



С Б Е З Д
К П С С

**ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ТУРКМЕНСКОЙ ССР**

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

3

1966

СОДЕРЖАНИЕ

Сергиенко С. Р. — Пятилетка нового расцвета науки и быстрого технического прогресса	3
Ханбердиев А. — О повышении качества и эффективности научных исследований по главным направлениям физики	11
Бердыев А. А., Шубина М. Г., Лежнев Н. Б. — Поглощение ультразвука в водных растворах сульфатов Mg, Mn и Si на высоких частотах	15
Садыков К. Б., Семенович С. А. — Исследование термодинамических свойств теллурида германия	20
Садыков К. Б., Семенович С. А. — Исследование термодинамических свойств селенида свинца методом электродвижущих сил	25
Горюнова Н. А., Мамаев С. М., Прочухан В. Д., Сергинов М. — Твердые растворы в системе $CdSnAs_2-CdGeAs_2$	29
Лыков В. И., Смирнова Н. П. — О величине отношения скоростей головных волн от границы Мохоровичича	33
Непесов Р. Д., Вахтанова А. Н. — Сейсмическое микрорайонирование Ашхабада	38
Эсенов Э. М. — Новые макросейсмические данные о землетрясениях Западной Туркмении за 1895—1907 гг.	45
Апельцин И. Э., Халлиев Н. П. — Применение зернистых присадок при образовании накипи в испарителях морской воды	51
Овезова А. А., Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. — О химической природе высокомолекулярных углеводородов челекенской морской нефти	58
Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. — Каталитический крекинг углеводородов высокомолекулярных фракций челекенской морской нефти	70
Кудельский А. В. — Сероводород в подземных водах Западного Копет-Дага	76
Ходжадов Х. Х. — Геолого-геофизическая характеристика верхнемеловых отложений Западного Копет-Дага	85
Низьев В. А., Якубсон О. Д. — Данные о грязевом вулкане Алигул	89
Чирва Г. И., Левшин Б. А. — К стратиграфии маастрихтского и датского ярусов закрытой территории Краснодарского полуострова	94
Кулиев А. — О поведении кадмия в зоне окисления свинцово-цинковых месторождений Кугитанга	100
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	105

- Бердыев А. А., Ахметзянов К. Г. — Исследование поглощения ультразвука на высоких частотах в бинарных смесях этиловый спирт—вода (105). Любарский К. А. — О радиационных возрастах железных метеоритов (106). Фартуков М. М. — Использование естественной радиоактивности пород для корреляции разрезов (109). Кулиев А. — О вторичных кальцитах Кугитанга, содержащих свинец и цинк (112). Кулиев З. Д., Тимофеев Ю. В., Невмирич Л. Е. — Аналоги зоны *Clobigerinoides conglobatus* в Юго-Восточной Туркмении (114). Ванчуров И. А. — Горизонт с *Gibbithuris* из кровли турона Копет-Дага и Бадхыза (118). Нурмашев Н. У. — Новые папоротникообразные из юрских отложений Туаркыра (121). Ятченко Л. Д. — О стратиграфии майкопской свиты (124).

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ.

Отв. редактор — академик Академии наук Туркменской ССР С. Р. Сергиенко.
Зам. отв. редактора — академик Академии наук Туркменской ССР К. К. Машрыков.

Отв. секретарь — кандидат физико-математических наук А. А. Аширов.
Академики Академии наук Туркменской ССР Р. Г. Аннаев, В. А. Баум, П. И. Калугин, Г. С. Седельников; члены-корреспонденты Академии наук Туркменской ССР А. А. Бердыев и А. Н. Низзов; кандидаты физико-математических наук Я. Агаев, А. Нарчаев, Р. Непесов, А. Ханбердиев, О. Худайверенов, кандидат технических наук В. И. Кризеников; кандидат геолого-минералогических наук О. Одежал.

ТҮРКМЕНИСТАН ССР
ЫЛЫМЛАР АКАДЕМИЯСЫНЫҢ
ХАБАРЛАРЫ

ФИЗИКА-ТЕХНИКИ, ХИМИКИ ВЕ ГЕОЛОГИК
ЫЛЫМЛАРЫҢ СЕРИЯСЫ

3

1966

А ш г а б а т

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ТУРКМЕНСКОЙ ССР

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ
И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

3

1966



С. Р. СЕРГИЕНКО

ПЯТИЛЕТКА НОВОГО РАСЦВЕТА НАУКИ И БЫСТРОГО ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОГРЕССА

Крупные научные открытия последних лет в ведущих разделах естествознания (математика, ядерная физика, физика твердого тела, теоретическая и синтетическая химия, молекулярная биология и др.) оказали исключительно мощное воздействие на все стороны жизни и деятельности современного общества.

Разработка научных принципов и технологических решений по использованию и превращению в другие виды энергии таких почти безграничных источников ее, как солнечная радиация, атомная энергия, теплота термальных вод, энергия приливов и отливов морей и океанов, создала исключительно благоприятные объективные условия для быстрого роста энерговооруженности человека, что является одним из решающих факторов в повышении производительности труда человека и освобождения его от наиболее тяжелых видов физического труда.

Выдающиеся достижения физики твердого тела, а также аналитической и синтетической химии позволили приготовить простые вещества (металлы и неметаллы) высокой степени чистоты, получить искусственные алмазы, рубины и синтезировать высокополимерные органические и гетероорганические материалы, обладающие специфическими физическими свойствами и широким спектром физико-механических и химических эксплуатационных свойств. Только благодаря наличию широкого сортамента новых конструкционных материалов стало возможным быстрое развитие таких новых разделов науки и техники, как кибернетика, полупроводниковые устройства и приборы, электроника, космология и др.

Быстрое и успешное использование этих фундаментальных открытий естествознания в промышленности позволило нашей Родине громко занять ведущее положение в таких ключевых позициях в современной цивилизации, как космонавтика и освоение космического пространства, самолето- и ракетостроение, использование атомной энергии (электростанции, атомные двигатели в морском флоте и др.).

На основе быстрого использования крупных достижений науки в практике началось быстрое сближение науки и производства, их

активное взаимодействие. Наука все в большей мере становится непосредственной производительной силой, а непрерывно убыстряющийся технический прогресс во всех сферах человеческой деятельности все активнее вырастает своими корнями в открытия и достижения науки, творчески используя их живительные соки для мощного роста и развития производительных сил.

В наиболее решающей степени темпы технического прогресса всех отраслей народного хозяйства определяют развитие энергетики и химической промышленности. Вот почему и в программе нашей партии и в решениях XXIII съезда КПСС предусмотрено опережающее развитие этих отраслей промышленности, а электрификация страны и химизация народного хозяйства определены как важнейшая задача нашей партии и советского народа.

Открытие фундаментальных законов естествознания и быстрое, все ускоряющееся использование достижений науки в технике, в производстве, быстрый рост технического и энергетического вооружения промышленности подготовили объективные условия для научно-технической революции нашего времени.

Сбываются вещие слова В. И. Ленина: «Ум человеческий открыл много диковинного в природе и откроет еще больше, увеличивая тем свою власть над ней».

Наша партия, определяя в своей программе перспективный план строительства в СССР коммунистического общества, подчеркнула, что главной экономической задачей партии и советского народа будет создание материально-технической базы коммунизма. На основе полной электрификации, страны, комплексной механизации и автоматизации производственных процессов, широкой химизации всех отраслей народного хозяйства и всемерного развития новых, экономически эффективных отраслей производств будет достигнуто наиболее рациональное и полное использование природных богатств, материальных и трудовых ресурсов и общий мощный подъем производительных сил страны.

На основе органического соединения науки с производством, быстрого технического прогресса во всех отраслях производства и высокого культурно-технического уровня трудящихся будет достигнуто значительное превосходство СССР по производительности труда над наиболее развитыми капиталистическими странами. А высокая производительность труда, как подчеркивал В. И. Ленин, является одним из важнейших условий победы социалистического общества.

В программе партии исключительно большое и важное место в строительстве коммунизма отведено науке.

«Партия, — сказано в Программе КПСС, — будет всемерно содействовать дальнейшему усилению роли науки в строительстве коммунистического общества, поощрению исследований, открывающих новые возможности в развитии производительных сил, широкому и быстрому внедрению в практику новейших научно-технических достижений, решительному подъему экспериментальных работ, в том числе непосредственно на производстве, образцовой постановке научно-технической информации, всей системы изучения и распространения отечественного и зарубежного передового опыта. Наука станет в полной мере непосредственной производительной силой.

Постоянное совершенствование технологии всех отраслей и видов производства — неперемнное условие их развития. Технический прогресс позволит облегчить труд человека, значительно интенсифицировать и ускорять производственные процессы, достичь высшего

класса их точности, стандартизации массовых изделий промышленности, максимального внедрения поточного, конвейерного производства».

Закончившийся в 1965 г. семилетний период развития экономики Советского Союза был первым этапом выполнения программы нашей партии по строительству коммунистического общества.

XXIII съезд КПСС подвел итоги выполнения семилетки и утвердил Директивы развития народного хозяйства СССР на новое пятилетие (1966—1970 гг.) — новой грандиозной программы дальнейшего строительства коммунизма. Этот важнейший документ нашего времени был вынесен по решению февральского Пленума ЦК КПСС на широкое народное обсуждение и получил горячее всенародное одобрение.

Директивы по новому пятилетнему плану развития СССР являются новым этапом в осуществлении программы нашей партии по строительству коммунизма в нашей стране — по созданию материально-технической базы коммунизма, по подъему жизненного уровня советских людей и удовлетворению их культурных и духовных запросов.

Одобренные XXIII съездом КПСС Директивы по новой пятилетке — это строго научно обоснованная экономическая программа развития нашей страны с учетом объективных возможностей, материальных и людских ресурсов и потребностей социалистического общества. В этом плане исключены субъективизм в оценках и волевые решения экономических проблем.

Учет современного уровня и ближайших перспектив развития науки и техники и строгое руководство экономическими законами социализма составляют научную основу принятых XXIII съездом КПСС Директив. «Главную экономическую задачу пятилетки, — записано в Резолюции XXIII съезда партии по отчетному докладу ЦК КПСС, — съезд видит в том, чтобы на основе всемерного использования достижений науки и техники, индустриального развития всего общественного производства, повышения его эффективности и производительности труда обеспечить дальнейший значительный рост промышленности, высокие устойчивые темпы развития сельского хозяйства и на этой основе добиться дальнейшего существенного подъема материального и культурного уровня жизни народа».

Новый пятилетний план это не только количественное наращивание производственных мощностей, выпуска промышленной продукции и повышение уровня жизни трудящихся.

Этот план имеет ряд принципиальных, качественных отличий от предыдущих планов. В нем предусматриваются существенные качественные изменения в структуре промышленности и в повышении технического уровня промышленности, транспорта, сельского хозяйства и других отраслей народного хозяйства на основе более полного и быстрого использования новейших достижений науки и техники как непосредственно в сфере производства, так и в планировании, организации и управлении производством.

Уделяется особое внимание вопросам повышения качества выпускаемой промышленной продукции с доведением ее кондиции до уровня высших мировых стандартов.

Продолжается курс на рост удельного веса более экономичных видов топлива в народном хозяйстве, доля нефти и газа в энергетическом балансе страны повысится за пятилетку с 50,6 до 62%. Это имеет особенно важное значение, если учесть, что энерговооруженность труда возрастет за пятилетку в промышленности в 1,5, а в сельском хозяйстве — в 3 раза.

Планируется значительное повышение эффективности капиталовложений и более быстрое освоение новых промышленных объектов до

полной проектной мощности. В росте промышленной продукции значительно повышается доля существующих предприятий, путем увеличения мощностей предприятий за счет модернизации оборудования, усовершенствования технологии, внедрения достижений науки и техники.

По сравнению с предыдущим пятилетием должна возрасти почти в полтора раза производительность труда.

«Научная организация производства, внедрение современных достижений науки и техники в народное хозяйство должны создавать все более благоприятные условия для высокопроизводительного труда всех работников», — записано в Резолюции XXIII съезда партии.

Большой экономический эффект должны дать меры по экономии материалов и сырья в производстве, топлива и электроэнергии, по повышению степени использования сырья, особенно в химико-технологических и металлообрабатывающих производствах, и повышению ресурса (или срока эксплуатации) моторов, машин и станков за счет улучшения качества конструкционных материалов, технологии производства и условий эксплуатации их.

В решении этой группы вопросов большую роль призваны сыграть научно-исследовательские институты, особенно отраслевые, конструкторские бюро, экономисты и изобретатели.

В новом пятилетии особое внимание обращается на необходимость значительного увеличения производства приборов и средств автоматизации и совершенствования их, полупроводниковых приборов и электронно-вычислительных машин.

В решении этих задач активное сотрудничество научных учреждений и ученых с промышленностью может оказаться особенно плодотворным и эффективным.

В размещении производительных сил страны, в разработке новых месторождений полезных ископаемых решающее значение имеют вопросы экономичности их добычи и транспортировки.

Благотворно скажется на работе промышленности разработанная партией и правительством новая система управления, широкое применение экономических стимулов и развитие творческой инициативы рабочих и инженерно-технических работников.

Предусмотренные новым пятилетним планом темпы количественного роста экономики страны и особенно глубокие качественные изменения в пропорциях, структуре и техническом вооружении всех основных отраслей народного хозяйства базируются на быстром техническом прогрессе и более быстром, полным и эффективным использовании достижений науки. Естественно поэтому, что перед наукой ставятся большие, сложные и многообразные задачи, как непосредственно связанные с решением практических задач, предусмотренных пятилетним планом, так и крупных теоретических проблем естествознания, решение которых послужит научной основой технического прогресса будущего.

«Прогресс науки и техники в условиях социалистической системы хозяйства, — записано в Программе КПСС, — позволяет наиболее эффективно использовать богатства и силы природы в интересах народа, открывать новые виды энергии и создавать новые материалы, разрабатывать методы воздействия на климатические условия, овладевать космическим пространством. Применение науки становится решающим фактором могучего роста производительных сил общества. Развитие науки и внедрение ее достижений в народное хозяйство будет и в дальнейшем предметом особой заботы партии». Это программное положение партии получило в решениях XXIII съезда КПСС свое дальнейшее развитие и конкретизацию применительно к задачам нового пятилетнего плана. План предусматривает широкое развитие научных исследо-

ваний по таким крупным научным проблемам фундаментальных естественных наук, как теоретическая и прикладная математика, ядерная физика и физика твердого тела, изучение космического пространства, изучение земной коры, химические исследования, изучение генетических закономерностей и селекции живых организмов, глубокое изучение экономических законов социализма.

Разработка этих фундаментальных проблем различных разделов науки представляет огромный теоретический интерес и вместе с тем находит непосредственное практическое приложение при решении таких важнейших технических и экономических задач большого народно-хозяйственного значения, как широкое применение в различных сферах производственной и интеллектуальной деятельности человека математических методов и счетно-решающих устройств и машин; разработка путей и методов управления термоядерным синтезом; разработка технологии получения новых видов конструкционных материалов; совершенствование радиосвязи, радионавигации и телевидения, а также метеорологической службы на основе использования результатов космических исследований; прогнозирование и разведка полезных ископаемых в недрах земных и оценка их запасов; разработка экономичных новых и усовершенствование существующих химико-технологических процессов переработки и получения новых веществ и материалов с широкой шкалой ценных для практики свойств; выведение высокопродуктивных пород сельскохозяйственных животных и высокоурожайных культур растений; разработка методов борьбы с наследственными заболеваниями; планирование и управление народным хозяйством; пути и методы повышения эффективности общественного производства; применение экономических стимулов в развитии производства и др.

Из этих немногих примеров видно, как казалось бы далекие от практики крупные теоретические проблемы могут оказывать непосредственное и очень сильное воздействие на решение практически важных для народного хозяйства технических задач.

Эта особенность современной науки, ее активное взаимодействие с практикой, очень хорошо и полно охарактеризована в отчетном докладе ЦК КПСС XXIII съезду.

«Яркой чертой современной эпохи, — говорит тов. Брежнев, — является небывало стремительное развитие науки, ее усиливающееся влияние на все стороны материальной и духовной жизни. В наше время невозможно обеспечить высокие темпы роста производительных сил, технического прогресса без широко поставленных научных исследований и быстрого освоения их результатов в производстве. Превращение науки в непосредственную производительную силу в корне преобразует характер трудовой деятельности человека. В условиях социализма наука меняет не только характер труда человека, но и весь материальный и духовный уклад его жизни». И далее: «Темпы технического прогресса в народном хозяйстве будут тем выше, чем плодотворнее наука будет питать практику новыми идеями, новой техникой и технологией. Нужен смелый творческий поиск в этих направлениях, широкая перспектива в технической политике».

Вполне естественно, что низкая эффективность научных исследований и крайне медленное внедрение в практику, в производство достижений науки вызывает недовольство и критику со стороны партии и правительства.

Такое положение нетерпимо дальше, так как оно тормозит технический прогресс и мешает науке развернуть в полную силу свои творческие возможности.

В Директивах по новому пятилетнему плану содержится требование

существенного повышения эффективности научных исследований и ускорения внедрения достижений науки в производство и указывается ряд мер, способствующих этому. Рекомендуется «сосредоточить научные силы и материальные ресурсы на решении основных проблем науки и техники, дающих максимальный экономический эффект, укрепить опытно-производственную базу научно-исследовательских, проектно-конструкторских организаций и предприятий, оснастить их новейшим научным и лабораторным оборудованием». Это важнейшие технические средства решения задачи ускорения внедрения достижений науки в практику и повышения эффективности научных исследований.

Существенное влияние на выполнение этой задачи может оказать решение таких вопросов, как:

1. Правильное разделение общественного труда между институтами Академий наук, отраслевыми институтами и организация хорошего делового сотрудничества их между собой, с конструкторскими бюро и лабораториями тех предприятий, которые будут внедрять в практику предложения.

2. Правильная организация и компактное, во времени, выполнение различных этапов работы: лабораторные исследования, испытания на пилотной установке, разработка опытной установки, проведение работ на опытной установке и технико-экономическое обоснование процесса.

3. Заинтересованность промышленности во внедрении достижений науки в практику и активное участие в процессе внедрения.

4. Решение о правовых (авторство) и экономических (система зарплаты, премиальные и др.) стимулах для лиц, занимающихся внедрением достижений науки в практику.

Наиболее успешно, квалифицированно и быстро процесс внедрения осуществляется в отраслевых институтах, имеющих хорошие конструкторские бюро, технологические отделы, группы технико-экономического расчета, опытные базы и хорошие мастерские. Еще лучше идет внедрение, если институт тесно сотрудничает с предприятием или его филиал работает непосредственно на заводе. В этом случае, как правило, не возникает ведомственных трений и технических осложнений. Полузаводские испытания и крупнозаводское внедрение проходит сравнительно быстро.

Весьма важным фактором является правильное соотношение поисковых, больших проблемных и небольших, конкретных и важных для практики тем в планах научных исследований. Конечно, это зависит от квалификации руководителя института и лаборатории, а также научных сотрудников, непосредственно ведущих экспериментальную разработку темы.

Если эти специалисты хорошо знают литературу вопроса, владеют экспериментальными методами и знают соответствующую область промышленности, то, как правило, работа идет успешно и легче внедряется.

Во всяком случае тесное деловое сотрудничество научно-исследовательских институтов с промышленными предприятиями, с их заводскими лабораториями весьма важный фактор для ускорения внедрения предложений научных учреждений в практику.

Крайне важно, чтобы внедрением занимались квалифицированные и инициативные молодые специалисты, понимающие техническое, экономическое значение процесса и заинтересованные в его быстрой реализации.

Внедрение достижений науки в практику, в промышленность в максимально короткие сроки — это основной фактор как повышения

эффективности работы научных учреждений, так и осуществления быстрого технического прогресса всех отраслей народного хозяйства, улучшения экономических показателей их работы и качества выпускаемой продукции. Здесь нужна общая заинтересованность и дружная работа ученых и работников промышленности, министерств. Съезд партии обязал работников промышленных министерств обеспечить более быстрое внедрение в производство достижений науки и техники и укрепление связей промышленных предприятий с научными учреждениями. Основные направления исследований наших институтов Отделения физико-технических и химических наук хорошо согласуются с главными линиями развития экономики страны в нынешнем пятилетии, определенными решениями XXIII съезда партии, и отвечают перспективам развития производительных сил республики. Однако для успешного выполнения Директив съезда партии нам необходимо провести ряд научно-организационных, кадровых, методических и материально-технических мер, обеспечивающих значительное улучшение всей нашей работы: повышение деловитости и уменьшение ненужной заседательской суетни в научно-организационной и массово-политической работе; улучшение внутренней организации в институтах, лабораториях и секторах и повышение роли директоров и руководителей лабораторий и секторов в руководстве теоретической и экспериментальной работой; дальнейшее систематическое проведение линии на укрупнение основных научных подразделений в институтах (лабораторий, секторов) и объединение или ликвидацию мелких не укомплектованных квалифицированными работниками и научным руководством подразделений; более смело и широко практиковать совместную с другими институтами и вузами разработку наиболее крупных и актуальных тем, что обеспечит значительное повышение качества выполняемых научных исследований и ускорение сроков их завершения.

Главными же вопросами, от своевременного решения которых в сильной степени зависят качество и эффективность всей нашей научно-исследовательской работы, являются:

Правильное определение подлежащих разработке в нынешнем пятилетии тем, сроков и последовательности их завершения, персонала и материально-технических средств, необходимых для их решения, и оценка научного и практического эффекта, ожидаемого от их решения. Серьезный и деловой подход со стороны научных руководителей проблем, директоров институтов и ученых советов институтов и отделений к составлению и обсуждению проблемных записок, а также годовых тематических планов может обеспечить наиболее всестороннее, конкретное и правильное решение этого ключевого для всей работы вопроса.

Значительное усиление теоретических и поисковых работ во всех институтах, прежде всего, развитие таких важных, авангардных направлений в современном естествознании, как математика и счетно-решающая техника, теоретическая физика и физика твердого тела, физическая химия и кинетика, астрофизика и физика Земли. Во всех трех институтах нашего отделения эти направления практически отсутствуют в настоящее время. Отделению физико-технических и химических наук надо разработать конкретные меры по обеспечению в ближайшие 2—3 года всех необходимых условий для плодотворного развития этих важных научных направлений, путем создания в институтах соответствующих секторов и лабораторий и приглашения на работу крупных специалистов из других республик для научного руководства и подготовки молодых ученых.

Необходимым условием для успешной и плодотворной работы экспериментальных институтов является создание современной материаль-

но-технической базы для них: завершение строительства лабораторных помещений, опытных баз, сейсмических станций; оснащение лабораторий новейшими современными приборами и аппаратурой и организация конструкторского бюро с хорошими экспериментальными мастерскими при нем. Это требование записано и в Директивах съезда по новому пятилетнему плану. Для нашей Академии наук оно приобрело исключительную остроту и актуальность.

Резко повысить качество теоретической и экспериментальной подготовки молодых специалистов по математике, физике и химии, начиная со средней школы и вузов республики и кончая аспирантурой. Надо тщательно отбирать талантливую и проявившую склонность к научной работе молодежь в вузах, начиная со 2—3 курса и терпеливо работать с ней, приобщая к теоретической и экспериментальной работе в лабораториях институтов Академии наук. Надо посылать наиболее талантливых и перспективных молодых ученых на стажировку в ведущие научные институты как Советского Союза, так и в зарубежные, определяющие самый высокий уровень науки и применяющие передовые методы и аппаратуру исследований.

XXIII съезд нашей партии дал очень высокую оценку деятельности советских ученых и определил место и основные задачи науки в строительстве коммунизма. «Съезд придаст большое значение развитию советской науки — записано в Резолюции съезда по отчетному докладу ЦК КПСС, — которая все больше и больше выступает как непосредственная производительная сила общества. Деятельность наших ученых должна быть направлена на дальнейшее решение актуальных научных проблем современности, на всемерное ускорение научно-технического прогресса, быстрее внедрение результатов научных исследований в народное хозяйство, обеспечение высоких темпов роста производительности труда».

Наш долг и священная обязанность перед партией и советским народом — отдать все свои силы, опыт и знания на выполнение решений XXIII съезда и обеспечить в нынешней пятилетке дальнейший расцвет науки, ее все возрастающее воздействие на технический прогресс всех отраслей народного хозяйства нашей Родины.

А. ХАНБЕРДИЕВ

О ПОВЫШЕНИИ КАЧЕСТВА И ЭФФЕКТИВНОСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ГЛАВНЫМ НАПРАВЛЕНИЯМ ФИЗИКИ

Наука и техника никогда еще не оказывали такого большого влияния на прогресс общества, как в наше время. Рост производительности труда, которая в конечном счете целиком определяет экономическое развитие страны, прежде всего зависит от уровня развития техники и, следовательно, от успехов науки и широкого использования достижений научных исследований в практике. Трудно переоценить роль науки в прогрессе всего народного хозяйства и культуры страны, поскольку крупные достижения науки значительно ускоряют технический прогресс, а во многих случаях приводят к созданию новых отраслей техники. Вот почему развитие науки и ускорение технического прогресса проходят красной нитью по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966—1970 гг.

Текущую пятилетку можно назвать пятилеткой ускоренного научно-технического прогресса. В Директивах XXIII съезда КПСС прямо отмечается:

«Главную экономическую задачу пятилетки партия видит в том, чтобы на основе всемерного использования достижений науки и техники, индустриального развития всего общественного производства, повышения его эффективности и производительности труда обеспечить дальнейший значительный рост промышленности, высокие устойчивые темпы развития сельского хозяйства и благодаря этому добиться существенного подъема уровня жизни народа, более полного удовлетворения материальных и культурных потребностей всех советских людей».

Следовательно, одной из важнейших задач пятилетки, в выполнении которой должны принять активное участие научные работники, является «Ускорение научно-технического прогресса на основе широкого развития научных исследований и быстрого использования их результатов в производстве и внедрения изобретений».

В целях выполнения этой задачи с текущим пятилетним плане предусматриваются существенное повышение эффективности научных исследований и ускорение использования их результатов в производстве.

Поэтому большое значение имеют сосредоточение научных сил и материальных ресурсов на решении наиболее актуальных проблем

науки, дающих максимальный экономический эффект, укреплении опытно-производственной базы научно-исследовательских учреждений и высших учебных заведений, оснащении их новейшим научным и лабораторным оборудованием.

В свете решений XXIII съезда КПСС институты нашей Академии наук должны перестроить свою работу, где это необходимо, чтобы дать максимальный экономический эффект. Надо так организовать научные исследования, чтобы максимально использовать имеющиеся кадры и научно-исследовательские заделы и направить исследования на достижение более крупных результатов, которые дали бы значительный экономический эффект, ускорили бы внедрение результатов исследований в производство.

Физико-технический институт АН Туркменской ССР разрабатывает в основном две крупные проблемы: физико-технические основы использования солнечной энергии и физика и химия полупроводников.

Для таких южных и солнечных районов страны, как Туркмения, большое значение имеет создание солнечных установок для опреснения грунтовых вод, для кондиционирования жилых и общественных зданий, создание солнечных холодильников, разработка схем и циклов, исследования процессов теплообмена и гидродинамики в солнечных установках, разработка термоэлектрогенераторов.

Представляют большую ценность исследования, проводимые по второй проблеме, а именно, получение новых полупроводниковых материалов, изучение их физико-химических, электрических, термоэлектрических, оптических, фотоэлектрических и тепловых свойств, а также разработка различных приборов и устройств на основе гальваномагнитных датчиков.

Надо так разработать комплексную программу исследований по обеим проблемам и сосредоточить усилия научных и материально-технических средств на решении наиболее крупных и актуальных вопросов, чтобы получить наиболее интересные научные результаты, от использования которых в практике выиграло бы народное хозяйство.

В настоящее время есть все возможности перестроить эти работы в таком плане:

Исследователи электрических и тепловых свойств полупроводников должны дать заявки на синтезирование таких материалов, которые с большим успехом могли бы использоваться в термоэлектрических преобразователях солнечной энергии, и выяснить возможности применения тех или других материалов для целей получения солнечной энергии.

Исследователи, занимающиеся синтезом полупроводниковых материалов, должны обратить особое внимание на поиски новых лучших, а также на улучшение свойств уже известных материалов для термоэлектрических и фотоэлектрических преобразователей.

Лаборатория, занимающаяся разработкой новых полупроводниковых приборов должна использовать материалы с соответствующими свойствами в преобразователях солнечной энергии. Лабораториям теплотехники, теплофизики и теплообмена необходимо исследовать тепловой режим, наиболее оптимальные режимы освещения солнцем полупроводниковых преобразователей и т. п.

Таким образом, могут быть выполнены очень ценные для народного хозяйства страны исследования. Наряду с этим, все работы, уже выполняемые в настоящее время по обеим проблемам, должны быть выполнены в полном объеме.

Правильная организация работы может дать дополнительные воз-

возможности расширения объема работ, повышения эффективности научных исследований.

Институтом физики Земли и атмосферы АН Туркменской ССР по проблеме физики верхних слоев атмосферы проводятся исследования по физическим параметрам верхней атмосферы; динамике и турбулентности воздушных масс; изучению взаимосвязи процессов, происходящих в верхних слоях атмосферы в связи с излучением Солнца и уровнем его активности; спектру и интенсивности свечения ночного неба; закономерностям протекания геомагнитных и геоэлектрических возмущений и по ряду вопросов распространения радиоволн в ионосфере. Эти работы имеют большую ценность для совершенствования радиосвязи, радионавигации и телевидения, метеорологической службы и других практических целей.

По этой проблеме делается попытка лучшей организации исследований по всем лабораториям. Обращается особое внимание на комплексное изучение динамики верхней атмосферы. С этой целью наряду с методом пространственно-разнесенного приема с малой базой, применяемого для изучения неоднородной структуры и дрейфа в ионосфере и фотографического наблюдения дрейфа метеорных следов, намечено организовать радиолокационные измерения дрейфа метеорных следов; будут исследованы вопросы взаимосвязи динамики области ионосферы с динамикой метеорной зоны. Кроме того, будет обращено внимание на изучение природы и механизма самого свечения ночного неба в непосредственной связи с другими геофизическими явлениями, и особенно с процессами, происходящими в ионосфере.

Кроме того, намечаются работы по изучению взаимосвязи процессов, происходящих в ионосфере, и вариаций земного электромагнитного поля, которые играют существенную роль в исследованиях геоэлектрических характеристик земной коры и верхней мантии.

Особенно большую актуальность для нашей республики, значительная часть территории которой характеризуется высокой сейсмической активностью, представляет прогнозирование землетрясений.

В изучении физики Земли особое значение имеет организация исследований по Ашхабадскому геофизическому полигону.

Эти исследования включают в себя высокоточные гравиметрические съемки, определение векового хода изменений силы тяжести и магнитного поля, детальные аэромагнитные, архео- и палеомагнитные, геоморфологические и другие исследования, наклономерные и геодезические наблюдения. Эти комплексные исследования помогут значительно продвинуться в изучении физики Земли.

Актуальность познания физики Земли и земной коры требует ускоренного темпа изучения электромагнитного, гравитационного и упругого полей Земли, обращая особое внимание на информационные способности этих полей. В настоящее время для интерпретации результатов наблюдений используется лишь малая доля информации, которую несут с собой эти поля. Необходимо использовать всю информацию. В связи с этим выдвигается на первый план решение вопросов, связанных с распространением этих полей в различных средах и границах раздела; изменением полей во времени, а также вызываемых местными образованиями, разделением и интерпретацией информации о различных глубинах земной коры. Моделирование процессов (характера) распространения электромагнитных, упругих и гравитационных полей в земной коре и в верхней мантии представляет собой один из важных этапов изучения физики Земли.

В текущей пятилетке будут проведены региональные профили для изучения земной коры и верхней мантии различными методами.

