных разрезов среднего и верхнего альба на северном крыле и один разрез на южном с целью уточнить характер и изменчивость отложений этого возраста на площади. Описанные разрезы были расчленены автором на основе определения аммонитов.

Результаты расчленения и корреляции этих разрезов отражены в данной статье. Характеристика апта и нижнего альба дается по результатам предыдущих исследований, изложенных в рукописной работе (1961 г.).

В ядре антиклинали в основании бортов глубокого ущелья, протягивающегося вдоль осевой части антиклинали, обнажаются глинисто-известковистые темно-серые алевролиты верхнего апта (видимой мощностью около 30 м), на которые ложится мощная (148 м) толща зеленовато-серых плитчатых известковистых, алевроитовых песчаников с пластом детритового песчанистого известняка в верхней части. Выше залегает ритмичная толща, представляющая чередование глинистых алевролитов, алевролитов или песчанистых алевролитов и мелкозернистых массивных и косослоистых песчаников. Последние в разрезе преобладают. В верхней части толщи отсутствуют глинистые алевролиты. В толще выделяются горизонты известковистых конкреций, нередко содержащих скопления остатков фауны: аммонитов, пелеципод, гастропод и др. Нижние 121 м этой толщи относятся к зоне *Epicheloniceras subnodosocostatum*. В ней найдены *Epicheloniceras tschernyschevi* (Sinz.), *E. subnodosocostatum* (Sinz.), *E. puzillum* (Jacob), *E. schtukenbergi* (Kasan.), *E. martini* (Orb.) var. *caucasica* Lupp., *E. aff. martini* (Orb.) var. *orientalis* (Jacob), *Colombiceras tobleri* (Jacob et Tobler), *C. subtobleri* (Kasan.), *C. aff. crassicostatum* (Orb.), *C. aff. sinzowi* (Kasan.), *Ammonitoceras* sp. Общая мощность зоны *Epicheloniceras subnodosocostatum* 300 м. Верхние 183 м алевролитопесчаной толщи относятся к зоне *Parahoplites melchioris*. Заканчивается эта зона небольшой пачкой (11 м) глинистых алевролитов и аргиллитов с прослоями сильно известковистых тонкослоистых алевролитов ($M=1-2$ см) со знаками ряби на кровлях. Вверх по разрезу аргиллит постепенно переходит в алевролит, в свою очередь постепенно переходящий в косослоистый глауконитовый песчаник. В этой зоне найдены *Parahoplites ex gr. melchioris* (Anth.), *Acanthohoplites bigoti* (Seun.), *Ac. abichi* (Anth.), *Ac. ex gr. bigoureti* (Seun.). Суммарная мощность зоны *Parahoplites melchioris* 194 м. По кровле этой зоны проходит в этом районе граница между аптом и альбом. Зона *Acanthohoplites prodromus* здесь отсутствует.

Нижний альб представляет однообразную толщу темных зеленовато-серых аргиллитов с прослоями ($M=5-10$ см) известковистых алевролитов, а также красноватого сидеритового мергеля. Нижние 34 м относятся к зоне *Acanthohoplites polani*. Здесь на поверхности глини встречаются мелкие карликовые *Acanthohoplites subrectangulatus*

(Sinz.), *Ac. polani* (Seun.), *Ac. elegans* Glasun., *Ac. ex gr. multispinatus* (Anth.). Следующие 18 м составляют зону *Hypacanthoplites jacobii*, охарактеризованную мелкими аммонитами рода *Hypacanthoplites*. Далее толща мощностью 50 м с *Leymeriella tardefurcata* (Leym.) var. *astrica* Glasun., *L. pseudoregularis* Seitz (определения В. Б. Сапожникова) относится к зоне *Leymeriella tardefurcata*.

Верхние 30—35 м глинистой толщи (это уже глинистые алевролиты) относятся к зоне *Douvilleiceras mammillatum* среднего альба. К этой же зоне относится вышележащая пачка чередования темносерых глинистых алевролитов, алевролитов и серых массивных песчаников, причем на северном крыле в нижней части преобладают песчаники, в верхней — глинистые алевролиты. На южном крыле в нижней части наблюдается ритмичное переслаивание глинистых алевролитов, алевролитов и песчаников ($M=8$ м), выше в разрезе преобладают песчаные алевролиты с прослоями и линзами известковистых алевролитов. Мощность пачки колеблется от 45 м на северном крыле до 60 м на южном. Верхняя половина зоны сложена песчаниками тонкослонистыми и массивными. В этой пачке в известковистых конкрециях встречены остатки аммонитов: в нижнем горизонте в 14,5 м от основания в разрезе у родника Темень — *Hoplites devisensis* Spath, *H. pseudodeluci* Spath, *H. baylei* Spath, и в кровле: *Douvilleiceras monile* (Sow.), *D. inaequinodum* (Quenstedt). Мощность верхней части зоны колеблется от 31 м на северном крыле до 66 м на южном. Мощность всей зоны *Douvilleiceras mammillatum* колеблется от 106 до 140 м.

В вышележащих массивных песчаниках встречены крупные *Hoplites bennetianus* (Sow.), *H. escragnollensis* Spath var. *ordinaris* Glasun. Этими песчаниками начинаются отложения зоны *Hoplites dentatus*. Выше наблюдается переслаивание песчаных неясно-слоистых алевролитов и массивных песчаников с горизонтами конкреций, в которых встречаются *Hoplites ex gr. dentatus* (Sow.). Мощность песчаной пачки зоны *Hoplites dentatus* 30—32 м. Верхняя часть зоны представлена глинистыми алевролитами, местами переходящими в зеленовато-серые аргиллиты с редкими прослоями известковистых песчаников, в которых встречены ядра аммонитов: *Hoplites cf. latesulcatus* Spath. В верхней части толщи глинистые алевролиты переходят в алевролиты. Мощность глинисто-алевролитовой пачки зоны *Hoplites dentatus* меняется от 72—84 м на северном крыле до 110 м на южном у родника Тайтулок. Суммарная мощность зоны варьирует от 100 до 140 м. В кровле зоны залегают линзы конгломерата, достигающие местами 1,5—2 м мощности, с массой переотложенных конкреций, содержащих аммониты из зон *Hoplites dentatus* и *Anahoplites intermedius*: *Hoplites cf. dentatus* (Sow.), *Anahoplites praecox* Spath, *An. intermedius* Spath. Встречаются иноцерамы, скопления ростров белемнитов. Максимальная мощность среднего альба варьирует от 206 м на северном до 280—300 м на южном крыле. Таким образом, на Данатинской антиклинали отложения зон *Anahoplites intermedius* и *An. daviesi* полностью размыты. На участке протяженностью 6 км к востоку и 1,5 км к западу от Данатинского ущелья размыт захватил и более глубокие слои. К востоку от Данатинского ущелья хорошо наблюдается (см. профиль) быстрое срезание по направлению к ущелью сначала глинисто-алевролитовой пачки зоны *Hoplites dentatus*, которая между разрезами 1 и 2 сокращается от 84 до 26,5 м, а затем и песчаной пачки зон *Hoplites dentatus* и *Douvilleiceras mammillatum*. К западу в 0,5 км от Данатинского ущелья и на протяжении около 1 км на размытой очень неровной поверхности песчано-глинисто-алевролитовой пачки зоны *Douvilleiceras mammilla-*

тум залегает линзовидный пласт конгломерата, мощность которого меняется от 0,7 до 8 м. Раздувы состоят из скопления карбонатных конкреций округлой и лепешковидной формы, сцементированных разнотекстурным песчано-глауконитовым материалом, участками косослоистым. В конкрециях содержится масса остатков фауны, в том числе аммонитов: *Hoplites bennetianus* (Sow.), *H. ex gr. dentatus* (Sow.), *Anahoplites intermedius* Spath, *An. praecox* Spath, *An. planus* Spath var. *discoidea* Spath, *An. daviesi* Spath. Состав аммонитов свидетельствует о том, что конгломерат представляет собой продукт разрушения отложений трех стратиграфических зон: *Hoplites dentatus*, *Anahoplites intermedius*, *Anahoplites daviesi*.

В 1,5 км к западу от Данатинского ущелья конгломерат и полный разрез зоны *Hoplites dentatus* соприкасаются по тектоническому контакту.

Верхнеальбские отложения представлены на Данатинской антиклинали двумя резко различными по литологии типами разрезов.

Отложения первого типа развиты на южном крыле, периклиналях и западной половине северного крыла. Отложения второго типа развиты на участке северного крыла протяженностью 6 км к востоку и 2,5 км к западу от Данатинского ущелья. В первом типе разреза верхнего альба выделяются:

1. Зона *Anahoplites rossicus* (Cr_{1al}^1), сложенная неяснослоистыми песчанистыми алевролитами и массивными серыми глауконитовыми песчаниками с карбонатными конкрециями, в которых изредка встречаются *Anahoplites ex. gr. rossicus* (Sinz.), *An. cf. sinzowi* Spath. Мощность меняется от 15 до 61 м.

2. Слон, соответствующие зонам *Hysterocheras orbigny* и *Pervinqueria inflata* (Cr_{1al}^{2+3}). На северном крыле это ритмичная толща, где в нижней части ритмов алевролиты или глинистые алевролиты быстро, но постепенно, переходят в серые, иногда с желтоватым оттенком массивные или неясно-слоистые песчаники с горизонтами карбонатных конкреций, в которых содержатся остатки аммонитов *Pervinqueria sp. indet.*, *Hysterocheras sp.*, *Euhoplites aff. inornatus* Spath, *Eu. aff. trapezoidalis* Spath и другой фауны. На южном склоне это алевролиты с прослоями песчаных известняков. Мощность 50—60 м.

3. Зона *Pervinqueria rostrata* (Cr_{1al}^4) на восточной периклинали и южном крыле представляющая один крупный ритм, в нижней части которого глинистые алевролиты с уплощенными мергельными конкрециями постепенно переходят в плотный известковистый алевролит и далее в песчаник с прослоями песчаных известняков. В разрезе на восточной периклинали встречены остатки аммонитов *Pervinqueria cf. rostrata* (Sow.), *Lepthoplites cantabrigiensis* Spath, обломок *Pervinqueria* облика *P. rostrata* и *Puzosia sp.* найдены также на южном склоне. Все эти остатки позволяют вполне определенно датировать описанную толщу. Мощность от восточной периклинали на юго-запад до родника Тайтулок меняется от 6 до 87 м. В районе родника Темень характерный для зоны комплекс аммонитов: *Durnovarites cf. subquadratus* Spath, *D. cf. postinflatus* Spath, *Cantabrigites sp.*, *Lepthoplites cantabrigiensis* Spath, *Discohoplites subfalcatus* (Semen.), *Calliohoplites ex gr. vraconensis* (Pictet et Campich), *Hamites sp.*, *Anisoceras sp.* найден в нижней части 13-ти метровой пачки известковистых аргиллитов с прослоями слоистых алевритистых мергелей, в верхней части которых собрана фауна зоны *Stoliczkaia dispar*.

4. Зона *Stoliczkaia dispar* (Cr. 1a¹) на всей территории антиклинали представлена аргиллитами с мергельными прослоями. Мощность меняется от 3,5 м на восточной периклинали до 18 м у родника Тайтулок. На северном крыле отложения зоны литологически не отделимы от зоны *Pervinquieria rostrata*.

Мощность терригенной части верхнего альба меняется в целом от 122 м на северном крыле до 158 м на южном, мощность карбонатно-глинистой части — от 3,5 до 18 м.

Второй тип разреза верхнего альба образован преимущественно карбонатно-глинистыми отложениями. Лишь зона *Anahoplites rossicus* сложена светло-серыми алевролитами с пачкой тонкослоистых алевроитовых мергелей в основании и пачкой массивных или неяснослоистых песчаников в средней части. В песчаниках и алевролитах часто встречаются плотные карбонатные конкреции с редкими *Anahoplites ex gr. rossicus*. В кровле зоны залегает пласт тонкокослоистого песчаника с частыми знаками струйных потоков на поверхностях напластования. Мощность зоны в 1 км к западу от Данатинского ущелья — 30 м. К правому борту ущелья отложения зоны выклиниваются. Выше залегает пачка переслаивания плотных глинистых известняков, листоватых мергелей и известковистых алевролитов мощностью 38 м (в разрезе 6), выклинивающихся в 400 м к востоку от ущ. Даната. Пачка очень плохо охарактеризована остатками ископаемой фауны, в ней встречаются только мелкие раковинки ауцеллин и иноцерамов. По стратиграфическому положению она соответствует зонам *Hysterocheras orbigny* и *Pervinquieria inflata*. К западу отложения перечисленных зон прослеживаются на расстоянии 1,5 км от Данатинского ущелья до крупного тектонического нарушения.

Выше следует мощная толща темно-серых с зеленоватым оттенком известковистых глин с прослоями темно-серых мергелей с листоватой или шестоватой отдельностью. Из нижней половины определены аммониты, остатки которых встречаются в виде сдавленных ядер на поверхностях напластования мергелей и мелких пиритизированных ядер в осыпи аргиллитов: *Durnovites cf. subquadratus* Spath, *Pervinquieria cf. rostrata* (Sow.), *Arraphoceras sp. indet.*, *Cantabrigites sp. indet.*, которые определяют принадлежность этой части к зоне *Pervinquieria rostrata*. Кроме того, довольно многочисленны *Lepthoplites cantabrigiensis* Spath., *L. cantabrigiensis* Spath var. *raricostata* Glasun., *L. cf. falcatus* Spath, *Discohoplites subfalcatus* (Semen.), *Discohoplites sp.*, *Hamites sp. indet.*, *Baculites sp. indet.* В верхней половине остатки аммонитов не встречены, по стратиграфическому положению она соответствует зоне *Stoliczkaia dispar*.

Описанная толща имеет наибольшую мощность в районе ущелья Даната (102—108 м).

В целом мощность верхнего альба во втором типе разреза меняется от 169 м близ правого борта ущ. Даната до 67 м в 6 км к востоку и до 0 в 2,5 км к западу.

Контакты между отложениями двух рассмотренных типов разрезов не удалось хорошо изучить, так как к ним приурочены зоны тектонических нарушений. Прослеживание отдельных толщ затруднено также плохой обнаженностью.