Эти исследования дадут возможность понять основные особенности глубинного строения территории Средней Азии и Казахстана.

Большие потенциальные возможности повышения эффективности научных исследований заключаются в ускорении темпов и улучшении качества научного приборостроения и широком использовании современной вычислительной техники. Эти меры позволят значительно улучшить точность и количество получаемых данных, ускорить и качественно улучшить их обработку.

Огромное значение для ускорения научно-технического прогресса имеют научные кадры. Подготовка кадров должна развиваться в нашей республике не только быстрыми темпами, но и с сохранением характерных для отраслей народного хозяйства пропорций специалистов по разным разделам техники и естественных наук. Только в этом случае можно обеспечить специалистами быстро развивающуюся промышленность, научные учреждения и вузы. Необходимо готовить также кадры по тем направлениям науки, которые имеют большие перспективы развития в республике.

Особое внимание должно быть обращено на резкое повышение качества выпускаемых вузами специалистов.

Министерству народного образования надо срочно принимать действенные меры по коренному улучшению преподавания математики, физики в средних школах и вузах и по серьезной постановке в вузах практических лабораторных работ по этим дисциплинам.

УДК 534 321—9

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

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТОВ Mg, Mn и Cu НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

В настоящее время имеется обширный экспериментальный материал по поглощению ультразвуковых волн в водных растворах значительного числа солей, а также кислот и оснований. Исследователи проводили измерения в достаточно широком интервале концентраций, температур и давлений в основном на частотах от 3 до 100 Мгц, а некоторые вещества исследовались в диапазоне от 5 Кгц до 300 Мгц [1]. Достаточно полный обзор экспериментальных данных дается в работах [2—5].

Как показали исследования растворов 2—2-валентных солей, все они обладают значительным избыточным поглощением. Почти во всех 2—2-валентных электролитах поглощение линейно зависит от концентрации в области от 0,01 до 0,1 м/л. При концентрациях больших 0,1 и меньших 0,01 линейность нарушается. Для растворов таких солей предполагают наличие двух релаксационных областей. Однако вполне надежно удалось установить по большей части релаксационные частоты лишь для низкочастотной области. Так, например, при 20°C и концентрации 0,1 м/л в водном растворе $MgSO_4$ первая релаксационная частота равна 130 Кгц, в $MnSO_4$ —3 Мгц и в $CuSO_4$ —150 Кгц.

В 1965 г. вышла работа Пласса [6], который измерил поглощение ультразвука в водных растворах $MgSO_4$, $MnSO_4$ и $(Al_2SO_4)_3$ на частотах от 400 до 950 Мгц. Он обнаружил в этих растворах вторую релаксационную область, проходящую примерно на частоте 500 Мгц. Исследования, проведенные ранее нами, также показали, что в ряде 2—2-валентных электролитах вторую релаксационную область следует ожидать на частотах выше 400 Мгц. Понятен поэтому интерес, который вызывают исследования поглощения ультразвуковых волн на более высоких частотах.

В данной работе исследовались водные растворы $MgSO_4$, $MnSO_4$ и $CuSO_4$ при температуре 22°C в диапазоне частот 60—847 Мгц. Соли брались марки «ч», вода — дважды дистиллированная. Растворы составлялись весовым способом.

Поглощение ультразвуковых волн измерялось импульсным методом с использованием нерезонансной генерации и приема звука кварцевыми прутками X-среза, расположенными в коаксиальных резонаторах. Точ-

ность измерения поглощения зависела от величины затухания и в нашем случае была равна $\pm 3\%$.

Результаты измерения поглощения в водном растворе CuSO_4 представлены на рис. 1, из которого видно, что в 0,1 м/л растворе в исследованном диапазоне частот величина α/ν^2 незначительно уменьшается с ростом частоты.

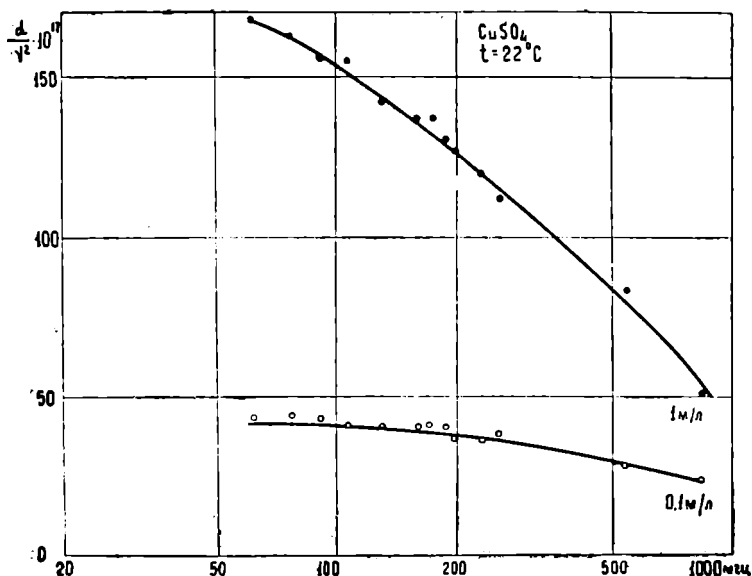


Рис. 1. Поглощение (α/ν^2) в 0,1 м/л и 1 м/л растворе CuSO_4 .

В растворе с содержанием соли 1 м/л наблюдается значительное избыточное поглощение на низких частотах. С повышением частоты величина α/ν^2 довольно резко падает, стремясь в области очень высоких частот к величине поглощения в чистой воде. Аналогичный характер имеет поглощение в водных растворах MgSO_4 и MnSO_4 . В 0,1 м/л растворах данных солей величина α/ν^2 не меняется с частотой, вплоть до 200 Мгц, выше 200 Мгц наблюдается небольшой спад α/ν^2 . Поглощение в этих растворах по своей величине близко к поглощению в чистой воде. В 1 м/л растворах MgSO_4 и MnSO_4 поглощение значительно превышает величину поглощения в растворителе. В исследованном диапазоне частот величина α/ν^2 с ростом частоты падает.

Известно, что поглощение растворов электролитов складывается из поглощения растворителя (в данном случае воды) и собственно электролитического поглощения, то есть поглощения, вносимого самим электролитом. При вычислениях величины $\alpha\lambda$ мы пользовались именно величиной электролитического поглощения. На рис. 2—3 показана зависимость величины $\alpha\lambda$ от частоты для 1 м/л растворов MgSO_4 и CuSO_4 .

На всех кривых зависимости $\alpha\lambda$ от частоты замечен хорошо выраженный максимум. Величина максимума, как видно из табл. 1, меняется от 0,011 для MgSO_4 до 0,047 для CuSO_4 . Частоты, на которые приходится эти максимумы, равны 320 Мгц для MnSO_4 , 500 Мгц для CuSO_4 и 600 Мгц для MgSO_4 . Время релаксации соответственно равно $5 \cdot 10^{-10}$; $3,2 \cdot 10^{-10}$ и $2,8 \cdot 10^{-10}$ сек.

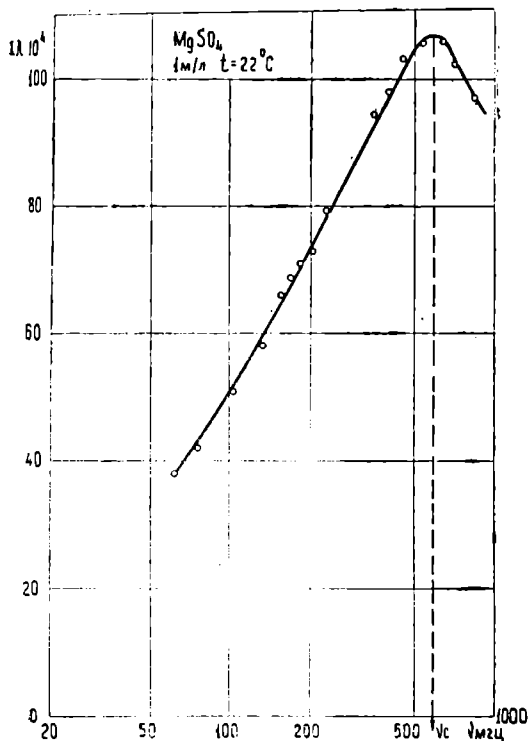


Рис. 2. Поглощение ($\alpha\lambda$) в 1 м/л растворе $MgSO_4$.

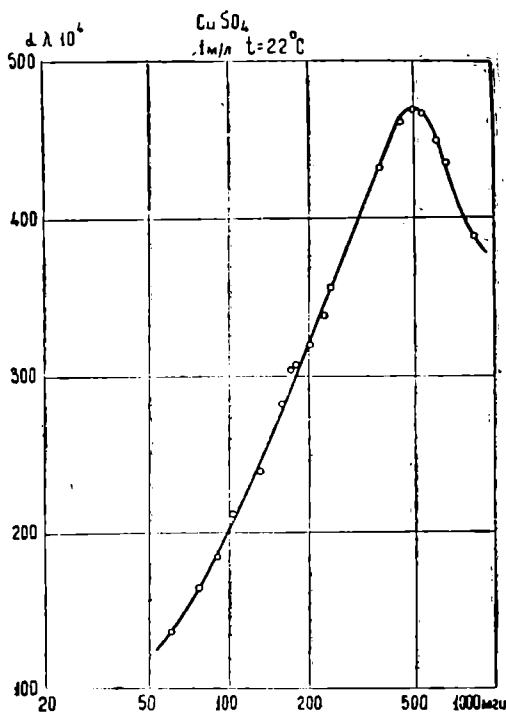


Рис. 3. Поглощение ($\alpha\lambda$) в 1 м/л растворе $CuSO_4$.

Таблица 1

$t=22^\circ C$

Электролит	С м/л	$(\alpha\lambda)_{\text{макс.}}$	$\nu_{\text{рел.}}$ МГц.	τ сек.	$(V_\infty - V_0)/V_\infty$
$MgSO_4$	1,0	0,011	600	$2,8 \cdot 10^{-10}$	0,003
$MnSO_4$	1,0	0,026	320	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,008
$CuSO_4$	1,0	0,047	560	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,015

Известно, что релаксационные явления, наблюдаемые в водных растворах значительного числа электролитов, вызываются в основном тремя видами молекулярных взаимодействий: взаимодействием ионов с молекулами воды в ближайшей координационной сфере (гидратация); взаимодействием ионов между собой; влиянием среднего ионного поля на структуру «свободной» воды.

В сильных электролитах, какими являются исследованные нами растворы солей, особенно на высоких частотах, как указывает М. А. Леонович [7], существенный вклад в поглощение ультразвуковых волн должны вносить ионные атмосферы.

Согласно дебаевской теории, состояние ионных атмосфер характеризует внутреннее состояние сильного электролита. Ионные атмосферы зависят от плотности и температуры. При прохождении звуковой волны эти параметры меняются, вследствие чего меняется и состояние ионных атмосфер. Ионные атмосферы устанавливаются не сразу, а через некоторое время — время релаксации, что приводит к дополнительному поглощению звука.

Леонтович, исходя из положений дебаевской теории и общей релаксационной теории, получил следующие выражения для коэффициента избыточного поглощения:

$$\alpha = \frac{2}{3 V_0 \tau} \frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2} \frac{(2\xi - 1) \eta^2}{\xi(1 - \xi)},$$

где $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}$; $\eta = \frac{\omega \tau}{2\xi}$.

Время релаксации $\tau = \frac{\rho}{2 x^2 K T}$, где ρ — коэффициент трения иона; $\frac{1}{x}$ — дебаевский радиус ионной атмосферы.

При малых частотах, когда $\omega \tau \ll 1$,

$$\alpha = \frac{\omega^2 \tau}{12 V_0} \frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2}.$$

При больших частотах, когда $\omega \tau \gg 1$,

$$\alpha = \frac{4}{3 \sqrt{2} V_0} \sqrt{\frac{\omega}{\tau}} \frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2}.$$

Дисперсия скорости звука, согласно М. А. Леонтовичу, определяется выражением

$$\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2} = \frac{3}{4} \frac{b K T x^3}{16 \pi} \frac{\left[V \left(\frac{\partial \ln x^2}{\partial V} \right)_s \right]^2}{V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_s},$$

(здесь b — const).

Во всех исследованных нами электролитах при содержании соли 1 м/л наблюдается заметное релаксационное поглощение. Такое поглощение должно сопровождаться дисперсией скорости звука. Величина дисперсии связана с величиной $(\alpha \lambda)_{\max}$ соотношением

$$\frac{V^2 - V_0^2}{V_0 V_\infty} = \frac{2}{\pi} (\alpha \lambda)_{\max} \frac{(\omega/\omega_m)^2}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_m} \right)^2}.$$

Если $V = V_0 + \Delta V$, где $\Delta V \ll V_0$, эту формулу приближенно можно записать в виде

$$\frac{V - V_0}{V_\infty} = \frac{(\alpha \lambda)_{\max}}{\pi} \frac{(\omega/\omega_m)^2}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_m} \right)^2}.$$

При $\omega = \omega_m$.

$$\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty} = \frac{(\alpha \lambda)_{\max}}{\pi}.$$

Значения дисперсии, вычисленные нами по этой формуле, очень малы, не превышают 0,015 (табл. 1).

Действительно, экспериментальное определение скорости ультразвуковых волн в CuSO_4 и MnSO_4 в диапазоне частот 7—267 Мгц показало, что скорость в этом интервале частот в пределах ошибок измерения остается постоянной (табл. 2). К сожалению, измерение скорости на гиперзвуковых частотах в растворах этих электролитов пока не увенчалось успехом.

Таблица 2

Скорость ультразвука в CuSO_4 и MnSO_4
 $t=20^\circ\text{C}$, $C=1$ м/л

Электролит	Частота в Мгц			
	7,04	21,22	171,78	267,66
CuSO_4	1570	1572	1570	1566
MnSO_4	1673	1672	1673	1673

Расчеты, проведенные по формуле М. А. Леонтовича, дали для 1 м/л растворов 2—2-валентных электролитов величину дисперсии порядка $6 \cdot 10^{-3}$ и времени релаксации порядка 10^{-10} сек., что удовлетворительно согласуется с нашими результатами.

Выводы

1. Исследовано поглощение ультразвуковых волн в 0,1 и 1 м/л растворах MgSO_4 , MnSO_4 и CuSO_4 в воде в диапазоне частот 60—847 Мгц. В 1 м/л растворах указанных солей обнаружена вторая релаксационная область.

2. Наблюдаемое релаксационное поглощение в области высоких частот удовлетворительно объясняется релаксацией ионных атмосфер, согласно теории М. А. Леонтовича, для сильных электролитов.

Физико-технический институт
 АН Туркменской ССР

Поступило
 1 марта 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

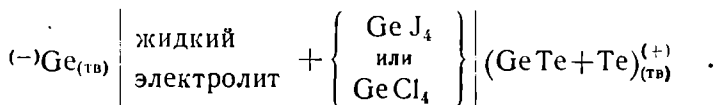
1. Eigen M., Kurtze G., Tomm K. — *Ls. Electrochem.* 57, 103, 1953.
2. Tamm K. — *Handb. der Phys.*, XI/X, 202, 1961.
3. Verma G. S. — *Rev. mod. Phys.*, 31, 1052, 1959.
4. Бергман Л. — *Ультразвук*, ИЛ, 1956.
5. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. — *Основы молекулярной акустики*, 1964.
6. Plass K. G. — *Acustica*, 15, 6, 1965.
7. Леонтович М. А. — *ЖЭТФ*, 8, 1, 1938.

УДК 66.021.2

К. Б. САДЫКОВ
 С. А. СЕМЕНКОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРИДА ГЕРМАНИЯ

Исследована ЭДС электрохимической цепи:



Получены ΔG , ΔH и ΔS для реакции $Ge_{(тв)} + Te_{(тв)} \rightleftharpoons GeTe_{(тв)}$ в диапазоне температур 553—653°K. Вычислены ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 теллурида германия в стандартных условиях.

Диаграмма состояний системы Ge—Te была впервые изучена Фришмутом и Клеммом [1, 2]. В системе Ge—Te образуется единственное соединение GeTe по перитектической реакции [1]. Существует эвтектика GeTe+Te, которая имеет состав 85 ат% Te и температуру плавления 375°С. Диаграмма состояний системы Ge—Te в области 40—60 ат% Te изучалась подробно [3]. Показано, в отличие от работы [1], что теллурид германия плавится с открытым максимумом при составе 50,61 ат% Te ($GeTe_{1,025}$). Обнаружена эвтектика GeTe+Ge, которая расположена около 49,85 ат% Te. Исследована [4, 5] кристаллическая структура теллурида германия и установлено существование двух модификаций GeTe: низкотемпературной и высокотемпературной.

Низкотемпературная модификация обладает ромбоэдрической гра-
 нецентрированной решеткой с параметрами $a=5,986 \text{ \AA}$ и $\alpha=88,35^\circ$, а высокотемпературная — имеет структуру типа хлористого натрия. Переход $GeTe_{\text{ромбоэдр}} \rightleftharpoons GeTe_{\text{куб}}$ происходит в интервале температур 390—460°С в зависимости от состава образца. В работе [6] исследована область гомогенности теллурида германия и изменение температуры перехода ромбоэдрической решетки в кубическую, в зависимости от состава и подтверждено существование эвтектики GeTe+Ge, а также плавление теллурида германия с открытым максимумом. Показано, что теллурид германия имеет область гомогенности на основе высокотемпературной модификации от $50,3 \pm 0,1$ до $51,5 \pm 0,2$ ат% Te. Область гомогенности на основе низкотемпературной модификации несколько уже — от $50,2 \pm 0,1$ до $50,9 \pm 0,1$ ат% Te. Температура полиморфного превращения со стороны германия 430°С, а со стороны теллура — 365°С.

В гетерогенной области переход ромбоэдрической решетки в кубическую происходит при 380°C, то есть совпадает с температурой плавления эвтектики GeTe+Te.

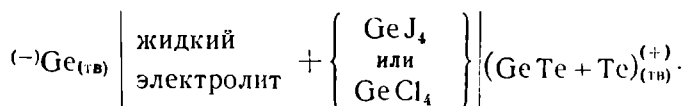
Термоэлектрические свойства теллурида германия изучены в работе [7].

Теллурид германия относится к группе полупроводниковых соединений $A^{IV} B^{VI}$ с очень узкой шириной запрещенной зоны, плавится при $725 \pm 3^\circ\text{C}$. Поэтому это вещество привлекает внимание и всесторонне изучается.

Эффективность теллурида германия при температуре 550—600°C достигает $z=0,9 \cdot 10^{-3}$ 1/град [8]. Теплопроводность кристаллической решетки $2,5\text{--}2,7 \cdot 10^{-2}$ кал/см. сек. град [7]. Микротвердость его в области гомогенности увеличивается от 120 до 220 кг/мм² [6].

Термодинамические свойства твердого теллурида германия (ΔG , ΔH и ΔS) экспериментально не изучены. В работах [9, 10] определено давление насыщенных паров теллурида германия. В работе [10] на основе данных по диссоциации GeTe в парах с очень большой погрешностью рассчитана стандартная теплота образования теллурида германия, она равна $\Delta H^0=8,9 \pm 9$ ккал/моль. Термодинамическое изучение монотеллурида германия, применяя масс-спектрометр в диапазоне температур 624—964°K проводилось в работе [11]. В этой работе приводится расчетное значение стандартной теплоты образования теллурида германия, равное $-6,0 \pm 2,5$ ккал/моль, используя закон Гесса и необходимые литературные данные.

В задачу исследований входило экспериментальное изучение изменения изобарно-изотермического потенциала, энтропии и энтальпии образования теллурида германия. Исследование проводилось в интервале температур 280—380°C. Изучались ЭДС ячеек



ЭДС ячеек соответствует реакции $\text{Ge}_{(тв)} + \text{Te}_{(тв)} \rightleftharpoons \text{GeTe}_{(тв)}$ (а). Непосредственно из величины ЭДС рассчитывалось изменение изобарно-изотермического потенциала реакции $\Delta G = -zFE$ (1), где ΔG —изменение изобарно-изотермического потенциала, z —заряд иона германия, равный +2; F — число Фарадея, равное 23062 кал/в. г-эquiv; E —ЭДС в вольтах.

Температурный коэффициент ЭДС позволяет рассчитать изменение энтропии и энтальпии процесса по уравнениям

$$\Delta S = - \frac{\Delta(\Delta G)}{\Delta T} = zF \frac{dE}{dT} \quad (2)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (3)$$

Конструкция ячеек и методика измерений подробно описана в работах [12, 13]. Для приготовления электродов использованы германий с сопротивлением 40 ом. см и теллур, содержащий около 99,999% Te (дважды возогнанный). Вещество для исследования готовилось сплавлением исходных компонентов в вакуированных кварцевых ампулах. После тщательного перемешивания (путем взбалтывания) расплава ампулы вынимались из печи и охлаждались на воздухе. Затем сплавы отжигались около 50 часов. Полученный материал растирался в ступке и из порошка путем горячего прессования изготавливались электроды.

Прессование проводилось под давлением $4,0 \text{ т/см}^2$ при температуре 350°C . Токоотводами служили молибденовые проволоки, запрессованные в сплав. Для стандартного электрода (германий) токоотводами служили тоже молибденовые проволоки, вплавленные в слитки германия. В качестве электролита в ячейках служила тройная смесь хлоридов с температурой плавления 206°C

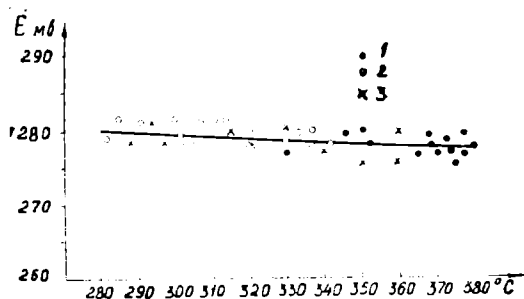
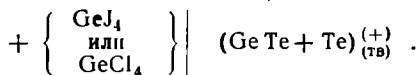


Рис. 1. Зависимость ЭДС от температуры концентрационной цепи $(-)\text{G}_{(\text{тв})}$ жидкий электролит +



Номера точек означают номера опытов.

$\text{Zn}_2\text{Cl}_2 - 70, \text{KCl} - 18, \text{NaCl} - 12$ вес. %. Ионы германия для создания электрохимической цепи вводились в расплав в виде иодида германия GeJ_4 или хлорида германия GeCl_4 .

Исследовались сплавы составов 51,7% Те и 60% (ат) (в гетерогенной области $\text{GeTe} + \text{Te}$). Измерения проводились при температурах $280-380^\circ\text{C}$. Постоянные значения ЭДС достигались через 35–40 часов. При дальнейшем изменении температуры постоянные величины ЭДС достигались через 1–2 часа. В каждом опыте проводились циклы нагрев — охлаждение — нагрев.

Точность измерения ЭДС находилась в пределах $\pm 0,1$ мв. Во всех опытах получены одинаковые значения ЭДС при одной и той же температуре, независимо от того, какая добавка использована в электролите (GeJ_4 или GeCl_4).

Как показали результаты трех независимых опытов с разным содержанием избыточного теллура — 51,7% Те и 60% Те (ат) — давали постоянное значение ЭДС в пределах погрешности опыта ± 2 мв. Практически одинаковые значения ЭДС в разных опытах для сплавов разного состава, полученные при повышении и понижении температуры, удовлетворяют условиям обратимой работы гальванического элемента.

Экспериментально полученные значения ЭДС в зависимости от температуры обработаны методом наименьших квадратов и получено уравнение зависимости ЭДС от абсолютной температуры в виде $E = 0,293825 - 2,5 \cdot 10^{-5} T$ ($553-653^\circ\text{K}$).

Зависимость изобарно-изотермического потенциала образования теллурида германия от температуры выражается уравнением

$$\Delta G = -13552,38 + 1,1531 T \text{ (кал/моль)}.$$

Для температуры 603°K энтропия образования равна $\Delta S = zF \frac{dE}{dT} = +2,23062 (-2,5 \cdot 10^{-5}) = -1,1531$ кал/моль. град. и теплота образования $\Delta H = \Delta G + T \Delta S = -13552,38$ кал/моль. Точность определения ΔG равна ± 50 кал/моль. Точность ΔS мы оценивали не больше $\pm 0,5$ кал/моль. град.

Для расчета стандартных значений изобарного потенциала энтальпии и энтропии из-за отсутствия литературных данных по теплоемкости теллурида германия при высокой температуре нами использовано приближенное уравнение теплоемкости GeTe

$$C_p = 10,72 + 5,63 \cdot 10^{-3} T \text{ (298—653}^\circ\text{K)}.$$

При составлении этого уравнения теплоемкость GeTe при 298°K принята по Келли равной 12,4 кал/моль. град., а при 653°K равной 14,4 кал/моль. град. [14].

Используя приближенное уравнение зависимости теплоемкости теллурида германия, а также уравнения зависимости теплоемкостей германия и теллура [14], были рассчитаны из наших экспериментальных данных стандартные величины изобарного потенциала, энтропии и теплоты образования теллурида германия. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

553—653°K			298°K			
$-\Delta H$ ккал моль	$-\Delta S$ э. е. моль	$-\Delta G$ ккал моль	$-\Delta H^0$ ккал моль	$-\Delta S^0$ э. е. моль	$-\Delta G^0$ ккал моль	S^0 э. е. моль
$13,55 \pm 0,4$	$1,15 \pm 0,5$	$12,86 \pm 0,05$	$13,52 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,5$	$13,49 \pm 0,05$	$21,1 \pm 0,8$

Из экспериментальных значений ΔS^0 реакции вычислили стандартную энтропию образования GeTe, используя имеющиеся в литературе стандартные значения энтропии германия и теллура, которые соответственно равны: $10,1 \pm 0,2$ и $11,88 \pm 0,1$ кал/г-ат. град [15]. Из этих величин энтропия образования теллурида германия при стандартных условиях получится

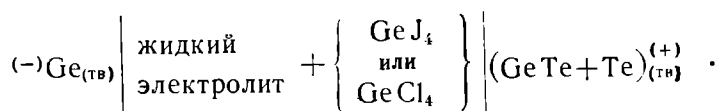
$$\Delta S_{298}^0(\text{GeTe}) = S_{298}^0(\text{GeTe}) - S_{298}^0(\text{Ge}) - S_{298}^0(\text{Te}).$$

$$S_{298}^0(\text{GeTe}) = 21,9 \pm 0,8 \frac{\text{кал}}{\text{моль. град}}.$$

Ввиду того, что в литературе отсутствуют термодинамические данные для теллурида германия методом сравнительного расчета Карапетьянца—Лотье [16] определили стандартную теплоту образования GeTe, исходя из стандартных значений теплот образования теллуридов и селенидов олова и свинца, а также кислородосодержащих соединений. Такой метод определения теплот образования для GeTe дает величину, равную $-13,5$ ккал/моль. Эта величина совпадает с величиной, определенной экспериментально. Экспериментально полученное изменение энтропии образования в соответствии с реакцией (а) хорошо согласуется с рассчитанным по Латимеру изменением энтропии [17].

Выводы

На основании измерения ЭДС и температурного коэффициента ЭДС гальванических цепей вида



Экспериментально определены изменения изобарно-изотермических потенциалов, энтропий и теплоты образования теллурида германия из элементов в температурном интервале 553—653°K.

Из полученных экспериментальных и литературных данных по термодинамическим свойствам теллура, германия и теллурида германия вычислены ΔG^0 (GeTe), ΔH^0 (GeTe) и ΔS^0 (GeTe).

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР
Институт полупроводников
АН СССР

Поступило
11 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

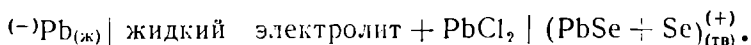
1. Klemm W., Frishmuth G. — *Z. anorg. chem.* 218, 1934, 249—251.
2. Хансен М., Андерко К. — Структуры двойных сплавов, М., 1962.
3. Mc Hugh J. P., Tiller W. A. — *Trans AIME.*, 218, № 1, 186, 1960.
4. Schubert K., Fricke H. — *Naturforsch* 6a № 12, 781, 1951.
5. Schubert K., Fricke H. — *Z. Metallkunde.* 44, 457, 1953.
6. Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Жданова В. В. — *ЖНХ*, т. X, вып. 5, 1965.
7. Miller R. C. — in «Thermoelectricity: Science and Engineering». Ed. R. R. Heikes and R. W. Ure Jr. Interscience Publishers. New York N., 1961, p. 434—439.
8. Rosi F., Hockings E. — *Lindenblad N. RCA, Rev.* 22, 1, 82, 1961.
9. Лю Цюнь-хуа, Пашилкин А. С., Новоселова А. В. — *ЖНХ*, 7, № 5, 963—966, 1962.
10. Hirayama Chikaга — *J. Phys. chem.* 66, № 8, 1563—1565, 1962.
11. Colin R. and J. Drowart J. — *J. Phys. chem.* 1964, 68, № 2.
12. Садыков К. Б., Семенович С. А. — *Известия АН СССР*, № 2, 1966.
13. Никольская А. В., Гейдерих В. А., Герасимов Я. И. — *ДАН СССР*, 130, № 5, 1074, 1960.
14. Kubaschewski O. and Evans E. L. — *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press. New York N. Y., 1958.
15. Kelley K. K. — *Bul. U. S. Bur. Mines.* 1950, № 477.
16. Каралетьянц М. Х. — *Методы сравнительного расчета физико-химических свойств*. Изд. «Наука», М., 1965.
17. Latimer W. M. — *J. Amer. chem. Soc.* 1951, 73, 1480.

УДК 66.021.2

К. Б. САДЫКОВ
С. А. СЕМЕНКОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Исследована ЭДС электрохимической цепи:



Получены ΔG , ΔH и ΔS для реакции $Pb_{(ж)} + Se_{(ж)} \rightleftharpoons PbSe_{(ТВ)}$ в диапазоне температур 673—873°K. Вычислены ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 селенида свинца в стандартных условиях.

Исследование [1] системы свинец—селен показало, что PbSe является единственной существующей промежуточной фазой. Селенид свинца имеет кристаллическую решетку NaCl с $a=6,128 \text{ \AA}$ и очень узкий интервал гомогенности, плавится при 1076°С, относится к группе полупроводниковых соединений $A^{IV} B^{VI}$, обладающих хорошими термоэлектрическими свойствами. Ширина запрещенной зоны селенида свинца 0,22 эв (при 290°K) [2], температурный коэффициент ее $\beta = +2,5 \cdot 10^{-4} \text{ эв/}^\circ\text{K}$ [2]. PbSe принадлежит к числу тех веществ, у которых наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны ΔE в области высоких температур, что является благоприятным фактором для его применений в термоэлектрических устройствах.

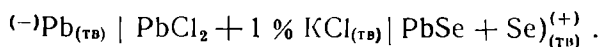
Теплопроводность кристаллической решетки PbSe (при 300°K) составляет $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{C}$ [3], то есть меньше, чем у PbTe. Эффективность достигает $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$ [4].

Термодинамические свойства селенида свинца мало изучены и данные по теплоте образования PbSe, полученные разными авторами, очень плохо согласуются между собой, а для высоких температур они вообще не были известны.

Теплота образования PbSe, равная—7,88 ккал/моль, определена Фабром [5] калориметрически из теплоты его растворения в насыщенной бромной воде. В работе [6] приводится значение теплоты образования PbSe, полученное путем пересчета экспериментальных данных Фабра с учетом новых термических данных, окончательно получена величина, равная—21,2 ккал/моль. На основе нового определения теплоты образования $PbCl_2$, используя экспериментальные данные работы [5], Гюнтер [7] вычислил ΔH_{29}^0 селенида свинца. Она равнялась—18,4 ккал/моль..