Однако некоторые факты позволяют предположить, что отложения обоих типов разрезов в большей их части выклиниваются близ границ, разделяющих районы их развития. Как уже упоминалось, отложения, соответствующие зонам *Anahoplites rossicus*, *Hysterocheras orbigny* и *Pervinquieria inflata* прослеживаются до крупного тектони-

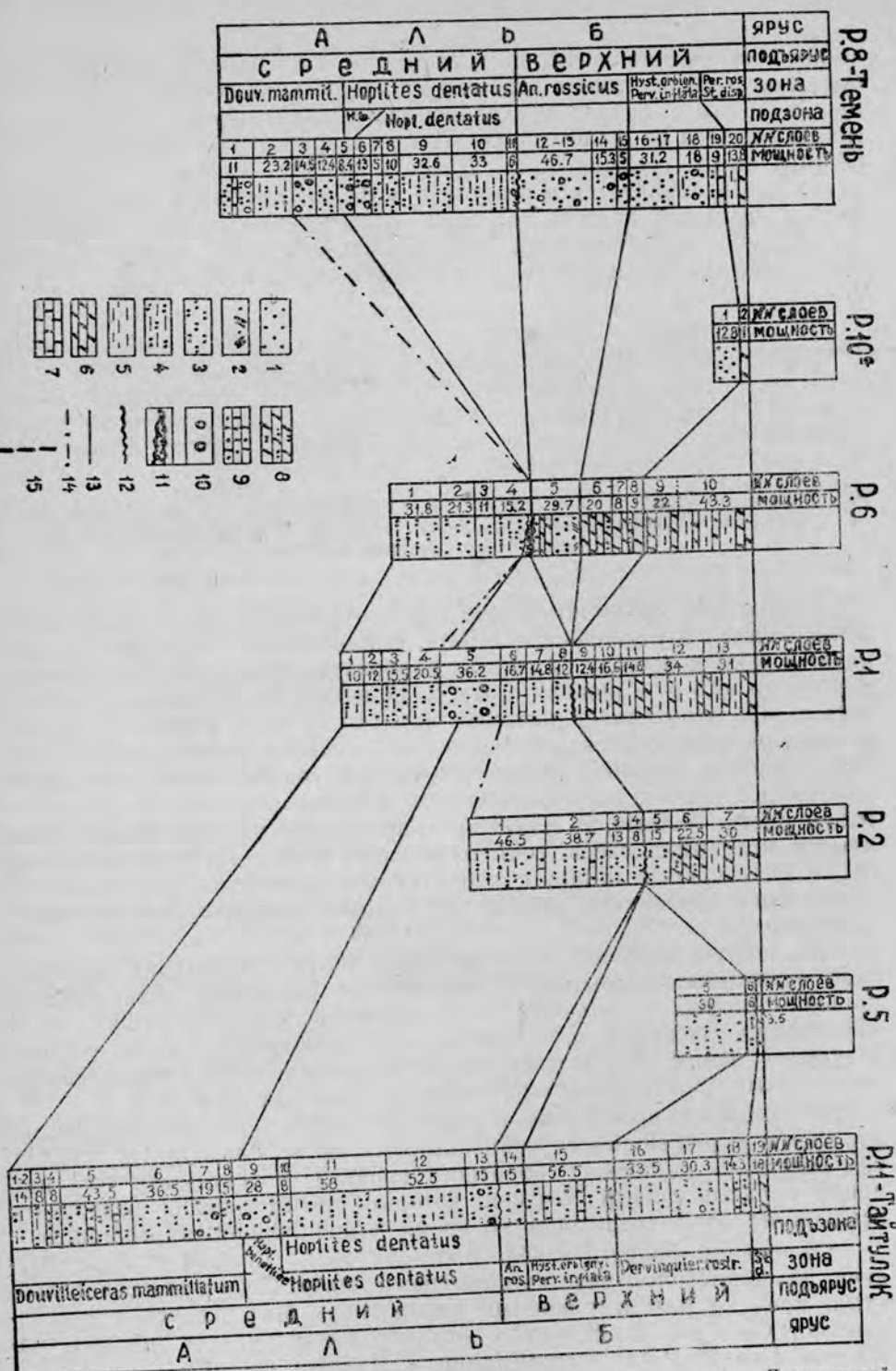


Рис. 1. Схема сопоставления разрезов среднего и верхнего альба Данатинской антиклинали. Разрезы 1—10 описаны на северном крыле, разрез 11 — на южном. Масштаб, вертикальный 1:15000.

1 — Песчаник; 2—песчаник косослонистый; 3 — алевролит; 4—глинистый алевролит; 5—глины или аргиллиты; 6—мергели; 7—известняки; 8—алевролитистый мергель; 9—песчанистый известняк; 10—конкреции; 11—конгломерат; 12—поверхность несогласия; 13—линии корреляции ярусов, подъярусов и зон; 14—линии корреляции литологических свит; 15—линии тектонических нарушений.

ческого нарушения в 1,5 км к западу от уш. Даната, западнее карбонатно-глинистая толща залегает на отложениях зоны *Hoplites dentatus*. В 2,5 км к западу она полностью выклинивается, и сеноманские глины ложатся на маломощную пачку алевроитистых песчаников с *Anahoplites ex gr. rossicus* Sinz. Далее к западу карбонатно-глинистая пачка вновь появляется в разрезе и в 0,5 км достигает приблизительно 1 м мощности, залегая на слоях, соответствующих зонам *Hysterocegas orbigny* и *Pervinquieria inflata*, имеющих здесь мощность около 40 м. Зона *Anahoplites rossicus* достигает порядка 60 м.

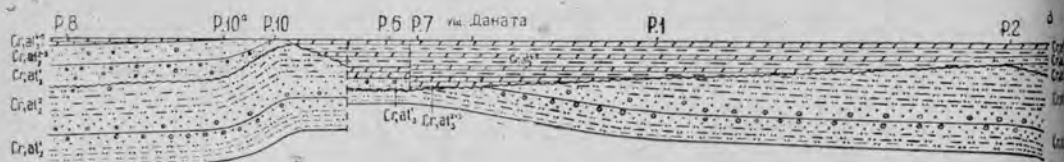


Рис. 2. Геологический профиль отложений среднего и верхнего альба вдоль северного крыла Данатинской антиклинали. Масштаб горизонтальный 1:60000; масштаб вертикальный 1:15000.

Отложения, соответствующие зонам *Anahoplites rossicus*, *Hysteroseras orbigny* и *Pervinquieria inflata*, выклиниваются в районе ущ. Даната. В 6 км к востоку от ущелья карбонатно-глинистая толща сокращается до 52,5 м, и нижняя ее часть, по-видимому, замещается алевролитами. Об этом свидетельствуют находки на этом участке в 15-метровом слое алевролитов, лежащем на глинисто-алевролитовую пачку зоны *Hoplites dentatus*, аммонитов плохой сохранности, принадлежащих скорее всего к роду *Cantabrigites*, который характерен для зоны *Pervinquieria rostrata*. В 7,5—8 км к востоку от ущелья Даната появляются отложения слоев, соответствующих зонам *Hysteroseras orbigny* и *Pervinquieria inflata* с характерным горизонтом с эугоплитами и местами с признаками небольшого размыва в кровле. Эти отложения достигают 60 м.

Во вторую половину нижнемеловой эпохи территория Данатинской антиклинали испытала колебательные движения, отличающиеся большим размахом, большой интенсивностью как восходящих, так и нисходящих движений, что отразилось в смене мощных толщ, соответствующих одним стратиграфическим подразделениям, сокращенными мощностями или перерывами, соответствующими другим.

Интенсивное прогибание, в условиях которого отложились осадки во время «*Epicheloniceras subnodosocostatum* и *Parahoplites melchioris*, сменилось движением обратного порядка, в результате чего возникли сильные донные течения, которые препятствовали отложению осадков на этой территории во время «*Acanthohoplites prodromus*.

Отложения нижнего альба образовались, по мнению В. Л. Либровича, на пониженном участке подвального плато. С начала среднеальбского времени рассматриваемый район вновь был охвачен интенсивным погружением, в обстановке которого накапливались мощные толщи зон *Douvilleiceras mammillatum* и *Hoplites dentatus*.

В среднеальбское время в Копетдагской области произошло оживление тектонической жизни, прокатилась волна поднятий, в результате которых на различных участках бассейна размыты те или иные части разреза. На территории Кюрен-Дага поднятие было приурочено к концу среднего альба. В результате поднятия размыты отложения верх-

ней половины среднего альба, а в районе Данатинского ущелья средний альб размыт почти до основания.

Своеобразные условия сложились в позднеальбское время. Размытая поверхность среднеальбских отложений постепенно заливалась морем в результате произошедшей инверсии. Как указывает Л. Б. Рухин [4], для периодов инверсии характерна дифференцированность движений. Это явление, по-видимому, имело место и на рассматриваемой территории. Вследствие этого отдельные участки морского дна оказались более погруженными, образовались котловины, относительно приподнятые края которых препятствовали доступу грубого терригенного материала, который накапливался в соседних участках. Сами же котловины заполнялись карбонатно-глинистыми осадками.

Одной из таких котловин был участок развития второго типа разреза верхнего альба. По-видимому, в первой половине позднего альба распределение осадков контролировалось неровным рельефом морского дна, сформировавшимся в результате предыдущей эрозии. Этим можно объяснить, что отложения зон *Anahoplites rossicus*, *Hysterocegas orbigny* и *Pervinquieria inflata* развиты только в центральной части котловины, по-видимому, в этот период времени ее периферийные участки еще не были залиты морем.

Погружение особенно усилилось со второй половины позднего альба, когда образовалась мощная карбонатно-глинистая толща, почти в 10 раз превосходящая одновозрастную пачку, образовавшуюся вне этого участка.

С наступлением раннесеноманского времени вся территория вновь была охвачена длительным погружением.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее значительное поднятие на территории Данатинской антиклинали было приурочено к концу среднего альба, что привело к размытию верхней половины среднеальбских отложений и образованию между средним и верхним альбом стратиграфического и углового несогласия. Разрез верхнего альба на большей части территории полный и характеризуется развитием двух типов отложений: преимущественно песчано-алевролитового и карбонатно-глинистого.

На большей части изученной территории средневерхнеальбские отложения характеризуются небольшим сингенетичным уменьшением мощности с юга на север. В районе Данатинского ущелья мощность среднего альба очень резко сокращается благодаря размытию. Отложения обоих типов разрезов верхнего альба в большей своей части выклиниваются близ пунктов, расположенных в 2,5 км к западу и 6 км к востоку от ущелья Даната. Участок, ограниченный этими точками, на северном крыле, по-видимому, представлял собою тектонический блок, который особенно резко поднимался в конце среднего альба. Это привело к образованию пологой структуры с осью, вытянутой поперечно простиранию современной структуры, в своде которой (среднеальбской структуры) среднеальбские отложения были размыты почти до основания. Во второй половине позднего альба этот блок также резко погружался.

В заключение можно отметить, что особенности изменения на площади отложений среднего и верхнего альба Данатинской антиклинали при прочих благоприятных условиях (тектонических, гидрогеологических и др.) могли оказаться благоприятными факторами для накоп-

ления нефти и газа в отложениях указанного возраста в пределах прилегающих к Данатинской антиклинали закрытых территорий. Здесь могли сформироваться залежи либо экранированные стратиграфическим несогласием, либо литологические, приуроченные к зонам выклинивания верхнеальбской терригенной толщи.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
25 июня 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луппов Н. П., Сиротина Е. А., Товбина С. З. — Проблема нефтегазоносности Ср. Азии, вып. 1. Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 42, 1960.
2. Нацкий А. Д. — Краткий отчет об исследованиях в Кюрен-Даге в 1913 г. Изв. Геол. ком., т. XXXIII, № 5, 1914.
3. Нацкий А. Д. — Геологический очерк Данатинской антиклинали. Изв. Геол. ком., т. XXXIV, № 7, 1915.
4. Рухин Л. Б. — Основы литологии. Гостоптехиздат, 1961.
5. Соколов М. И. — Фации альбских отложений Западной Туркмении, Южного Устюрта и Мангышлака. Тр. Всесоюз. аэрогидрол. треста, вып. 4, 1958.

УДК 551.763.12

С. Х. УРМАНОВА
М. Ш. ТАШЛИЕВ

АПТСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО, ГЯУРСКОГО, ВОСТОЧНОГО КОПЕТ-ДАГА И ГОРНОГО БАДХЫЗА

Первые попытки стратиграфического расчленения аптских отложений Копет-Дага сделаны в 1914 г. А. Д. Нацким, который отнес к апту отложения, соответствующие клансею. Позже, в 1924—1928 гг. И. И. Никшич предпринял попытку расчленить апт Копет-Дага на нижний, средний и верхний подъярусы. П. И. Калугин [3] выделил в апте Копет-Дага три свиты и указал [4], что граница между верхним барремом и аптом должна проводиться внутри «свиты Б» Никшича, а граница между нижним и верхним аптом — внутри средней свиты апта. В Горном Бадхызе присутствие аптских отложений указано В. Н. Огневом в 1932 году. С. Х. Урмановой [11] в апте Горного Бадхыза выделены нижний и верхний подъярусы, зоны. В Гяурс-Даге аптские отложения впервые детально расчленены на зоны В. А. Ореховым [8].

С 1963 г. в Центральном, Гяурском и Восточном Копет-Даге (рис. 1) детальные стратиграфические работы проводились авторами статьи под общим руководством П. И. Калугина. На основе послойного изучения 7 разрезов (рис. 2) разработана схема стратиграфического расчленения аптских отложений (табл. 1). На крайнем северо-западе исследованной территории аптские отложения распространены на границе Западного и Центрального Копет-Дага, в бассейне р. Арваз. В Центральном Копет-Даге они обнаружены в ущелье Тежева, в бассейне рек Секиз-Яб, Алты-Яб, Фирюзинка и вдоль северных склонов Гауданского хребта к югу от Ашхабада.