Работа Вагнера [8] посвящена определению стандартной свободной

энергии образования PbSe методом ЭДС. В отличие от других авторов Вагнер работал с твердым электролитом. Им была исследована цепь



Измеренные ЭДС в зависимости от температуры в интервале 200—300°C представлены уравнением

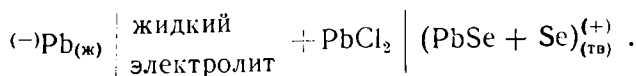
$$\Delta G = -nFE = [- 23352 + 3,8(t - 250^\circ)] \text{ кал.}$$

Теплоемкость селенида свинца в температурном интервале 20—260°K изучена Паркинсоном [9]. Давление насыщенных паров селенида свинца определено В. П. Зломановым, Б. А. Поповкиным и А. В. Новоселовой [10] в температурном интервале 501—668°K.

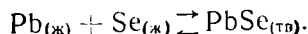
Целью настоящей работы было экспериментальное изучение изменения изобарно-изотермического потенциала, энтропии и энтальпии образования селенида свинца в температурном интервале 673—873°K.

Для исследования применялся метод ЭДС, методика которого описана в [11] и [12].

Измерялись ЭДС электрохимической цепи



ЭДС ячейки соответствует реакции



Основные термодинамические функции (ΔG , ΔS и ΔH) рассчитывались по уравнениям

$$\Delta G = -zFE, \quad (1)$$

$$\Delta S = -\frac{\Delta(\Delta G)}{\Delta T} = zF \frac{dE}{dT} \quad (2)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (3)$$

где ΔG — изменение изобарно-изотермического потенциала; z — заряд иона свинца, равный +2; F — число Фарадея, равное 23062 кал/г-эquiv; E — ЭДС в вольтах; ΔS — изменение энтропии; ΔH — изменение энтальпии; $\frac{dE}{dT}$ — температурный коэффициент ЭДС в/град.

Экспериментальная часть

Исследовались сплавы составов 52,54—56,58 ат% Se в гетерогенной области PbSe+Se. Для приготовления электродов были использованы свинец, содержащий 99,999% Pb и селен марки «для выпрямителей», содержащий 99,99% Se. Сплавы готовились сплавлением компонентов в вакуированных кварцевых ампулах, затем отжигались при температуре 400°C в течение 50—60 часов.

Полученный сплав измельчался и из него методом сначала холодного, а затем горячего прессования при 400°C изготавливались электроды. При прессовании в электрод впрессовывался токоотвод из молибденовой проволоки, диаметром 0,5 мм. Электролитом в ячейке служила

смесь $\text{KCl}-\text{LiCl}$ эвтектического состава. Хлористый свинец добавлялся в незначительном количестве.

Конструкция ячеек и методы измерения подробно изложены в работе [12]. Опыты проводились в герметическом приборе, изготовленном из кварцевого стекла, в атмосфере сухого и очищенного аргона.

Равновесная ЭДС после начала опыта достигалась через 50—60 часов, при дальнейшей изменении температуры она достигалась через 2—3 часа. Воспроизводимость данных, полученных при нагреве и охлаждении, лежит в пределах ± 2 мв. Экспериментальные точки, полученные из четырех независимых опытов, обрабатывались совместно методом наименьших квадратов и выводилось уравнение линейной зависимости ЭДС от температуры

$$E = 0,5635 - 0,13 \cdot 10^{-3} T \text{ в } (673-873^\circ\text{K}).$$

На основании этого уравнения в соответствии с соотношением (1)—(3) рассчитывались термодинамические функции в температурном интервале 673—873°K (табл. 1).

Таблица 1

Расчет термодинамических функций

673 — 873°K			473 — 573°K			298°K				Автор	
$-\Delta H$ ккал моль	$-\Delta S$ э. е. моль	$-\Delta G_{773}$ ккал моль	$-\Delta H$ ккал моль	$-\Delta S$ ккал моль	$-\Delta G$ ккал моль	$-\Delta H^0$ ккал моль	$-\Delta S^0$ э. е. моль	$-\Delta G^0$ ккал моль	S^0 э. е. моль		
$26,0 \pm 0,8$	$6,0 \pm 0,9$	$21,35 \pm 0,09$	$25,34 \pm 0,8$	$3,8 \pm 1,4$	$23,35 \pm 0,07$	$22,3 \pm 1,0$	$0,75 \pm 1,0$	$22,57 \pm 1,3$	$26,4 \pm 1,45$	Наши данные [8]	
						$-0,05 \pm 1,45$	$23,4 \pm 1,26$	$25,6 \pm 1,9$			
						$23,4 \pm 0,8$					[5]
						$7,88$					[6]
						$21,2$				[7]	
						$18,4$					

Для пересчета наших данных к стандартным величинам использовалось приближенное уравнение теплоемкости

$$C_p (\text{PbSe}) = 11,16 + 2,47 \cdot 10^{-3} T \text{ (298—1349°K)}.$$

При составлении этого уравнения теплоемкость PbSe при 298°K была принята из работы [9] равной 11,9 ккал/моль.град, и при 1349°K по Келли — равной 14,5 ккал/моль.град [13].

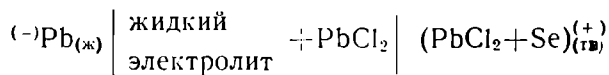
Используя указанное уравнение теплоемкости PbSe и литературные материалы по теплоемкостям свинца [13] и селена [14] в интервале температур 298—873°K, а также данные по теплоте плавления свинца и селена [13], вычислялись стандартные значения ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 и S_{298}^0

Результаты настоящего исследования совпадают с данными Вагнера [3] в пределах эксперимента. Это укрепляет уверенность, что полученные данные соответствуют действительности. Данные Фабра [5], уже критиковавшиеся в свое время вследствие двух видов окисления селена, не надежные. Поэтому все приведенные данные [6] и [7], основанные на работе Фабра, не надежные.

Стандартное значение энтропии образования селенида свинца очень близко к полученному Паркинсоном [9] и совпадает с величинами, приведенными в [15].

Выводы

На основании измерения ЭДС и температурного коэффициента ЭДС гальванических цепей вида



определены изменения изобарно-изотермических потенциалов, энтропии и теплоты образования селенида свинца в температурном интервале 673—873°K.

Из полученных экспериментальных данных и литературных сведений по термодинамическим свойствам селенида свинца и PbSe вычислены ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 .

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР
Институт полупроводников
АН СССР

Поступило
7 декабря 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М., Андерко К. — Структуры двойных сплавов, М., 1962.
2. Смит Ф. — Полупроводники, М., 1962.
3. Девяткова Е. Д., Смирнов И. А. — ФТТ, т. II, 8, 8, 1960.
4. Иоффе А. Ф. — Полупроводниковые термоэлементы, 1960.
5. Fabre C. — Ann. chem. phys. (6), 10, 472, 1887.
6. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. — Термические константы неорганических веществ, 1949.
7. Günter P. Z. — Electrochem. angew. physik. Chem. 23 (1917), 197.
8. Cabell V. — Finch. and j. Bruce Wagner jr «j. Electrochem. Soc.», 1960; 107, № 11, 932—933.
9. Parkinson D. H., Quartrington I. E. Phys. Soc. 1954, A. 67, № 7, 569—579.
10. Журнал неорганической химии, 4, № 12, 2651—2660, 1959.
11. Никольская А. В., Гейдерих В. А., Герасимов Я. И. — ДАН СССР, 130, № 5, 1074, 1960.
12. Садыков К. Б., Семенович С. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН. № 2, 1966.
13. Kubaschewski O., Evans E. L. — Metallurgical thermochemistry New York N. y. 1958.
14. Stull D. R., Sinke G. C. — Thermodynamics properties of the elements. Advances in chemistry series № 18, Washington, 1956.
15. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. — Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, М., 1961.

УДК 54.165+621.315.592.

Н. А. ГОРЮНОВА
С. М. МАМЛЕВ
В. Д. ПРОЧУХАН
М. СЕРГИНОВ

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $CdSnAs_2$ — $CdGeAs_2$

В последние годы исследования химических и физических свойств сплавов, состоящих из трех и более компонентов, привели к открытию новых веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами, и дали возможность изучать законы изменения их свойств. Значительная часть этих веществ представляет собой твердые растворы на основе бинарных и тройных соединений. Твердые растворы оказались интересными с точки зрения возможности плавного изменения их свойств за счет изменения концентрации составляющих их исходных соединений. Исследование новых полупроводниковых веществ открывает пути получения качественно новых сочетаний свойств, что, несомненно, имеет важное научное и практическое значение.

В данной работе изучалась возможность образования твердых растворов между соединениями типа $A^2B^4C_2^5$, обладающими структурой халькопирита. Целый ряд соединений типа $A^2B^4C_2^5$ сравнительно недавно был описан Фольбертом, Пфистером и Гудменом [1, 2]. В частности, соединения $CdSnAs_2$ и $CdGeAs_2$ в виде монокристаллов получены впервые и всесторонне исследованы в работе [3, 4]. По данным [3] соединение $CdSnAs_2$ обладает структурой халькопирита с параметрами решетки $a=6,092\pm 0,002$ Å и $c/a=1,957\pm 0,002$ и имеет подвижность носителей тока, равную $\sim 25\ 000$ см²/в·сек. Соединение $CdGeAs_2$ обладает структурой халькопирита с параметрами решетки $a=5,94$ Å, $c/a=1,89$.

Однако твердые растворы между этими соединениями до последнего времени не были известны. Твердые растворы между соединениями типа $A^2B^4C_2^5$ представляют несомненный научный интерес. На основании предыдущих работ, посвященных изучению твердых растворов соединений типа $A^2B^4C_2^5$ и A^3B^5 [5], мы имели основание предполагать, что и в твердых растворах между соединениями $A^2B^4C_2^5$ можно будет получить важные свойства и выгодную их комбинацию. Авторами изучались сплавы разрезов $CdSnAs_2$ — $CdGeAs_2$ четверных систем Cd—Ge—Sn—As.

Мы считаем, что между этими двумя тройными соединениями, относящимися к изовалентному ряду, могут образовываться широкие области гомогенных фаз типа твердых растворов замещения.

Все сплавы изученной системы синтезированы из олова высокой степени чистоты, Ge с $\rho=50$ ом⁻¹ см⁻¹ и мышьяка марки В-5. Используемый для синтеза Cd получен возгонкой в вакууме, и спектральным анализом установлено наличие в нем следов меди ($>10^4\%$).

Синтез проводился в вакуированных до 10^{-3} мм. рт. ст. кварцевых ампулах, в тигельных печах с применением вибрационного перемешивания расплава при плавлении и охлаждении. Нагревалась печь со скоростью 3—4 град./мин. до температуры 600°C (начало интенсивной возгонки As) а выдержкой при этой температуре в течение 30—40 мин. После этого температура повышалась до 1100°C со скоростью 2—3 град./мин. и расплав выдерживался при этой температуре в течение 40 мин., затем печь охлаждалась со скоростью 1,5—2 град./мин. до 600°C , после чего скорость охлаждения увеличивалась, и при температуре 500°C печь и вибратор выключались. Таким методом непосредственно после синтеза получены гомогенные сплавы в системе CdSnAs_2 — CdGeAs_2 во всем интервале концентрации.

Полученные слитки имели со стороны ампулы небольшие поры, а с открытой поверхности были гладкими и обладали металлическим блеском.

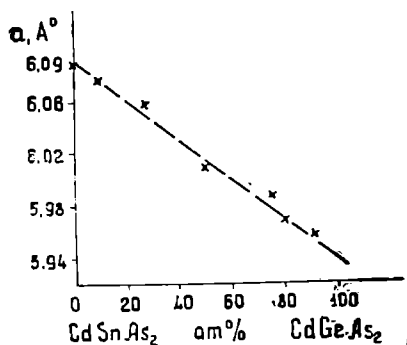
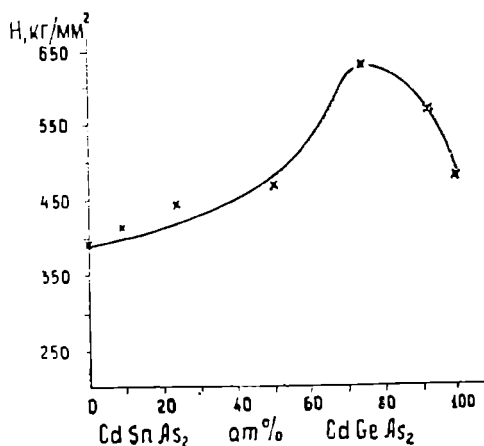


Рис. 1. Зависимость микротвердости от состава в системе CdSnAs_2 — CdGeAs_2 .

Рис. 2. Зависимость параметра решетки a от состава в системе CdSnAs_2 | — CdGeAs_2 .

Были проведены микроструктурный, рентгеноструктурный, термический анализы полученных сплавов и измерение их микротвердости. Гомогенность полученных сплавов была показана микроструктурным анализом и исследованием микротвердости соответственно на метал-

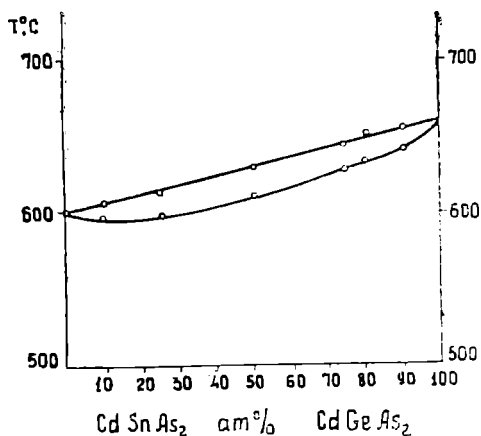


Рис. 3. Диаграмма состояния сплавов в системе CdSnAs_2 — CdGeAs_2 .

микроскопе МИМ-7 и на приборе ПМТ-3. Для исследования микротвердости слитки раскалывались вдоль их оси, шлифовались и полировались. Это позволило исследовать микротвердость по всему объему образца.

Для проведения микроструктурного анализа поверхность образцов травилась в концентрированной азотной кислоте. Травление образцов исследуемой системы выявило полиэдрическую структуру.

Рентгеновское исследование показало, что сплавы в системе CdSnAs_2 — CdGeAs_2 во всем интервале концентрации имеют

структуру халькопирита. На порошковых дебаграммах все линии имели одинаковые интенсивности и дополнительные линии отсутствовали. Расчет параметров a и c структуры халькопирита проводился по формуле

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4\sin^2\Theta} \left(h^2 + k^2 + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right).$$

Параметр a структуры халькопирита вычислялся из h , k , l -отражений (a именно: 644, 628, 6212) на дебаграммах, полученных в камере диаметром 57,3 мм на медном излучении при вращении последней со скоростью 2 об/мин.

Термический анализ образцов проводился на фоторегистрирующем пирометре Курнакова типа ФПК-55. Для этого исследуемые вещества и эталон (Al_2O_3) загружались в кварцевые сосудики Степанова в количестве 5—7 г и откачивались до 10^{-3} мм. рт. ст. Скорость нагревания и охлаждения находилась в пределах 10—15 град/мин. Исследования точек солидуса и ликвидуса проводились на семи различных составах.

Запись для каждого образца была произведена только один раз, так как сосудики Степанова во время охлаждения растрескивались. Температура, соответствующая термическим эффектам, определялась по средней величине температуры, полученной при расшифровке кривых нагревания. Точность определения температуры на пирометре составила $\pm 3^\circ\text{C}$. Таким образом, по кривым нагревания были определены температуры ликвидуса и солидуса для всех исследованных сплавов.

Микроструктурный анализ и исследования микротвердости показали, что сплавы в системе CdSnAs_2 — CdGeAs_2 непосредственно после синтеза в интервале концентраций до 70 ат.% в сторону CdSnAs_2 содержат около 2—3% включений.

Однако при термическом анализе на термограммах этих сплавов не было обнаружено дополнительных эффектов. На дебаграммах сплавов также отсутствовали дополнительные линии. В интервале концентраций до 70 ат.% в сторону CdGeAs_2 происходит образование гомогенных твердых растворов, не содержащих каких-либо инородных включений. Основные результаты физико-химических свойств сплавов исследованной системы приведены в табл. 1.

Зависимость значения микротвердости сплавов от состава приведена на рис. 1. Как видно из рис. 1 и табл. 1, исследование микротвердости показало, что кривая зависимости этой величины от состава в системе CdSnAs_2 — CdGeAs_2 имеет максимум в области 27 ат.% CdSnAs_2 :75 ат.% CdGeAs_2 .

Из табл. 1 видно, что в системе CdSnAs_2 — CdGeAs_2 во всем интервале концентрации происходит образование гомогенных твердых растворов со структурой типа халькопирита. На рис. 2 приведена зависимость параметра решетки a . Изменение параметра решетки сплавов происходит по закону Вегарда.

Исследовались кривые нагревания на 7 различных составах сплавов в системе CdSnAs_2 — CdGeAs_2 . Интервалы температур плавления для различных составов приведены в табл. 1. Диаграмма состояния сплавов системы CdSnAs_2 — CdGeAs_2 , построенная на основе данных термического анализа, представлена на рис. 3, где она имеет вид, характерный для непрерывного ряда гомогенных твердых растворов.

Некоторые физико-химические свойства сплавов системы
 $CdSnAs_2-CdGeAs_2$

Состав сплава	Атомные соотношения тройных комп., %		Параметр решетки (Å)		c/a	Микротвердость, кг/мм ²	Интервал температур плавления, °C
	CdSnAs ₂	CdGeAs ₂	a	c			
CdSnAs ₂	100	—	6,09	11,94	1,96	395 ± 11	600,0
9CdSnAs ₂ —CdGeAs ₂	90	10	6,08	11,91	1,95	410 ± 10	596,1—605,7
8CdSnAs ₂ —2CdGeAs ₂	75	25	6,06	11,58	1,91	439 ± 12	596,1—612,1
7CdSnAs ₂ —3CdGeAs ₂	50	50	6,01	11,59	1,93	465 ± 14	611,1—630,1
6CdSnAs ₂ —4CdGeAs ₂	25	75	5,99	11,50	1,92	419 ± 12	628,1—647,3
5CdSnAs ₂ —5CdGeAs ₂	20	80	5,97	11,40	1,90	590 ± 10	635,3—650,8
4CdSnAs ₂ —6CdGeAs ₂	10	90	5,96	11,46	1,92	580 ± 12	643,46—656,9
3CdSnAs ₂ —7CdGeAs ₂	—	100	5,94	11,23	1,89	471 ± 6	665,0

Выводы

1. Получены новые гомогенные твердые растворы в системе $CdSnAs_2-CdGeAs_2$ во всем интервале концентрации.
2. Гомогенность полученных сплавов в этой системе подтверждена рентгеноструктурным, микроструктурным,¹ термическим анализами и измерениями микротвердости.
3. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные сплавы обладают структурой халькопирита с параметрами решетки, уменьшающимися от 6,092 до 5,94 Å.
4. Показано, что изменение параметров решетки сплавов от состава происходит по закону Вегарда.
5. Диаграмма состояния сплавов имеет вид, характерный для непрерывного ряда гомогенных твердых растворов.

Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
3 декабря 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Folberth O. G. и Pfister H. — Halbleiter und Phosphore, 474, 1958.
2. Goodman C. H. Z. — J. of Phys. a. Chemistry of Solids, 6, 305, 1958.
3. Горюнова Н. А., Мамаев С., Прочухан В. Д. — ДАН СССР, 142, 623, 1962.
4. Войполин Н. А., Гашимзаде Ф. М., Горюнова Н. А., Кесаманлы Ф. Г., Наследов Д. Н., Османов Э. О., Рудь Ю. В. — Известия АН СССР, сер. физ., № 6, 1085—1089, 1964.
5. Мамаев С., Наследов Д. Н., Галаванов В. Д. — ФТТ, 3, 3405, 1961.

УДК 550. 340

В. И. ЛЫКОВ
Н. П. СМЕРНОВА

О ВЕЛИЧИНЕ ОТНОШЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ГОЛОВНЫХ ВОЛН ОТ ГРАНИЦЫ МОХОРОВИЧИЧА

Регистрация землетрясений на магнитную пленку позволяет добиваться в лабораторных условиях для волн различного типа оптимальных условий записи.

Наблюдения станциями с промежуточной магнитной записью типа «Земля» в Ашхабадском районе в 1961—1962 гг. выяснили, что эти станции с частотным диапазоном 1—5 гц хорошо регистрируют местные и близкие землетрясения. Анализ сейсмограмм местных землетрясений показал, что в первых вступлениях уверенно выделяется прямая волна. Морфология волнового пакета прямых волн хорошо коррелируется от станции к станции. Большая регулируемая скорость развертки позволила применить для отождествления прямых волн корреляционный анализ. Получены удовлетворительные результаты не только для прямых волн, но и при сравнении продольных и обменных, продольных и поперечных волн.

Подбор скорости развертки и отфильтрованного частотного состава колебаний обеспечили точность снятия с лент моментов вступлений волн $\pm 0,02$ сек. Между собой записи нескольких станций увязывались благодаря фиксированию в среднем один раз за два часа сигналов точного времени. Погрешность увязки записей с учетом хода хронометров в среднем была $\pm 0,02$ сек. Улучшение качества обработки сейсмограмм и уверенное выделение прямых волн дало возможность с большой точностью определять отношение скоростей продольных и поперечных волн.

Определение коэффициента $K = \frac{V^p}{V^s}$ производится по данным двух

станций при предположении постоянства коэффициента для путей пробега волн от очага до обеих станций. Коэффициент K определяется из совместного решения двух уравнений, используемых в методе Вадати [1],

$$t_1^p = \frac{\delta t_1^{s-p}}{K-1} \quad \text{и} \quad t_2^p = t_1^p + \delta t_{2-1}^p = \frac{\delta t_2^{s-p}}{K-1},$$

где t^p — время пробега прямых волн \bar{P} от очага до пункта наблюдения;
 δt^{s-p} — разность вступлений на каждой станции прямых волн \bar{P} и \bar{S} ;
 δt_{2-1}^p — разность времени пробега волн \bar{P} между станциями 1 и 2; 1, 2...
— номер станций.

Формула примет следующий вид:

$$K - 1 = \frac{\delta t_2^{s-p} - \delta t_1^{s-p}}{\delta t_{2-1}^p} \quad \text{или} \quad K = \frac{\delta t_{2-1}^s}{\delta t_{2-1}^p} .$$

Погрешность определения K в этом случае выражается формулой:

$$\Delta(K) = \frac{\Delta(\delta t_{2-1}^s) \delta t_{2-1}^p - \Delta(\delta t_{2-1}^p) \delta t_{2-1}^s}{(\delta t_{2-1}^p)^2} .$$

Как показали практические расчеты, относительная погрешность определения K таким способом не превышает 1%.

Для остальных станций можно определить коэффициент K без предположения о его постоянстве, пользуясь формулой

$$K_{3-1} = \frac{\delta t_3^{s-p} (K - 1)}{\delta t_1^{s-p} \pm \delta t_{3-1}^p (K - 1)} .$$

Вышеприведенные рассуждения можно применить для любого типа отраженных волн, считая равными пути пробега продольных и поперечных отраженных волн.

Особый случай представляют головные волны. При горизонтальном залегании преломляющей границы и при эпицентральных расстояниях, превышающих расстояния между станциями в 20—30 раз, когда можно считать фронт волны плоским,

$$K = \frac{\delta t_{2-1}^s}{\delta t_{2-1}^p} = \frac{V^{sp}}{V^{ps}} = \frac{V_r^p}{V_r^s} = K_r ,$$

где K_r — отношение граничных скоростей.

Для наклонного залегания границы под углом φ в случае движения волны по восстанию

$$K_{r \text{ вст}} = \frac{\bar{V}^p}{V^s} \frac{\sin(i^s - \varphi)}{\sin(i^p - \varphi)} ,$$

где \bar{V}^p и \bar{V}^s — средние скорости в покрывающем слое; i^p и i^s — критические углы волн P и S .

Аналогично

$$K_{r \text{ пад}} = \frac{\bar{V}^p}{V^s} \frac{\sin(i^s + \varphi)}{\sin(i^p + \varphi)} .$$

Как следует из приведенных формул, величина коэффициента K , определенная таким образом, зависит от угла наклона границы. Для границы Мохоровичича, если принять данные Е. А. Розовой (1947 г.),

$$\text{при } V_r^p = 7,91 \frac{\text{км}}{\text{сек}} ; V_r^s = 4,35 \frac{\text{км}}{\text{сек}} ; \bar{V}^p = 6,25 \frac{\text{км}}{\text{сек}} ; \bar{V}^s = 3,74 \frac{\text{км}}{\text{сек}}$$

$$\text{при } \varphi = 10^\circ \quad \frac{K_{r \text{ вст}}}{K_{r \text{ пад}}} = 1,04 \quad \text{при } \varphi = 20^\circ \quad \frac{K_{r \text{ вст}}}{K_{r \text{ пад}}} = 1,07 .$$

Таким образом, в зависимости от направления на эпицентр, величина K_r при залегании границы под углом 10—20° будет изменяться в пределах 7—8%.

Изучив изменения величины K_r в зависимости от направления на эпицентр для района расположения стационарных сейсмологических станций, можно использовать коэффициент для контроля выделения волн рассматриваемого типа. Времена вступлений выделенных волн

должны увязываться соотношением: $\frac{\partial t_{2-1}^S}{\partial t_{2-1}^P} = K_r$.

Нами было изучено отношение скоростей головных волн P и S от границы Мохоровичича в районе станций Ашхабад и Ванновская. Цель работы — использование коэффициента K_r для контроля выделения головных волн S на сейсмограммах станции Ванновская в горах Копет-Дага. Регистрация землетрясений на этой станции производится сейсмографами ВЭГИК, скорость развертки 120 мм/мин. В силу этих причин поперечные волны близких землетрясений этой станцией записываются не в оптимальном режиме.

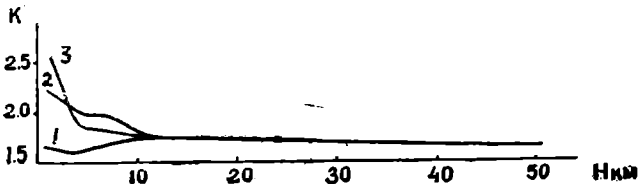


Рис. 1. Зависимость K от H по данным обменных волн

По данным С. С. Андреева (1962 г.) значение величины K_r для границы Мохоровичича колеблется в пределах 1,85—2,0.

По методике, предложенной Н. К. Булиным (1962 г.) с использованием формулы Хазегавы определено среднее значение K для земной коры Предкопетдагского прогиба (ст. Кепеле [2], Изгант [3] и северного склона Копет-Дага (ст. Ванновская [1]) Обменные волны выделялись на сейсмограммах станции «Земля». Как видно из рис. 1, зависимость \bar{K} от H отличается лишь в верхней части и за среднее значение \bar{K} для земной коры в Ашхабадском районе можно принять $\bar{K}=1,83$. Такое различие в коэффициентах \bar{K} и K_r значительно облегчает использование K_r как кинематического признака волн P и S .

Так как K_r зависит от угла наклона границы, мы попытались выяснить зависимость величины K_r от азимута на эпицентр. С этой целью на станциях Ванновская и Ашхабад из сейсмограмм за несколько лет отобрано и обработано около 150 записей близких землетрясений. Из них, в свою очередь, отобрано 57 записей землетрясений хорошего качества с различным направлением на эпицентр. По этим данным составлена векторная диаграмма (рис. 2), из которой видно, что разброс точек не выходит из пределов погрешности ($\pm 15\%$). Это говорит о том, что, по всей видимости, ошибок в определении природы волны не было. Значения K_r легко определяются кривой, по своей форме напоминающей эллипс. Величины большой и малой полуосей отличаются на 16%.

Выше было сказано, что при углах наклона до 10° изменения величины K_r могут достигать 4%, но не более. Небольшое увеличение K_r в южном направлении в Ашхабадском районе может наблюдаться и в силу того, что к Копет-Дагу с севера на юг происходит резкое воздымание верхних горизонтов. Этот фактор имеет второстепенное значение, так как величина искажения K_r не превышает 1%.

Представление о величине угла наклона границы Мохоровичича дает диаграмма кажущихся скоростей для P волн землетрясений, прошедших под разными азимутами (рис. 2). Повышение значения кажущихся скоростей для волн, проходящих с юго-запада, говорит о том, что в эту сторону происходит погружение границы Мохоровичича.

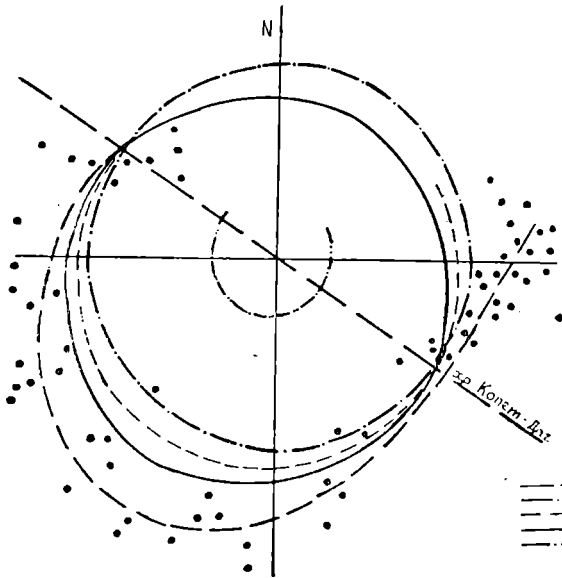


Рис. 2. Диаграмма зависимостей K_T и V^* от азимута на эпицентр для ст. Ашхабад — Ванповская. 1 — Наблюдаемая кривая; 2 — горизонтальное залегание границы Мохоровичича; 3 — залегание границы Мохоровичича под углом 10° ; 4 — суммарное влияние наклона подошвы и верхних горизонтов на K_T ; 5 — изменение кажущейся скорости с изменением азимута на эпицентр.

Величина угла, определяемая соотношением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1 - \frac{V_-^*}{V_+^*}}{1 + \frac{V_-^*}{V_+^*}} \cdot \operatorname{tg} i,$$

в нашем случае равна 5°

нем на 3%. Исключая это влияние и влияние значении угла наклона $\varphi \approx 7^\circ$.

Резкое воздымание (до 20°) верхних горизонтов к югу на величину кажущейся скорости влияет сильнее, чем на отношение скоростей, причем при движении волны на северо-восток величины снижаются в сред-

Таким образом, напрашивается вывод, что наклон границы Мохоровичича и противоположный наклон верхних горизонтов не объясняют полностью наблюдаемую картину. Кроме того, эллиптическая форма кривой говорит о том, что геометрические параметры земной коры не являются единственно определяющими изменение отношения скоростей от азимута к азимуту. На диаграмме показана теоретически рассчитанная зависимость K от азимута для горизонтального [2] залегания границы и под углом 10° [3]. Суммарное влияние наклона подошвы земной коры и верхних горизонтов представлено кривой 4. Сравнивая кривые 1 и 4, можно заметить, что, в то время как кривая 4 представляет собой сплюснутую с СВ и выгнутую на ЮЗ окружность, кривая 1 имеет эллипсовидную форму.

Ввиду того, что влияние основных особенностей строения земной коры нами учтено, следует сделать вывод, что эллипсовидность экспериментальной кривой объясняется, по-видимому, анизотропностью упругих свойств вещества верхней мантии.

Главные направления анизотропии согласуются с простиранием основных тектонических элементов района, а именно, большая ось эллипса перпендикулярна оси складчатой системы Копет-Дага.

Выводы

Величина анизотропии ($\sim 10\%$) для Ашхабадского района Копет-Дага говорит о том, что этот фактор нужно учитывать при построении годографов и при определении координат очага с помощью головных

волн от границы Мохоровичича. Изучение поведения кажущихся скоростей и коэффициента K_r позволило получить первые данные о характере залегания границы Мохоровичича в районе южного борта Предкопетдагского прогиба.