В Гяурском Копет-Даге полный разрез аптских отложений изучен в долине р. Шерлок, а в Восточном Копет-Даге — в долине р. Келята-Чай и в районе р. Арчиньян-Су. Далее, к юго-востоку, аптские отложения полностью обнажены и изучены в низовьях долины Нардыванлы. Как известно, для аптских отложений Запада Туркмении разработана схема детального биостратиграфического расчленения [5, 1]. В настоя-



Рис. 1. Обзорная карта с местонахождением изученных разрезов. Центральный Копет-Даг. 1 — Тежева; 2 — Секиз-Яб; 3 — Фирюзинка. Гяурский Копет-Даг. 4 — Шерлок. Восточный Копет-Даг. 5 — Арчиньян; 6 — Душак. Горный Бадхыз. 7 — Нардыванлы.

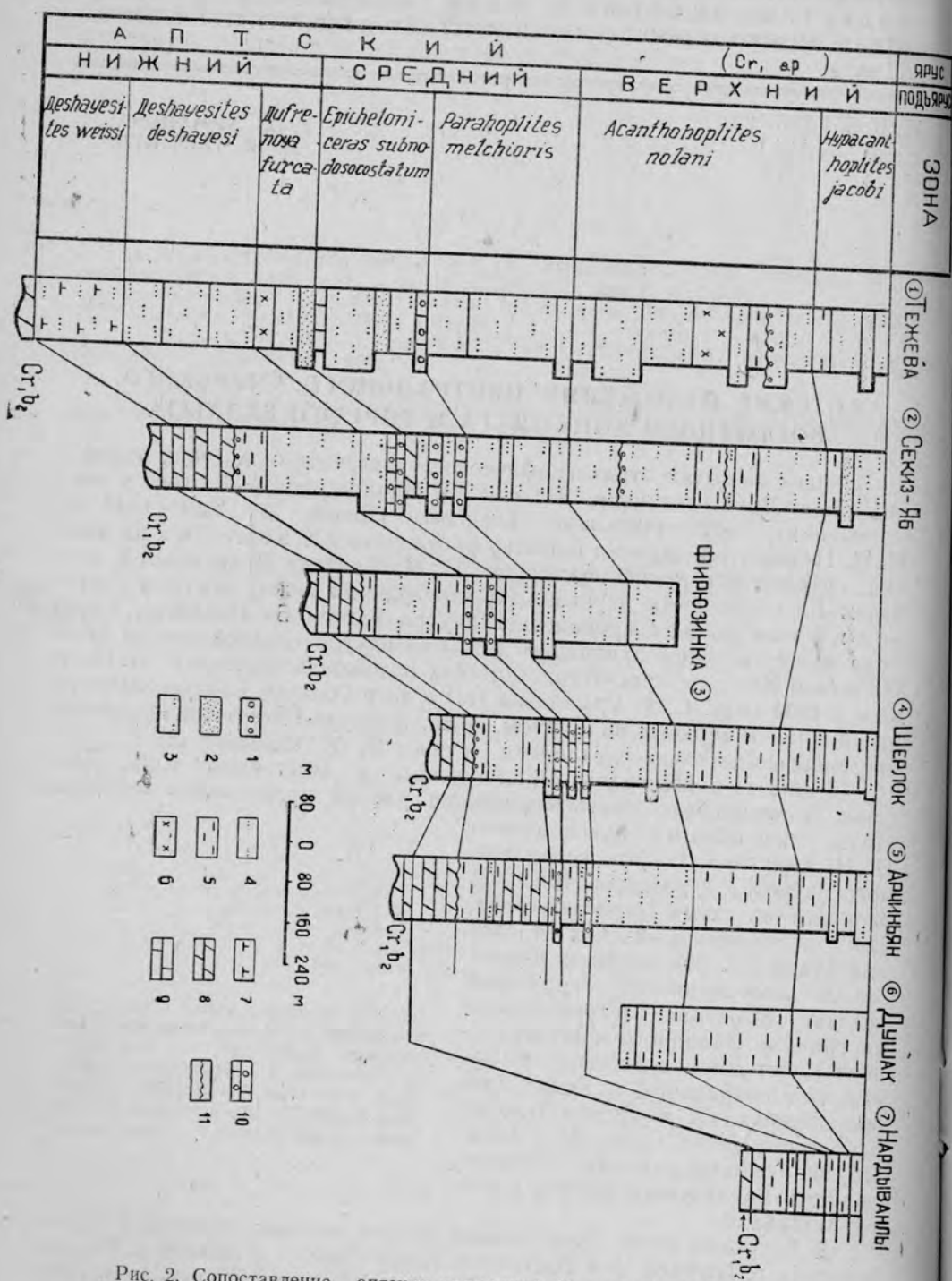


Рис. 2. Сопоставление аптских отложений Центрального, Гяурского, Восточного Копет-Дага и Горного Бадхиза. 1—Конгломераты; 2—песчаники; 3—крупнозернистые алевролиты; 4—мелкозернистые алевролиты; 5—глины и аргиллиты; 6—хлидолиты; 7—известковитость пород; 8—мергели; 9—афанитовые, кристаллические, биоморфные известняки; 10—оолитовые известняки; 11—перемывы.

СХЕМА

стратиграфического расчленения аптских отложений
Центрального, Гяурского, Восточного Копет-Дага и Горного Бадхыза

Таблица 1

Ярус	Подъярус	Зона	Характерный комплекс органических остатков
Верхний		Нупантоплитес якоби	<i>Hypacanthoplites nolaniformis</i> Glasun., <i>H. asper</i> Glasun., <i>H. karlukensis</i> Lupp., <i>H. cf. nolaniformis</i> Glasun., <i>H. jacobii</i> Coll., <i>H. tscharloensis</i> Glasun., <i>Phylloceras</i> aff. <i>kubadaghense</i> Lupp., <i>Nucula pectinata</i> Sow., <i>Plicatula inflata</i> Sow., <i>Linotrignonia tenuispinosa</i> Savel., <i>Thetironia minor</i> Sow., <i>Aucellina caucasica</i> Buch., <i>Neohibolites</i> sp.
		Акантохоплитес нолани	<i>Acanthohoplites nolani</i> Seun., <i>Ac. bigoureti</i> Seun., <i>Ac. applanatus</i> Sinz., <i>Ac. multispinatus</i> Anth., <i>Ac. subrectangulatus</i> Sinz., <i>Ac. aschiltaensis</i> Anth., <i>Ac. trautscholdi</i> Sim., Bac., Sorok., <i>Ac. uhligi</i> Anth., <i>Ac. bergeroni</i> Seun., <i>Ac. laticostatus</i> Sinz., <i>Epicheloniceras badkhyzicum</i> Urman., <i>Ptychomya tiananae</i> Urman., <i>Corbis formosa</i> Urman., <i>Pterotrignonia gokdrensis</i> Savel., <i>Aucellina caucasica</i> Buch., <i>Thetironia caucasica</i> Eichw.
			<i>Acanthohoplites</i> sp. nov., <i>Ac. aschiltaensis</i> Anth., <i>Ac. planidorsatus</i> Kas., <i>Ac. ex gr. bigoureti</i> Seun., <i>Diadochoceras</i> sp., <i>Epicheloniceras badkhyzicum</i> Urman., <i>Linotrignonia rectaespinosa</i> Savel., <i>L. tenuispinosa</i> Savel., <i>Astarte beaumonti</i> Leym., <i>A. obovata</i> Sow.
		Парантоплитес мелхиорис	<i>Parahoplites melchioris</i> Anth., <i>P. melchioris</i> Anth. var. <i>transitus</i> Sinz., <i>P. subcampischei</i> Sinz., <i>P. grossouwrei</i> Jacob., <i>Acanthohoplites aschiltaensis</i> Anth., <i>Ac. cf. abichi</i> Anth., <i>Ac. bigoureti</i> Seun., <i>Ac. planidorsatus</i> Kas.
		Эпихелоникерас субнодосостатум	<i>Epicheloniceras</i> sp., <i>Amphidonta</i> cf. <i>latissima</i> Lam., <i>Gervillia sublanceolata</i> Orb., <i>Quadratotrignonia nodosa</i> Sow., <i>Q. cf. nodosa</i> Sow. var. <i>orbignyana</i> Lycett., <i>Plicatula</i> cf. <i>placunea</i> Lam., <i>Linotrignonia</i> cf. <i>archiaciana</i> Orb., <i>L. cf. rectaespinosa</i> Savel.
Средний		Дуфреноя фурката	<i>Dufrenoya</i> sp. ind., <i>Septifer lineatus</i> Sow., <i>Dosiniopsis</i> cf. <i>vibrayi</i> Orb., <i>Lima cottaldina</i> Orb., <i>Chlamys robinaldinus</i> Orb., <i>Modiola aequalis</i> Orb., <i>Sellithyris upwarensis</i> Walker.
		Дешайеситес дешайеси	<i>Deshayesites</i> ex. gr. <i>desphayesi</i> Leym., <i>Septifer lineatus</i> Sow., <i>Dosiniopsis</i> cf. <i>vibrayi</i> Orb., <i>Lima cottaldina</i> Orb., <i>Neitheia irinae</i> Mordv., <i>Nuculana spathulata</i> Forbes, <i>Sphaera corrugata</i> Sow., <i>Pinna robinaldina</i> Orb., <i>Linotrignonia</i> cf. <i>archiaciana</i> Orb., <i>Sellithyris apwarensis</i> Walker, « <i>Terebratula</i> » <i>biplicata</i> Brocc., <i>Pyrina pygaea</i> Desor., <i>Orbitolina badkhyssica</i> Mamontova.
		Дешайеситес weissi	<i>Deshayesites</i> sp. (ex gr. <i>weissi</i> Neym et Uhl.) <i>D. sp. ind.</i> , <i>Exogyra tuberculifera</i> Koch et Dunk.
Нижний			

шей работе мы принимаем существующую схему, но с изменениями, касающимися в основном стратиграфического положения клансея.

Вопрос о возрасте клансея не раз поднимался отечественными и зарубежными стратиграфами. Не останавливаясь подробно на существующих точках зрения, укажем, что подавляющее большинство стратиграфов-нижнемеловиков, в частности В. Л. Егоян [2], Г. П. Лобжанидзе [6], А. А. Савельев, В. П. Василенко [9], М. И. Соколов [10], проводят гра-

ницу между аптом и альбом по кровле клансея. Стратиграфическое положение клансея обсуждено в 1963 г. на Лионском коллоквиуме по стратиграфии нижнего мела Франции. Решением коллоквиума клансей включен в апт. Оценивая имеющиеся у нас материалы по Копет-Дагу, мы присоединяемся к этому решению. Согласно принятой нами схеме, аптский ярус рассматривается в объеме 3 подъярусов (табл. 1).

Аптские отложения начинают апт-сеноманскую терригенную формацию копетдагского геосинклинального комплекса. Самые нижние горизонты апта литологически тесно связаны с верхним барремом и представлены в основном мергелями. Выше по разрезу карбонатные породы резко сменяются переслаивающимися аргиллитами (или уплотненными глинами), алевролитами, песчаниками, хлидолитами. Карбонатные породы в терригенной части апта в большем или меньшем объеме приурочены к верхам нижнего и низам среднего апта. Мощность апта на исследованной территории Копет-Дага и Горного Бадхыза сокращается с северо-запада на юго-восток от 1524 до 163 м (табл. 2).

Таблица 2

Разрезы	Мощность			
	Апт	Нижний апт	Средний апт	Верхний апт
Центральный Копет-Даг				
Тежева (Кара-Ялчи)	1524	505	461	558
Секиз-Яб	1308	428	306	574
Фирюзинка	около 622	289	253	около 80
Гяурский Копет-Даг				
Шерлок	777	200	211	366
Восточный Копет-Даг				
Арчиньян	816	271	234	308
Келята-Чай (Душак)	около 401		около 84	317
Горный Бадхыз				
Нардыванлы	163	77	43	43

Нижний апт. Нижнеаптские отложения в нижней своей части представлены мергелями, в средней — флишовой толщей алевролитов, аргиллитов и уплотненных глин, в верхней — слоями оолитовых известняков, известковистых алевролитов и песчаников.

Зона *Deshayesites weissii*. Нижние слои апта согласно залегают на верхне-барремских и составляют с ними единую литологическую толщу («свита Б» Никшича). Граница между верхним барремом и нижним аптом проводится по исчезновению аммонитов родов *Imerites*, *Turkmeniceras* и появлению *Deshayesites*, по увеличению в карбонатных породах примеси обломочного материала и по смене плитчатой отдельности пород палочковидной. Зона *Deshayesites weissii* почти на всей исследованной территории Копет-Дага и Горного Бадхыза представлена голубовато-серыми мергелями и глинистыми, алевроитскими известняками, имеющими шестоватую и палочковидную отдельность. Лишь в районе Тежевы резко преобладают известковистые мел-

козернистые алевролиты, сходные по внешнему облику с мергелями. В разрезах Центрального Копет-Дага (Тежева, Секиз-Яб, Фирюзинка) прослеживаются редкие маломощные (10—20 см) прослои органогенно-детритовых известняков и ракушечников со створками мелких устриц. Мощности зоны в Центральном Копет-Даге 174—52 м, в Гяурс-Даге — 33 м, в Восточном Копет-Даге (Арчиньян) — 84 м, в Горном Бадхызе — 6 м.

В рассматриваемой части разреза встречены немногочисленные плохо сохранившиеся остатки дегезитов. Отсюда определены *Deshayesites* sp. ind., *D. sp.* (ex gr. *weissi* Neym. et Uhl), *Exogyra tuberculifera* Koch et Dunk. Встречаются ядра брахиопод — ринхонеллид и редкие перемьятые панцири морских ежей. Присутствие *Deshayesites* ex gr. *weissi* указывает на принадлежность рассматриваемых отложений к нижней зоне нижнего апта.

Зона *Deshayesites deshayesi* ложится на нижележащие слои с размывом, выраженным наличием тонкого (0,1—0,3 м) прослоя базальных конгломератов (южные склоны хр. Гин-Гол, Гяурс-Дар) или следов сильного обмеления и перемыва (северные склоны хр. Душак, западное окончание и южные склоны хр. Маркоу, долины рек Арчиньян и Душак, Горный Бадхыз). Галька конгломератов представлена серыми мергелями, хорошо окатана, фосфатизирована, цементируется карбонатно-глинистым материалом. Обмеление области осадконакопления фиксируется по прослою (0,1—0,2 м) обломочных и крупнодетритовых известняков с переотложенными раковинами аммонитов, устриц, тригоний, брахиопод, гастропод. Слои, составляющие зону *D. deshayesi*, имеют трехчленное строение. В основании они представлены темно-серыми, почти черными аргиллитами, которые в Тежеве замещаются глинистыми мелкозернистыми алевролитами. В средней части зоны преобладают зеленовато-серые глинистые и известковистые мелкозернистые алевролиты, ритмично переслаивающиеся и имеющие флишоидный облик. Флишоидный характер этой части разреза хорошо выражен почти на всей исследованной территории, за исключением крайнего северо-запада и юго-востока. В Тежеве средняя часть зоны представлена однородными крупнозернистыми алевролитами, а в Горном Бадхызе — уплотненными глинами. Верхняя зона в большинстве разрезов Центрального и Гяурского Копет-Дага слагает темно-серые глинистые мелкозернистые алевролиты или мелкоалевритовые, часто известковистые аргиллиты. В Восточном Копет-Даге верхняя треть зоны представлена голубовато-серыми мергелями. В самых верхах разреза прослеживаются маломощные (0,1—0,2 м) прослои (от 3 до 7) алевритовых известняков с многочисленными орбитолинами.

В отложениях встречены *Deshayesites* ex gr. *deshayesi* Leym., *Sepitifer lineatus* Sow., *Dosiniopsis* cf. *vibrayi* Orb., *Lima cottaldina* Orb., *Exogyra* cf. *tuberculifera* Koch et Dunk., *Neithea irinae* Mordv., *Nuculana spathulata* Forbes, *Sphaera corrugata* Sow., *Linotrigonia* cf. *archiaciana* Orb., *Sellithyris arwarensis* Walker, *Pyrina pygaea* Desor.

Комплекс органических остатков, среди которых присутствуют *Deshayesites* ex gr. *deshayesi* Leym., позволяет относить описываемую часть разреза к зоне *Deshayesites deshayesi*. Горизонты с орбитолинами, приуроченные к верхам зоны, являются маркирующими и хорошо прослеживаются по всему Копет-Дагу и Горному Бадхызу.

Зона *Dufrenoya furcata*. Нижняя ее граница проводится в основании алевролитов, алевритовых хлидолитов и оолитовых известняков, согласно залегающих на алевритовых известняках с орбитолинами зоны *D. deshayesi*. Зона представлена переслаивающимися зеленовато-серыми оолитовыми, полидетритовыми известняками и известковистыми

ми аргиллитами, алевролитами, песчаниками и хлидолитами. К северо-западу, в Тежеве оолитовые известняки замещаются известковистыми песчаниками с оолитами. Мощность зоны в Центральном Копет-Даге 103—53 м, в Гяурс-Даге — 28 м, в Восточном Копет-Даге — 18 м, в Горном Бадхызе — 17 м.

Рассматриваемые отложения фаунистически слабо охарактеризованы. Остатки аммонитов встречаются редко. Лишь в Шерлоке (сборы В. А. Орехова) и в Тежеве обнаружены единичные обломки *Dufrenoya* sp. ind. Кроме того, в описываемой части разреза присутствуют *Septifer lineatus* Sow., *Lima cottaldina* Orb., *Chlamys robinaldinus* Orb., *Modiola aequalis* Orb., *Sellithyris upwarensis* Walker и редкие ядра гастропод. Присутствие аммонитов рода *Dufrenoya* позволяет выделить зону *Dufrenoya furcata*.

Средний апт. Средний апт в нижней части представлен переслаивающимися мергелями, оолитовыми известняками и известковистыми алевролитами с прослоями устричников. Верхнюю половину среднего апта обычно составляют массивные светло-серые алевролиты, образующие в рельефе обрывистые уступы. Среднеаптские отложения, в сравнении с выше и ниже лежащими, занимают, как правило, наиболее повышенные участки рельефа.

Зона *Epicheloniceras subnodosocostatum*. Согласно залегает на ниже лежащих отложениях и обычно начинается голубовато-серыми мергелями, которые в Тежеве замещаются светло-серыми мелкоалевритовыми известняками, в Восточном Копет-Даге (Арчиньян) — глинистыми алевролитами, а в Горном Бадхызе — глинами. Выше по разрезу они сменяются толщей переслаивающихся зеленовато-серых оолитовых, оолитово-полидетритовых известняков и известковистых алевролитов, песчаников и аргиллитов. В Тежеве на мелкоалевритовые известняки залегают известковистые крупнозернистые алевролиты и песчаники. В Горном Бадхызе эта зона представлена известковистыми глинами с редкими маломощными (0,3—0,6 м) прослоями афанитовых известняков. В общем для зоны *Epicheloniceras subnodosocostatum* характерно присутствие пород повышенной карбонатности, переслаивание оолитовых, полидетритовых и биоморфных известняков. Мощность зоны в Центральном Копет-Даге уменьшается с северо-запада на юго-восток от 204 до 69 м. В Гяурс-Даге она равна 54 м, в Восточном Копет-Даге 43 м, в Горном Бадхызе — 32 м.

В отложениях встречаются *Epicheloniceras* sp., *Amphidonta latissima* Lam., *Gervillia sublanceolata* Orb., *Chlamys robinaldinus* Orb. *Quadratrotrigonia nodosa* Sow., *Q* cf. *nodosa* Sow. var. *orbignyana* Lycett, *Pterotrigonia* cf. *gokderensis* Savel., *Astarte* cf. *beaumonti* Leym., *Linotrigonia* cf. *archiaciana* Orb., *L.* cf. *rectaespinosa* Savel. и др. Встречаются ядра теребратулид, ринхонеллид, реже гастропод и панцири морских ежей. Зона выделяется по присутствию аммонитов рода *Epicheloniceras*, по литологическим особенностям пород, залегающих ниже слоев с парагоплитами.

Зона *Parahoplites melchioris*. Нижняя граница зоны *Parahoplites melchioris* проводится по кровле последнего слоя оолитовых известняков (Центральный, Гяурский и Восточный Копет-Даг) или по кровле известковистых глин (Горный Бадхыз) зоны *Epicheloniceras subnodosocostatum*. Зона *P. melchioris* согласно ложится на подстилающую и представлена в основном массивными и толстослоистыми голубовато-желтовато-серыми, крупнозернистыми или мелкозернистыми алевролитами. В Горном Бадхызе зона представлена глинами. В алевролитах и глинах встречаются крупные (до 1 м в диаметре), шарообразные и эллипсоидальные однородные известковые конкреции. Септариевые

конкреции присутствуют реже. Мощность зоны в Центральном Копет-Даге сокращается с северо-запада на юго-восток от 257 до 174 м. В Гяурс-Даге она равна 157 м, в Восточном Копет-Даге — 131 м, в Горном Бадхызе — 11 м.

Зона *P. melchioris* сравнительно богата окаменелостями, среди которых встречаются: *Parahoplites melchioris* Anth., *P. subcampischei* Sinz., *P. grossouvrei* Jacob, Ac. cf. *aschiltaensis* Anth., Ac. cf. *abichi* Anth., Ac. *bigoureti* Seun., Ac. *planidorsatus* Kas. Из двустворчатых моллюсков здесь встречены *Grammatodon carinatus* Sow., *Chlamys robinaldinus* Orb., *Gervillia sub lanceolata* Orb., *Amphidonta latissima* Lam., *Ptychomya* cf. *tatiana* Urman., *Septifer lineatus* Sow., *Astarte beaumonti* Leym., *Pterotrigonia gokderensis* Savel., *Linotrigonia rectaespino* Savel., а из брахиопод довольно часты теребратулиды, ринхонеллиды.

Верхний апт. Верхнеаптские отложения представлены в основном, темноцветными глинистыми и алевроитовыми породами с многочисленными септариевыми конкрециями. В разрезах Центрального Копет-Дага преобладают алевролиты, в разрезах Восточного Копет-Дага и Горного Бадхыза — глины и аргиллиты.

Зона *Acanthohoplites nolani* согласно залегает на нижележащие отложения и представлена, в основном, переслаивающимися темно-серыми тонкослоистыми алевроитовыми и глинистыми породами. В разрезах Центрального Копет-Дага преобладают мелкозернистые глинистые и крупнозернистые алевролиты. Следует отметить, что в рассматриваемых отложениях (Тежева, Секиз-Яб) фиксируются локальные размывы. В Гяурс-Даге мощность алевролитов уменьшается за счет замещения их глинистыми породами. В Восточном Копет-Даге и Горном Бадхызе рассматриваемая часть разреза почти целиком представлена уплотненными глинами. В отложениях встречаются многочисленные однородные и септариевые известковые конкреции. Мощность зоны в Центральном Копет-Даге 426—466 м, в Гяурс-Даге — 187, в Восточном Копет-Даге — 197 м, в Горном Бадхызе — 21 м.

Конкреции и вмещающие их отложения очень богаты органическими остатками, среди которых аммониты и двустворки преобладают количественно и в видовом составе.

Из нижней половины разреза определены *Epicheloniceras badkhyzicum* Urman., *Acanthohoplites aschiltaensis* Anth., Ac. ex gr. *bigoureti* Seun., Ac. sp. nov., Ac. *planidorsatus* Kas., *Diadochoceras* sp., *Chlamys robinaldinus* Orb., *Grammatodon carinatus* Sow., *Linotrigonia rectaespino* Savel., *Septifer lineatus* Sow., *Astarte beaumonti* Leym. и др. Следует отметить присутствие в рассматриваемой части разреза неизвестных в литературе акантогоплитов, а также многообразных диадохоцерасов и близких по внешнему облику к этому роду аммонитов. Из брахиопод встречаются ринхонеллиды и теребратулиды.

Из верхней половины разреза определены *Acanthohoplites nolani* Seun., Ac. *bigoureti* Seun., Ac. *aplanatus* Sinz., Ac. *multispinatus* Anth., Ac. *subrectangulatus* Sinz., Ac. *aschiltaensis* Anth., Ac. *aschiltaensis* Anth. var. *subangulatus* Lupp., Ac. *trautscholdi* Sim., Bac. *Soroc.*, Ac. *uhligi* Anth., Ac. *bergeroni* Seun., Ac. *laticostatus* Sinz., *Euphylloceras* cf. *velledae* Mich., *Epicheloniceras badkhyzicum* Urman., *Ptychomya tatiana* Urman. (in litt.), *Corbis formosa* Urman. (in litt.), *Pterotrigonia gokderensis* Savel., *Cucullaea grabra* Park., *Septifer lineatus* Sow., а также теребратулиды, ринхонеллиды.

Аналоги слоев, включающих нижний фаунистический комплекс, в районах Западной Туркмении Н. П. Лупповым [7] отнесены к зоне *Acanthohoplites* sp. n. (слои с *Acanthohoplites* ex gr. *uhligi* и *Diadocho-*

«ceras»). На изученной нами территории, также как и в разновозрастных отложениях западных районов Туркмении, нижний и верхний фаунистические комплексы характеризуются присутствием общих видов акантогоплитов — *Acanthohoplites bigoureti* Seun., *Ac. aschiltaensis* Anth. и др. Некоторые акантогоплиты из нижнего фаунистического комплекса по внешним признакам имеют большое сходство с акантогоплитами из группы «*polani*» и, по всей вероятности, являются их ближайшими предками. Связь аммонитов нижнего и верхнего комплексов, литологическое сходство вмещающих отложений свидетельствуют о том, что эти отложения целесообразно рассматривать в объеме клам-сея. Нам представляется, что после более подробнейшего изучения акантогоплитов и диадохоцерасов из нижнего фаунистического комплекса слоев, включающие эти аммониты, возможно, могут быть выделены в самостоятельное стратиграфическое подразделение.

Зона *Hypacanthoplites jacobi*. Эти отложения согласно, без четкой литологической границы залегают на нижележащие и имеют двучленное строение почти на всей исследованной территории. Нижняя часть представлена темно-серыми аргиллитами и глинами, верхняя зеленовато-серыми алевролитами. В разрезах Центрального Копет-Дага в верхней части зоны отмечаются серые массивные песчаники мощностью около 10 м. В Горном Бадхызе зона представлена глинами. Глины и аргиллиты, реже глинистые мелкозернистые алевролиты включают известковые конкреции. Мощность зоны в Центральном Копет-Даге — 132—107 м, в Гяурс-Даге — около 177 м и в Восточном Копет-Даге — 106—121 м.

Для рассматриваемых отложений характерно присутствие аммонитов *Hypacanthoplites nolaniformis* Glasun., *H. karlukensis* Lupp., *H. asper* Glasun., *H. tscharloakensis* Glasun., *H. jacobi* Coll., *Phylloceras* aff. *kubadaghense* Lupp., *Acanthohoplites* aff. *multispinatus* Anth. В районе Горного Бадхыза в отложениях с *Hypacanthoplites* встречаются многочисленные обломки ростров *Neohibolites*.

Среди двустворок в отложениях зоны встречены *Nucula pectinata* Sow., *Grammatodon carinatus* Sow., *Plicatula inflata* Sow., *Linotrignonia tenuispinosa* Savel., *Thetironia minor* Sow., *T. caucasica* Eichw., *Aucellina caucasica* Buch. Ауцеллины и тетиронии часто образуют в породах скопления. Остатки брахиопод в разрезе встречаются редко; среди гастропод изредка встречаются *Bathraspira* cf. *tecta* Orb. (определение А. Арустамова). Присутствие зонального вида *Hypacanthoplites jacobi* Coll. и других, характерных для рассматриваемой части разреза аммонитов, позволяет выделить зону *Hypacanthoplites jacobi*.

Граница между аптскими и альбскими отложениями проводится по основанию слоев с леймериеллами.

Выводы

Палеонтологические остатки и литология апта Центрального, Гяурского, Восточного Копет-Дага и Горного Бадхыза позволяют выделить в пределах яруса палеонтологически и литологически охарактеризованные биостратиграфические зоны.