Ввиду того, что анизотропия отмечается по отношению скоростей K_r , нам представляется, что вещество верхней мантии наиболее анизотропно для одного из типов волн (или продольных, или поперечных).

Наблюдения со станциями «Земля» дают возможность определять отношение скоростей с точностью 1%. Такая точность вполне достаточна для использования этого параметра не только как кинематического признака волн, но и как параметра среды. Использование же сейсмограмм станций общего типа требует предварительного анализа большого количества данных.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
15 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булин Н. К. — Известия АН СССР, сер. геогр. № 6, 1962.
2. Андреев С. С. — Тр. ИФЗ. Физика землетрясений и сейсмика взрывов, 1962.

УДК 550. 342

Р. Д. НЕПЕСОВ
А. Н. ВАХТАНОВА

СЕЙСМИЧЕСКОЕ МИКРОРАЙОНИРОВАНИЕ АШХАБАДА

Семилетний план развития народного хозяйства Туркменской ССР предусматривает большой объем строительства гражданских и промышленных зданий и сооружений, в том числе и в сейсмически активных районах. В целях рационального расходования народных средств необходимо учитывать особенности поведения сооружений в различных грунтовых условиях. Отсюда вытекает целесообразность проведения сейсмического микрорайонирования территорий населенных пунктов и крупных промышленных предприятий, расположенных в сейсмоопасных зонах.

Анализ существующих методов сейсмического микрорайонирования указывает на то, что наиболее целесообразным является комплексное использование различных методов как инструментальных, так и неинструментальных, ибо только в этом случае могут быть получены данные, всесторонне характеризующие грунты.

Выполненное сейсмическое микрорайонирование территории Ашхабада является результатом инженерно-геологических и инструментальных геофизических работ, проведенных в плане перспективной застройки города.

В результате детального изучения инженерно-геологических условий городской территории составлена карта районирования, послужившая основой для качественной оценки сейсмоопасности отдельных участков города.

При районировании нами приняты следующие основные факторы, определяющие инженерно-геологические и сейсмические условия города: 1. Тектонические и геоморфологические элементы, характерные для исследованной территории. 2. Гидрогеологические условия. 3. Геолого-литологическое строение зоны аэрации.

При районировании нашей территории предлагается выделение областей.

В границах исследованного района можно выделить две области, отличающиеся по своему геологическому строению и геоморфологическим условиям.

Первая область представляет собой пролювиальную равнину, слабо наклоненную с юга на север. Сложена она на глубину более 100 м пролювиальными отложениями (plQ_{2-3}), представленными чередованием гравийно-галечниковых и супесчано-суглинистых отложений. Это область занимает основную часть исследованной нами территории.

Внутри области выделяется несколько районов. За основу выделения районов выбрано различие в геолого-литологическом строении зоны аэрации.

Зона аэрации равнинной части города сложена, в основном, отложениями двух конусов выноса — Ашхабадского и Бекровинского, которые в своих осевых и прилегающих частях имеют более плотное строение и характеризуются преобладанием в разрезе гравийно-галечниковых пород.

По мере удаления от осевых частей конусов выноса количество гравийно-галечниковых пород уменьшается с одновременным увеличением супесчано-суглинистых отложений. Краевые части крыльев конуса выноса, периферийные и межконусные участки отличаются почти полным отсутствием в разрезе зоны аэрации в более глубоких горизонтах (до 70 м) грубообломочных пород.

На основании геолого-литологического строения зоны аэрации на равнинной территории нами выделяются два района:

1. Район осевых и прилежащих к ним частей конусов выноса с содержанием гравийно-галечниковых пород в зоне аэрации более 50%.

В пределах этого района можно выделить:

а) Участки, сложенные с поверхности гравийно-галечниковыми породами. Мощность первого от поверхности гравийно-галечникового слоя более 4 м. Эти участки расположены на карте двумя пятнами на юге города и западе, при выходе из Бекровинской долины. Они имеют наилучшие грунтовые условия. Гравийно-галечниковые грунты имеют достаточно высокие несущие свойства. По данным С. В. Коренновой (1941 г.), допускаемые нагрузки на гравийно-галечниковые грунты территории Ашхабада изменяются от 3 до 5 кг/см. Следовательно, они могут служить достаточно надежным основанием для различных сооружений.

б) Участки, представляющие частое чередование гравийно-галечниковых и супесчано-суглинистых пород. Мощность прослоев гравийно-галечниковых пород менее 2 м. Эти участки расположены на карте пятнами неправильной формы в центральной, юго-восточной и северо-западной частях города. Глубина залегания гравийно-галечниковых пород 2,0—2,5 м.

Наличие с поверхности покровного слоя супесчано-суглинистых и насыпных грунтов снижает допускаемые нагрузки на грунт до 1,0—2,5 кг/см².

2. Район периферийных частей конуса выноса и межконусных участков. Гравийно-галечниковые породы в разрезе зоны аэрации практически отсутствуют (15%).

В этом районе нами выделяются:

а) Участки, представленные чередованием супесчано-суглинистых пород с подчиненными прослоями гравийно-галечниковых отложений.

Это пестрое чередование небольших прослоев различных литологических разностей грунтов, включая и гравийно-галечниковые отложения. Этими участками заняты сравнительно большие площади территории города. Как правило, они оконтуривают участки первого района.

В общем плане их можно рассматривать как места выклинивания самого поверхностного гравийно-галечникового слоя.

б) Участки, сложенные с поверхности просадочными, лессовидными породами. Эти участки разбросаны небольшими пятнами по всей территории города.

Как выяснено нашими исследованиями, этот тип грунтов обладает просадочными свойствами, являющимися наиболее неблагоприятными в строительном отношении.

Наличие слоя лессового грунта влечет за собой увеличение общей просадочности толщи, отрицательно сказывается на устойчивости зданий при землетрясениях, требует специальных мероприятий по борьбе с просадочными явлениями.

Вторая область—новейших антиклинальных поднятий—составляет меньшую часть исследованного района и занимает сильно изрезанную холмами Кешенынбаирскую возвышенность. Она сложена породами неогенового (Ne) и древнечетвертичного (Q_{1-2}) возрастов, представленными слабосцементированными конгломератами и известковистыми алевролитами, прикрытыми плащом современных элювиальных и делювиальных отложений небольшой мощности ($dI Q_4$).

Наличие оврагов, холмов с крутыми склонами во многом ухудшают условия строительства, требуют больших планировочных работ.

В виде небольшого пятна здесь выделяется участок с сильной изрезанностью рельефа (более 30%), исключаемого из застройки.

Одним из основных факторов, определяющих инженерно-геологические и сейсмические условия территории, является глубина залегания грунтовых вод (первого от поверхности водоносного горизонта).

Грунтовые воды исследованного района залегают сравнительно глубоко и на большей части территории не будут иметь сколько-нибудь существенного значения в отношении устойчивости зданий. При глубине более 15 м грунтовые воды не учитываются при расчетах приращения сейсмической балльности, поэтому при составлении карты нами отображена глубина залегания грунтовых вод в 15 м и менее.

Таким образом, разюмируя вышесказанное, можно отметить следующие основные положения:

1. Наиболее благоприятной по инженерно-геологическим условиям является территория города, отнесенная к I району, содержащему в разрезе зоны аэрации более 50% гравийно-галечниковых пород, характеризующихся небольшими плотностями пород, значительной глубиной залегания грунтовых вод и близким к поверхности залеганием гравийно-галечниковых отложений. К этому району приурочено наибольшее количество зданий, сохранившихся при землетрясении 1948 г.

В сейсмическом отношении эти территории отнесены к району с 8-балльной сейсмичностью.

Неблагоприятными в строительном отношении и опасными в сейсмическом являются северная и северо-восточная части города, а также Кешенынбаирские холмы с изрезанностью рельефа более 30%.

Отрицательными характеристиками северных территорий являются:

1. Частая сменяемость в разрезе рыхлых, супесчано-суглинистых отложений, находящихся на небольшой глубине в водонасыщенном состоянии.

2. Значительная глубина залегания (более 20 м) гравийно-галечниковых пород.

3. Близкое стояние к поверхности грунтовых вод (менее 15 м).

Указанные обстоятельства позволяют отнести эту территорию к неблагоприятным в строительном отношении.

Эти участки характеризуются наиболее сильными и массовыми разрушениями, вызванными землетрясением 1948 г.

Вся основная часть городской территории отнесена к району с 9-балльной сейсмичностью, что соответствует наиболее распространенным для г. Ашхабада инженерно-геологическим и средним грунтовым условиям и принятым на государственной карте сейсмического районирования.

В комплексе изучения сейсмических условий территории Ашхабада проводились исследования рядом геофизических методов. Сюда вошли

исследования по изучению зоны малых скоростей (ЗМС), высокочастотных микросейсм и специальная высокоточная микрогравиметрическая съемка изучаемого района.

1. Скоростные данные для целей микросейсмрайонирования при помощи сейсморазведочной аппаратуры ранее не применялись. Хотя методом сейсморазведки проведены исследования грунтов в районе Сочи—Кудепста и Махачкала, но применявшаяся там аппаратура была несколько отличной от нашей, а профили наблюдений были в 2 раза короче.

Наблюдения проведены в 115 пунктах, расположенных в различных микрогеологических условиях территории города. Для каждого грунта определены их плотности.

В результате исследований С. В. Медведевым и И. А. Котельниковым составлены схемы сейсмического микрорайонирования Ашхабада. В принципе эти схемы одинаковые, но имеют незначительные расхождения в границах, оконтуривающих зону в 9 баллов. Выбрав визуально среднюю площадь 9-балльной зоны по этим схемам и вычислив среднее арифметическое значение $V_0 \rho_0$ на ней, мы взяли последнее за исходную величину при расчете приращения сейсмической интенсивности для Ашхабада.

Используя эти данные и подставляя их в известную формулу С. В. Медведева, получены приращения сейсмической балльности для всех характерных инженерно-геологических районов и участков территории города.

Исследования, проведенные нами по изучению зоны малых скоростей, дали возможность рассчитать приращение балльности по деформации, вызываемой прохождением сейсмических волн. При этом нам не пришлось учитывать резонансных свойств слоя, так как отбиваемая нами граница лежит не глубже 15 м. В этом случае амплитуда колебаний на поверхности не отличается от амплитуды колебаний на поверхности выходов коренных пород.

На территории Ашхабада за эталонные приняты грунты с гравием в разрезе зоны аэрации 15—50% и без покрова из лесса, со скоростью распространения продольных волн 500 м/сек., грунтовые воды глубже 15 м. Расчеты позволили построить схему распределения различных значений приращений сейсмической балльности по всей территории города. Границы выделенных нами участков несколько увеличиваются по сравнению с результатами, полученными предыдущим способом. Так, в южной части города граница проходит западнее границ, полученных предыдущим методом, а в районе Кеши она проходит ближе к улицам Островского, Новгородской и захватывает северные части адыров.

На северной же части города линия, оконтуривающая наиболее неблагоприятную зону, проходит так же, как и на предыдущей карте, но с незначительными расхождениями.

Таким образом, методом ударной сеймики, используя скоростные данные, мы получили две схемы распределения приращения сейсмической балльности, принципиально не отличающиеся друг от друга.

В комплексе исследований по микросейсмрайонированию Ашхабада были включены наблюдения по изучению высокочастотных микросейсм, изучение которых заключалось в проведении маршрутных записей микросейсм в различных частях города для решения следующих задач:

а) определения направления на источник микросейсм по запаздыванию записей трех сейсмографов, расположенных в вершинах прямоугольного равнобедренного треугольника;

б) сравнительного изучения фона и частот микросейсм в различных частях города;

в) определения скоростей и амплитуд микросейсм для целей микро-сейсмического районирования.

Регистрация микросейсм так же, как и наблюдения по изучению ЗМС, проводилась исключительно в ночное время от 00 до 06 часов, одновременно на двух станциях, из которых одна была постоянной, а другая — «кочующей».

По всему городу на различных грунтовых условиях «кочующей» станцией были проведены наблюдения в 114 точках, из которых для определения приращения балльности привлечены записи только в 75 точках, а остальные были исключены, так как они разнятся и по форме и по амплитуде. Вероятно, это связано с сугубо местными условиями и установкой сейсмографов, ибо перед разносом каждый раз производилась проверка идентичности.

По разности времен прихода одной и той же фазы при известном расстоянии между сейсмодатчиками методом тройных станций были определены фазовые скорости микросейсм.

Приращение балльности определялось по известной эмпирической формуле, а в случае совпадения направлений на источник микросейсм учитывалось изменение амплитуд от расстояний по формуле С. В. Пучкова.

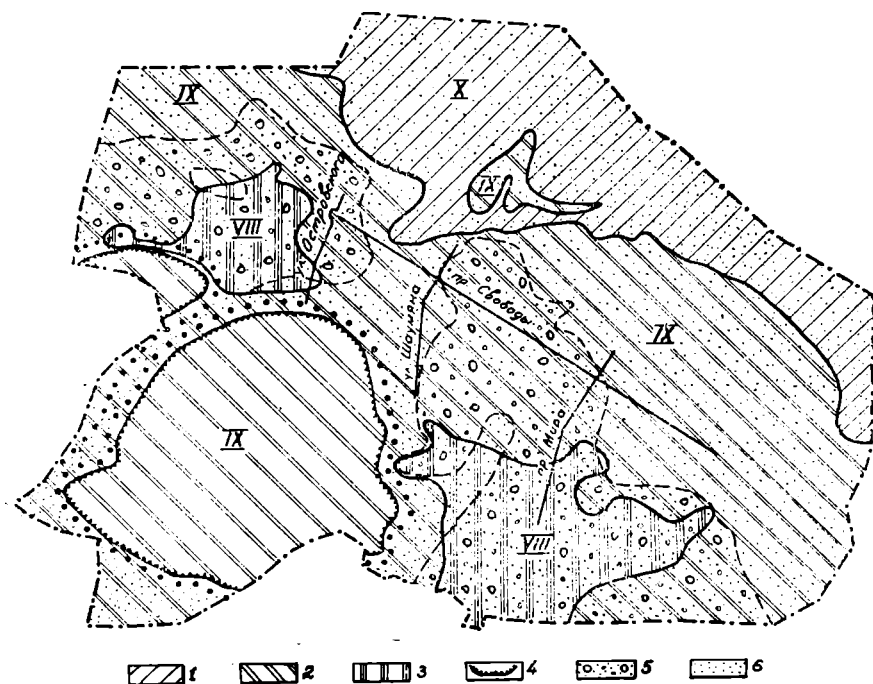


Рис. 1. Карта сейсмического микрорайонирования Ашхабада.

1 (X) — Участки с десятибалльной сейсмичностью; 2 (IX) — с девятибалльной; 3 (VIII) — с восьмибалльной сейсмичностью; 4 — область новейшего антиклинального поднятия Кешенибаир и область подгорной пролювиальной равнины; 5 — район осевых и прилежащих к ним частей конусов выноса с преимущественным содержанием в разрезе гравийно-галечниковых отложений; 6 — район периферийных частей конусов выноса и межконусных участков. Сложен преимущественно супесчано-глинистыми породами.

На основе расчетных данных приращения балльности на различных грунтах составлена схема распределения значений приращений сейсмической интенсивности по всей территории Ашхабада. В отличие от предыдущих схем она характеризуется сужением 8-балльной зоны и увеличением 10-балльной.

Сопоставление схем распределения приращений балльности с учетом данных инженерной геологии, гидрогеологии и гравитационной съемки позволило нам построить единую карту сейсмического микрорайонирования территории Ашхабада.

На указанной карте нами выделяются три зоны с различной балльностью.

Первая зона охватывает два участка—западный район (Кеши) и районы восточнее и западнее известкового завода. Эти участки нами относятся к 8-балльной зоне и занимают 25% общей площади города; они характеризуются наличием в поверхностной зоне, в основном, гравийно-галечниковых отложений, выходящих на дневную поверхность или подходящих близко к ней; отсутствием просадочных лессовидных грунтов; большой глубиной залегания грунтовых вод.

Вторая зона, относящаяся к 9-балльной, охватывает всю центральную часть города. Площадь этой зоны составляет 60% всей занимаемой городом территории. Характерным для этой зоны является: 1) наличие пестрого чередования слоев различных литологических разностей в поверхностной зоне, главным образом мелкоземистых; 2) сравнительно глубокое залегание гравийно-галечниковых пород от поверхности при небольшой суммарной мощности этих отложений в зоне лессовых грунтов.

Самая северная и северо-восточная части города отнесены нами к 10-балльной зоне, которую не рекомендуется застраивать.

Основным отрицательным условием этой зоны является близкое залегание грунтовых вод при наличии в поверхностной зоне рыхлых супесчано-суглинистых и лессовидных разностей грунтов. Наша карта сейсмического микрорайонирования подтверждает в основном схемы С. В. Медведева и И. А. Котельникова, составленные на основании поквартального обследования инженерно-геологических и гидрогеологических условий территории города и последствий землетрясения 5 октября 1948 г. Данная карта не только подтвердила ранее составленные, но в значительной степени уточнила их на основании комплексных инструментальных геофизических наблюдений. Предлагаемая карта подтверждается также материалами, собранными нами при микросейсмическом обследовании 5-балльных землетрясений, происшедших 16 августа 1960 г. и 18 июля 1961 г.

При сопоставлении результатов инструментальных наблюдений с данными инженерно-геологических и гидрогеологических исследований на территории Ашхабада обнаруживается их достаточно полная согласованность.

Комплекс проведенных нами исследований дает наиболее полную характеристику особенностей грунтовых условий на изучаемой территории, позволяя тем самым в какой-то мере дать количественную оценку неравномерного распределения сейсмических воздействий на сооружения и грунты.

Из оценки приращения балльности для отдельных частей города вытекает заключение о необходимости очень серьезного учета грунтовых условий, уровня залегания грунтовых вод и просадочных свойств лессовидных грунтов при застройке города.

Нежелательно расширять строительство на север и в сторону канала, где высокий уровень грунтовых вод и слабые грунты создают наиболее неблагоприятные условия в сейсмическом отношении (10 баллов).

Близость канала может влиять на подпор уровня грунтовых вод, что будет снижать сейсмостойкость сооружений, не говоря об ухудшении условий в приканальной зоне, которую лучше отвести под озеленение и использовать для отдыха населения города, места для купания и т. д.

Не рекомендуется также расширять строительство к востоку от 6 микрорайона, где по близости проходит очаговая зона.

Расширение города на юг—в сторону склонов адыра Кешенынбаир — ограничивается крутизной склона и сильной изрезанностью адыра оврагами. Участки с изрезанностью рельефа до 30% следует исключать из капитальной застройки, отведя под озеленение и индивидуальную застройку.

В пределах главной равнинной части города, отнесенной к 9 баллам, при осуществлении антисейсмического строительства следует требовать строгого соблюдения норм и правил строительства, повышения качества работ.

В целях повышения сейсмичности зданий, для большого заглубления фундамента рекомендуется устройство подвальных помещений.

Необходимо на участках развития просадочных лессовидных грунтов следить за организацией поверхностного стока, укрепить арыки в надежные лотки и всемерно исключать инфильтрацию воды и замачивание просадочных лессовых грунтов.

Высокая сейсмическая активность Ашхабада требует от строителей всемерного повышения качества строительных работ.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
24 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев С. В. — Инженерная сейсмология. Гос. изд. лит. по строит., архитект. и строит. материалам, М., 1962.

НОВЫЕ МАКРОСЕЙСМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯХ ЗАПАДНОЙ ТУРКМЕНИИ ЗА 1895—1907 гг.

Современные методы сейсмического районирования и микрорайонирования основаны на проведении широкого комплекса как инструментальных, так и неинструментальных исследований. При построении карты сейсмического районирования в первую очередь используются сведения о проявлении землетрясений на изучаемой территории, то есть о расположении и деятельности очагов землетрясений. Макросейсмические данные о землетрясениях прошлых лет приобретают особую важность.

Первые исследования в этом направлении на территории Туркмении проведены И. В. Мушкетовым и А. П. Орловым [5]. Затем ряд работ [1, 2, 4, 6, 8 и др.] дополнили каталог землетрясений новыми сведениями, которые способствовали уточнению карты сейсмического районирования территории республики.

В материалах Центрального государственного архива Туркменской ССР автором обнаружены сведения о землетрясениях, происшедших на территории Западной Туркмении, которые не отражены в сводках И. В. Мушкетова и А. П. Орлова [5], а также во всех последующих опубликованных работах [1, 2, 5—8 и др.]. Ниже они приводятся без изменения текста.

О Красноводском землетрясении 1895 г. В канцелярию начальника Закаспийской области поступил рапорт старшего смотрителя над соляными промыслами Челекена от 19 сентября¹ 1895 г.:

«...Представляю при сем сведения, собранные опросом и личным осмотром местности, о землетрясении, бывшем на острове Челекен в 2 часа 25 мин. пополуночи с 26 на 27 июня 1895 года.

Направление с юго-востока на северо-запад; если провести линию от острова Хеллеса на Коша-Юсха, то в северной части острова оно было напряженнее, а в южной—значительно слабее, а в ауле Кара-Гель — едва заметно, тогда как здания соляного надзора и кибитки аула Керт-Яка трещали.

Часть берега и пролива Ших-Дервиш осела, образовав временную трещину, и глубина фарватера понизилась от 1,5 до 2 фут (45—60 см). По осмотре островов: Хеллеса, Эшеклера, Арыха, Аулаха часто

¹ Здесь и далее даты землетрясений указаны по старому стилю.

заметны следы грязевых сопок, а равно по всему побережью острова Челекен от аула Керт-Ята до мыса острова Бат-Кали, по проливу Ших-Дервиш, огибая песчаную гряду, во многих местах они идут сплошной линией, в нескольких сажнях одна от другой. Высота грязевых сопок не превышала 1,5 фута (45 см).

Выбрасываемый морской ил распространял сильный сероводородный запах. Гора Чохрак треснула на значительную длину вдоль своего хребта. Продолжительность действия силы не превышала 3 минут»¹.

О землетрясениях 1898 г. Здесь представлены сведения из рапортов Красноводского уезда в канцелярию начальника Закаспийской области о землетрясениях, ощущаемых на Челекене и в Красноводске:

1) «...в ночь с 29 на 30 января 1898 года на острове Челекен ощущалось землетрясение. 29 января в 8 часов вечера был слышен сначала продолжительный подземный гул и ощущался сильный толчок направлением с северо-запада на юго-восток в продолжении не менее 15 секунд.

В 12 часов ночи, последовательно, в промежутке 20—30 минут было еще три удара, из коих второй удар был особенно ощутительный. 30 января в 9 часов утра было слышно еще три удара: первый — сильный, а последующие — слабее.

Затем, с 30 на 31 января, в 12 часов ночи ощущался еще один удар, слабее предыдущих»².

2) «...в начале 12-го часа ночи 15 июля и в 4 часа утра 16 июля 1898 года в Красноводске ощущалось землетрясение, сопровождавшееся несколькими, довольно сильными, толчками. Видимых повреждений в зданиях не произошло, лишь некоторые из бывших трещин расширились.

17 июля в 11 часов 20 мин. утра и в 3 часа пополуночи в Красноводске вновь ощущалось землетрясение.

Первое, более сильное, сопровождалось подземным гулом и двумя, довольно сильными, толчками; и второе, более сильное, сопровождалось одним лишь, тоже довольно ощутительным толчком.

Крупных повреждений в зданиях не произошло, хотя образовалось несколько новых трещин»³.

3) «...16 сентября 1898 года, в 6 часов 20 мин. утра в Красноводске вторично последовал такой же удар, как и 14 сентября, сопровождавшийся сильным подземным гулом»⁴.

4) «...20 сентября 1898 года, в 5 часов 30 мин. утра в Красноводске ощущалось землетрясение, сопровождавшееся толчком с подземным гулом, повторившееся в 6 часов с колебаниями почвы»⁵.

5) «...22 сентября 1898 года в 4 часа 30 мин. пополудни в Красноводске вновь ощущалось землетрясение, подобное бывшему 20 сентября с. г.

Землетрясение до сего времени продолжается почти ежедневно, причем толчки ощущаются по нескольку раз в день в течение суток — то днем, то ночью: значительно слабее тех, что были 15—16—17 и 16—17 и 20 сентября с. г.»⁶.

6) «...12 октября 1898 года, в 7 часов 15 мин. послеполуночи в

¹ ЦГА СССР, ф. 1, сп. 2, д. 4966.

² Там же, д. 10033.

³ Там же.

⁴ Там же.

⁵ Там же.

⁶ Там же.

Красноводске ощущалось землетрясение, сопровождавшееся сильным толчком, и в 7 часов 48 минут последовал более слабый толчок»¹.

7) «...27 ноября 1898 г. в 11 час. 20 мин. дня в Красноводске ощущалось слабое землетрясение.

28 ноября, в 1 час 15 мин. ночи в Красноводске ощущалось сильное землетрясение.

29 ноября, в 11 часов 20 мин. дня в Красноводске ощущалось слабое землетрясение»².

8) «...2 декабря, в 8 часов 45 мин. вечера в Красноводске ощущалось слабое землетрясение»³.

Сообщения о землетрясениях разных лет. «...По собранным в области сведениям выяснилось, что 20 декабря 1902 года в 6 часов 15 мин. в Гумбет-Кабuze наблюдались слабый подземный толчок, а затем легкое и кратковременное колебание почвы. Повреждений никаких не было»⁴.

«...5 февраля 1903 года, в 3 часа дня в Красноводске ощущалось весьма слабое землетрясение, а через 20 минут последовал несколько сильнее отрывистый толчок снизу вверх. Повреждений никаких не было»⁵.

«Таблица метеонаблюдений. Пункт Гаудан, апрель 1907 года. Общие примечания: 17 апреля в 12 часов 34 мин. дня наблюдалось землетрясение силою в 1 балл, продолжавшееся 1 секунду. Наблюдатель Поплавский»⁶.

Землетрясение, ощущавшееся на Челекене, как по времени, так и по силе совпадает с крупнейшим Красноводским землетрясением 27 июня (ст. стиля) 1895 г. На Челекене оно проявилось с не меньшей силой, чем на участке от Красноводска до Казанджика и в Узун-Ада [5]. Остаточные деформации (оседание берега острова и пролива, образование трещины и столь резкое понижение глубины фарватера) с достаточной убедительностью говорят о силе, происшедшего здесь землетрясения. Об этом свидетельствует также активность многочисленных грязевых вулканов как по всему побережью острова Челекена, так и на соседних небольших островах, вошедших в настоящее время в состав единого современного полуострова Челекена.

Неравномерность сейсмического воздействия в пределах острова Челекена, как указано в донесении, видимо, объясняется особенностью микрогеологических условий. Остров, несмотря на его казалось бы незначительную площадь, характерен

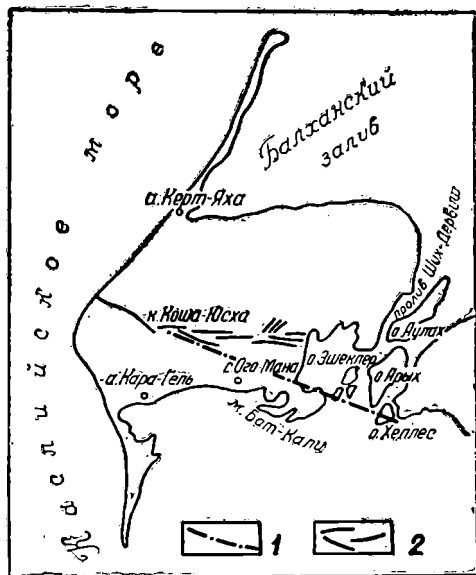


Рис. 1. Схематическое разделение территории острова Челекен на области по степени проявления землетрясения 1895 г. 1 — Линия, разделяющая области различной степени разрушения; 2 — тектонические нарушения.

¹ ЦГА ТССР. ф. 1, оп. 2, д. 10033.

² Там же.

³ Там же.

⁴ Там же, д. 5019.

⁵ Там же.

⁶ Там же, д. 6263.

сложным геологическим строением и здесь распространены самые различные породы. Южная часть сложена в основном более плотными, а северная — более рыхлыми породами, которые могли способствовать увеличению силы сотрясения. Кроме того, на поверхности Челекенской структуры главная линия тектонических разрывов [10] простирается с запада на восток и почти совпадает с линией, разделяющей области различных разрушений землетрясения (рис. 1 [6]). Возможно, эти нарушения тоже явились своего рода экраном, ослабляющим сейсмические колебания.

Как известно, сейсмическая энергия затухает при переходе через тектонические разрывы и интенсивность землетрясения в этом случае падает скачком [3].

Очаг землетрясения, по-видимому, был где-то в районе Узун-Ада (рис. 2¹). Подтверждением этому могут послужить следующие сведения: «...совсем в иных условиях находится полоса вдоль линии Средне-

азиатской железной дороги между Красноводском и Ушаком включительно. Полоса эта прилегает к области Балханской возвышенности, в районе которой происходят, по-видимому, в настоящую эпоху дислокационные процессы, обусловившие, надо полагать, происхождение весьма сильного землетрясения 27 июня 1895 года, разрушившего многие станционные сооружения по линии железной дороги и образовавшего весьма значительные трещины и сдвиги по дну Узун-Адинского залива, явственно наблюдавшиеся горным инженером Ма-

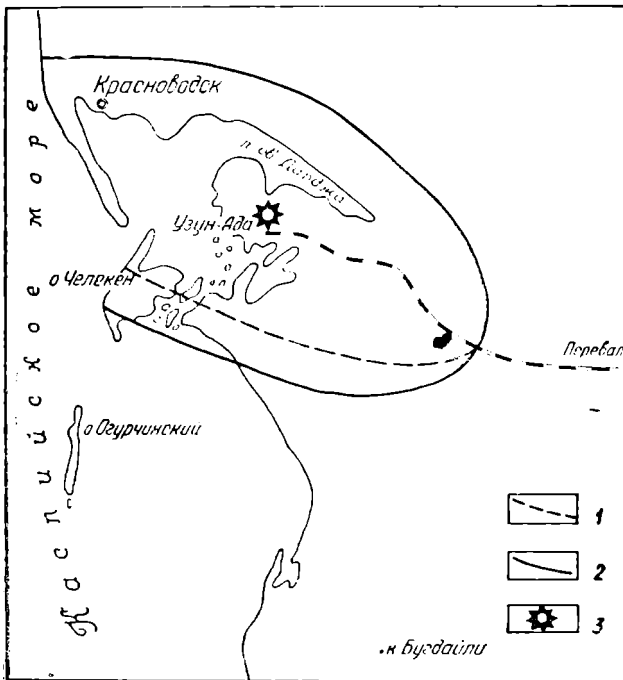


Рис. 2. Изосейста IX балла Красноводского землетрясения 1895 г. 1 — Изосейста, данная в Атласе землетрясений (1962 г.); 2 — изосейста, построенная автором; 3 — эпицентр землетрясения 1895 г.

евским в июле и августе 1895 г.»².

Обобщение материалов землетрясений, ощущавшихся на Челекене, приводит нас к следующему выводу. В Атласе [1], видимо, ввиду недостаточности материалов, Челекен не включен в зону наибольших разрушений. Приводимые нами сведения позволяют несколько расширить плейстосейстовую область, построенную там. Это согласуется с данными И. А. Резанова, Б. А. Петрушевского, Г. П. Горшкова и др., проводившими исследования по определению очага Красноводского землетрясения 1895 года. Поэтому изосейста IX балла для Западной Туркме-

¹ Основой для рисунка послужила обзорная карта Закаспийской области конца IX—начала XX в. (ЦГА ТССР, ф. 1, оп. 2, д. 6260).

² ЦГА ТССР, ф. 1, оп. 2, д. 13282.

нии, указанная в Атласе, пройдет несколько южнее, захватив почти весь Челекен (рис. 2). Это находится в полном соответствии с картой сейсмического районирования территории Туркмении, построенной в 1958 и уточненной в 1962 г. [4].

Последующие сведения о землетрясениях, ощущавшихся в 1898 г. и позднее в Красноводске, а также в Гаудане и Гумбет-Кабuze (на границе с Персией), ввиду скудости содержания, не дают нам возможности определить их эпицентр, интенсивность, магнитуду и пр. Землетрясение, зафиксированное в Гаудане, по-видимому, было определено с помощью установленного на метеостанции сейсмокопа. В Ашхабаде оно отмечено как местное, силой IV балла. Но, несмотря на указанный недостаток, приводимые здесь сведения, как сейсмостатистический материал, имеют, несомненно, большую ценность. Данные архивных материалов сведены в таблицу.

Таблица 1

Список ощутимых землетрясений по архивным материалам

Год	Число, месяц	Время, час.	Пункт наблюдения	Сила в баллах
1895	27 июня	02.25	Челекен	9—10
1898	29 января	20.00	Челекен	4—5
	30 "	00.00	Челекен	3—4
		09.00	Челекен	3—4
	31 "	00.00	Челекен	3
	15 июля	23.00	Красноводск	4—5
	16 "	04.00	Красноводск	4—5
	17 "	11.20	Красноводск	4—5
		15.00	Красноводск	4—5
	16 сентября	06.20	Красноводск	3
	20 "	05.30	Красноводск	4—5
		06.00	Красноводск	4—5
	22 "	16.30	Красноводск	4—5
	12 октября	19.15	Красноводск	3—4
		19.48	Красноводск	3—4
	27 ноября	11.20	Красноводск	3—4
28 "	01.15	Красноводск	4—5	
29 "	11.20	Красноводск	3—4	
	2 декабря	20.45	Красноводск	3—4
1902	20 "	06.15	уроч. Гумбет-Кабуз	3—4
1903	5 февраля	15.00	Красноводск	3—4
		15.20	Красноводск	3—4
1907	17 апреля	12.30	местечко Гаудан	1—2

Примечание. Дата указана, как и в донесениях, по старому стилю; время, взятое из тех же источников, местное; сила в баллах дана приближенно.

В заключение следует отметить, что сведения об ощутимых землетрясениях Челекена во всех существующих каталогах весьма немногочисленны. Первые сообщения отсюда стали поступать лишь с 1928 г. [2]. Это, конечно, объясняется, прежде всего, небольшой плотностью населения острова в те далекие времена.

Представленные архивные данные о землетрясениях дополняют картину сейсмичности Челекена и могут служить основанием для постановки более детальных исследований в этом районе.

Выводы

I. Очаг Красноводского землетрясения 1895 г. расположен на полуострове Дарджа, в зоне сочленения Большебалхано-Кубадагского антиклинария с Закаспийской впадиной.

2. Плейстоценовая область землетрясения 1895 г. проходит южнее, чем в Атласе [1], захватывая почти весь Челекен.

3. Землетрясение 1895 г. на Челекене проявилось силой не менее IX баллов.

Институт физики Земли и атмосферы
АН Туркменской ССР

Поступило
6 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атлас землетрясений в СССР. Изд-во АН СССР, 1962.
2. Горшков Г. П.—Землетрясения Туркмении. Тр. СИ АН СССР, № 122, 1947.
3. Магницкий В. А. — Внутреннее строение и физика Земли. «Недра», 1965.
4. Медведев С. В. — Тр. ИФЗ АН СССР, № 1, 1958.
5. Мушкетов И. В., Орлов А. П. — Известия РГО, т. 28, приложение 1, 1891; т. 35, приложение II, 1899.
6. Вебер В., Калицкий К. — Тр. Геолкома, нов. сер., вып. 63, 1911.
7. Попов В. В. — Природа, № 7, 1940.
8. Резанов И. А. — Тектоника и сейсмичность Туркмено-Хорасанских гор. Изд-во АН СССР, 1959.
9. Саваренский Е. Ф. и др. — Известия АН СССР, сер. геофиз. № 1, 1953.
10. Ханов С. — Ученые записки Азербайджанского государственного университета, № 6, 1959.

УДК 621.133.73.

И. Э. АПЕЛЬЦИН
Н. П. ХАЛЛИЕВ

ПРИМЕНЕНИЕ ЗЕРНИСТЫХ ПРИСАДОК ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГИПСОВОЙ НАКИПИ В ИСПАРИТЕЛЯХ МОРСКОЙ ВОДЫ

При эксплуатации испарителей, работающих на морской воде, большие трудности возникают из-за образования накипи на рабочих поверхностях нагрева. Накипь уменьшает коэффициент теплопередачи и снижает производительность испарителей. В связи с этим, заранее приходится планировать работу испарителей с периодическим их выключением для чистки от накипи, а в периоды между чистками принимать в расчеты сниженные коэффициенты теплопередачи, то есть уже при проектировании испарительных установок увеличивать как число испарителей, так и рабочую площадь поверхности теплопередачи.

В условиях работы испарителей на морской воде в состав накипи входит карбонат кальция, гидроксид магния и сульфат кальция.

Практика эксплуатации испарителей показывает, что при температуре нагрева воды до 60—70°C накипь состоит преимущественно из CaCO_3 . При температуре от 60—70 до 100—105°C в накипи содержится CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, причем с повышением температуры возрастает доля $\text{Mg}(\text{OH})_2$. При повышении температуры выше 100—105° в состав накипи входит также CaSO_4 , при этом относительное содержание сульфата кальция в накипи быстро возрастает с повышением температуры.

Одним из методов борьбы с отложением накипи на поверхностях теплопередачи может быть применено добавление к испаряемой воде зернистых порошкообразных присадок [1], например, тонко размолотых гипса, карбонатов кальция, гидроксиды магния, кварцевого песка и т. п. Частицы зернистых присадок являются центрами кристаллизации веществ, образующих накипь. Благодаря большой удельной поверхности частиц зернистых присадок большая часть накипеобразующих соединений кристаллизуется на их поверхности.

В настоящей статье рассмотрена возможность предотвращения гипсовой накипи с помощью зернистых присадок в испарителях, работающих при температуре 100—160°C и некоторые закономерности образования гипсовой накипи при работе испарителей на морской воде.

Химический состав воды Каспийского моря в различных местах не одинаков.

Для проведения расчетов и приготовления имитата морской воды, с которым в Институте ВОДГЕО проводились экспериментальные исследования, за основу принят следующий наиболее характерный состав

воды Каспийского моря: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ — 137$ мг-экв/л, $\text{Ca}^{2+} — 18$, $\text{Mg}^{2+} — 59$, $\text{SO}_4^{2-} — 68$, $\text{Cl}^- — 143$ мг-экв/л. Жесткость карбонатная 3,6 мг-экв/л. Общая жесткость 77,3 мг-экв/л. Общее солесодержание 12,8 г/л.

При нагревании в испарителях возрастает потенциальная способность морской воды к выделению из раствора сульфата кальция из-за отрицательного коэффициента его растворимости (при повышении температуры растворимость CaSO_4 уменьшается). Кроме того, упаривание воды вызывает повышение концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} и способствует выделению CaSO_4 . Противостоит этому некоторое повышение растворимости CaSO_4 из-за одновременного повышения при упаривании воды концентраций ионов Na^+ , K^+ , Cl^- и др., чем обусловлено уменьшение коэффициентов активности Ca^{2+} и SO_4^{2-} в уравнении произведения растворимости сульфата кальция

$$f_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{SO}_4} [\text{SO}_4^{2-}] = S_{\text{CaSO}_4}, \quad (1)$$

где f_{Ca} и f_{SO_4} — коэффициенты активности соответствующих ионов при солевом составе воды, отвечающем данной кратности упаривания; $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ — содержание кальция и сульфатных ионов в упаренной воде.

Количество CaSO_4 , способного выделиться из морской воды при нагревании и упаривании, можно определить следующим расчетом. Если происходит выделение из раствора $x \frac{\text{г-мол}}{\text{л}}$ CaSO_4 , то уравнение произведения растворимости должно быть удовлетворено при следующем условии:

$$([\text{Ca}^{2+}] - x)([\text{SO}_4^{2-}] - x) = \frac{S_{\text{CaSO}_4}}{f^2} \quad (2)$$

$$\text{или } (K C_{\text{Ca}} - x)(K C_{\text{SO}_4} - x) = \frac{S_{\text{CaSO}_4}}{j^2}, \quad (2')$$

где $f = f_{\text{Ca}} = f_{\text{SO}_4}$ — коэффициенты активности двухвалентных ионов; C_{Ca} и C_{SO_4} — содержание соответствующих ионов в морской воде, г-мол/л; k — коэффициент упаривания.

Решение уравнения (2) дает один корень, имеющий физический смысл

$$x = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Ca}^{2+}]}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{([\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Ca}^{2+}])^2 + \frac{4S_{\text{CaSO}_4}}{f^2}} \quad (3)$$

$$\text{или } x = \frac{K(C_{\text{SO}_4} + C_{\text{Ca}})}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{K^2(C_{\text{SO}_4} - C_{\text{Ca}})^2 + \frac{4S_{\text{CaSO}_4}}{j^2}}. \quad (3')$$

Для расчетов по формуле (3) в табл. 1 приведены ориентировочные значения произведений растворимости CaSO_4 при температурах 100—200°C, в табл. 2 — значения ионной силы растворов (μ) и коэффициентов активности двухвалентных ионов для воды Каспийского моря при различных кратностях упаривания.

На основании значений x , вычисленных по формуле (3) для различных температур и кратностей упаривания, построен график (рис. 1), по которому можно определить количество CaSO_4 , могущего выделиться в испарителях.

Значения произведения растворимости CaSO_4

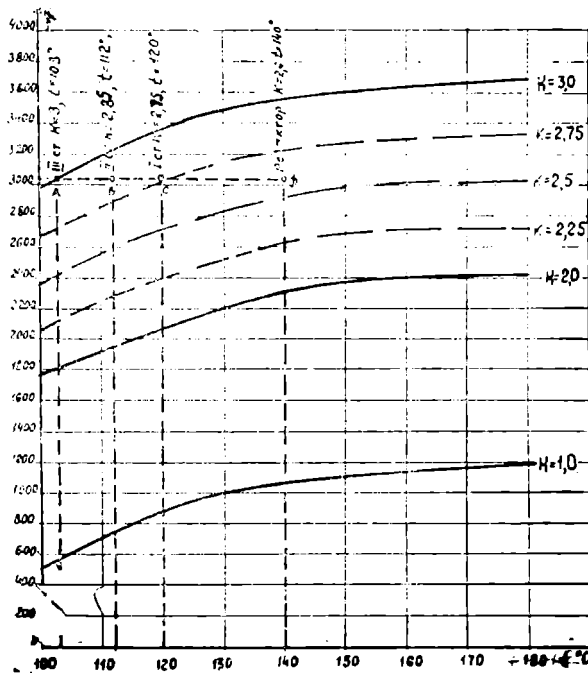
$t, ^\circ\text{C}$	100	120	140	160	180	200
$S_{\text{CaSO}_4} \cdot 10^{-6}$	8,1	4,05	1,58	0,66	0,37	0,21

Приближенные значения ионной силы растворов и коэффициентов активности двухвалентных ионов при различных кратностях упаривания воды Каспийского моря

Коэффициент упаривания	1	2	3
Ионная сила раствора	0,29	0,58	0,87
Коэффициент активности	0,23	0,175	0,152

При применении зернистой присадки для борьбы с сульфатной накипью желательнее эту накипь предварительно выделить в специальном реакторе, имеющем бесповерхностный нагрев воды паром или гидрофобным теплоносителем. Например, предполагается эксплуатировать трехступенчатый испаритель таким образом, чтобы на третьей ступени было достигнуто трехкратное упаривание воды при температуре 103° , на второй ступени — при температуре 112° и на первой — при 120° . Нанесем на график (рис. 1) точку А, соответствующую температуре 103° и $K=3$. Проведем горизонтальную прямую через точку А. Получим точку В и С, соответствующие точкам пересечения прямой с заданными температурами на второй и первой ступенях испарителей. Получаем допустимые величины коэффициентов упаривания. Соответственно для второй и первой ступеней $K=2,87$ и $K=2,80$.

Для полной защиты трубчатых испарителей от накипеобразования требуется, чтобы в реакторе, располагаемом по движению подпиточной воды перед трубчатыми испарителями, выделился сульфат кальция в таком же количестве, которое может выделиться в испарителях. Чтобы удовлетворить это требование, точка графика, характеризующая солевой и термический режим работы реактора, должна лежать на продолжении прямой А—В—С. Если, например, принять температуру в реакторе на 20° выше, чем в испарителе первой ступени, то есть 140° , то окажется, что коэффициент упаривания в реакторе должен быть равен 2,6. Обеспечить такую величину упаривания за счет подачи в реактор

Рис. 1. Зависимость количества выделяющегося в испарителях CaSO_4 от температуры воды и кратности упаривания.

пара из парогенератора практически невозможно, так как это потребует конденсации значительного количества греющего пара, что приведет не к увеличению концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в воде, находящейся в реакторе, а к уменьшению их концентраций вследствие разбавления испаряемой воды конденсатом.

Улучшить положение можно за счет введения циркуляции рассола в соответствии со схемой, показанной на рис. 2. При циркуляции рассола с циркуляционным расходом, в 4—5 раз превышающим расход питательной воды, в значительной мере выравнивается соледержание воды по всему рассольному тракту, а концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} в питательной морской воде снижаются в результате разбавления циркуляционной водой, из которой эти ионы уже частично удалены в предыдущих циклах циркуляции.

В циркуляционной системе должен установиться постоянный состав компонентов солей, которые не выделяются в виде накипи и не улетают с паром (например, хлоридов).

При этом количество этого компонента, вводимое в систему с питательной водой, должно равняться количеству, выводимому с продувкой, то есть.

$$C_{\text{пит}} q_{\text{пит}} = C_{\text{прод}} \cdot q_{\text{прод}}.$$

где $C_{\text{пит}}$ и $C_{\text{прод}}$ — концентрации данного компонента в питательной и продувочной воде; $q_{\text{пит}}$ и $q_{\text{прод}}$ — расходы питательной и продувочной воды.

На схеме циркуляционной испарительной установки (рис. 2) указаны расходы воды на отдельных участках системы и соответствующие им концентрации солевых компонентов воды. Из баланса вытекает, что концентрация солевых компонентов, не выделяющихся из раствора, выходящего из испарителя последней ступени, равна $C_{\text{прод}} = K \cdot C_{\text{пит}}$ а в воде, поступающей в реактор,

$$\left[C_{\text{цирк}} = K - \frac{1}{n} (K - 1) \right] C_{\text{пит}}, \quad (4)$$

где n — кратность циркуляции или отношение расхода циркуляционной воды (на участке перед реактором) к расходу питательной воды

$$\left(n = \frac{Q_{\text{цирк}}}{q_{\text{пит}}} \right).$$

На рис. 2 показана зависимость $\frac{C_{\text{цирк}}}{C_{\text{пит}}}$ от кратности циркуляции n .

По мере увеличения n эта величина приближается к общему коэффициенту (K) упаривания в испарителе.

Если рассмотреть, например, испаритель с общим коэффициентом упаривания $K=3$, то при кратности циркуляции $n=5$ концентрация солей в воде, поступающей в реактор, $C_{\text{цирк}} = 2,6 C_{\text{пит}}$, а в воде, выходящей из последней ступени испарителя, $C_{\text{прод}} = 3 C_{\text{пит}}$.

Таким образом, обеспечивая соответствующую интенсивность циркуляции воды по рассольному тракту испарителя, можно создать условия, при которых концентрирование рассола между первой и последней ступенью испарителя выражается весьма небольшой величиной. Например,

в рассмотренном примере при $K=3$ и $n=5$, на $\frac{3,0-2,6}{2,6} \cdot 100 = 15\%$, в то

время как без циркуляции соледержание увеличивается на $\frac{3,0-1,0}{1,0} \cdot 100 = 200\%$.

При проточном питании испарителя и при существенном упаривании воды от ступени к ступени, увеличение концентраций Ca^{+2} и SO_4^{2-} играет решающую роль и несмотря на то, что на предыдущих ступенях температура воды выше, чем на последующих, все же на практике количество выделяющегося из раствора CaSO_4 в обычных условиях на каждой последующей ступени больше, чем на предыдущей (рис. 1). Поэтому при проточной схеме питания испарителя трудно высадить в реакторе столько CaSO_4 , чтобы на последующих ступенях испарителя уже не происходило выделение его из раствора.

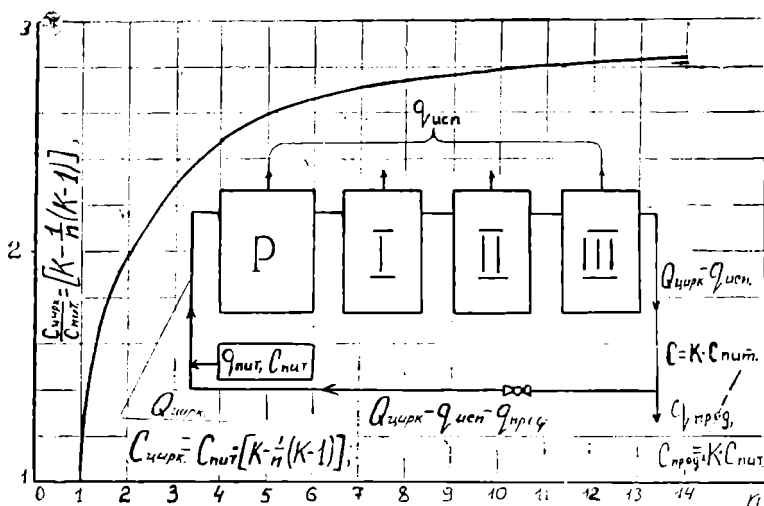


Рис. 2. Зависимость концентрации солей в циркуляционной воле испарителя от кратности циркуляции (при упаривании $K=3$).

Иное положение создается при рециркуляции рассола. Поскольку нарастание концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в последовательных ступенях испарителя получается небольшим ($K=3$ и $n=5$ —на 15%), первостепенное значение для выделения из раствора CaSO_4 приобретает отрицательный коэффициент его растворимости. Благодаря этому за счет перепада температур в $15-20^\circ$ между реактором и первой ступенью испарителя можно добиться такого положения, когда в реакторе на зернистой присадке будет оседать больше гипса, чем в последующих корпусах испарителя. Это обусловлено численными значениями произведения растворимости CaSO_4 при температурах в реакторе и испарителях. Коэффициенты активности играют меньшую роль, поскольку концентрирование рассола по тракту получается небольшим.

Поскольку на реактор возлагается задача обеспечить кристаллизацию гипса на зернистой присадке, а процесс этот требует определенного времени, представлялось необходимым выявить кинетику кристаллизации и требующуюся продолжительность нахождения циркулирующего рассола в реакторе.

Скорость роста кристаллов при наличии центров кристаллизации, согласно Корсаро, определяется уравнением

$$V = ASD \frac{C - L}{\delta}, \quad (5)$$

где A — константа; S — поверхность кристалла; D — коэффициент диффузии; δ — толщина слоя жидкости вокруг кристалла; C — концентрация кристаллизующегося вещества; L — растворимость кристаллизующегося вещества.

Для условий кристаллизации CaSO_4 на поверхности зернистой присадки можно допустить следующие зависимости:

1. S зависит от величины частиц зернистой присадки, а при рассмотрении общего эффекта кристаллизации — от удельной поверхности присадки и ее дозы.

2. D зависит от температуры и природы диффундирующих ионов (Ca^{2+} и SO_4^{2-}).

3. δ зависит от свойств зернистой присадки, температуры воды и скорости перемещения частиц присадки относительно воды.

4. C и L — характеризуют пересыщение раствора кристаллизующимся веществом. В условиях кристаллизации CaSO_4 из морской воды с различными концентрациями кальция и сульфатных ионов степень пересыщения может быть представлена как разность произведения активных концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} и их произведения растворимости.

Для определенных условий кристаллизации, то есть для данной присадки, при определенной ее дозе и температуре процесса, можно

принять $\frac{ASD}{\delta} = \varphi$, и тогда скорость кристаллизации CaSO_4 может быть представлена в следующем виде

$$\frac{dx}{dt} = \varphi [f_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{Ca}} \cdot f_{\text{SO}_4} (C_{\text{SO}_4} - S_{\text{CaSO}_4})], \quad (6)$$

C_{Ca} и C_{SO_4} — концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе в момент t ;

φ — константа скорости кристаллизации.

Если a — начальная концентрация кальция и b — начальная концентрация сульфат-ионов в циркулирующем рассоле, поступающем в реактор и к моменту t из раствора выделилось x г-мол/л CaSO_4 , то в уравнении (6) $C_{\text{Ca}} = a - x$ и $C_{\text{SO}_4} = b - x$ г-мол/л.

Тогда

$$\frac{dx}{dt} = \varphi [f_{\text{Ca}} \cdot f_{\text{SO}_4} (a - x)(b - x) - S_{\text{CaSO}_4}],$$

полагая $f_{\text{Ca}} = f_{\text{SO}_4} = f$, получаем дифференциальное уравнение

$$dt = \frac{dx}{\varphi f^2 (a - x)(b - x) - \varphi S_{\text{CaSO}_4}}. \quad (7)$$

Интегрирование левой части уравнения (7) в пределах от 0 до t и правой от 0 до x приводит к следующей формуле для определения интервала времени t , в течение которого образуется x г-мол/л кристаллов CaSO_4

$$t = \frac{1}{\varphi f \sqrt{f^2 (a-b)^2 + 4S_{\text{CaSO}_4}}} \left(\ln \frac{2fx - f(a+b) \sqrt{f^2 (a-b)^2 + 4S_{\text{CaSO}_4}}}{2fx - f(a+b) - \sqrt{f^2 (a-b)^2 + 4S_{\text{CaSO}_4}}} - \right)$$

$$-\ln \frac{f(a+b) + \sqrt{f^2(a-b)^2 + 4S_{CaSO_4}}}{f(a+b) - \sqrt{f^2(a-b)^2 + 4S_{CaSO_4}}} \quad (8)$$

Для удобства вычислений обозначим

$$M = \sqrt{f^2(a-b)^2 + 4S_{CaSO_4}}, \quad N = f(a+b).$$

Тогда уравнение (8) может быть представлено в следующем виде.

$$t = \frac{1}{\varphi f M} \ln \frac{(2fx - N - M)(N - M)}{(2fx - N + M)(N + M)} \quad (9)$$

Величины M и N определяются химическим составом воды, поступающей в реактор, и температурой процесса.

Константа скорости кристаллизации φ должна быть определена экспериментально на производственной или полупроизводственной установке, причем она зависит, как это следует из уравнения (5), от вида и дозы зернистой присадки, а также от температуры процесса кристаллизации.

Значения константы φ , полученные в лабораторных условиях, можно рассматривать лишь как весьма ориентировочные, поскольку условия кристаллизации тесным образом связаны с характером перемешивания рассола в реакторе, неравномерностью распределения скоростей движения воды и температур, неравномерностью концентраций присадки в различных зонах реактора и т. д.

Выводы

1. Для защиты испарителей от выделения в них гипса необходимо создать в реакторе благоприятные условия для его кристаллизации, чему способствует добавление зернистой присадки и дополнительный нагрев воды.

2. Обеспечивая соответствующую интенсивность циркуляции воды по рассольному тракту испарителя, можно создать условия, при которых концентрирование рассола между первой и последней ступенью испарителя выражается весьма небольшой величиной (при $K=3$ и $n=5$ на 15%, в то время как без циркуляции солей содержание увеличивается на 200%).

3. Константа скорости кристаллизации должна быть определена экспериментально, причем она зависит от вида и дозы зернистой присадки, а также от температуры процесса кристаллизации.

Туркменский
политехнический институт

Поступило
3 мая 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hamer P., Jackson I., Thurston E. F. — Industrial water treatment. Practice, Butterworths. 1961.
2. Langelier W. F., Caldwell D. H., Lawrence W. B. — Industrial Engineering, Chemistry, 42, 126, 1950.
3. Langelier W. F. — Journal American Water works Association, 46, 461, 1954.
4. Халлиев Н. П. — Тр. Института ВОДГЕО. Водоснабжение, вып. 8, 1964.

УДК 547.21

А. А. ОВЕЗОВА
Б. А. ТАИМОВА
С. Р. СЕРГИЕНКО

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕЛЕКЕНСКОЙ МОРСКОЙ НЕФТИ

В ранее опубликованных работах нашей лаборатории [1—11] были детально охарактеризованы состав и строение углеводородов высокомолекулярной части промышленных нефтей месторождений Западной Туркмении (Котур-Тепе, Алигул). Несмотря на наличие ряда особенностей у каждой из исследованных нефтей, их объединяет одна весьма существенная общность — сильное преобладание среди высокомолекулярных углеводородов парафино-циклопарафиновых гибридных структур и весьма незначительное содержание в этих нефтях сераорганических соединений. Обе эти особенности нефтей прикаспийских месторождений представляются крайне интересными в научном отношении, так как они свидетельствуют о высокой ценности нефтей этого района как химического сырья для производства органических химикатов и моторных топлив высокого качества.

Развивая далее систематические исследования по установлению строения высокомолекулярных соединений нефти, мы взяли в качестве объекта исследования челекенскую морскую нефть из скважины № 211, пробуренной на незначительной глубине моря, вблизи западной окраины Челекена.

Несомненно, морские площади Каспия, расположенные между Челекеном и Апшероном, являются высокоперспективными в отношении нефтеносности. Поэтому изучение химической природы и определение потенциальных возможностей этих нефтей как химического сырья крайне актуально и интересно.

Так как в групповом составе высокомолекулярной углеводородной части морской челекенской нефти более 3/4 составляют гибридные парафино-циклопарафиновые углеводороды, то вполне естественно, что именно эта группа углеводородов исследовалась особенно подробно с использованием методов хроматографии, избирательной жидкофазной каталитической дегидрогенизации, молекулярной спектроскопии и др.

Экспериментальная часть

Нефть, отобранная из скважины № 211 27 февраля 1964 г., разгонялась на стандартные бензиновые и 50-градусные газойлемасляные фракции на аппарате Гадаскина с кубиком с электрообогревом. Загруз-

за нефти в куб (емкость 5 л) составляла 3,0—3,5 кг. Разгонка велась в условиях, исключающих воздействие высоких температур (температура куба не превышала 280°). Легкая часть отгонялась при атмосферном давлении, а средние и высококипящие фракции — в вакууме.

Для определения группового углеводородного состава 50-градусных фракций, выкипающих выше 300°, использован метод адсорбционной хроматографии, в модификации для высокомолекулярных углеводородов нефти [12].

Границами раздела различных групп углеводородов приняты соответствующие значения показателя преломления.

Результаты хроматографического разделения 50-градусных фракций и углеводородов, выделенных из остатка выше 450°, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температурный интервал отбора фракции, °С	Групповой углеводородный состав			
	ПЦП	МЦА	БЦА	КПЦА
300—350	85,8	3,3	6,6	0,4
350—400	87,2	5,5	2,1	3,9
400—450	81,5	6,0	3,6	3,0
Углеводороды из остатка > 450	72,9	17,1	2,0	6,2

Как видно из табл. 1 основную массу высокомолекулярной части этой нефти составляют парафино-циклопарафиновые углеводороды (от 73% для углеводородов, выделенных из остатка до 87% для фракции 350—400°).

Свойства и структурно-групповой состав 50-градусных фракций, а также характеристика химического состава отдельных групп углеводородов приведены в табл. 2.

Степень ненасыщенности водородом с повышением температуры кипения исходной фракции возрастает.

Содержание циклопарафиновых колец в предельных углеводородах с увеличением температуры кипения исходной фракции повышается от 0,7 для фракции 300—350° до 1,7 для предельных углеводородов из остатка выше 450°.

Содержание моноциклоароматических углеводородов во фракции 300—350° составляет 3,3%, для остальных фракций 5—6%, а для остатка выше 450° — 17,1%.

Интересно отметить, что содержание бициклоароматических углеводородов уменьшается от 6,6% для 300—350° до 2,6 для углеводородов из остатка выше 450°.

Содержание полициклических углеводородов увеличивается с увеличением температуры кипения исходных фракций от 0,4 для фракции 300—350° до 6,2% для остатка выше 450°; исключение составляет фракция 400—450°, в которой содержание ПЦА углеводородов несколько ниже, чем во фракции 350—400°. Все ароматические углеводороды представляют собой гибридные структуры, то есть содержат в молекуле, наряду с ароматическими структурами, от одного до двух циклопарафиновых колец, а также парафиновые звенья. Содержание атомов углерода в парафиновых цепочках этих структур колеблется в широких пределах — от 6 до 68%.

Состав высокомолекулярных фракций челекенской морской нефти

Температурные пределы выпаривания исходных фракций °С	Группы углеводородов	Выход на фракцию, %	Выход на нефть, %	n_D^{20}	d_4^{20}	M	Структурно-групповой состав*						Элементарный состав		Формула		
							Содержание С-атомов				Число колец в молекуле			С	H	эмпирическая	общая
							Ск	Са	СЦП	Сп	К0	Ка	КЦП				
300—350	Суммарная	100,0	11,6	1,4612	0,8303	235	37,1	1,6	35,5	62,9	1,1	0,2	0,9	85,38	14,35	C _{16,7} H _{33,9}	C _n H _{2n+0,4}
	ПЦП	85,8	9,9	1,4498	0,8092	257	21,4	0	21,4	78,6	0,7	0	0,7	85,77	14,60	C _{18,4} H _{37,5}	C _n H _{2n+0,7}
	МЦА	3,3	0,3	1,5103	0,9152	221	39,1	15,4	23,7	60,9	1,9	0,9	1,0	88,37	11,61	C _{16,3} H _{25,7}	C _n H _{2n-16,9}
	КБЦА	6,6	0,6	1,5772	0,9897	173	82,0	62,0	20,0	18,0	2,3	1,5	0,8	90,56	9,16	C _{13,0} H _{15,8}	C _n H _{2n-10,2}
	КПЦА	0,4	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
350—400	Суммарная	100,0	9,8	1,4665	0,8342	293	25,5	9,5	16,0	74,5	1,0	0,3	0,7	86,62	13,34	C _{21,1} H _{39,1}	C _n H _{2n-3,1}
	ПЦП	87,2	8,5	1,4555	0,8239	331	23,9	0	23,9	76,1	1,0	0	1,0	85,25	14,42	C _{23,7} H _{48,1}	C _n H _{2n+0,7}
	МЦА	5,5	0,5	1,5134	0,9218	297	32,1	28,3	3,8	67,9	1,2	1,0	0,2	88,60	11,39	C _{21,9} H _{33,8}	C _n H _{2n-10,0}
	КБЦА	2,1	0,2	1,5780	1,0067	266	78,0	49,2	28,8	22,0	3,3	1,9	1,4	89,42	9,73	C _{19,8} H _{25,9}	C _n H _{2n-13,7}
	КПЦА	3,9	0,4	1,6133	1,0517	234	94,1	58,6	35,5	5,9	3,6	2,2	1,4	91,72	8,45	C _{17,9} H _{19,8}	C _n H _{2n-16,0}
400—450	Суммарная	100,0	8,5	1,4747	0,8556	312	33,3	12,6	20,7	66,7	1,4	0,5	0,9	86,47	12,41	C _{22,5} H _{38,7}	C _n H _{2n-6,3}
	ПЦП	81,5	6,9	1,4625	0,8386	362	28,7	0	28,7	71,3	1,4	0	1,4	86,08	14,22	C _{26,0} H _{51,5}	C _n H _{2n-0,5}
	МЦА	6,0	0,5	1,5112	0,9188	329	49,4	25,5	23,9	50,6	2,4	1,0	1,4	88,27	12,06	C _{24,2} H _{39,7}	C _n H _{2n-8,7}
	КБЦА	3,6	0,3	1,5820	1,0025	309	70,8	49,6	21,2	29,2	3,5	2,3	1,2	90,22	9,86	C _{23,2} H _{30,2}	C _n H _{2n-16,2}
	КПЦА	3,0	0,2	1,6123	1,0133	263	71,8	67,7	4,1	28,2	3,0	2,8	0,2	90,89	8,95	C _{19,9} H _{23,5}	C _n H _{2n-16,3}
Углеводороды из остатка 450	Суммарная	100,0	33,2	1,4750**	0,8570**	496	32,8	10,5	22,3	67,2	2,4	0,6	1,8	86,61	13,49	C _{35,8} H _{67,0}	C _n H _{2n-9,6}
	ПЦП	72,9	24,2	1,4606	0,8387	535	26,2	9,5	16,7	73,8	2,0	0,3	1,7	86,34	13,90	C _{38,5} H _{74,4}	C _n H _{2n-2,5}
	МЦА	17,1	5,6	1,4861	0,8786	426	42,5	19,9	22,6	57,5	2,7	1,0	1,7	86,75	12,85	C _{30,5} H _{54,7}	C _n H _{2n-6,9}
	КБЦА	2,0	0,7	1,5298	0,9399	319	64,1	35,5	28,6	35,9	3,2	1,5	1,7	87,12	11,25	C _{23,1} H _{35,9}	C _n H _{2n-10,3}
	КПЦА	6,2	2,1	1,5680	0,9824	280	75,7	54,4	21,3	24,3	3,4	2,3	1,1	89,67	10,20	C _{20,9} H _{28,6}	C _n H _{2n-13,2}

* Предельные углеводороды и суммарные фракции рассчитаны по $n-d-M$, а ароматические по Хазельвуду.