Наблюдается региональная закономерность в изменении мощностей и вещественного состава пород. Так мощности выделенных стра-

тиграфических подразделений уменьшаются с северо-запада на юго-восток. В этом же направлении происходит замещение песчано-алевритовых пород глинистыми.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
12 января 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова Т. Н., Луппов Н. П., Яхнин Э. Я. — Труды ВСЕГЕИ, н. сер., т. 109, Л., 1963.
2. Егоян В. Л. — Труды КФВНИИ, вып. 16, Л., 1965.
3. Калугин П. И. — Геология СССР, том XXII, ч. 1, М., 1957.
4. Калугин П. И. — В сб. «Задачи и перспективы поисково-разведочных работ на нефть и газ в западных районах Средней Азии». Ашхабад, 1959.
5. Луппов Н. П., Сиротина Е. А., Товбина С. З. — Труды ВСЕГЕИ, н. сер., т. 42, Л., 1960.
6. Лобжанидзе Г. П. — В сб. «Вопросы геологии Грузии». Тбилиси, 1964.
7. Луппов Н. П. — В сб. «Вопросы геологии Туркмении». Ашхабад, 1965.
8. Орехов В. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1965.
9. Савельев А. А., Василенко В. П. — Труды ВНИГРИ, вып. 218, Л., 1963.
10. Соколов М. И. — ДАН СССР, т. 167, № 2, сер. геол., М., 1966.
11. Урманова С. Х. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1961.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.65+538.24:549.73

С. Язиев
А. Оразсахатов

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОБРАЩЕННОСТИ МАГНИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ, МАГНИЙ-МЕДНЫХ И НИКЕЛЬ-МЕДНЫХ ФЕРРИТОВ НА МАГНИТОСТРИКЦИЮ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ

Структуру «обращенной» шпинели имеют [1] ферриты магния, никеля и меди. С помощью метода нейтронной дифракции установлено, что расположение ионов в марганцевом феррите чрезвычайно близко к расположению их в нормальной шпинели [2].

Все рассмотренные выше ферриты (Ni, Mg, Mn, Cu) кристаллизуются в структуре шпинели независимо от того, каким способом они готовятся. Существует, однако, феррит меди, кристаллическая структура которого существенно зависит от условий приготовления. Если медный феррит подвергать закалке от температуры спекания выше 760°C, то он приобретает структуру обычной шпинели с обращенным или промежуточным расположением ионов [3]. Если же подвергать закалке медный феррит от температуры спекания ниже 760°C, то этот феррит приобретает тетрагональную структуру [4]; при медленном охлаждении от температуры спекания до комнатной температуры переход от кубической фазы к тетрагональной происходит при 360°C [5].

Как показано в работах Е. В. Гортера [6] и Н. З. Мирясова [7], магнитный момент медного феррита существенным образом зависит от распределения ионов Cu и Fe между октаэдрическими (типа В) и тетраэдрическими узлами (типа А), то есть от степени обращенности ферритов. Путем соответствующей термообработки можно изменить степень обращенности ферритов. Как показали исследования [6, 8], феррит никеля всегда является полностью обращенным.

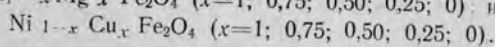
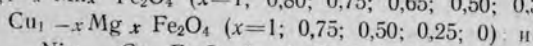
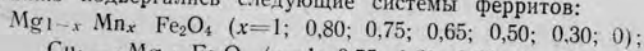
Таким образом, феррит марганца имеет структуру нормальной, феррит магния и меди — неполностью обращенной, а феррит никеля — полностью обращенной шпинели.

С этой точки зрения интересны исследования влияния степени обращенности твердых растворов системы Mg—Mn, Mg—Cu, Ni—Cu ферритов на магнитострикцию и намагниченность насыщения и влияние добавок марганцевого феррита на степень обращенности магниевого и медного ферритов, а также добавок никелевого феррита на степень обращенности медного феррита.

В литературе почти отсутствуют сведения об исследованиях влияния степени обращенности ферритов на магнитострикцию и намагниченность насыщения, а подобные исследования системы Mg—Mn, Mg—Cu и Ni—Cu ферритов, насколько нам известно, ранее не проводились.

Результаты измерений и их обсуждение

Исследованию подвергались следующие системы ферритов:



Технология изготовления этих образцов подробно изложена в предыдущих работах [9, 10]. Для исследования магнитострикции изготовлены диски диаметром 20 и толщиной 3—4 мм. Магнитострикция измерялась методом проволочных тензометров, примененных впервые А. С. Акуловым и Д. И. Волковым. Образец помещался в магнитное поле электромагнита при помощи специального приспособления, позволяющего ориентировать его под любым углом к полю.

Исследование же намагниченности проводилось на образцах в виде стержней длиной 8—13 см и диаметром 5—6 мм дифференциальным методом (с разностями числа витков катушек 51 и 104). Все измерения проводились при комнатной температуре.

Для уточнения влияния степени обращенности магний-марганцевых, магний-медных и никель-медных ферритов на магнитострикцию и намагниченность насыщения сначала измеряли магнитострикцию и намагниченность при комнатной температуре в состоянии, описанном выше, затем подвергли все образцы длительному отжигу при температуре 370°C в течение 120 часов. После термообработки снова измерили магнитострикцию и намагниченность образцов.

Таблица 1

Магнитострикция и намагниченность насыщения некоторых смешанных ферритов до и после 120-часового отжига при температуре 370°C (комнатная температура)

Номер образца	Феррит	$\lambda_s \cdot 10^6$		I_s , гаусс	
		до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
6	$Mg_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$	5,0	4,7	250	243
7	$MgFe_2O_4$	5,6	5,0	110	89,4
8	$Cu_{0,25}Mg_{0,75}Fe_2O_4$	7,6	6,4	120	107,4
9	$Cu_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$	13,6	12,4	132	118,6
10	$Cu_{0,75}Mg_{0,25}Fe_2O_4$	19,1	18,2	141	134
11	$CuFe_2O_4$	23,6	21,1	147	140
12	$Ni_{0,25}Cu_{0,75}Fe_2O_4$	26,2	25,4	170	161
13	$Ni_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$	28,6	27,0	180	165,5

Результаты исследования магнитострикции λ и намагниченности I магний-марганцевых, магний-медных, никель-медных систем ферритов представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Результаты исследования магнитострикции и намагниченности данных систем ферритов до отжига опубликованы в работах [9, 10].

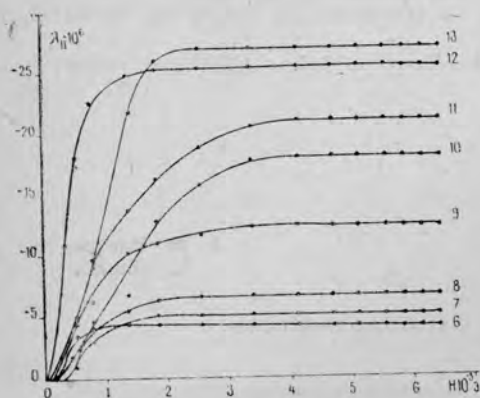


Рис. 1. Продольная магнитострикция магний-марганцевых, магний-медных и никель-медных ферритов после отжига при комнатной температуре (6—13—номера образцов).

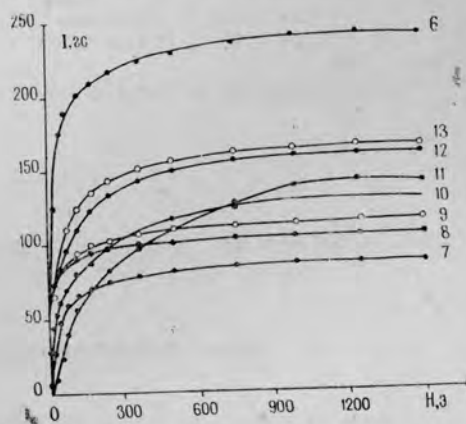


Рис. 2. Кривые намагниченности магний-марганцевых, магний-медных и никель-медных ферритов после отжига при комнатной температуре (6—13—номера образцов).

Как видно из таблицы и из рис. 1, 2, магнитострикция и намагниченность насыщения после отжига уменьшилась (мы привели результаты исследования магнитострикции и намагниченности 8 образцов, из 15 исследованных). В системе магний-марганцевых ферритов, чисто марганцевом феррите и в образцах, где еще имеется большое количество содержания феррита марганца — $Mg_{0.7}Mn_{0.3}Fe_2O_4$, а также и в системе никель-медных ферритов, чисто никелевом феррите и в образцах, где еще имеется достаточно большое количество содержания феррита никеля — $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_4$, степень обращенности ферритов на измеряемую величину не влияет. Поэтому результаты измерения магнитострикции и намагниченности указанных ферритов не приводятся.

Выводы

Исследовано влияние степени обращенности магний-марганцевых, магний-медных и никель-медных ферритов на магнитострикцию и намагниченность насыщения и установлено:

1. Степень обращенности не влияет на магнитострикцию и намагниченность марганцевого и никелевого ферритов, а также тех смешанных ферритов, где еще имеется достаточно большое содержание данных ферритов.

2. Влияние степени обращенности на магнитострикцию и намагниченность магниевого, медного и тех смешанных ферритов, где еще имеется достаточно большое содержание данных ферритов, незначительно.

Туркменский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
20 октября 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vêrwey E. J., Heilmann E. L. — J. Chem. Phys., 15, № 4, 174, 1947.
2. Hastings J. M., Corliss L. M. — Rev. Mod. Phys., 25, 114, 1953; Phys. Rev., 104, 328, 1956.
3. Weil L., Bertaut F., Bochirol L. — J. Phys., et Rad., 11, 208, 1950.
4. Braun P. B. — Nature, 170, 1123, 1952.
5. Ohuishi H., Teranishi T., Miyahara S. — J. Phys. Soc. Japan, 14, № 1, 106, 1959.
6. Гортер Е. В. — Успехи физических наук, 57, 279, 1955.
7. Мирясов Н. З., Коломин Л. Г. — ЖЭТФ, 36, вып. 6, 1935, 1959.
8. Потенэ Р. — Проблемы современной физики, 6, 66, 1954.
9. Аннаев Р. Г., Оразсахатов А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1965.
10. Аннаев Р. Г., Оразсахатов А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1965.

УДК 547.651+547.652

А. М. Ниязов
Х. Шириев

ЦИКЛОАЦИЛИРОВАНИЕ ОКСИНАФТАЛИНОВ

Ранее показано, что при ацилировании п-крезола циклогексанкарбоновой кислотой в присутствии безводного хлористого алюминия и треххлористого фосфора с хорошим выходом образуется циклогексил-п-крезилкетон. Реакция проходит без растворителя при температуре 120—160° [1].

Производные нафтолов представляют большой практический интерес, так как они применяются как антисептические препараты и являются промежуточным про-

дуктом при синтезе поверхностно-активных веществ, присадок к смазочным маслам, служат стабилизатором для полимерных материалов и т. д. [2]. Опубликованные данные по этому вопросу немногочисленны.

Для дальнейшего расширения исследований в этом направлении мы проводили в аналогичных условиях ацилирование α -нафтола циклогексанкарбоновой кислотой.

Можно ожидать два различных направления изучения реакции: С-ацилирование, приводящее к образованию циклогексил- α -оксинафтилкетона, и замещение гидроксильного водорода на ацильную группу с образованием соответствующего эфира. В настоящем сообщении приводятся предварительные результаты исследований этой реакции.

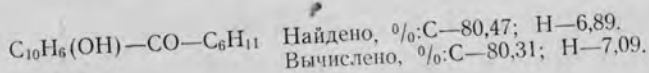
Течение реакции существенно зависит от температуры и других условий опыта. При температуре 20—25° реакция проходит с образованием смеси эфира и кетона, кетонизация нафтола заметна уже при 40°, а дальнейшее повышение температуры лишь усиливает этот процесс. И при температуре выше 40° единственным продуктом реакции является вышеуказанный кетон. В этом существенное отличие этой реакции от процесса кетонизации крезолов.

Влияние различных факторов на течение реакции и выход продукта изучалось в серии опытов, в которых в широких пределах варьировали молярное соотношение исходных продуктов, количество катализатора и продолжительность опытов.

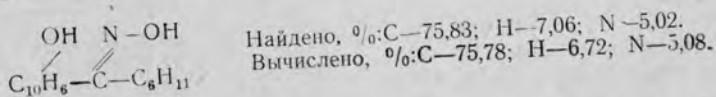
В качестве исходных продуктов использовали товарный α -нафтол, который после очистки имел температуру плавления 96—97°, треххлористый фосфор (температура кипения 75—77°) и технический хлористый алюминий.

Синтез кетонов проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой.

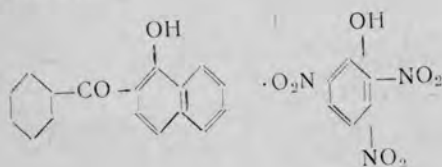
В колбу загружали α -нафтол и при перемешивании и нагревании на масляной бане по каплям вводили хлорангидрид циклогексанкарбоновой кислоты. После прибавления всего количества и прекращения выделения хлористого водорода к содержимому колбы небольшими порциями подсыпали хлористый алюминий. Затем смесь нагревали 1—2 часа. Продукт реакции обрабатывали ледяной водой, подкисленной соляной кислотой. Органическую часть экстрагировали бензолом, промывали раствором соды, водой и после сушки и отгонки растворителя перегоняли под вакуумом. В зависимости от условий опыта продукт перегонялся в интервале 180—205° (5—6 мм). Во всех случаях было отмечено образование циклогексил- α -нафтолкетона — желто-зеленого кристаллического вещества с температурой плавления 99,7—100°.



Оксим — бледно-зеленое твердое вещество с температурой плавления 159,4—160,3°.



Получен пикрат кетона — твердое желтое вещество с температурой плавления 111,6—112°.



Найдено, \%: C—57,90; H—4,87; N—8,66.
Вычислено, \%: C—57,00; H—4,54; N—8,71.

Приведенные данные подтверждают состав и некоторые свойства синтезированного продукта.

Влияние температуры, количества катализатора и других факторов на выход продукта отражено в таблицах.

Из данных табл. 1 видно, что кетонизация проходит во всех приведенных опытах, максимальный выход продукта достигается при 0,7 моля треххлористого фосфора. Дальнейшее увеличение его количества приводит к большому смолообразованию.

Таблица 1

Влияние треххлористого фосфора
температура 110°
(длительность опыта 1 час).

Молярное соотношение				Выход, %	Смола
кислота	PCl ₃	AlCl ₃	α-нафтол		
1	0,3	1,05	1	18,1	9,3
1	0,5	1,05	1	29,15	9,5
1	0,7	1,05	1	47,65	12,5
1	1,0	1,05	1	39,96	22,2

Таблица 2

Влияние температуры
(длительность опыта 1 час).

Молярное соотношение				Выход, %	Темпера- тура, °C
кислота	PCl ₃	AlCl ₃	α-нафтол		
1	0,7	1,05	1	48	120
1	0,7	1,05	1	36,4	80
1	0,7	1,05	1	30,1	40
1	0,7	1,05	1	32,79	25

Весьма интересно влияние температуры (табл. 2). Кетонизация идет в интервале 40—120°, в то время как при 25° образуется смесь кетона и эфира. Влияние количества катализатора существенно сказывается лишь при достаточно значительном его количестве (табл. 3). Количество α-нафтола также влияет на выход кетона, при его избытке увеличивается процесс смолообразования, за счет чего несколько суммируется выход кетона. Длительность опыта практически не сказывается на процессе кетонизации (табл. 5).

Таблица 3

Влияние треххлористого алюминия
(длительность опыта 1 час.)

Молярное соотношение				Выход, %	Темпера- тура, °C
кислота	PCl ₃	AlCl ₃	α-нафтол		
1	0,7	0,7	1	37,91	120
1	0,7	1,05	1	39,85	120
1	0,7	1,3	1	27,00	120
1	0,7	1,5	1	18,43	120

Таблица 4

Влияние α-нафтола
(длительность опыта 1 час).

Молярное соотношение				Выход, %	Темпера- тура, °C	Смола, %
кислота	PCl ₃	AlCl ₃	α-нафтол			
1	0,7	1,05	1,0	37,91	120	25,6
1	0,7	1,05	1,5	22,74	120	54,0
1	0,7	1,05	2,0	13,10	120	85,2

Таблица 5

Влияние длительности реакции

Молярное соотношение				Выход, %	Темпе- ратура, °C	Смола, %	Продолжи- тельность реакции, час
кислота	PCl ₃	AlCl ₃	α-нафтол				
1	0,7	1,05	1	37,91	120	25,64	1
1	0,7	1,05	1	57,28	120	15,57	2
1	0,7	1,05	1	60,76	120	18,77	3
1	0,7	1,05	1	58,47	120	18,90	4
1	0,7	1,05	1	46,30	120	27,25	6

Синтез и исследование циклогексил-оксинафтил-кетонов продолжается.

Выводы

1. Разработана реакция циклоацилирования α -нафтола циклогексанкарбоновой кислотой в присутствии $AlCl_3$ и PCl_3 .
2. Синтезирован ранее не описанный в литературе α -нафтол циклогексилкетон, изучены физические константы и некоторые химические свойства его.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
24 марта 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ниязов А. М., Атлыев Х. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 1966.
2. Culati K. Ch., Seth S. R., Venktaratan K. — I. tur. prakt. Chem Bond. 137, 47, 1933.

К. В. Тиунов

УДК 551.243

ПК

ТРЕЩИННАЯ ТЕКТНИКА БОЛЬШОГО БАЛХАНА

Настоящая статья является обобщением материалов по трещинной тектонике Большого Балхана, собранных автором в течение ряда лет.

Значение изучения тектонической трещиноватости и особенно минерализованных трещин возрастает с открытием за последнее время ряда перспективных рудопоявлений в близлежащих районах—Куба-Даге и Западном Копет-Даге.

В качестве методической основы для анализа замеров тектонической трещиноватости использовались основные положения метода В. Н. Пермякова [4], применимые в известной степени и к району Большого Балхана.

При построении как роз-диаграмм, так и круговой диаграммы были приняты методические указания, приведенные в руководстве А. Е. Михайлова [2]. Составлена также схематическая карта трещиноватости центральной и северо-западной части Большебалханской антиклинали.

Как показали полевые исследования, морфологический характер тектонических трещин значительно различается в зависимости от состава пород, к которым они приурочены, и от местоположения по отношению к крупным тектоническим структурам. Характерно, что трещины, приуроченные к терригенным образованиям (песчаникам бата) с довольно значительной в ряде случаев амплитудой смещения отличаются полным отсутствием зон дробления. Поверхности трещин гладкие, притертые со штрихами скольжения.

В аргиллитах байоса и бата тектоническая трещиноватость в значительной степени маскируется трещинами выветривания.

В карбонатных породах (известняках верхней юры, неокома и дания) тектоническая трещиноватость выражается рядом параллельных трещин, к которым приурочены зоны передробленных пород. При этом интенсивность зон увеличивается по приближению к крупным разрывным нарушениям. Поверхности трещин часто неровные. Менее четко тектонические трещины фиксируются в карбонатно-мергелистых породах верхнего мела и особенно в рыхлых песчано-глинистых образованиях апт-альбского и сеноманского возраста.

При построении роз-диаграмм трещиноватости использовано 495 замеров, из них 377 замеров неминерализованных трещин, 52 замера минерализованных (карбонатно-кварцевых) трещин и 66 обобщенных замеров крупных разрывных нарушений. Построенные диаграммы показали, что для простираций тектонических трещин характерно значительное разнообразие, связанное, по-видимому, с наложением нескольких различных планов трещиноватости.

Основными в количественном отношении являются трещины северо-западного ($305-320^\circ$, $330-350^\circ$), близкого к меридиональному ($0-15^\circ$), близкого к широтному ($270-280^\circ$) и северо-восточного ($30-60^\circ$) простираения. Преобладают трещины, имеющие крутые (как правило, не менее 50°) углы падения. Наибольшее количество ($29,9\%$) относится к трещинам с падением, близким к вертикальному. Рассмотрение круговой диаграммы трещиноватости (рис. 2) показывает, что наиболее отчетливо проявляются системы трещин с азимутами падения 310° (I) и $280-290^\circ$ (II), с углами падения $75-80^\circ$, а также система трещин с азимутами падения $100-110^\circ$ (III), углами падения $55-75^\circ$.

Рассмотрение схематической карты трещиноватости (рис. 1), где на геологическую основу вынесены розы-диаграммы трещиноватости, позволяет высказать ряд положений о преобладании тектонических трещин определенных систем в зависимости от положения на площади Большебалханской антиклинали. Согласно классификации В. Н. Пермякова [4], трещиноватость тектонического происхождения представлена двумя основными типами: продольным и диагональным. Главные лучи роз-диаграмм трещин первого типа ориентированы продольно по отношению к линиям простирания и падения слоев к элементам и структурам. У трещин второго типа главные лучи расположены по отношению к этим же элементам диагонально. Как видно из рис. 1, почти для всех участков северного и южного крыла преобладают трещины продольного типа, а среди них ориентированные по падению. При этом ориентировка трещин в районе кол. Карачагыл и Порсайман подчиняется дугообразному изгибу северного крыла Большебалханской антиклинали. Интересно, что ориентировка преобладающих систем трещин здесь является общей для пород различного возраста (байос, бат., верхняя юра, неом). Подобное же преобладание диагонального типа трещин отмечается в датских и верхнеюрских породах северного крыла у Кырзского прорыва и в юрско-неомских отложениях южного крыла в отроге Шахлыбурун. В осевой части антиклинали на площади развития байоса преобладает диагональная тектоническая трещиноватость. Как видно из примера розы-диаграммы, построенной на основании замеров в районе Ягманской брахиантиклинали, на ориентировку тектонической трещиноватости влияет наличие структур второго порядка.

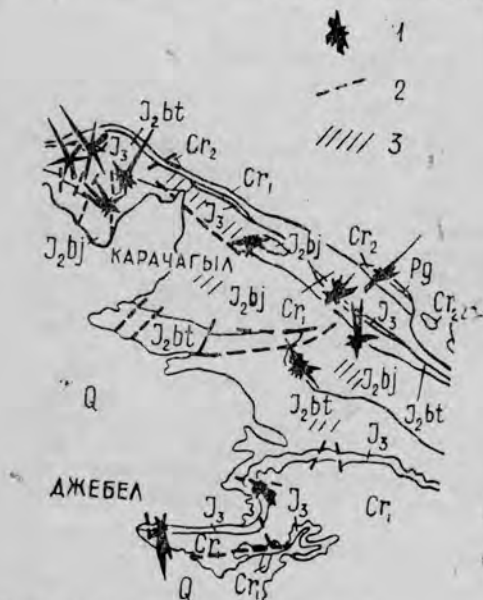


Рис. 1. Схематическая карта трещиноватости центральной и северо-западной части Большебалханской антиклинали. 1 — Роза-диаграмма трещиноватости; 2 — разрывные нарушения; 3 — площадь распространения карбонатно-кварцевых жил.



Рис. 2. Круговая диаграмма трещиноватости юрских-меловых отложений Большебалханской антиклинали в изолиниях (470 замеров). Количество замеров в %: 1 — более 15; 2—15—12,5; 3—12,5—10; 4—10—7,5; 5—7,5; 6—5—2,5; 7—2,5—0.

Диаграмма простираций основных систем трещин с преобладающими простирающими крупными разрывными нарушениями показывает, что отмечается их значительное совпадение. Среди крупных разрывных нарушений преобладают нарушения с простираванием 10—20°, 30—60°, 270—280°, 300—310°, 320—340°. Каждому из этих максимумов соответствуют максимумы тектонической трещиноватости.

На наличие гидротермальных проявлений в среднеюрских отложениях Большого Балхана указывал К. К. Машрыков, который осветил некоторые особенности состава и распространения гидротермальных жил [1]. Вопросам карбонатно-кварцевой минерализации посвящена также опубликованная нами в 1956 г. небольшая заметка [6]. В ходе работ установлено, что карбонатно-кварцевые жилы приурочены в основном к верхней части байоса, в меньшей степени к нижнему байосу и бату. Они имеют северо-восточное, в меньшей степени северо-западное и близкое к широтному простираание. Карбонатно-кварцевые гидротермальные жилы заполняют в основном трещины с

простираем 25—65°, 280—310° и 270—275°. Характерной особенностью является большая приуроченность минерализации к трещинам, имеющим сравнительно пологое (40—55°) падение, несмотря на то, что в целом преобладают вертикальные трещины или имеющие падение, близкое к вертикальному.

Карбонатно-кварцевые жилы тяготеют преимущественно к северному крылу Большебалханской антиклинали (Порсайман, Узунакар, Кара-Шумтов). Они отмечаются также в осевой части антиклинали, в своде Чалойского поднятия, а на южном крыле на Ягман-Даге и севернее Меуляна. Можно предположить, что приуроченность жил к северному крылу антиклинали определяется наличием большого количества крупных разрывных нарушений, к трещинам оперения которых приурочена карбонатно-кварцевая минерализация. Исходя из геологических предпосылок и характера морфологического строения жил, можно предположить, что карбонатно-кварцевая минерализация связана со сколовыми трещинами двух систем и одной системой трещин разрыва (большая часть).

По составу жилы преимущественно карбонатные. Отмечается тонкая вкрапленность сульфидов. Присутствуют идиоморфные кристаллы кварца. Контакты жил с вмещающими породами большей частью резкие, по ним наблюдаются зеркала скольжения. В морфологическом отношении для жил характерна относительно слабая выдержанность по падению и простиранию. Элементы их залегания сильно изменяются [6].

Изучение трещин имеет значение также для установления зависимости особенностей рельефообразования от элементов тектонического строения. Как указывалось ранее отдельными исследователями, строение рельефа зависит от дизъюнктивной тектоники. В частности Л. В. Неронова в 1957 г. [3] отмечала, что среди оврагов и долин, образующих современную гидрографическую сеть района Большебалханской антиклинали, значительную роль играют генетически связанные с разрывными нарушениями. Они составляют, по ее мнению, основную часть оврагов собственно Большого Балхана. Нам представляется, однако, что направление саев в среднеюрских отложениях определяется не только крупными нарушениями, но и распространением тех или иных систем трещин. Вследствие этого многие саи и долины имеют в плане ломаные (коленчатые) очертания. В этом случае направления отдельных участков определяются преобладающими системами трещин. Подобное же явление характерно для неокомских отложений собственно Большого Балхана, где отмечаются меандрирующие овраги.

Выводы

1. На Большом Балхане развиты различные системы тектонических трещин, соответствующие, по-видимому, нескольким планам трещиноватости. Среди них отличаются системы сколовых и разрывных трещин.

2. Простирания преобладающих систем трещиноватости и количественных максимумов крупных разрывных нарушений в большинстве случаев совпадают.

3. Тектоническая трещиноватость в значительной степени определяет направление саев и оврагов на Большом Балхане, особенно на площади развития среднеюрских отложений.

4. Гидротермальные карбонатно-кварцевые жилы приурочены к определенным системам трещин. Характерной особенностью является их преимущественная связь со сравнительно пологими трещинами, в то время как среди неминерализованных трещин преобладают вертикальные и имеющие крутые падения.

Целесообразно в связи с находкой ряда перспективных рудопроявлений в близлежащих районах произвести ревизию карбонатно-кварцевых проявлений с целью уточнения генезиса, характера распространения и их вещественного состава.