** При 70°C.

Интересно отметить, что в челекенской морской нефти, так же как и в ранее исследованной нами челекенской нефти месторождения Алигул [4], особенно в остатке выше 450°, содержится значительное количество полициклических ароматических соединений, в отличие от котуртепинской нефти, где эти углеводороды практически отсутствуют.

Жидкофазная избирательная каталитическая дегидрогенизация парафино-циклопарафиновых углеводородов

Дегидрогенизация проводилась по методике и в аппаратуре, описанной в работе [13].

Фракция 300—350°. Исходные парафино-циклопарафиновые углеводороды, выделенные методом адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК из 50-градусных фракций нефти, характеризуются сравнительно низкими удельным весом и показателем преломления (табл. 2). Исходные парафино-циклопарафиновые углеводороды этой фракции содержат 20 атомов углерода и 38 атомов водорода и отвечают общей формуле $C_nH_{2n+0,7}$.

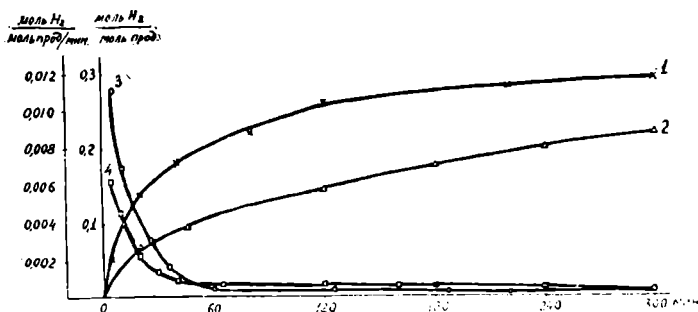


Рис. 1. Скорость выделения водорода при дегидрогенизации ПЦП углеводородов фракции 300—350°. 1, 2 — суммарное количество выделившегося водорода при I и II стадиях дегидрогенизации; 3, 4 — скорость выделения водорода на моль углеводородов при I и II стадиях дегидрогенизации.

После первой стадии дегидрогенизации ПЦП углеводородов фракции 300—350° выделилось 0,3 моля H_2 на моль исходных углеводородов (рис. 1), причем за первые 3 часа выделилось 0,26 моля H_2 на моль углеводорода (345 мл или 87% H_2), а за следующие 2 часа выделилось 0,04 моля H_2 (13%).

Во второй стадии выделилось 0,2 моля H_2 /моль продукта, из них 0,15 моля (75% H_2) выделилось за первые 3 часа.

Катализаты обеих стадий дегидрогенизации подвергнуты адсорбционно-хроматографическому анализу на силикагеле АСК.

За две стадии процесса дегидрогенизации ПЦП углеводородов фракции 300—350° образовалось 5,8% моноциклоароматических и 0,4% бициклоароматических углеводородов.

Моноциклоароматические углеводороды представляют собой углеводороды гибридного строения, в молекуле которых содержится в среднем одно ароматическое и одно циклопарафиновое кольцо.

Немногом более 50% атомов углерода в молекуле имеют алифатическую природу (табл. 3). Полученные при дегидрогенизации ароматические углеводороды отвечают гомологическому ряду $C_nH_{2n-8,1}$.

Содержание циклопарафиновых колец в остаточных ПЦП углеводородах дегидрогенизата снизилось по сравнению с исходной фракцией на 0,1 (с 0,7 до 0,6), то есть на 14%. Следовательно, основную часть циклопарафиновых колец составляют циклопентановые.

Фракция 350—400°. ПЦП углеводороды этой фракции содержат в молекуле 24 атома углерода и 48 атомов водорода и отвечают общей формуле $C_n H_{2n+0,7}$ (табл. 2). Атомы углерода, входящие в циклические структуры составляют 23%, остальные 77% приходятся на парафиновые цепочки.

В первой стадии дегидрогенизации ПЦП углеводородов выделилось (0,5 моля H_2 /моль продукта, из них 0,47 (94%) выделилось за первые три часа (рис. 2). Содержание циклопарафиновых колец снизилось на 0,2 (табл. 4).

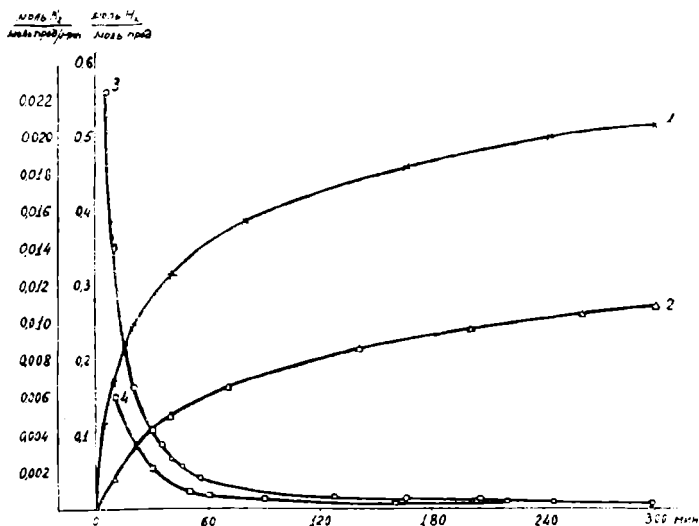


Рис. 2. Скорость выделения водорода при дегидрогенизации ПЦП углеводородов фракции 350—400°. 1,2—суммарное количество выделившегося водорода при I и II степенях дегидрогенизации; 3,4—скорость выделения водорода на моль углеводородов при I и II степенях дегидрогенизации.

Во второй стадии дегидрогенизации выделилось 0,28 моля H_2 /моль продукта, из них 0,23 (82%) за первые 3 часа опыта. Всего за 2 стадии дегидрогенизации выделилось 0,8 моля H_2 /моль продукта. Всего при дегидрогенизации ПЦП углеводородов фракции 350—400° образовалось 13,7% ароматических углеводородов, из них 12,9% (или 93,5%) МЦА и 0,8% БЦА.

Содержание циклопарафиновых колец в остаточных ПЦП углеводородах 0,6, то есть снизилось на 0,4 по сравнению с исходными ПЦП углеводородами. Следовательно, в исходных ПЦП углеводородах содержалось 60% циклопентановых колец и 40% циклогексановых. Образовавшиеся при дегидрогенизации МЦА углеводороды представляют собой гибридные структуры, содержащие 20 атомов углерода и 33 атома водорода в усредненной молекуле. В среднем на молекулу приходится одно бензольное и одно циклопентановое кольцо. По составу углеводорода они отвечают общей формулой $C_n H_{n-8,3}$.

Фракция 400—450°. ПЦП углеводороды этой фракции содержат 1,5 циклопарафиновых колец в молекуле и имеют эмпирическую формулу $C_{26,0}H_{51,5}$ (табл. 2). Атомы углерода входящие в циклопарафиновые кольца, составляют 29%.

При первой стадии дегидрогенизации ПЦП углеводородов этой фракции выделилось 0,67 молей H_2 /моль продукта, из них 0,58 моля (87%) выделилось в первые 3 часа. Во второй стадии выделилось 0,17 моля H_2 /моль продукта, из них 0,13 (76%) выделилось в первые 3 часа дегидрогенизации. За две стадии выделилось 0,84 моля H_2 /моль продукта (рис. 3).

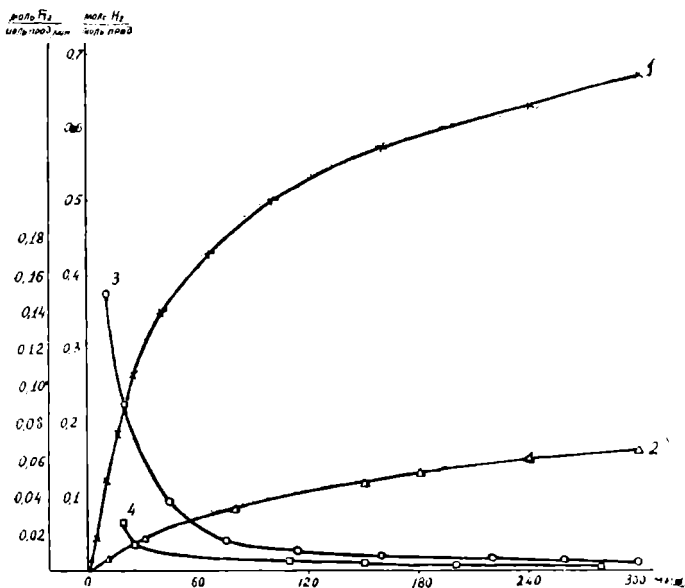


Рис. 3. Скорость выделения водорода при дегидрогенизации ПЦП углеводородов фракции 400—450°. 1, 2 — Суммарное количество выделившегося водорода при I и II ступенях дегидрогенизации; 3, 4 — скорость выделения водорода на моль углеводородов при I и II ступенях дегидрогенизации.

В результате дегидрогенизации ПЦП углеводородов фракции 400—450° образовалось 15,4% ароматических углеводородов, из них МЦА 11,9% (77%) и БЦА — 3,5%. Содержание циклопарафиновых колец в остаточных ПЦП углеводородах дегидрогенизации 1,2, то есть снизилось против содержания их в исходных ПЦП углеводородах фракции 400—450° на 0,3 (с 1,5 до 1,2) (табл. 5). Полученные данные свидетельствуют о том, что основную массу циклопарафиновых колец (80%) в исходных ПЦП углеводородах составляют циклопентановые кольца.

Моноциклоароматические углеводороды, выделенные из дегидрогенизатов, представляют собой гибридные структуры с одним бензольным и одним циклопентановым кольцом, отвечающие общей формуле $C_nH_{2n-9,4}$. В усредненной молекуле МЦА углеводородов около 62% приходится на алифатические структурные звенья (табл. 5).

Состав и свойства ПЦП углеводородов фракции 400—450° до и после дегидрогенизации

Таблица 5

Углеводороды	Выход катализата, %	Выход на катализат, %	n_D^{20}	d_4^{20}	M	Структурно-групповой состав						Элементарный состав, %		Формула		
						Содержание С-атомов				Число колец в молекуле			С	Н	эмпирическая	общая
						Скол	СА	СП	СЦ	КО	КА	КЦП				
Исходные ПЦП	100,0		1,4625	0,8386	362	28,7	0	71,3	28,7	1,5	0	1,5	86,08	14,22	$C_{26,0}H_{51,5}$	$C_n H_{2n-0,5}$
Неразделенные ПЦП	96,7	100,0	1,4658	0,8427	337	31,9	0	68,1	31,9	1,5	0	1,5	85,79	14,25	$C_{24,1}H_{48,0}$	$C_n H_{2n+0,2}$
МЦА		86,7	1,4612	0,8384												
БЦА		6,6 2,1														
Исходные ПЦП	100,0		1,4612	0,8384	337	31,9	0	68,1	31,9	1,5	0	1,5	85,79	14,25	$C_{24,1}H_{48,0}$	$C_n H_{2n+0,2}$
Неразделенные ПЦП	97,6	100,0	1,4677	0,8355	306	31,1	0	68,9	31,1	1,2	0	1,2	85,79	14,25	$C_{21,9}H_{43,8}$	$C_n H_{2n+0,2}$
МЦА		92,1	1,4591	0,8310												
БЦА		6,1 1,6														
МЦА		11,9	1,5009	0,8941	350	38,4	24,0	61,6	14,4	1,9	1,0	0,9	86,77	11,79	$C_{25,3}H_{41,2}$	$C_n H_{2n-9,4}$
БЦА		3,5	1,5594	0,9754	298	66,4	42,4	33,6	24,0	3,1	1,8	1,3	88,67	10,15	$C_{22,0}H_{30,3}$	$C_n H_{2n-13,7}$

Состав и свойства ПЦП углеводородов из остатка выше 450° до и после дегидрогенизации

Таблица 6

Углеводороды	Выход катализата, % вес.	Выход на катализат, % вес.	n_D^{20}	d_4^{20}	M	Структурно-групповой состав						Элементарный состав		Формула		
						Содержание С-атомов				Число колец в молекуле			С	Н	эмпирическая	общая
						Скол	СА	СП	СЦ	КО	КА	КЦ				
Исходные ПЦП	100,0		1,4606	0,8387	535	29,3	0	70,7	29,3	2,3	0	2,3	86,34	13,90	$C_{38,5}H_{71,4}$	$C_n H_{2n-2,6}$
Неразделенные ПЦП	97,6	100,0	1,4839	0,8756	510	28,2	1,1	71,8	27,1	2,1	0,1	2,0	86,41	13,89	$C_{36,7}H_{70,8}$	$C_n H_{2n-2,6}$
МЦА		87,0	1,4791	0,8687												
БЦА		9,2 3,0														
Исходные ПЦП	100,0		1,4805	0,8716	500	27,6	1,8	72,4	25,8	2,0	0,1	1,9	86,15	14,04	$C_{35,9}H_{70,2}$	$C_n H_{2n-1,6}$
Неразделенные ПЦП	97,3	100,0	1,4787	0,8668												
МЦА		93,2														
БЦА		3,4 1,9														
МЦА		12,2	1,5060	0,9114	480	38,9	17,5	61,1	21,4	2,8	1,0	1,8	87,43	12,74	$C_{35,0}H_{61,2}$	$C_n H_{2n-8,8}$
БЦА		4,7	1,5352	0,9509	294	61,2	34,4	38,8	26,8	2,7	1,3	1,4	89,82	10,03	$C_{22,0}H_{29,5}$	$C_n H_{2n-14,5}$

Бициклоароматические углеводороды, выделенные из дегидрогенизатов, представляют собой также гибридные структуры, отвечающие общей формуле $C_n H_{2n-13,7}$. Из общего числа циклических элементов в молекуле два составляют бензольные кольца и 1,3 циклопентановые. Содержание около 1/3 атомов углерода входят в состав парафиновых звеньев.

Углеводороды из остатка выше 450° . 73% углеводородов из остатка выше 450° составляют ПЦП углеводороды. Они характеризуются высоким содержанием циклопарафиновых колец (в среднем 2 кольца на молекулу), отвечают общей формуле $C_n H_{2n-2,6}$ и содержат в усредненной молекуле 39 C-атомов (табл. 2).

В первой стадии дегидрогенизации выделилось 0,4 моля H_2 на один моль исходных углеводородов (рис. 4). Как и при дегидрогенизации дистиллатных фракций, дегидрогенизация практически заканчивается в первые три часа работы.

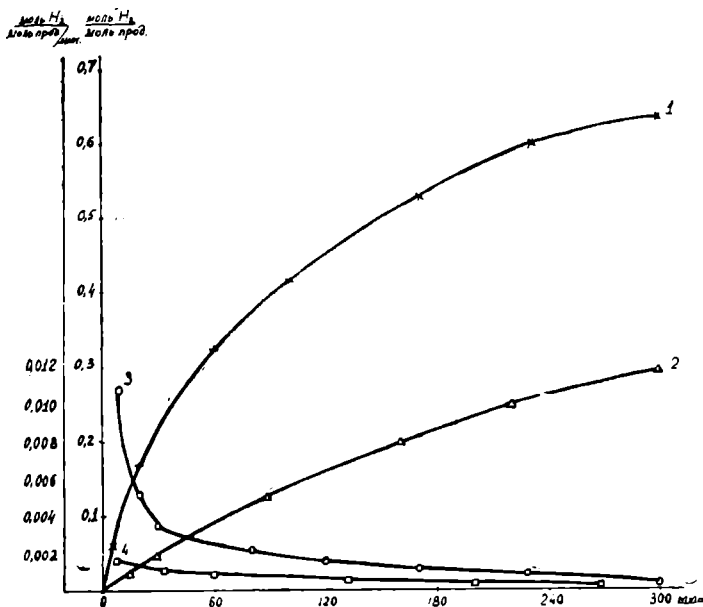


Рис. 4. Скорость выделения водорода при дегидрогенизации ПЦП углеводородов, выделенных из остатка $> 450^\circ$. 1,2 — суммарное количество выделившегося водорода при I и II ступенях дегидрогенизации; 3,4 — скорость выделения водорода на моль углеводородов при I и II ступенях дегидрогенизации.

Адсорбционной хроматографией из катализата первой стадии процесса выделено 12,2% ароматических углеводородов, из них 9,2% (75%) МЦА и 3,0% — бициклоароматических углеводородов (табл. 6). Содержание циклопарафиновых колец в остаточных ПЦП углеводородах катализата первой стадии дегидрогенизации — 2,0, то есть снизилось на 0,3 (13%) по сравнению с исходными ПЦП углеводородами.

На второй стадии дегидрогенизации выделилось еще 0,2 моля H_2 на моль продукта и образовалось 5,3% ароматических углеводородов (МЦА — 3,4%; БЦА — 1,9%). Суммарное количество образовавшихся при дегидрогенизации ароматических углеводородов составляет 16,9%, из них моноциклоароматических — 12,2% (или 72% от общего количества), бициклоароматических — 4,7%.

Результаты жидкофазной каталитической дегидрогенизации ПЦП углеводородов высокомолекулярных фракций челекенской морской нефти

Температурные пределы выкипания фракций, °С	Степень дегидрогенизации	Выход водорода моль Н ₂ /моль продукта		Выход ароматических углеводородов на исходную фракцию, % вес.					Количество гексаметиленовых колец от общей суммы циклопарафиновых колец в молекуле	↕ ↕
		по ступеням	суммарно	МЦА		БЦА		Всего		
				по ступеням	суммарно	по ступеням	суммарно			
300—30	I*	0,30	0,50	4,0	5,8	0,1	0,4	6,2	14,3	6,0
	II	0,20		1,8		0,3				
350—400	I	0,50	0,78	7,1	12,9	0,2	0,8	13,7	40,0	1,5
	II	0,28		0,6						
400—450	I	0,67	0,84	6,6	11,9	2,1	3,5	15,4	20,0	4,0
	II	0,17		5,3		1,4				
Углеводороды из остатка 450	I	0,61	0,81	9,2	12,2	3,0	4,7	16,9	17,4	4,7
	II	0,20		3,0		1,7				

Циклогексановые кольца в ПЦП углеводородах из остатка выше 450° составляют 17,4% от общего числа циклопарафиновых колец.

Моноциклоароматические углеводороды, образовавшиеся при дегидрогенизации, представляют собой гибридные структуры с одним ароматическим и двумя циклопентановыми кольцами в молекуле.

Результаты жидкофазной каталитической дегидрогенизации ПЦП углеводородов высокомолекулярных фракций челекенской морской нефти приведены в табл. 7.

Сопоставление результатов дегидрогенизации ПЦП углеводородов этой нефти показывает, что количество выделяющегося водорода и количество образовавшихся при дегидрогенизации ароматических углеводородов возрастает с повышением температуры кипения исходной фракции; наибольшее количество гексаметиленовых колец в общей сумме циклопарафинов содержится во фракции 350—400° (40%), а в ПЦП углеводородах фракций 300—350°, 400—450° и остатка выше 450° циклопентановые кольца содержатся в количестве 80—85%.

Выводы

1. Изучено строение высокомолекулярных углеводородов челекенской морской нефти с использованием методов адсорбционной хроматографии и избирательной жидкофазной каталитической дегидрогенизации.

2. Показано, что предельные углеводороды, составляющие 73—87% всех высокомолекулярных углеводородов, представлены преимущественно гибридными парафиноциклопарафиновыми структурами, содержащими в молекуле 1—2 циклопарафиновых кольца.

3. Установлено, что содержание циклогексановых колец в отдельных фракциях колеблется от 14 до 40% от суммарного количества циклопарафиновых колец; с повышением молекулярного веса предельных углеводородов доля циклогексановых колец несколько уменьшается.

4. Ароматические углеводороды имеют гибридное строение и представляют парафино-циклопарафино-ароматические структуры с 1—2 циклопарафиновыми кольцами в усредненной молекуле.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
15 марта 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Гарбалинский В. А. — Сб. Нефтехимия. Изд. АН ТССР, Ашхабад, 1963, стр. 105.
2. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Мурадова Г. А., Короткий А. Г. — Сб нефтехимия. Изд. АН ТССР, 1963, стр. 113.
3. Мурадова Г. А., Сергиенко С. Р., Короткий А. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 16, 1963.
4. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Таимова Б. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 30, 1963.
5. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Гарбалинский В. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 40, 1963.
6. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 45, 1963.
7. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А. и др. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 8, 1964.
8. Сергиенко С. Р., Мурадова Г. А., Короткий А. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 46, 1964.
9. Сергиенко С. Р., Челпанова М. П., Гарбалинский В. А., Козырева А. С. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 33, 1965.
10. Мурадова Г. А., Короткий А. Г., Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Гарбалинский В. А., Овезова А. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 42, 1965.
11. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Челпанова М. П., Гукасова Р. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 48, 1965.
12. Сергиенко С. Р., Михновская А. А. — Тр. комиссии по аналитической химии, т. VI (IX), 1955, стр. 162.
13. Сергиенко С. Р., Лебедев Е. В. — Избирательная каталитическая дегидрогенизация высокомолекулярных углеводов. Изд. АН ТССР, Ашхабад, 1961.

УДК 665.53

Б. А. ТАИМОВА
С. Р. СЕРГИЕНКО

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ЧЕЛЕКЕНСКОЙ МОРСКОЙ НЕФТИ

В ранее опубликованных нами исследованиях [1, 2] изучалось влияние химической природы углеводородов высокомолекулярной части нефтей месторождений Алигул (п-ов Челекен) и Котур-Тепе на состав и выходы продуктов каталитического крекинга.

Объектом настоящего исследования была морская нефть, отобранная из скважины № 211 у эстакады (Западное побережье п-ова Челекен). Данные об углеводородном составе и строении основных групп углеводородов, охарактеризованных с помощью методов адсорбционной хроматографии, избирательной жидкофазной каталитической дегидрогенизации и молекулярной спектроскопии, приведены в предыдущем сообщении [3].

Поскольку Челекенская морская нефть является наиболее парафинистой из трех исследованных нами нефтей (содержание ПЦП углеводородов в фракциях, выкипающих выше 300°, колеблется от 73 до 86%), было решено провести каталитический крекинг ПЦП углеводородов, выделенных из дистиллатных фракций 300—350, 350—400 и 400—450°.

Знание химической природы всех групп углеводородов, входящих в высокомолекулярную часть этой нефти, дала возможность достаточно полно изучить скорость, направление, характер и глубину превращений этих углеводородов при каталитическом крекинге на промышленном алюмосиликатном катализаторе и установить зависимость течения процесса от химической природы исходного материала.

Экспериментальная часть

Крекингу подвергались высокомолекулярные 50-градусные фракции нефти и ПЦП углеводороды, выделенные из этих фракций. Процесс проводился в вертикальной проточной установке при температуре 450° и объемной скорости 1,0 час⁻¹. Продолжительность опыта 30 минут. Для каждой фракции проведено по 4—5 параллельных опыта. Катализаты разгонялись с отбором фракций: НК — 200°; 200—300°; 300—НК исходной фракции; фракция, выкипающая в пределах температуры кипения исходной фракции (сырья), и остаток выше конца кипения исходной фракции.

Активность катализатора определялась по фракции 200—300° той же нефти ($d_4^{20} = 0,8246$; $n_D^{20} = 1,4578$), крекинг которой проводился в стандартных условиях.

Характеристика исходных фракций приведена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Свойства исходных фракций													
Фракция, °С	Выход на нефть, %	d_4^{20}	n_D^{20}	M	Групповой состав, %		Структурно-групповой состав						
					ароматических	ПЦП	Содержание С-атомов, %			Число колец в молекуле			
							Са	Сц	Сп	Ко	Ка	Кц	Кц/Ка
300—350	11,6	0,8303	1,4612	232	10,3	85,8	1,6	35,5	62,9	1,1	0,2	0,9	4,5
350—400	9,8	0,8342	1,4665	293	11,5	87,2	9,5	16,0	74,5	1,0	0,3	0,7	2,3
400—450	8,5	0,8556	1,4747	312	12,6	81,5	12,6	20,7	66,7	1,4	0,5	0,9	1,8
Выше 450	33,2	0,8570*	1,4750*	496	25,3	72,9	10,5	22,3	67,2	2,4	0,6	1,8	3,0

Таблица 2

Свойства и структурно-групповой состав ПЦП углеводородов, выделенных из высокомолекулярных 50-градусных фракций челекенской морской нефти

Фракция, из которой выделены углеводороды, °С	Выход, %		d_4^{20}	n_D^{20}	M	Структурно-групповой состав						
	на фракцию	на нефть				Содержание С-атомов, %			Число колец в молекуле			
						Са	Сц	Сп	Ко	Ка	Кц	Кц/Ка
300—350	85,8	9,9	0,8092	1,4498	257	0	21,4	78,6	0,7	0	0,7	6,0
350—400	87,2	8,5	0,8239	1,4555	334	0	23,9	76,1	1,0	0	1,0	1,5
400—450	81,5	6,9	0,8386	1,4625	362	0	28,7	71,3	1,4	0	1,4	4,0

О направлении и глубине каталитического крекинга неразделенных фракций нефти и выделенных из них ПЦП углеводородов судили по выходу продуктов крекинга (табл. 3).

Таблица 3

Продукты крекинга	Выход продуктов крекинга								
	Температурные пределы выкипания исходных фракций, °С					остаток обессмоленных и деароматизированных	ПЦП углеводороды фракций		
	200—300	300—350	350—400	400—450	300—350		350—400	400—450	
Газ	1,43	16,7	16,5	16,6	12,8	14,9	20,2	14,1	
Катализат	83,6	78,7	75,0	74,8	72,8	80,8	74,0	76,3	
Кокс	2,9	3,6	6,1	6,6	11,7	3,7	3,8	5,4	

Из данных табл. 3 видно, что с повышением температуры кипения исходных фракций нефти, постепенно снижается выход жидких катализаторов и усиливается коксообразование, причем деароматизация фракций количественно почти не сказалась на выходе газообразных и жидких продуктов крекинга, наблюдается лишь вполне естественное уменьшение выхода кокса при крекинге ПЦП углеводородов, выделенных из фракций 350—400, 400—450°. Наиболее сильно сказываются ароматические углеводороды на коксообразовании фракций 350—400°. Так, фракция 300—350° и выделенные из нее ПЦП углеводороды при крекинге дают одинаковое количество кокса (3,6—3,7%), тогда как при крекинге фракций 350—400° образуется кокса на 60% больше, чем при крекинге ПЦП углеводородов из этой фракции (6,1 и 3,8% соответственно).

Таблица 4

Выход и фракционный состав жидких катализаторов крекинга высокомолекулярных фракций

Исходные фракции, °С	Выход жидких продуктов крекинга									
	Всего катализата	НК—200		200—300°		НК до НК исходной фракции		выше НК исходной фракции		
		на катализат	на исходную фракцию	на катализат	на исходную фракцию	на катализат	на исходную фракцию	на катализат	на исходную фракцию	
200—300	83,6	31,4	26,3	66,1	55,3	31,4	26,3	67,1	55,1	
300—350	78,7	20,8	16,4	37,8	29,8	58,6	46,2	36,7	28,9	
350—400	75,0	33,5	25,1	13,3	10,0	77,5	58,1	17,4	13,0	
400—450	74,8	43,6	32,6	13,0	9,7	75,1	56,2	20,8	15,6	
Остаток 450	72,8	52,3	38,1	19,0	13,8	86,6	63,0	8,9	6,5	
ПЦП углеводороды фракций, °С	300—350	80,8	32,0	25,9	40,7	33,0	72,7	58,9	20,6	16,7
	350—400	74,0	37,3	27,6	11,8	8,7	71,7	53,0	27,1	20,0
	400—450	76,3	53,4	40,7	13,1	10,0	84,6	64,5	11,4	8,8

Деароматизация фракций сказалась на фракционном составе жидких катализаторов (табл. 4) крекинга и на количественном соотношении основных компонентов газов крекинга (табл. 5).

Таблица 5

Состав газа, образовавшегося при крекинге высокомолекулярных фракций (объем. %)*

Компоненты газа	Температурные пределы выкипания исходных фракций, °С				ПЦП углеводороды фракций		
	300—350	350—400	400—450	углеводороды из остатка 450°	ПЦП углеводороды фракций		
					300—350	350—400	400—450
H ₂	—	—	—	—	—	5,5	—
C ₂ H ₄	34,7	36,0	12,6	34,8	34,1	36,2	38,6
C ₃ H ₆	0,5	0,3	2,8	—	0,7	1,1	—
C ₄ H ₈	0,3	0,2	1,3	0,5	—	1,1	0,8
C _n H _{2n}	35,5	36,5	16,7	35,3	34,8	38,4	39,4
C _n H _{2n+2}	64,5	64,5	83,3	64,7	65,2	56,1	60,6

* Анализ газа выполнен на газоанализаторе ВТИ-2.

Как видно из табл. 4 при крекинге ПЦП углеводородов увеличивается выход бензиновой фракции НК—200° (для фракции 350—400° на 4%, а для фракций, 300—350 и 400—450°—более чем на 11%).

Из данных табл. 5 видно, что состав газов крекинга углеводородов до и после деароматизации качественно мало отличается между собой. Основную часть непредельных углеводородов от 75 до 98% составляет этилен. За исключением фракции 400—450°, где после деароматизации наблюдается значительное (с 13 до 39%) увеличение выхода этилена, при крекинге всех фракций и выделенных из них ПЦП углеводородов образуется приблизительно одинаковое количество (34,0—38,6%) этилена.

Основные направления и степень превращений углеводородов исходных фракций челекенской нефти представлены в табл. 6.

Таблица 6

Основные направления и глубина превращений углеводородов исходных фракций нефти

Исходная фракция, пределы выпаривания, °С	Коэффициент конверсии исходной фракции						
	суммарное превращение	в жидкие продукты крекинга		в газообразные продукты		в кокс	жидкость газ
		превращение	избирательность, %	превращение	избирательность, %		
300—350	0,67	0,46	68,7	0,17	25,4	0,04	2,7
350—400	0,80	0,58	72,5	0,16	20,0	0,06	3,6
400—450	0,80	0,56	70,0	0,17	21,3	0,07	3,3
выше 450	0,88	0,63	71,6	0,13	14,8	0,12	4,8
300—350	0,78	0,59	75,6	0,15	19,2	0,04	3,9
350—400	0,77	0,53	68,8	0,20	26,0	0,04	2,7
400—450	0,84	0,65	77,4	0,14	16,7	0,05	4,7

Суммарный коэффициент конверсии, как видно из табл. 6, возрастает от 0,67 до 0,88 с увеличением молекулярного веса исходных фракций, в основном за счет превращения в жидкие продукты крекинга, поскольку удельная доля реакций газообразования удерживается для всех фракций практически на одном уровне (0,14—0,17).

Деароматизация фракций мало сказалась на суммарной степени превращения углеводородов, но несколько снизила долю газо- и коксообразования, что способствовало некоторому повышению выхода жидких продуктов крекинга.

Состав и свойства жидких продуктов каталитического крекинга сырых фракций и соответствующих парафиноциклопарафиновых углеводородов приведены соответственно в табл. 7 и 8.

Из этих данных видно, что с ростом молекулярного веса исходных фракций нефти увеличивается выход бензиновой фракции (НК—200°), причем при крекинге деароматизированных углеводородов фракции 300—350° заметно (на 11%) увеличивается выход бензина.

Максимальное содержание непредельных углеводородов в бензиновой части наблюдалось при крекинге фракции 400—450°.

Обращает внимание специфическое поведение при крекинге фракции 350—400°. По общей степени конверсии она ведет себя так же, как и все остальные фракции, но отличается от них по глубине превращения и, следовательно, по соотношению продуктов реакции. При незначительном содержании ароматических углеводородов в этой фракции,

Таблица 7

Состав и свойства жидких продуктов каталитического крекинга высокомолекулярных фракций морской нефти

	Исходные фракции, °С																						
	200—300				300—350				350—400					400—450					выше 450				
	катали- зат	НК—200	200—300	> 300	катали- зат	НК—200	200—300	> 300	катали- зат	НК—200	200—300	300—350	> 350	катали- зат	НК—200	200—300	300—400	> 400	катали- зат	НК—200	200—300	350—400	> 400
Выход, % на фракцию на катализат	83,6	26,3	55,3	1,2	78,7	16,4	29,8	28,9	75,0	25,1	10,0	23,0	13,1	74,8	32,6	9,7	13,8	15,6	72,8	38,1	13,8	11,1	6,5
	100,0	31,4	66,1	1,5	100,0	20,8	37,8	36,7	100,0	33,5	13,3	30,7	17,4	100,0	43,6	13,0	18,5	20,8	100,0	52,3	19,0	15,3	8,9
n_D^{20}	1,4526	1,4497	1,4554	—	1,4677	1,4421	1,4720	1,4659	1,4696	1,4318	1,5087	1,4699	1,4774	1,4720	1,4237	1,5162	1,5062	1,4794	1,4700	1,4219	1,5077	1,5543	1,5374
d_4^{20}	0,7836	0,7589	0,8097	—	0,8207	0,7451	0,8314	0,8221	0,8212	0,7452	0,8337	0,8310	0,8466	0,8205	0,7767	0,8917	0,8771	0,8440	0,7979	0,7361	0,8310	0,9416	0,9341
Йодное число	1,9	29,7	1,9	—	12,6	37,3	3,5	—	15,3	33,8	1,6	—	—	25,9	44,5	1,9	—	—	29,4	37,7	10,6	—	—
Содержание сернистых, %	20,0	37,5	15,0	—	20,0	39,5	23,5	—	25,5	33,0	51,5	—	—	29,0	26,0	61,5	—	—	39,0	24,0	52,0	—	—

Таблица 8

Состав и свойства жидких продуктов крекинга ПЦП углеводородов, выделенных из высокомолекулярных фракций морской нефти

	ПЦП углеводороды фракций, °С														
	300—350					350—400					400—450				
	катали- зат	НК—200	200—300	> 300	катали- зат	НК—200	200—300	300—350	> 350	катали- зат	НК—200	200—300	300—400	> 400	
Выход, % на фракцию на катализат	80,8	25,9	33,0	16,6	74,0	27,6	8,7	16,7	20,1	76,3	40,7	10,0	13,7	8,7	
	100,0	32,0	40,7	20,5	100,0	37,3	11,8	22,6	27,1	100,0	53,4	13,1	18,0	11,4	
n_D^{20}	1,4543	1,4087	1,4586	1,4601	1,4533	1,4239	1,4596	1,4954	1,4660	1,4724	1,4215	1,5114	1,4911	1,4724	
d_4^{20}	0,7784	0,6889	0,8133	0,8135	0,7870	0,7294	0,8173	0,8646	0,8213	0,7834	0,7309	0,8857	0,8620	0,8364	
Йодное число	10,5	36,5	1,4	—	14,5	19,4	4,1	—	—	20,7	36,4	24,3	—	—	
Содержание сернистых, %	17,0	17,0	21,0	—	—	26,5	10,5	—	—	30,0	24,0	50,5	—	—	

удаление их оказывает существенное влияние на направление и глубину крекинга. Это видно из данных табл. 4. При крекинге ПЦП углеводородов снижается, по сравнению с исходной фракцией, образование кокса на 30% и возрастает на такую же величину (30%) газообразование, при этом в составе газа не наблюдается существенного изменения. Наблюдаются существенные изменения в фракционном составе жидких продуктов крекинга — происходит уменьшение средних и тяжелых и увеличение легких фракций: выход бензина увеличивается на 10% и фракции, кипящей выше 400°, — на 54%, керосиновая же фракция уменьшается на 12,5%. Так как все исследованные высокомолекулярные фракции челекенской морской нефти мало отличаются по структурно-групповому составу, — в ПЦП части их количество циклопарафиновых колец колеблется для разных фракций в пределах 0,7—1,3, а доля алифатических атомов углерода — в пределах 71—79%, — то единственной причиной, которая может объяснить заметно отличающийся характер крекинга фракции 350—400°, может служить лишь иное соотношение пяти- и шестичленных колец в их молекулах. Как видно из табл. 2, соотношение циклопентановых колец в молекулах ПЦП углеводородов 350—400° равно 1,5:1,0, тогда как во фракции 400—450° — 4:1, а 300—350° — 6:1.

Наблюдается некоторое уменьшение процентного содержания сульфидируемых в суммарном катализате и в первых двух фракциях (НК—200, 200—300°C), полученных при крекинге ПЦП углеводородов фракций 300—350 и 350—400°.

Выводы

1. Изучен каталитический крекинг высокомолекулярных 50-градусных фракций челекенской морской нефти и выделенных из них ПЦП углеводородов.

2. Установлено, что с повышением молекулярного веса исходной фракции возрастает степень общей конверсии, выход катализата снижается, газо- и коксообразование закономерно возрастают.

3. Не обнаружено существенного различия состава газа при крекинге нефтяных фракций и ПЦП углеводородов из них различного молекулярного веса.

4. Деароматизация дистиллатных фракций мало сказалась на соотношении основных продуктов крекинга и на составе газа; удаление ароматических углеводородов оказывает заметное влияние на снижение коксообразования и повышение выходов бензина (выход бензина увеличился от 6 до 10%).

5. Максимальное содержание непредельных углеводородов в бензиновой фракции наблюдается как для сырья, так и для деароматизированных фракций при крекинге фракции 400—450°.

6. Отмечен ряд особенностей в протекании процесса крекинга и в составе образующихся продуктов фракции 350—400°, что объясняется резким преобладанием в этой фракции циклогексановых колец над циклопентановыми, по сравнению с другими фракциями.

Институт химии
АН Туркменской ССР

Поступило
15 марта 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Гарбалинский В. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1963.
2. Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 1964.
3. Овезова А. А., Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1966.

СЕРОВОДОРОД В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ЗАПАДНОГО КОПЕТ-ДАГА

Изучение процессов формирования природных газов в подземных водах — одна из важнейших задач современной гидрогеохимии.

«...Реагируя на все изменения геологического режима земной коры, газы дают ценнейшие указания для разрешения самых разнообразных вопросов геологии, начиная от выяснения условий движения подземных вод... и кончая общими региональными геотектоническими построениями» [3]. С этой точки зрения значительный интерес приобретает изучение одного из составляющих природных газовых смесей — сероводорода.

Происхождение сероводорода в подземных водах неоднократно рассматривалось в связи с проблемой формирования нефтегазовых залежей [26, 9, 10, 12], минеральных вод [22, 23, 27, 28], а также в связи с изучением процессов преобразования сульфатов сульфатовосстанавливающими бактериями [25, 24, 17]. Во всех этих работах в качестве поставщика органического углерода, необходимого для жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий, рассматриваются углеводородные соединения от твердых до газообразных, причем одни авторы основную роль в процессах сульфатредукции отводят высокомолекулярным углеводородам, другие — не отрицают возможности участия в этих процессах низкомолекулярных соединений, например метана. Решение вопроса об участии низкомолекулярных соединений в реакциях восстановления серы имеет принципиальное значение. С этой точки зрения представляют интерес материалы, полученные автором в Западном Копет-Даге.

Сероводородные воды в Западном Копет-Даге пользуются широким распространением. Издавна сероводородные источники известны в долине р. Чандыр (Елы-Су), в Сумбарской долине (Кукуртли, Бибиджан, Шихин, Дойрун), на Чаалджинской площади (Сокули) и Кюрен-Даге (Иджири). Первые сведения об условиях их выхода и химическом составе вод приводятся в работах С. И. Гулишамбарова [8], И. И. Никшича [19, 20, 21], В. В. Александрова [2, 3], М. П. Сукачевой и Г. И. Каляева*.

* Рукописи.

Содержание сероводорода определялось только в воде источника Иджири [8], для всех остальных количественные определения H_2S выполнены в 1960—1964 гг.

Сероводородные воды связаны с самыми разнообразными в литологическом и возрастном отношении породами: известняками неокома, песчаниками апта-сеномана, известняками и мергелями сенон-дания, глинами палеогена, неогеновыми песчаниками и четвертичными обломочными отложениями.

В соответствии с классификацией А. М. Овчинникова [23] воды наиболее многочисленной группы источников отличаются очень низким содержанием сероводорода, шести источников — средним и одного — высоким содержанием (колодец Куйляр, 132,6 мг/л). По величине концентрации водородных ионов (табл. 1) описываемые воды, за исключением вскрытых скважиной № 1185, являются сероводородно-гидросульфидными [18, 29].

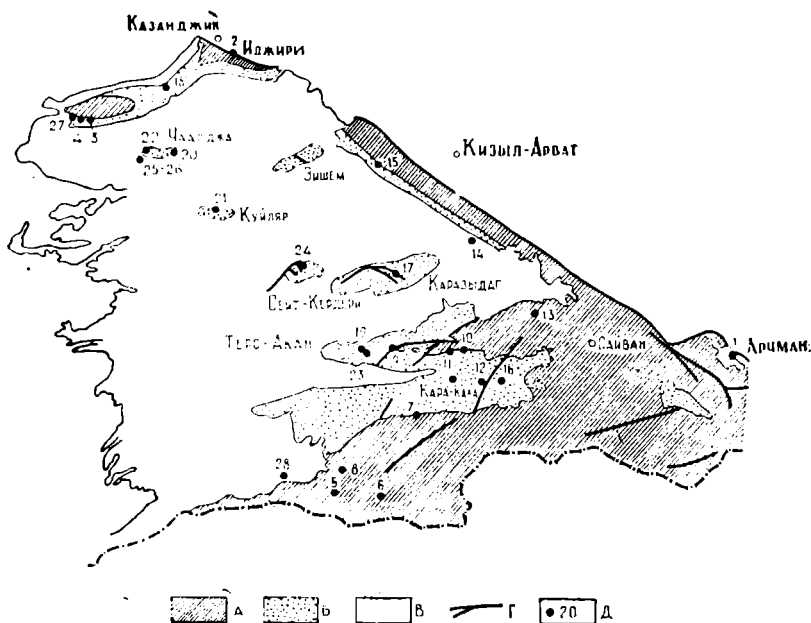


Рис. 1. Схема распространения сероводородных вод в Западном Копет-Даге. А—Песчаники, алевриты и известняки нижнего мела; Б—песчаники, алевриты, глины, мергели и глинистые известняки верхнего мела; В—глины, мергели, песчаники, конгломераты, гравийно-галечниковые и песчаные отложения кайнозоя; Г—тектонические нарушения; ● 20—водопункт и его номер на схеме.

Вода скважины № 1185 — гидросульфидная ($pH=7,8-8,0$). По химическому составу сероводородные воды хлоридно-натриевые, хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые, сульфатные и гидрокарбонатно-сульфатные натриевые, хлоридно-сульфатные различного катионного состава с минерализацией 0,53—16,5 г/л (табл. 1). Температура сероводородных вод 17—32°.

Первая попытка решения вопроса происхождения сероводородных вод в Копет-Даге принадлежит К. И. Богдановичу [6], считавшему, что образование H_2S в воде Полтавского (Арчманского) сероводородного источника происходит за счет разложения гипса, отмеченного им в низах темно-серых известняков неокома (разрез Алла-Экпер). В дальнейшем

этой точки зрения придерживаются И. П. Нпкшич [19], В. В. Александров [3] и др.

Разложением верхнеюрских гипсов объяснялось также происхождение сульфатов и сероводорода в подземных водах внутренних районов Западного Копет-Дага.

В последние годы, в связи с постановкой широких гидрогеологических исследований, вопросы формирования сульфатных сероводородных вод получают несколько иное освещение.

Сульфатные воды широко развиты на территории внутренних хребтов Западного Копет-Дага и связаны со всеми стратиграфическими горизонтами, здесь обнажающимися. Пользуясь широким распространением по площади, в вертикальном гидрогеологическом разрезе они развиты довольно слабо. Максимальная мощность зоны сульфатных вод, установленная бурением, обычно не превышает 300 м. На участках развития слабопроницаемых глинистых по-

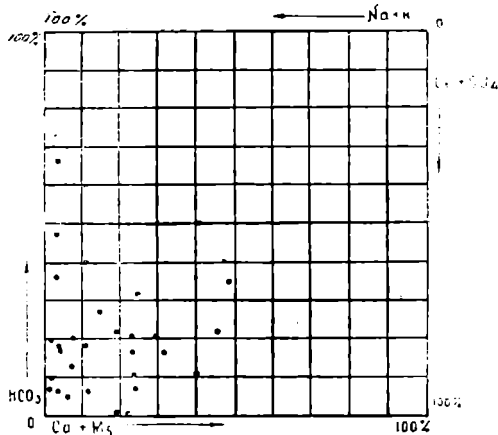


Рис. 2. График-квадрат Толстихина (в кв. %) для сероводородных вод Западного Копет-Дага.

род мощность зоны сульфатных вод редко сокращается и, как правило, не превышает 5—10 м. Ниже зоны сульфатных вод повсеместное распространение получают бессульфатные хлоридно-натриевые воды с минерализацией 17,0—32,6 г/л и выше [16].

Таким образом, предположение о глубинном происхождении сульфатных вод на территории внутренних хребтов за счет выщелачивания верхнеюрских гипсовых пород, где последние залегает на глубинах свыше 4000—6000 м, не подтвердилось. В настоящее время можно считать установленным [28, 14], что в Западном Копет-Даге сульфаты подземных вод, связанных с меловыми отложениями, обязаны своим происхождением окислению аутигенного пирита, содержание которого в породах достигает 3—7%. Только в районах, сложенных более молодыми отложениями (от палеогеновых до четвертичных), часть сульфатов поступает в подземные воды за счет разложения гипса. Окисление сульфидной серы происходит в зоне сравнительно активного водообмена, характеризующейся нисходящими движениями подземных вод, обогащенных углекислотой и кислородом. Скорость окисления пирита невелика. В лабораторных условиях при обработке 300 г порошка пирита через 10 месяцев в растворе было обнаружено всего 27,6 мг $Fe_2(SO_4)_3$ и 5,7 мг H_2SO_4 [1]. Условия опыта, естественно, не могут вполне соответствовать течению процессов в природных условиях, однако в общих чертах это соответствие фиксируется. Отмечено, что сульфатные воды накапливаются на участках слабо дренируемых моноклинальных структур, где резко уменьшается скорость подземных вод, поступающих из зоны активного водообмена. Таким образом, гидрогеохимическая зона сульфатных вод в Западном Копет-Даге соответствует гидродинамической зоне замедленного водообмена, нижняя граница которой фиксируется по исчезновению сульфатов в подземных водах. Отсутствие сульфатов в хлоридно-натриевых водах зоны сильно

замедленного водообмена определяется, с одной стороны, динамикой подземных вод на моноклинальных структурах [16], с другой — геохимическим преобразованием ионов SO_4^{2-} до HS^- . Последнее, отмечает В. И. Вернадский [7], является одним из «самых характерных явлений в химической структуре земных вод».

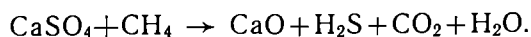
Восстановление сульфатов подземных вод, как установлено Бастэном,—процесс исключительно биохимический, обязанный жизнедеятельности десульфурierenden бактерий. Чисто химическим путем, без участия микроорганизмов, восстановление сульфатов возможно лишь при температуре выше $700^\circ C$.

В подземных водах Западного Копет-Дага обнаружена обильная и самая разнообразная микрофлора: денитрифицирующие бактерии, сульфатвосстанавливающие, тионовые и др. Их общее количество колеблется от 12 тыс. (ист. Арчман) до 84 тыс. (ист. Кредин) и выше на 1 мл исследуемых вод [4].

Максимальное развитие сульфатредуцирующих бактерий отмечается в воде с содержанием сероводорода свыше 10 мг/л (ист. Арчман, Порсугез, Кредин). С уменьшением содержания сероводорода (ист. Бибиджан, Иджири, Канав) соответственно уменьшается и интенсивность развития бактерий.

В качестве поставщика органического углерода, необходимого для жизнедеятельности бактерий, большинство исследователей склонно рассматривать весь комплекс органики земной коры от твердых битумов и рассеянного органического вещества до сырой нефти и высокомолекулярных газообразных углеводородов включительно.

В известном уравнении Гефера в качестве восстановителя сульфатов показан метан



Однако многие исследователи [12, 24 и др.] считают метан одним из наиболее устойчивых углеводородов, не способным изменяться по этой реакции. В то же время отмечается [12], что энергия активации реакций между углеводородами и сульфатами снижается при биохимическом характере процесса. Другая группа ученых [9, 10, 11, 17] допускает возможность участия метана в процессах восстановления сульфатов, особенно в природных условиях, где проявляется деятельность сложного и недостаточно изученного биоценоза микрофлоры. В этом отношении представляют интерес материалы изучения сероводородных вод Западного Копет-Дага. Установлено, что сероводородные воды приурочены только к тем участкам распространения сульфатных вод, где имеет место выход углеводородных газов из погруженных частей структур. Характер газопроявлений (свободный или растворенный газ, газовый фактор и т. д.) определяется гидродинамическими условиями выхода источников.

Таблица 1

Химический и газовый состав сероводородных вод Западного Конет-Дага

Номер на схеме	Наименование водопункта	Возраст водоносных проб	Химический состав в мг/л и % мг-эка.									Газовый состав, % об.						Дата отбора пробы
			минерализация	N+K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	H ₂ S	O ₂	O ₂	CO ₂ +H ₂ S	H ₂	CH ₄	BTU	N ₂ +ред-кие	
1*	Источник Арчман	неоком	1712	354,9 54,3	158,3 27,8	62,0 17,9	446,8 44,3	467,5 34,2	372,1 21,5	15,0		0,5	2,6	—	2,1	—	94,2	26 IX 1963
2*	Источник Иджири		2688	813 76,12	126 13,56	58 10,32	126 75,62	308 13,84	298 10,54	6,3		8,84	6,72	0	0,05	0,1931	84,358	11 VIII 1961
3*	Источник	апт	1600	458,2 74,9	88,2 16,5	26,8 8,3	418,4 44,3	304,5 23,7	518,5 32,0	98,4		1,70	42,23	0,010	5,0	есть		26 IX 1961
4	Ист. Геокча-Куп-Дере		1908	540,0 77,0	92,2 15,1	29,2 7,9	475,2 44,0	579,4 39,6	305,0 16,4	12,4	26,4	4,01	21,90	следы	0,32			25 IX 1964
5	Скважина № 37к	альб	7136	2496,2 88,7	61,1 2,6	131,3 8,7	3694,9 85,1	491,3 8,3	494,3 6,6	27,9		0	0,99	0	0,02	—	98,99	3 IV 1964
6	Скважина № 955		1688	439,5 68,6	106,2 19,0	42,0 12,4	496,4 50,2	449,4 33,6	274,5 16,9		8,8							25 VIII 1963
7	Источник Кукуртли		1770	511,3 78,2	64,1 11,2	36,5 10,6	344,0 34,1	623,8 45,5	353,8 20,4	7,11	8,8	0	1,84	0	0,086	0,0038	98,07	24 II 1963
8	Источник Елы-Су		4764	137,7 76,0	208,4 13,2	103,4 10,8	1765,9 63,2	1136,6 30,0	323,3 2,8	10,3		0	2,12	0	1,8	—	96,08	19 VII 1963
9	Источник Дойрун		1168	381,8 84,0	32,0 8,1	15,2 6,3	361,7 51,6	200,0 21,0	329,4 27,4	3,0	4,4	0,59	1,9	—	0,344	0,0029	97,163	20 VI 1963
10	Скважина № 1187		530	122,1 58,9	51,1 28,3	14,0 12,8	70,9 22,2	121,1 27,8	274,5 50,0	6,0	22,0							15 IX 1964
11	Скважина № 1185		1114	420,2 96,2	9,0 2,4	1,8 0,8	326,1 48,4	37,8 4,2	549,0 47,4	33,0	8,8	0,38	0,25	0	3,36	0,360	94,86	15 X 1964
12	Скважина № 1400к		16880	5336,9 81,0	821,6 14,3	158,1 4,6	10035,2 99,0	6,6 —	176,9 1,0	0		0,37	0,5	0	90,54	0,062	8,52	31 V 1963

13	Скважина № 89к	сеноман	1406	364,6 70,2	44,1 9,7	55,3 20,1	226,9 28,3	552,2 50,9	286,7 20,8	22,8	22,0	8,33	17,65	0,02	0,32	—	73,68	12 II 1964
14*	Скважина № 70к		1600	191,4 51,6	104,2 32,3	31,6 16,1	106,4 18,6	361,6 47,7	341,6 34,7	5,9	8,0	0,24	0,58	0	82,22	—	16,96	25 XII 1962
15	Источник Кредин		3152	700,4 60,1	272,5 29,9	80,3 13,0	705,4 39,3	1219,7 50,1	333,3 10,5	11,0	35,2							10 IX 1964
12*	Скважина № 1400к		1600	370,3 62,9	113,2 22,1	46,8 15,0	404,9 33,6	607,4 49,2	268,4 17,2	5,9	13,2	16,38	3,47	0	0,10	—	80,05	20 VIII 1962
16	Скважина № 547к		2644	982,1 96,2	26,1 2,9	4,9 0,9	1223,4 77,7	105,3 5,0	463,6 17,1	3-26,5	8,8	—	5,53	—	55,49	—	38,98	30 VII 1961
17*	Источник		3900	1367,1 92,6	56,1 4,4	23,1 3,0	1411,3 62,0	772,8 25,1	516,3 12,9	59,0	22,0	1,70	30,93	0,008	1,30	есть	—	14 IX 1964
18*	Скважина № 6		2540	871,5 92,2	23,1 3,9	19,5 3,9	741,1 50,8	586,0 29,7	488,0 19,5	67,0	35,2	3,06	18,19	следы	7,8	—	—	24 IX 1964
19*	Источник Терс-Акан		3060	1005,3 89,0	64,1 6,5	26,7 4,5	709,2 40,7	566,2 40,9	549,0 18,4	3,57	17,6	—	—	—	—	—	—	28 IX 1963
20*	Источник		1300	441,1 89,2	16,0 3,7	18,2 7,0	226,0 29,8	313,6 30,3	524,6 40,0	32,3	—	2,80	24,84	следы	0,70	—	—	28 IX 1964
21*	Колодец Куйляр		7800	2326,0 80,3	228,5 9,1	161,7 10,6	1730,5 38,8	2308,6 39,2	1705,8 22,0	132,6	—	2,65	66,33	0,005	1,10	0,002	—	18 IX 1964
22*	Источник	1432	573,4 96,3	10,0 1,9	4,86 1,5	290,8 31,7	23,0 1,9	1049,2 66,4	64,3	—	1,07	20,62	0,014	25,0	—	—	27 IX 1964	
23	Скважина № 50к	9628	3624,8 96,0	23,1 1,2	—	5452,4 93,2	—	677,1 6,8	—	22,0	0,74	2,70	0	70,92	—	25,63	14 IV 1964	
24	Источник	9200	3607,2 97,8	36,1 1,1	19,5 1,0	4560,3 80,2	4,12 0,05	1937,6 19,7	13,26	140,8	0	4,61	0	48,23	0,28	46,65	12 IX 1964	
25	Источник Сокули	16500	6364,9 98,6	40,1 0,7	24,3 0,7	8989,1 90,2	56,0 0,4	1598,2 9,3	97,5	—	1,84	43,03	следы	28,50	—	—	27 IX 1964	
26	Источник	4400	1697,4 96,8	16,0 1,0	19,4 2,1	1533,5 55,6	297,1 8,1	1683,6 36,2	110,3	—	0,5	6,47	0	72,73	0,170	19,97	29 IX 1964	
27	Источник	12000	4497,7 95,3	108,2 2,6	49,9 2,0	6803,3 93,5	29,6 0,3	756,4 6,0	78,2	—	1,0	1,51	0,02	67,61	0,190	29,66	26 IX 1964	
28*	Скважина № 42к	9796	3091,7 82,0	270,5 8,2	196,4 9,8	5113,4 88,8	625,5 7,9	408,7 4,1	13,1	—	3,27	1,51	0,004	0,06	—	94,23	14 II 1964	

Содержание углеводов в газовом составе сероводородных вод колеблется от 0,02% об. (скважина № 37к) до 72,9% об. (ист. № 28).

Углеводороды обычно легкие (метан), однако во многих источниках и скважинах (табл. 1) зафиксировано наличие и гомологов метана, вплоть до гексана. Определенной закономерности между качественным составом газообразных углеводов и концентрацией сероводорода в воде не устанавливается.

Отсутствие таких возможных восстановителей сульфатов, как нефть, явно недостаточное для развития процессов сульфат-редукции, количество рассеянного органического вещества в породах (сенон) [5] позволяет предположить, что восстановление сульфатов в Западном Копет-Даге происходит с использованием газообразных углеводов.

В связи с вышесказанным представляют интерес результаты буровых работ на площади Терсакан. Здесь, на западном погружении среднего хребта Сюнт-Хоссардаг, отмечается антиклинальная складка, четко фиксирующаяся по отложениям верхнего мела. В западной присводовой части складки из нижнекампанских мергелей и известняков берет начало источник Терсакан (19). По химическому составу вода источника смешанная, сульфатно-хлоридно-натриевая с минерализацией 3,06 г/л. Содержание сероводорода 3,57 мг/л (табл. 1). Для вод, циркулирующих в отложениях, бедных органическим веществом, подобные концентрации сероводорода являются довольно значительными и свидетельствуют о наличии дополнительного источника углеводов в погруженных частях структуры. Последующим бурением в сводовой части Терсаканской антиклинали обнаружено газовое скопление.

Газ метановый (табл. 1), вскрыт на глубине 280 м в отложениях нижнего сантона. Связанные с этими отложениями воды хлоридно-натриевого состава, бессульфатные, с минерализацией 9,6 г/л. Обращает на себя внимание высокое содержание в воде йода (48—52 мг/л).

В осевой части Сумбарской синклинали скважиной 1400к вскрыты сероводородные воды (5,9 мг/л), связанные с туронскими известняками (интервал 120—145 м). По химическому составу вскрытые воды сульфатно-хлоридно-натриевые с минерализацией 1,6—1,9 г/л.

Растворенный в воде газ по преобладающим компонентам является азотно-кислородным, содержание метана 0,1% об. С глубиной (интервал 145—1070 м) минерализация подземных вод возрастает до 16,9 г/л с одновременным увеличением содержания хлора (99% экв). Содержание сульфатов уменьшается до 0,1—0,14 мг-экв (4,9—6,6 мг/л), сероводород исчезает. В газовом составе подземных вод преобладают углеводороды — 90,61% об. (табл. 1). Отсутствие сероводорода объясняется высокими концентрациями в воде железа (30—64 мг/л), связывающего H_2S в нерастворимые сульфиды. Эпигенетичный пирит отмечается в виде примазок по жильному кальциту, выполняющему трещины в породах (керна).

Из приведенных данных следует, что образование сероводорода происходит в гидрогеохимической зоне сульфатных вод при воздействии на них поступающих снизу, из погруженных частей разреза, газообразных углеводов. В процессе восстановления сульфатов, по-видимому, участвует целый ряд углеводородных газов, однако, как показали результаты буровых работ на структуре Терсакан, для образования сероводорода в природных условиях вполне достаточно и одного метана*. Анализ мощностей зоны сульфатных вод в различных

* По-видимому, в восстановлении сульфатов определяющая роль принадлежит водорастворимому органическому веществу, однако этот вопрос требует специального изучения.

структурно-литологических условиях Западного Копет-Дага доказывает, что формирование сероводорода происходит в приповерхностных условиях, на глубине от 10—50 м на площади распространения глинистых осадков кайнозоя и сенона-дания до 200—300 м в нижнемеловых отложениях. В зонах некоторых разрывных нарушений и в сильно раздробленных ядрах отдельных антиклиналей, где мощность слоя сульфатных вод увеличивается, нижняя граница сульфатредукции опускается до 600—1200 м (Арчман).

Условиями формирования сероводородных вод определяется характер их распространения. Все сероводородные источники Западного Копет-Дага приурочены к крыльям или сводовым частям антиклинальных структур, в пределах которых накапливаются газообразные углеводороды. Наличие сероводородных вод в синклинальных понижениях (скважины № 547, 1400к, 37к. 955) объясняется высокой газонасыщенностью альб-сеноманских отложений, достигающей 38,2—40,26 см³/кг породы [15].

В очагах разгрузки из сероводородных вод, под влиянием кислорода воздуха, выпадает свободная сера. Окислением сероводорода, образующегося за счет углеводородов в сводовых частях и на крыльях структур, содержащих газовые залежи, объясняется генезис серы в Западном Копет-Даге (Ак-Оба, Ала-Даг, Бурун-Су), в Кара-Кумах, в Гаурдаке и т. д.

Выводы

1. В подземных водах Западного Копет-Дага имеет место процесс сульфатредукции под воздействием газообразных углеводородов.

2. Образование сероводорода происходит в гидрогеохимической зоне сульфатных вод при воздействии на них поступающих снизу, из погруженных частей разреза, газообразных углеводородов.

3. В процессе восстановления сульфатов, по-видимому, участвует целый ряд углеводородных газов, в том числе и низкомолекулярные. Как показали результаты проведенных работ, образование сероводорода в подземных водах может происходить даже в том случае, если углеводородная часть растворенных (или свободных) газов представлена одним метаном. Высокая химическая активность метана в процессах сульфатредукции, протекающих в природных условиях, во многом не ясна и требует изучения.

4. Месторождения природной серы следует рассматривать как древние очаги разгрузки газовых залежей, связанных со структурами, в сводовых частях которых имели место сульфатные воды. Отсюда очевидно, что серные месторождения с успехом можно использовать при восстановлении палеогидрогеологических условий.

5. Широкое распространение сероводородных вод свидетельствует о высоких перспективах нефтегазоносности Западного Копет-Дага и, в частности, антиклинальных структур Терсакан, Сеит-Кердери, Каразы-Даг, Куйляр, Эйшем, Чаалджа.