5. Необходимо продолжить изучение тектонической трещиноватости Большого Балхана, так как это позволит более определенно судить о структурном строении Большебалханской антиклинали и об отдельных фазах тектонических движений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машрыков К. К. — Юрские угленосные отложения Северо-Западной Туркмении и их положение в Крымско-Кавказо-Прикаспийской угленосной провинции. Изд. АН ТССР, 1958.
2. Михайлов А. Е. — Полевые методы изучения трещин в горных породах. Госгеолтехиздат, 1956.
3. Неронова Л. В. — Геоморфология горных областей. «Большой и Малый Балхан». «Геология СССР», т. XXII, Туркменская ССР, ч. I. Геологическое описание. Госгеолтехиздат, 1957.
4. Пермяков В. Н. — Тектоническая трещиноватость Русской платформы. Изд. МОИП, нов. сер., вып. 12 (16), 1949.
5. Птушкин Э. И., Тиунов К. В., Худайназаров Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 1961.
6. Тиунов К. В. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 1956.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ ГИПС ИЗ БАРСЛИНСКОГО БАРИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗАПАДНОГО КОПЕТ-ДАГА

Как гипогенный минерал в сульфидных месторождениях гипс встречается сравнительно редко. Он наблюдается в виде жил и прожилков, состоящих из волоконистых или листоватых агрегатов, и содержит включения пирита, халькопирита, сфалерита, и др. [1—3, 5—7].

Согласно идеям А. Г. Бетехтина, гипс, как и ангидрит, из гидротермальных растворов отлагается в условиях низких давлений и температур, в явно окислительных, более обогащенных кислородом средах и, как правило, приурочивается к наиболее поздним стадиям и этапам минерализации [1—2]. С этой точки зрения находки гипогенного гипса в гидротермальных месторождениях представляют большой интерес для решения вопроса об их генезисе.

Барслинское месторождение представляет собой серию выходов баритовых жил, приуроченных к нескольким параллельным тектоническим трещинам, простирающимся в меридиональном и северо-восточном направлениях. Залегание их, как и других баритовых месторождений Западного Копет-Дага, контролируется глауконитсодержащими песчаниками апта и альба. Выходы жил являются существенно баритовыми и лишь в более нижних горизонтах (близ тальвега ущелья) местами они становятся барит-кальцитовыми, причем количество кальцита колеблется в пределах 20—80%.

Кальцит мелкозернистого строения светло-серый с голубоватым оттенком. Встречается он в виде массивных метасоматических жил и прожилков, сильно изменяющихся по мощности, а кое-где резко сужающихся или переходящих в глыбовидные участки. Метасоматическое замещение барита кальцитом развито очень широко и наблюдается на расстоянии нескольких десятков метров.

Изредка в барите встречается кварц в виде бесцветных изометрических кристаллов тригонально-пирамидального облика величиной до 1 см.

Во второстепенном количестве присутствует галенит, образующий короткие прожилки и зерна как в барите, так и в кальците. Весьма редко наблюдаются включения сфалерита, бурнонита и халькопирита.

Гипс был найден в одном шурфе, заложенном близ тальвега ущелья и вскрывающем жилу массивного светлого барита (мощностью 1,5 м.) до глубины 4 м. Здесь прожилок гипса мощностью 1—3 см прослеживается по всему южному контакту баритовой жилы с вмещающими песчаниками. Гипс светло-серый с голубоватым оттенком и плотного мелкозернистого строения под бинокулярным кажется бесцветным. Изредка наблюдается крупнокристаллическое листоватое строение. Листы располагаются перпендикулярно к зальбанду баритовой жилы. В центральной части гипсового прожилка местами прослеживаются жеообразные пустотки, по-видимому, генетически связанные с кристаллизацией самого гипса.

На кривой нагревания гипса имеется глубокий эндотермический эффект с двумя углублениями (прогибами). Эффект начинается при 100°C и достигает максимума первого прогиба при 150°. Максимум вто-

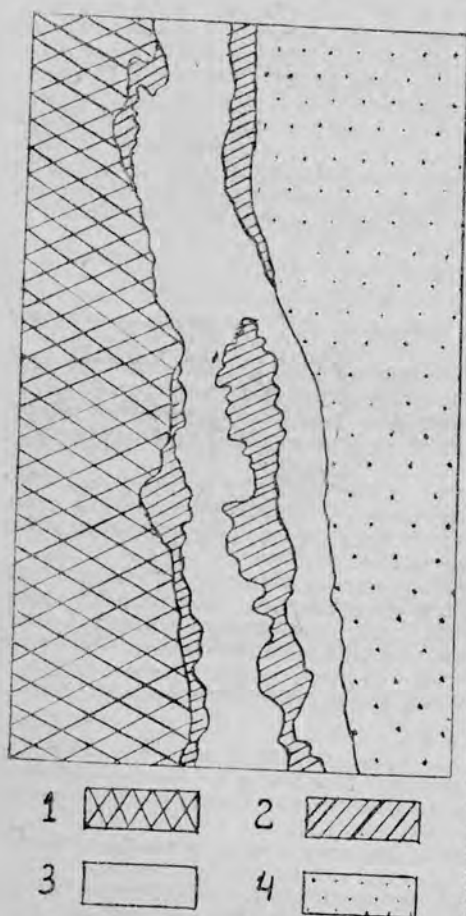


Рис. 1. Взаимоотношение гипса с баритом. Зарисовка шлифа. Натуральная величина. 1—Массивный светлый барит; 2—снежно-белый барит; 3—гипс; 4—песчаник.

рого прогиба 175° . Эндозэффект заканчивается при 275°C . Согласно исследованиям В. М. Глушенко, такой удвоенный эффект обычно дают гипсы хорошо окристаллизованные и крупнозернистые [4].

Полуколичественный спектральный анализ чисто отобранной пробы гипса показал наличие следующих элементов: Са — больше 1% , Mg, Si—0п. Ba, Sr, Al, Fe—0,0п, Pb, Mn—0,00п%, Zn, Cu—следы.

На контакте с песчаником баритовая жила близ прожилка гипса на небольшую глубину (до 0,5 см) окрашена гидроокислами железа или в некоторой степени обесцвечена. По обеим сторонам прожилка гипса окаймляется пористым снежно-белым баритом, мощность которого достигает максимум 1 см, и нередко плавно сужается до 1—2 мм. Местами снежно-белый барит в виде прожилка прослеживается по середине гипсовых масс (рис. 1). Такое взаимоотношение гипса и снежно-белого барита, естественно, наводит на мысль об общем их генезисе. Контакт гипса со снежно-белым баритом неровный и сопровождается тонким извилистым прожилком лимонита. В шлифах гипс наблюдается в виде бесцветных зернистых агрегатов с характерной шагрелевой поверхностью и хорошо выраженными трещинами спайности, развитыми в одном направлении, перпендикулярном к трещинам спайности. Не плеохроирует. Показатели преломления $\text{Ng}=1,529$; $\text{Nr}=1,520$; $\text{Ng}-\text{Nr}=0,009$. Гипс ассоциирует с баритом и кальцитом, с которыми имеет разное взаимоотношение.

Под микроскопом в шлифах наблюдается интенсивное разведение и замещение барита кальцитом и возникновение новообразований барита в виде мелких беспорядочно ориентированных призматических зерен. Внутри сплошных кальцитовых масс, казалось бы чистых от других минералов, повсеместно наблюдаются реликты неправильных зерен барита с корродированными краями. Аналогичная картина наблюдается также на контакте баритовой жилы непосредственно с гипсом, где призматические новообразования барита, как правило, сцементированы кальцитом.

Снежно-белый барит является более поздним образованием и представлен агрегатом длинных шестоватых кристаллов с зарубцованными краями, которые, местами пересекаясь друг с другом под углами $58-70^\circ$, образуют сетчатую структуру (рис. 2). Длина кристаллов 2—3 мм, а поперечное сечение — 0,1—0,3 мм. Промежутки между ними заполнены гипсом и кальцитом. Иногда гипс в виде тонкого прожилочка прослеживается по всей длине шестоватых кристаллов барита, непосредственно соприкасаясь с ними. В нередких случаях гипс залечивает трещинки, пересекающие поперек кристаллы барита.

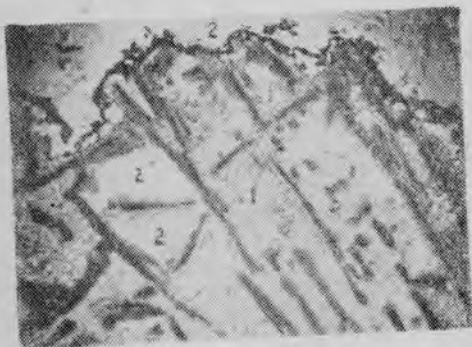


Рис. 2. Длинные шестоватые новообразования барита. 1—Кальцит; 2—гипс, заполняющий промежутки между баритом. Черные пятна внутри гипса и черный извилистый прожилок в верхней части снимка—лимонит. Снято при одном никеле. Увеличение $27\times$.

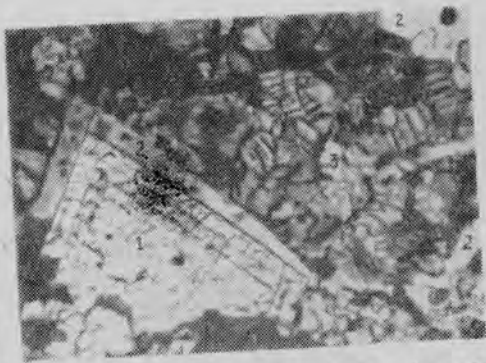


Рис. 3. 1—Ромбический кристалл барита; 2—каемка гипса; 3—прожилки гипса, пересекающие массу кальцита (3). Снято при скрещенных николях. Увеличение $84\times$.

Иногда барит наблюдается в виде ромбических индивидов с зональной структурой, хорошо наблюдаемой в скрещенных николях и указывающей на последовательный кристаллизационный рост; если серая интерференционная окраска усиливается к периферии кристалла, то ядро окрашено в желтоватые тона. Границы между зонами четкие и параллельны граням кристалла. Ромбические индивиды, как правило, облакаются ровной каемкой гипса, образовавшегося сразу же после приотставки кристаллизации барита (рис. 3). При этом гипс, соприкасаясь с гранями ромбических индивидов, образует резкие и очень прямые границы с баритом. В свою очередь гипс облакается кальцитом, а иногда пересекает его тонкими прожилками. Таким образом, фактические данные об условиях нахождения гипса говорят о

том, что образование его происходило в связи с широкой кальцитизацией барита, который, как отмечает А. Г. Бетехтин [2], легко подвергается химическому разложению с отложением карбонатов при увеличении относительной концентрации анионов HCO_3 и CO_3 в растворах. В данном случае попутно с указанными анионами привнесены и кальций, заимствованный гидротермальными растворами по пути из карбонатных пород глубоких горизонтов.

Источником SO_3 для образования гипса служил барит, подвергавшийся химическому разложению под действием гидротермальных растворов и приведший к изытку в них свободного аниона SO_3 . Барий перешел в раствор в соединении $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, возможно, даже в виде BaCl_2 и BaS , которые легко растворимы в воде и удаляются из зоны кальцитизации. Часть бария отложилась в виде шестоватых и призматических новообразований, вновь соединяясь с ранее освобожденным анионом SO_3 . Количество последнего было достаточно также для образования гипса.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
21 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г. — Минералогия. Госгеолиздат, М., 1950.
2. Бетехтин А. Г. — Сб. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, М., стр. 125—278, 1955.
3. Ван-Цзу-Бан, Котляр Б. Н. — Сб. научных трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, вып. 27. Metallurgizdat, 1957.
4. Глущенко В. М. — Записки Узбекстанского отделения Всесоюзного минералогического общества, вып. 10. Изд-во АН УзССР, Ташкент, 1956.
5. Горох А. В. — Труды Горно-Геол. ин-та Уральского филиала АН СССР, вып. 35, 1960.
6. Ивао Ш. — Гидротермальные месторождения гипса рудника Ванибути, Япония. РЖ. Геология, № 10, 1957.
7. Столяров Ю. М. — ДАН СССР, 161, № 4, 1965.

МЕТЕОРНЫЙ БЮЛЛЕТЕНЬ

А. П. Саврухин

УДК 523. 53

НАБЛЮДЕНИЯ МЕТЕОРНЫХ ПОТОКОВ В АШХАБАДЕ (1966 г.)

В 1966 г. в Ашхабаде, в астрофизической лаборатории Института физики Земли и атмосферы АН ТССР автором проведены визуальные наблюдения активности двух больших метеорных потоков: Орионид и Леонид. Небо во время наблюдений было ясное при хорошей прозрачности атмосферы.

Ориониды

Метеорный поток Орионид наблюдался в течение трех ночей 20, 21 и 22 октября. Наблюдения начинались в 2 часа и заканчивались в 6 часов по ашхабадскому декретному времени. Фиксировалась южная часть небосвода от зенита до горизонта, в верхней части которой находился радиант потока.

Сведения об активности потока приведены в табл. 1, в последовательных столбцах которой указаны: дата наблюдения, Δt — продолжительность наблюдений в часах, N — число зарегистрированных метеоров потока, n — число спорадических метеоров, N_h и n_h — часовые числа метеоров потока и спорадических метеоров, i — относительная активность (индекс активности) — доля метеоров потока от общего числа зарегистрированных метеоров, m_N^* и m_n — средние звездные величины метеоров потока и спорадических метеоров.

Таблица 1

1966 г. октябрь	Δt	N	n	N_h	n_h	i	m_N^*	m_n
20	3,37	49	51	15	15	49%	2,5	3,3
21	3,03	53	28	17	9	65	2,9	2,9
22	2,22	38	21	17	10	64	2,5	3,6

Максимум активности потока широкий и пологий, часовое число метеоров потока в течение всего периода наблюдений практически оставалось без изменений.

Леониды

Наблюдения метеорного потока Леонид проводились в течение четырех ночей с 15 по 18 ноября. Каждую ночь наблюдения начинались около трех часов и заканчивались около 6 часов 30 минут по ашхабадскому декретному времени. Фиксировалась зенитная область небесной сферы. Активность потока характеризуется данными табл. 2.

По предварительным сообщениям в печати максимум активности потока отмечен 17 ноября около 12 часов по Всемирному Времени в Западном полушарии, где наблюдался кратковременный, но интенсивный метеорный дождь с часовым числом до

130 000. Наши наблюдения 17 ноября закончились за десять часов до метеорного дождя, а 18 ноября начались через десять часов после его окончания. В табл. 3 для 17 и 18 ноября указаны часовые числа метеоров потока для каждого часа наблюдений, в скобках даны значения часовых чисел для радианта, приведенного к зениту. Ход исправленных значений часовых чисел указывает на увеличение активности в течение ночи 17 ноября и на ее уменьшение в следующую ночь.

Таблица 2

1966 г., ноябрь	Δt	N	n	N_h	n_h	i	m_N	m_n
15	2,75	17	39	6	14	30%	2,4	3,6
16	2,87	21	36	7	13	37	2,3	3,7
17	3,22	59	42	18	13	58	2,8	3,2
18	3,28	174	41	53	13	80	2,9	3,1

Таблица 3

Ноябрь	3 часа	4	5	6
17	—	6 (9)	24 (31)	26 (29)
18	48 (103)	65 (102)	58 (74)	43 (49)

Поток обладал хорошо заметной «клочковатостью», в течение ночи 18 ноября часовое число метеоров потока для отдельных десятиминутных интервалов изменялось в пределах 18—108. В эту ночь два наибольших максимума активности потока в 04 10—04 20 ($N_h=102$) и в 04 50—05 00 ($N_h=108$) были разделены глубоким минимумом в 04 30—04 40 ($N_h=18$).

Радант потока резкий, поперечник площади радиации не более одного градуса. Координаты радианта 15 и 18 ноября в 00 часов Всемирного Времени соответственно равны $\alpha=150^\circ,3$, $\delta=+21^\circ,7$ и $\alpha=153^\circ,7$, $\delta=+20^\circ,5$, что дает для суточного смещения радианта $\Delta\alpha=+51'$ и $\Delta\delta=-18'$. Эпоха координат радианта: 1950,0.

В течение всех четырех ночей был хорошо замечен радиант Таурид у η Тельца с часовым числом 2—3.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
7 мая 1967 г.

Х Р О Н И К А

Б. А. Таимова
М. П. Челпанова

ВТОРОЕ СРЕДНЕАЗИАТСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО НЕФТЕХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

С 17 по 20 мая 1967 г. в Ашхабаде проходило второе Среднеазиатское совещание по нефтехимии и химической переработке углеводородов, организованное Научным советом по нефтехимии Отделения общей и технической химии АН СССР, Советом по координации и Институтом химии АН Туркменской ССР.

В совещании приняли участие представители 32 научных учреждений, промышленных предприятий, партийных и государственных организаций.

В работе совещания приняли участие секретарь ЦК КПТ О. Н. Оразмухамедов, инструктор ЦК КПСС А. Н. Ермаков, первый секретарь Ашхабадского Горкома КПТ М. К. Шабасанов, зав. отделом нефтяной и химической промышленности ЦК КПТ Ч. С. Каррыев, зам. зав. отд. науки ЦК КПТ С. Н. Мурадов, зам. председателя Госплана ТССР С. М. Розенблат, зав. отделом науки и внедрения новой техники Совета Министров ТССР М. Курбанов и др.

Активное участие в работе совещания приняли представители научных учреждений Москвы, Киева, Казани, Тбилиси, Баку, Ташкента, Фрунзе, Душанбе, Бухары, Небит-Дага, Красноводска.

Совещание открыл вступительной речью вице-президент АН Туркменской ССР С. Р. Сергиенко. Он отметил значительный рост объема и направлений научно-исследовательских работ по проблеме «Нефтехимия и химическая переработка углеводородов» в республиках Средней Азии за последние 5 лет. В Средней Азии появились новые научно-исследовательские институты и лаборатории, занимающиеся вопросами нефтехимии (СредАзНИИ НП и др.). Значительное развитие получили исследования в Туркменском филиале Всесоюзного научно-исследовательского института нефти в г. Небит-Даге, в Институтах химии АН Туркменской ССР и АН Таджикской ССР и в Институте органической химии АН Киргизской ССР.

На двух пленарных заседаниях было заслушано 4 доклада: «Состав и основные направления химической переработки и использования конденсатов крупных газовых месторождений Средней Азии» (С. Р. Сергиенко); «О месте первичной атаки кислорода на углеводородную цепь при некаталитическом окислении п. алканов» (О. Е. Леваневский); «Ресурсы и характеристика газоконденсатов Узбекистана как сырья нефтехимической промышленности» (В. В. Усачев); «Детализированное исследование природы сульфидов средней фракции нефтей юга Средней Азии» (И. У. Нуманов).

На совещании работало 3 секции: 1. Состав и методы анализа и исследования углеводородных смесей (28 докладов); 2. Синтез на основе углеводородов нефти и газа и каталитические процессы переработки углеводородов (18 докладов); 3. Гетероорганические соединения нефти и синтез на их основе (15 докладов).

На заключительном пленарном заседании был заслушан доклад С. Р. Сергиенко о работе VII Международного нефтяного конгресса в Мехико. Ниже приводится решение совещания, принятое на заключительном пленарном заседании.

РЕШЕНИЕ

Второго Среднеазиатского совещания по нефтехимии и химической переработке углеводородов (Ашхабад, 17—20 мая 1967 г.)

I

За годы Советской власти, пятидесятилетие которой отмечается в этом году, Средняя Азия стала важным районом по добыче и переработке нефти, одним из крупных поставщиков природного газа в стране. Возникли и успешно развиваются нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность и сеть специализированных исследовательских организаций. Над проблемами нефтехимии работает большой отряд квалифицированных исследователей, уже имеющий в своем активе существенные достижения.

Этому в значительной степени способствовала деятельность Научного Совета по нефтехимии и химической переработке углеводородов Средней Азии, существующего с 1962 г. Совет проводит координацию исследований по данной проблеме и определяет важнейшие направления научных исследований.

За время, прошедшее после Первого Среднеазиатского совещания по нефтехимии и химической переработке углеводородов (г. Ашхабад, 22—28 ноября 1962 г.), в научных учреждениях Средней Азии получили дальнейшее развитие исследования химического состава газовых конденсатов основных газовых месторождений Средней Азии; химического состава нефтей и нефтяных фракций; гетероорганических соединений нефти; некоторых нефтехимических синтезов.

II

Совещание отмечает, что:

1. За последнее время возрос объем научных исследований по нефтехимии; повысился теоретический и экспериментальный уровень исследований. Сложилась порайонная специализация исследований по некоторым важнейшим направлениям.
2. Исследования по нефтехимии ведутся в научных учреждениях Академии наук союзных республик, Средней Азии (Институт химии АН ТССР, Институт органической химии АН КССР, Институт химии АН Тадж. ССР), отраслевых институтах (СредАзНИИГаз, СредАзНИИ НП, Туркм. Филiaal ВНИИ, ИГИРНИГМ), производственных объединениях (Бухаранефть, Туркменнефть и др.) и нефтеперерабатывающих предприятиях (КНПЗ, ВМПЗ, ФМПЗ) и Вузах (ТашГУ).
3. Научный Совет по проблеме «Нефтехимия и химическая переработка углеводородов» за истекший период проделал значительную работу по координации научных исследований, по обмену информацией, по концентрации исследований на актуальных и перспективных направлениях. Совет регулярно и оперативно составляет и издает проблемные записки, а также проводит научные и научно-координационные совещания.
4. Сборник докладов, заслушанных на Первом среднеазиатском совещании был издан в 1963 г. в виде монографии «Нефтехимия», которая получила хорошую оценку в СССР и за рубежом.
5. Исследования по нефтехимии, выполняемые в Среднеазиатских республиках, привлекают внимание научной общественности других республик. Свидетельством этого является присутствие на совещании около 80 представителей из ряда научных учреждений РСФСР, Украины, Азербайджана, Грузии.
6. Второе Среднеазиатское совещание по нефтехимии прошло в деловой и творческой обстановке. На пленарных заседаниях и трех секциях было заслушано и обсуждено около 80 докладов. Успешной работе совещания способствовала большая организационная работа, проведенная Президиумом и Институтом химии АН Туркменской ССР.

III

Совещание отмечает наличие следующих недостатков в организации и планировании научных исследований по нефтехимии в республиках Средней Азии:

1. Нет достаточной согласованности в исследованиях конденсатов газовых месторождений Средней Азии и регулярного обмена информацией о результате этих работ, получивших широкое развитие во многих научных учреждениях, Вузах и производственных организациях.

2. Недостаточно развиваются работы по некоторым актуальным вопросам, например, микроэлементам нефти, катализу в области превращений углеводов, синтезу функциональных производных углеводов.

3. В республиках Средней Азии, как и во всей стране, объем исследований по физике и химии нефти и по разработке новых методик и аппаратуры для исследования физических свойств состава химической природы нефтей сильно отстает от практических нужд и потребностей нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей промышленности.

4. В представленных на совещании докладах методического характера содержится ряд новых тенденций, в разработке методик исследования состава нефтей, однако разработка этих методик и аппаратурное их оформление ведется крайне медленно и затягивается на многие годы.

IV

СОВЕЩАНИЕ ПОСТАНОВЛЯЕТ:

1. Просить Академию наук СССР и Государственный комитет Совета Министров СССР по науке и технике рассмотреть вопрос о значительном расширении в стране исследований по физике и химии нефтей, по разработке новых методов их исследований.

2. Просить Отделения общей и технической химии АН СССР оформить Среднеазиатский научный совет нефтехимии в качестве территориальной секции.

3. Поручить Среднеазиатскому научному совету по нефтехимии при ООиТХ АН СССР провести координационное совещание по исследованию состава газовых конденсатов с участием заинтересованных организаций, на котором выработать единую программу работ.

4. Считать целесообразным развитие работы по моделированию процесса конденсатообразования с целью выяснения влияния условий этого процесса на состав конденсата.

5. Обратить внимание на необходимость усиления исследований вещественного состава нефтей и нефтяных фракций и разработку методик глубокого изучения состава нефти.

6. Просить Среднеазиатский научный совет по проблеме совместно с Институтом нефтехимического синтеза АН СССР рассмотреть и утвердить планы работ по гетероорганическим соединениям Среднеазиатских нефтей, проводимых в Институте химии АН Туркменской ССР (кислородные соединения), в Институте химии АН Таджикской ССР (сернистые соединения и азотистые), в Ташкентском госуниверситете (сернистые соединения).

7. Просить Президиум АН Туркменской ССР издать отдельным сборником материалы настоящего совещания.

8. Принять предложение Академии наук Узбекской ССР и СредАзНИИП о созыве Третьего Среднеазиатского совещания по нефтехимии и химической переработке углеводов в Ташкенте в конце 1968 г.

МАЗМУНЫ

Мередов М. — 4-жи тертипги гарышык типли деңгемелер үчин бир ыраакы меселениң чөзүлишиниң барлыгы хақында	3
Назарөвезов М. — Эллиптик дифференциал деңгемелерин бир класының чөзүлишлериниң комплекслейи берлиши хақында	12
Аннаев Р. Г., Али-заде З. И., Каршибаев А. К. — Гөни угрукдырылан магнит майданындан никель-вольфрам сплавларының системасында гальвано-магнит эфферентиниң температура баглылыгы	16
Бердыев А. А., Шубина М. Г. — Хлороформ-ацетон ве бензол-хлороформ гарындыларында ультрасес толкунларының сиңиши	23
Брдлик П. М., Таганов К., Ыльясов Х. — Гүи холодильтинигиниң буг генераторында фреон-12 гайнанда йытылыгын чалшышыны дернемек	28
Мындыев В. М., Юсупов Т. М. — Никель-мис сплавларында гөни угрукдырылан термомагнит эффекти	33
Келов К. — Лазер шөхлесиин оптики системалары билен экспериментал дернемек	38
Сергиенко С. Р., Козуро В. И., Прокопчук В. А. — Челекен озекеритлериниң химики хасиетлери ве оларың гурлушы	45
Сергиенко С. Р., Медведева В. Д., Клименко П. Л. — Туршулыклы катализаторларын үстүнде нормал парафинлери дегидрирлемек	56
Короткий А. Г., Сергиенко С. Р., Таимова Г. А., Храмова Э. В. — Челекен деңиз небитиниң ёкары молекуляр ароматик ве гексагидроароматик углеводородларының гурлушы	65
Кривошеев В. Г. — Көпүржикли дегазаторларда көмүртүрүши газының десорбция процесини дернемек	72
Өвезгелдиев О., Хыдыров А. — Геомагнит майданының вариациясының E_s билен багланышыгыны өврнемек	78
Васильев И. В. — Гарагум платформасының гүнорта-гүндогар япгыдының геологики гурлушы	84
Ятченко Л. Г. — Гүнбатар Көпетдагын демиргазык районларында ак чагылың стратиграфиясындакы тазелик	90
Товбина С. З. — Дөната антиклиналисиниң апт ве альб чөкүндилери	96
Урманова С. Х., Ташлиев М. Ш. — Меркези, Гөверс. Гүндогар ве Даглы Бадгызың апт чөкүндилери	105
ГЫСГАЧА ХАБАРЛАР	114

Язлыев С., Оразсәхедов А. — Магнит-марганецли магний-мисли ве никель-мисли ферритлерин өзгериш дережесиниң магнитострикция ве магнитлашыжылыга тәсири (114). Ныязов А. М., Шириев А. Оксинафталинлерин циклоацилрлениши (117). Тиунов К. В. — Улы Балканың жайрыклы тектоникасы (119). Кулиев А. — Гүнбатар Көпетдагын Барслыдакы барит газылып алынган ериниң гидротермал гипси (122).

МЕТЕОР БЮЛЛЕТЕНИ : 125

Саврухин А. П. — Ашгабатда метеор акымларына гөзегчилик (1966 й.) . 125

ХРОНИКА : 127

Таимова Б. А., Челпанова М. П. — Небит химиясы ве углеводороды химики тайдан ишлемеклик боюнча икинжи Орта Азия маслахаты (127).

Ученый секретарь редколлегии Л. Г. Авагимова.
Техредактор Р. Санатулова.

Сдано в набор 14/VI-1967 г. Подписано к печати 25/VIII-1967 г. уч.-издат. л. 9,45.
Физ. печ. л. 8,0. Привед. л. 11,2. Формат 70×108¹/₁₆. Зак. № 133.
Тираж 750 экз. Цена 60 коп. И—05202.

Типография Издательства «Ылым» АН ТССР Энгельса, 2.

Продолжается подписка
на журнал
**„ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ТУРКМЕНСКОЙ 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“