Южная Каракумская геологическая экспедиция
УГ СМ ТССР

Поступило
5 июня 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин С. А. — Основы гидрохимии. Гидрометиздат, 1953.
2. Александров В. В. — От Дойруна до долины Дивана. Геолиздат, 1932.
3. Александров В. В. — Материалы ЦНИГРИ, сб. 2, 1933.
4. Альтовский М. Е., Быкова Е. Л., Кузнецова З. И., Швец В. М. —

Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтеобразования. Гостоптехиздат, 1962.

5. Барташевич О. В. — Геохимия рассеянного органического вещества мезозойских и кайнозойских отложений Туркмении в связи с оценкой перспектив нефтегазоносности. Автореферат диссертации, 1964.

6. Богданович К. Н. — В сб. К геологии Средней Азии, СПб., 1889.

7. Вернадский В. И. — Избр. соч., т. 2. Изд. АН СССР, 1960.

8. Гулишамбаров С. И. — Военно-медицинский журнал, январь, 1893.

9. Гуревич М. С. — Тр. ЛГГП им. Саваренского, т. 3. Изд. АН СССР, 1948.

10. Гуревич М. С. — В сб. Проблема нефтегазоносности Средней Азии, вып. 1, 1961.

11. Зелинский Н. Д. — Сборник, посвященный акад. В. И. Вернадскому. АН СССР, 1936.

12. Карцев А. А., Шугрин В. П. — Геохимические методы исследований при поисках нефти и газа. Изд-во «Недра», 1964.

13. Козлов А. Л. — Проблемы Советской геологии, ОНТИ, 1936.

14. Кудельский А. В. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3. 1963.

15. Кудельский А. В., Барташевич О. В. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 1964.

16. Кудельский А. В. — Тр. Геолкома ТССР, вып. 2, 1964.

17. Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. — Введение в геологическую микробиологию. Изд-во АН СССР, 1962.

18. Никольский Б. Н., Гортиков В. М. — В кн. Современные физико-химические методы химического анализа, ОНТИ, 1936.

19. Никшич И. И. — Арчманский сернистый источник. Изд. Геолкома, 1926.

20. Никшич И. И. — От ст. Казанджик до колодцев Куйляр. Геолиздат, 1931.

21. Никшич И. И. — Бассейн рек Сумбара и Чандыра. Геолиздат, 1932.

22. Овчинников А. М. — Вестник знаний, № 11—12, 1940.

23. Овчинников А. М. — Минеральные воды. Госгеолтехиздат, 1963.

24. Сорокин Ю. И. — ДАН СССР, т. 115, № 4, 1957.

25. Таусон В. С., Алешина В. И. — Микробиология, т. 1, вып. 3, 1932.

26. Уклонский А. С. — Парагенезис серы и нефти. Изд-во УзФАН СССР, 1940.

27. Щербаков А. В. — Советская геология, № 56, 1956.

28. Щербаков А. В. — Тр. ВСЕГИНГЕО, сб. 16, 1959.

29. Щукарев С. А. — В сб. Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей. Биомедгиз, 1937.

ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОГО КОПЕТ-ДАГА

Высокие перспективы Западного Копет-Дага в отношении нефтегазоносности в настоящее время признаны большинством геологов. При этом предпочтение отдается «предгорьям» и «мелкогорью» внутренней зоны Западного Копет-Дага, где на поверхности развиты в основном кайнозойские образования, а в ядрах складок обнажаются отложения верхнего мела.

Как возможные коллекторы рассматривается сеноман-альб-аптская терригенная и неокомская карбонатная толщи мощностью 4000 м. К настоящему времени под глубокое бурение подготовлена первая в этом районе Бами-Коджинская площадь и ведутся работы по окопированию Западно-Беурминской антиклинальной складки.

При подготовке площадей под глубокое разведочное бурение структурные карты составляются, в основном, по различным горизонтам верхнемеловой карбонатной толщи. В этой связи представляет особый практический интерес изучение геолого-геофизической характеристики этих отложений.

Схемы сопоставления А. А. Атабекяна показывают, что различия между верхнемеловыми, особенно сенопскими, разрезами различных типов отложений Западного Копет-Дага не существенны. Поэтому, по мнению автора, приводимая геолого-геофизическая характеристика верхнемеловых отложений, развитых на площади Бами—Кодж (Камышинский тип), может быть распространена на все четыре типа разрезов верхнемеловых отложений, выделенных А. А. Атабекяном.

Сеноманские отложения вскрыты лишь одной скважиной (№ 46) и представлены во вскрытой части переслаиванием зеленовато-серых песчаников и алевролитов с прослоями аргиллитов. Граница сеноман—турон проведена по подошве пласта серого известняка мощностью 1 м. В 5 м ниже кровли выделяется пласт хорошо проницаемых крепких песчаников мощностью 7 м. Этому пласту на диаграмме кажущихся сопротивлений (КС) соответствует «пика» со значениями порядка 50 ом.

Песчаники-алевролиты остальной части сеноманского разреза характеризуются кажущимися сопротивлениями порядка 15—20 ом, глинам соответствует сопротивление 7—10 ом. Кривая собственной

поляризации сильно расчленена: две отрицательные аномалии соответствуют пластам песчаников, остальная часть разреза характеризуется положительными значениями ПС. Активность пород колеблется в пределах 13—15 мкр/час, уменьшаясь выше по разрезу до 12—13 мкр/час.

К туруну относится 29-метровая пачка известняков, алевролитов и мергелей с метровым слоем известняков в подошве толщи. Слой известняка отнесен нами к зоне *Inoceramus labiatus* по аналогии с разрезом у сел. Тежева [1]. К зоне *Inoceramus apicalis* относится пачка переслаивающихся песчаных известняков и серых мергелей мощностью 17,5 м. Зона *Hypantoceras geussianum* представлена алевролитистыми известняками мощностью 9 м. Соответствующая туруну кривая кажущихся сопротивлений (КС) сильно дифференцирована, сопротивление колеблется в пределах 15—25 ом для известняков и порядка 10 ом для мергелей. На кривой собственной поляризации (ПС) наблюдаются две депрессии напротив слоев известняков в подошве и в кровле яруса. По активности (12—13 мкр/час) породы не отличаются от подстилающих. Известняки зоны *Hypantoceras geussianum* являются маркирующим горизонтом, который хорошо выделяется на каротажных диаграммах.

К коньяку отнесены мергельная пачка, заключенная между известняковыми толщами нижнего сантона и туруна. В 8 м от подошвы наблюдается слой известняка с кажущимся сопротивлением около 30 ом. Этот слой с подстилающими его мергелями условно относится к зоне *Inoceramus wanderegi* по аналогии с разрезом у к. Камышлы [1]. Вышележащая пачка мергелей мощностью 25 м относится к зоне *Inoceramus involutus*. Относимая к коньяку толща характеризуется слабо дифференцированной кривой со значениями кажущихся сопротивлений 7—15 ом.

Соответствующая мергельной толще коньяк-сантона кривая собственной поляризации спокойная. Активность пород зоны *Inoceramus wanderegi* составляет 13—14 мкр/час, резко снижаясь у кровли зоны до 9—11 мкр/час. Выше по разрезу наблюдается постоянное увеличение активности пород вплоть до подошвы известняков нижнего кампана. Наибольшей активностью обладают сантонские мергели (до 12 мкр/час), минимальной активностью характеризуются известняки коньяк-нижне-сантонские, которым соответствует 9—11 мкр/час. Мощность коньякского яруса — 37 м.

Нижний сантон (зона *Inoceramus ratchi*) представлен светлыми афанитовыми известняками с прослоями мергелей мощностью 23 м и характеризуется дифференцированной кривой кажущихся сопротивлений со значениями до 27 ом. Известняки нижнего сантона хорошо выделяются на каротажных диаграммах и могут служить маркирующим горизонтом при составлении структурных карт площадей.

Верхний сантон (зона *Marsupites testudinarius*) представлен зеленовато-серыми глинистыми мергелями с 6-метровым слоем известняка в 57 м от подошвы. Этой толще соответствует спокойная кривая кажущихся сопротивлений со значениями 5—10 ом. Мощность сантонского яруса 180 м.

Мергели нижней части нижнего кампана (пачка 12) в обнажениях трудно отличимы от нижележащих верхнесантонских мергелей. На кривых кажущихся сопротивлений эти мергели довольно резко отличаются от сантонских по повышенным сопротивлениям (20—40 ом). Выше залегают белые афанитовые известняки с тонкими прослоями зеленовато-серых мергелей мощностью 55 м. Эта пачка образует на

местности «кампанский гребень», прослеживающийся по всему Копет-Дагу, и относится к нижнему кампану. На каротажной диаграмме пачка выделяется кажущимися сопротивлениями 50—125 ом. Известнякам нижнего кампана соответствует довольно дифференцированная кривая собственной поляризации и уменьшенные значения гамма-активности (9 мкр/час). Мощность нижнего кампана (зона *Offaster romeli*) 69 м. Эта толща четко выделяется на каротажных диаграммах, по ее подошве составлена структурная карта площади Бами—Кодж.

К верхнему кампану отнесены пачки 14, 15 и 16. Пачка 14 представлена чередованием светло-серых глинистых известняков и палевых мергелей. Мощность известняковых слоев меньше мощности слоев мергелей. На ленте кажущихся сопротивлений этой пачке соответствует отрезок кривой со значениями 20—40 ом. Мощность пачки 30 м. Пачка 15 представлена чередованием зеленовато-серых глинистых мергелей со светлыми мергелями и характеризуется кажущимися сопротивлениями 10—15 ом. Мощность пачки 63 м. Внутри пачки 15 условно проводится граница между палеонтологическими зонами *Eurachydiscus levyi* и *Seunaster gillieron* [1]. Пачка 16 представлена известковистыми мергелями с прослоями глинистых известняков и характеризуется повышенными значениями кажущихся сопротивлений (15—20 ом). Мощность пачки 16 м. Мергели верхнего кампана характеризуются спокойной положительной кривой собственной поляризации и активностью 10—11 мкр/час. В 16 м ниже коровли кампана наблюдается положительная аномалия гамма-активности со значениями 12—13 мкр/час. Мощность кампанского яруса 178 м.

Маастрихтские отложения начинаются пачкой 17 светло-серых глинистых известняков мощностью 12 м, сменяющихся пачкой 18 светло-серых мергелей мощностью 10 м. Эта толща относится к зоне *Bostrychoceras polyplacum* и имеет мощность 22 м. Выше следует слой таких же известняков мощностью 12 м, сменяемый пачкой 20 переслаивающихся мергелей и глинистых известняков. Эта толща относится к зоне *Hauericeras sulcatum* и имеет мощность 29 м. Зоны *Bostrychoceras polyplacum* и *Hauericeras sulcatum*, относимые к нижнему подъярису, четко выделяются на кривых кажущихся сопротивлений спаренными «пиками» значений 40—60 ом. Толща нижнего маастрихта характеризуется несколько дифференцированной кривой собственной поляризации и незначительным уменьшением значений гамма-активности. Четко выделяемые на каротажных диаграммах известняки нижнего маастрихта являются надежным маркирующим горизонтом при структурных построениях.

По маломощному слою известняков в основании пачки 21 проводится нижняя граница зоны *Diplomoceras cylindraceum*, включающей литологические пачки 21 и 22. Пачка 21 сложена палевыми мергелями мощностью 34 м с кажущимися сопротивлениями порядка 20 ом. Пачка 22 представлена светлыми глинистыми известняками с редкими прослоями мергелей и характеризуется дифференцированной кривой кажущихся сопротивлений со значениями 25—40 ом. Этой части разреза верхнего маастрихта соответствует спокойная кривая собственной поляризации, и гамма-активность пород колеблется в пределах 10—11 мкр/час. Мощность зоны *Diplomoceras cylindraceum* 56 м.

По подошве пачки 23 палевых мергелей проводится нижняя граница зоны *Inoceramus tegulatus*. Пачка 24 сложена светлыми известняками с прослоями светло-серых глинистых разностей и серых мергелей. Пачка 25 представлена голубовато-серыми мергелями с пластом глинистого известняка в кровле. Зоне *Inoceramus tegulatus* соответствует наиболее дифференцированная кривая кажущихся сопротивлений

со значениями 30—60 ом. Кажущееся сопротивление напротив пачек мергелей около 15—20 ом. Известняки зоны *Ipsogamus tegulatus* характеризуются расчлененной кривой собственной поляризации и гамма-активностью 9—10 мкр/час. Некоторое увеличение гамма-активности (до 12—13 мкр/час) наблюдается у кровли пачки. Зона *Ipsogamus tegulatus* хорошо выделяется на каротажных диаграммах и может служить маркирующим горизонтом при структурных построениях на площадях, сложенных с поверхности палеогеном. Мощность зоны 74 м, верхнего маастрихта — 130 м, маастрихтского яруса в целом — 181 м.

К датскому ярусу отнесены мергели светлые (низы чаалджинской свиты) с пластом известняка в основании, переполненного ежами. Верхняя граница проводится условно по аналогии с разрезами у сел. Тежева и колодца Камышлы. Мощность датского яруса 10 м.

Вскрытая скважинами на площади Бами—Кодж мощность верхне-меловой толщи порядка 700 м.

Выводы

1. Изучение каротажного и кернового материала по структурным скважинам площади Бами—Кодж показывает тождественность разреза верхнемеловых отложений этой площади с разрезом у колодца Камышлы.

2. Описанный геолого-геофизический разрез окажется полезным при структурном бурении на складках Западного Копет-Дага, что позволит резко увеличить процент бескернового бурения, сократить объем лабораторных работ и, естественно, снизить расходы на подготовку структур под глубокое бурение на нефть и газ в Западном Копет-Даге.

Южная Каракумская геологическая экспедиция
УГ СМ СССР

Поступило
5 июня 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атабекян А. А., Лихачева А. А. — Тр. ВСЕГЕИ, пов. сер., т. 62, 1961,

УДК 551.311.8

В. А. НИЗЬЕВ
О. Д. ЯКУБСОН.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГРЯЗЕВОМ ВУЛКАНЕ АЛИГУЛ

До последнего времени сопочная брекчия грязевого вулкана Алигул обнаруживалась только в разрезе надкрасноцветных отложений, что позволило исследователям определить время деятельности этого крупного грязевого вулкана, начиная от нижнего апшерона до хазарского яруса включительно [1].

Следует отметить, что В. В. Семеновичем еще в 1948 г. [2] вулканическая брекчия обнаружена в одной из структурных скважин ниже подошвы акчагыльского яруса. Однако предполагалось, что образец с включениями брекчии был отобран из трещины, в которую могли попасть продукты деятельности вулкана, образовавшиеся в нижеапшеронское время.

В результате разбуривания присводовой части южного крыла складки, прилегающей к Алигульскому массиву, в последнее время получены принципиально новые данные о геологическом строении и времени деятельности рассматриваемого грязевого вулкана. Так, скважиной № 467 впервые на Челекене в разрезе красноцветной толщи вскрыты два интервала отложений вулканической брекчии стратиграфически приуроченные к верхней (825—1030 м) и средней (1370—1750 м) частям разреза красноцветной толщи. Интервалы залегания брекчии четко отмечаются по стандартному каротажу повышенными относительно общего фона сопротивлениями и общей положительной аномалией по кривой ПС (рис. 1). Причем как кривая ПС, так и кривая КС весьма слабо дифференцированы.

Не менее четко границы распространения брекчиевидных пород отмечаются по кавернометру (рис. 1). В интервалах залегания перемятых пород внутрипластовой брекчии, за счет размыва стенок скважины промывочным раствором, происходит увеличение ее диаметра.

В процессе бурения скважины № 467 обломки брекчиевидных пород выносились в виде шлака глинистым раствором и неоднократно забивали турбину.

По внешним признакам вулканическая брекчия, отобранная в шламе, похожа на породы палеогенового Алигульского массива. Это плотные зеленовато-серые, темно-серые глины, аргилиты и алевролиты с преобладающим зеленоватым и голубоватым оттенками и включениями обломков песчаника. Весьма характерно, что между двумя интервалами распространения грязевулканической брекчии отчетливо отмечаются до десятка пластов с электрокаротажными дан-

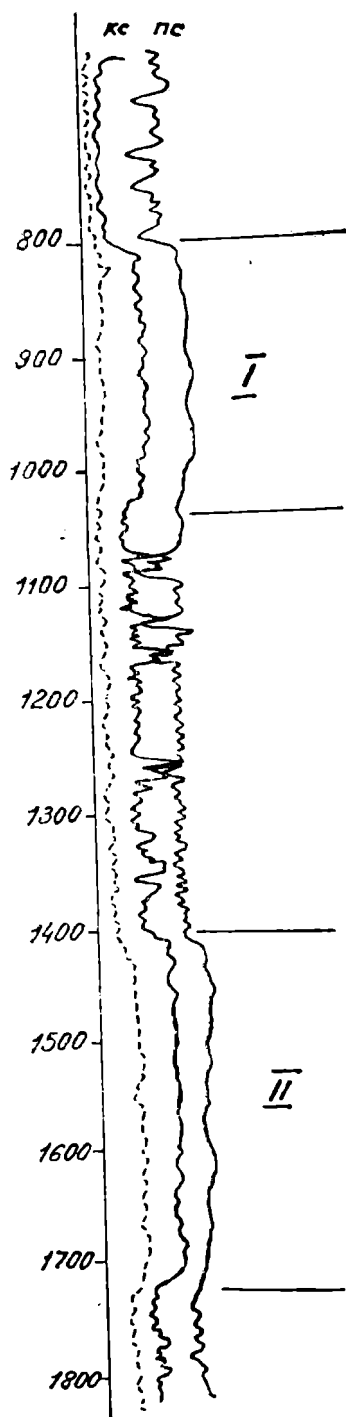


Рис. 1. Сводный электрокаротажный разрез вулканической брекчии. Пунктирная линия—кривая заверномера; I — грязевулканическая брекчия верхнего красноцвета; II — грязевулканическая брекчия среднего красноцвета.

ными, позволяющими интерпретировать их, как нефтеносные (сопротивления до 8 омм на фоне 3 омм при отчетливой аномалии по кривой ПС); пласты с аналогичной характеристикой, но находящиеся в коренном залегании на Алигуле. дают при опробовании, как правило, промышленные притоки нефти.

В другой эксплуатационной скважине № 461, расположенной в 300 м к северо-западу от скважины № 467 (рис. 2), вскрыт только один интервал вулканической брекчии, стратиграфически относящейся к верхнему отделу красноцветной толщи.

Для исследования разреза вулканической брекчии и опробования вскрытых в среднем красноцвете горизонтов с благоприятными каротажными характеристиками была пробурена оценочная скважина № 467. Геолого-геофизические исследования этой скважины показали, что брекчиевидные породы приурочиваются к различным частям разреза верхнего красноцвета, причем мощность их сравнительно меньше, чем в скважине № 467, и разрез грязевулканической брекчии расчленяется пластами с благоприятной каротажной характеристикой.

По кернам описываемый разрез брекчии представлен сильно перемятыми глинами бурого и голубоватого цветов с наличием большого количества зеркал скольжения и включением окатанных глинистых галек того же цвета, что и глины.

При опробовании пластов с благоприятной каротажной характеристикой в скважине № 463 притока не получили даже при снижении уровня компрессором. Замеренное пластовое давление оказалось меньше гидравлического, хотя известно, что начальные пластовые давления по залежам нефти участка Алигул превышают гидростатические в 1,3—1,7 раза. Уровень снижали до 400 м и замеренное пластовое давление становилось на 40 атм. меньше, что свидетельствует о плотном отсутствии притока.

К сожалению, кернами не удалось осветить брекчиевидные породы более древние, чем красноцветная толща, хотя в шламе при бурении скважин № 467 и 463 такие породы встречались и, как отмечалось выше, по внешнему

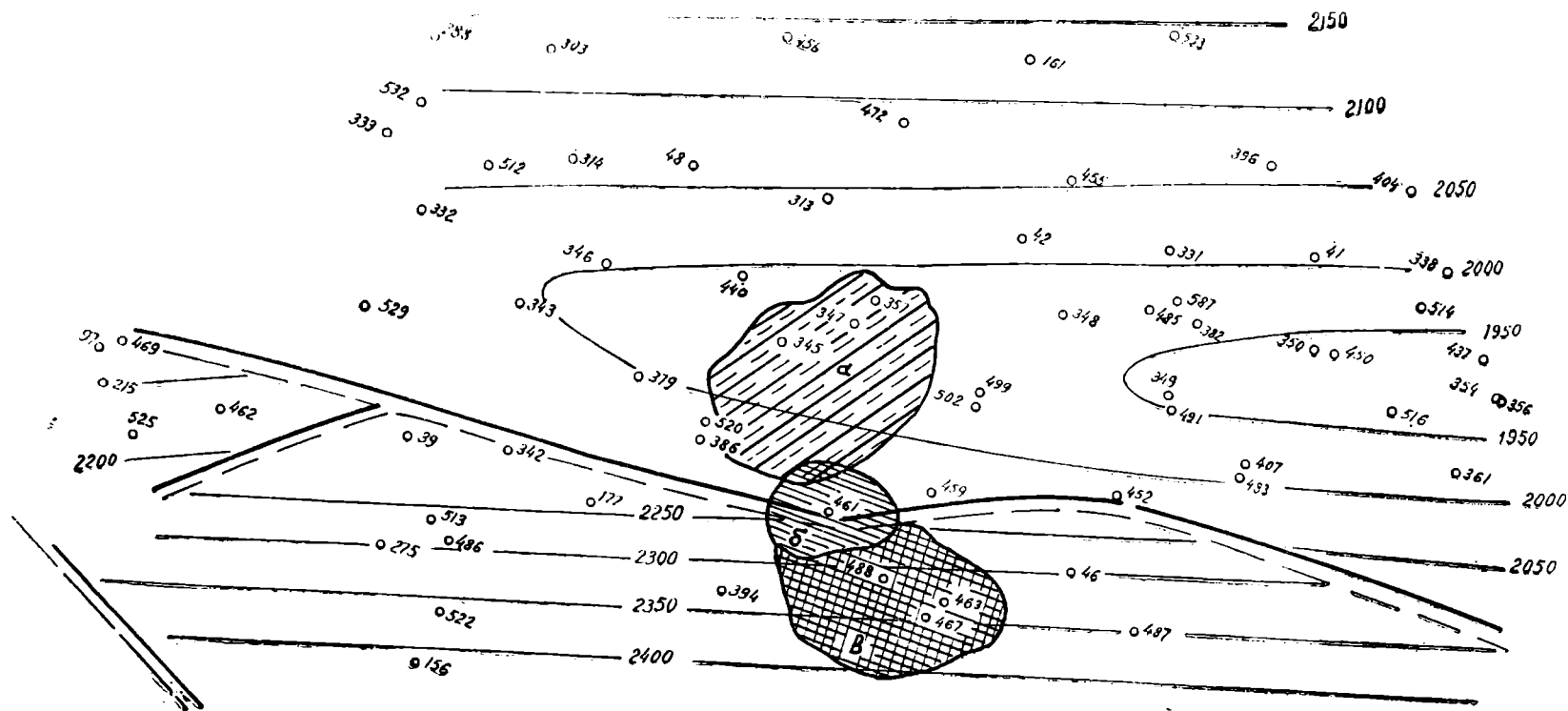


Рис. 2. Распределение грязе-вулканических пород на участке Алигул. 045—скважины пробуренные; ——— 1950 — изогипсы по подошве красноцвета; - - - сбросовые нарушения; а — палеогеновый массив Алигул; б — верхнекрасноцветная брекчия; в — среднекрасноцветная брекчия.

облику похожие на породы палеогенового массива Алигул.

Бурением новых эксплуатационных скважин и сопоставлением их геолого-каротажных разрезов с ранее пробуренными удалось, в основном, проследить границы распространения грязевулканических пород, образованных за счет работы Алигульского вулкана в верхне-красноцветное и среднекрасноцветное время и установить, что в скважинах, вскрывших продукты деятельности вулкана, не произошло увеличение мощности красноцветной толщи, по-видимому, за счет полного замещения обычных красноцветных пород.

Полученные данные позволили установить два периода или две фазы деятельности вулкана в красноцветное время и проследить границы распространения продуктов извержения (рис. 2).

Грязевулканическая сопочная брекчия в период работы грязевого вулкана в среднекрасноцветное время распространялась на сравнительно небольшую площадь.

В верхнем красноцвете продукты деятельности вулкана захватывают еще одну часть территории по направлению к ныне существующему палеогеновому массиву и общая сфера влияния вулкана заметно увеличивается.

Известно, что явления грязевого вулканизма связаны с тектоническими нарушениями и что извержения грязевых вулканов обусловлены степенью развития дизъюнктивных дислокаций. Поэтому в связи с тем, что грязевулканическая брекчия встречается в разрезе начиная со среднего красноцвета, можно предположить, что именно в это время начались интенсивные движения земной коры и, следовательно, формирование тектоники Челекена началось еще в среднекрасноцветное время. Последнее имеет принципиальное значение. Если раньше считалось маловероятным наличие нарушений, не выходящих за пределы кровли красноцветной толщи, в связи с тем, что существующий тектонический облик Челекена создавался только в подкрасноцветное время, то в настоящее время в свете изложенных выше данных становится очевидной возможность наличия самостоятельной красноцветной тектонической фазы складчатости, что несомненно поможет понять характер распределения залежей нефти и газа на всех участках месторождения Челекен.

Таблица 1

Глубины залегания брекчии и геологическое время проявления

Площадь	Номера скважин	Забой	Интервал залегания брекчии	Геологическое время проявления грязевых вулканов
Котур-Тепе	8	1150	240—1150	бакинский+апшеронский верхний красноцвет
	9	2840	2715—2840	
"	36	3010	2440—3010	акчагыл+верхний красноцвет
"	5	3000	2400—3000	средний красноцвет
Барса-Гельмес	4	4096	2410—2700	нижний апшерон+акчагыл+верхний красноцвет.
	22	2747	2270—2500	
"	26	2002	640—2002	нижний апшерон+верхний красно- цвет
Окарем	15	2960	1110—1400	апшеронский верхний красноцвет

Следует отметить, что кроме грязевых вулканов, выходящих на дневную поверхность, многочисленные следы проявления грязевого вулканизма, установленные в результате глубокого разведочного бурения,

наблюдаются еще на ряде структур Прибалханского и Гограньдаг-Окаремского районов.

Так, в процессе разбуривания нефтегазовых месторождений Котур-Тепе, Барса-Гельмес и Окарем скважинами № 8, 9, 36 и 54 (Котур-Тепе), № 4, 22 и 26 (Барса-Гельмес) и скважиной № 15 (Окарем) по электрическому каротажу, кернам и боковым грунтам установлено залегание продуктов деятельности грязевого вулканизма в апшеронских, акчагыльских красноцветных отложениях (табл. 1).

Предварительный анализ наблюдаемых явлений грязевого вулканизма на перечисленных площадях, позволяет установить, что как и на Челекене, скважины, вскрывшие вулканическую брекцию, заложены в своде и присводовых частях антиклинальных складок, и начало проявления грязевых вулканов относится, в основном, к апшеронскому, акчагыльскому и красноцветному веку.

Выводы

1. Проявление грязевого вулкана Алигул происходило начиная со среднекрасноцветного времени до хазарского яруса включительно и, следовательно, тогда же началось формирование тектоники Челекенской складки.

2. Наличие между периодами отложений грязевулканической брекчии горизонтов с благоприятной каротажной характеристикой, представленных по кернам нефтеносными перемятыми песками и глинами, указывает на несомненную связь грязевого вулканизма с нефтеносностью. Проявление грязевого вулканизма способствовало обводнению и разрушению промышленно нефтеносных залежей красноцветной толщи. Причем продукты деятельности вулкана настолько засорили и ухудшили коллекторские свойства зоны, прилегающей к вулкану, что она оказалась гидродинамически изолированной от окружающих пород. Именно этим можно объяснить низкие пластовые давления и отсутствие притока даже при полном опорожнении скважины № 463.

3. Корни грязевого вулкана Алигул, действовавшего в красноцветное время, уходили в палеогеновые отложения. Об этом свидетельствуют внешний вид обломков пород, отобранных из шлама. Большую же часть вскрытых скважинами брекчиевидных пород составляет внутриформационная или внутрислоевая брекчия, представляющая перемятые породы красноцветной толщи.

Объединение по добыче нефти
«Туркменнефть»

Поступило
10 января 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенович В. В. — Тр. КЮГЭ, вып. 5, 1960.
2. Семенович В. В. — Тр. Института геологии АН ТССР, вып. 1, 1956.

УДК 551.763.333+335 (575.4)

Г. И. ЧИРВА
Б. А. ЛЕВШИН

К СТРАТИГРАФИИ МААСТРИХТСКОГО И ДАТСКОГО ЯРУСОВ ЗАКРЫТОЙ ТЕРРИТОРИИ КРАСНОВОДСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Маастрихтские и датские отложения в пределах Красноводского полуострова имеют значительное распространение, обнажаясь на Куба-Даге, Большом Балхане, западном борту Туаркыра и Прикарабогазье. Детальное изучение этих разрезов проводилось Н. П. Лупповым (1929—1952 гг.) П. Н. Куприным (1956—1960 гг.), М. В. Титовой и В. И. Кузнецовым (1957—1961 гг.), К. В. Тиуновым (1957—1960 гг.) и другими исследователями. С 1956 по 1961 г. на полуострове проводилось структурное, структурно-профильное и разведочное бурение, давшее большое количество фактического материала для познания геологического строения закрытой территории района. Одним из вопросов стратиграфии верхнемеловых отложений, до настоящего времени оставшимся открытым, является вопрос об объеме маастрихтского и датского ярусов. Значительное количество изученного керна и материалов электрометрических исследований скважин позволили с известной достоверностью установить наличие отдельных элементов разреза и определить стратиграфические границы маастрихт — датский ярус — палеоген.

Наиболее полный разрез маастрихт-датских отложений вскрыт скважинами на юге полуострова в районе железнодорожной станции Белек (скважины № 183, 184).

Граница между кампанским и маастрихтским ярусами проводится довольно четко по размытой поверхности кампана. Во всех скважинах породы маастрихтского возраста лежат на различных горизонтах зоны *Cibicides veltzianus* с характерными для нее: *Heterostomella praefoveolata* Mjatljuk, *Orbignyna sacheri* (Reuss), *O. ovata* Hagenow, *Beisselina aeguisgranensis* (Beissel), *Stensiöina pommerana* Brotzen, *Anomalina menneri* (Keller), *A. monterelensis* Marie, *Cibicides aktulagayensis* Vass., *C. veltzianus* (Orbigny), *Globotruncana rugosa* (Marie), *Buliminella laevis* (Beissel), *Grammostomum plaitum* (Carsey), *G. kalinini* Vass., *Bolivinooides deceratus* (Jones), *B. dracoformis* Vass.

Выше линии стратиграфического несогласия вскрыты пелитоморфные известняки светло-серые и зеленовато-серые, замещающиеся в северном направлении органогенными (с содержанием в породе раковин фораминифер до 70%), с зональным для маастрихта видом *Grammostomum incrassatum* var. *incrassata* (Reuss). В пелитоморфных известняках довольно часто встречаются стилолитовые поверхности, пересекающие породу в различных направлениях. Амплитуда шипов не превышает 3—5 мм (микростилолиты).

На каротажных диаграммах (скважины № 183, 184) породы характеризуются (рис. 1, пачка 1) довольно высокими пиками кажущегося удельного сопротивления (до 10 ом·м), причем наиболее высокие сопротивления — в сравнительно чистых карбонатах. С появлением примеси глинистого материала сопротивление пород уменьшается. Кривая самопроизвольной поляризации отрицательного знака, и лишь в средней части пачки наблюдается пласт глинистого известняка, отмеченный положительной пикой ПС.

Микрофаунистический комплекс в отложениях содержит большое количество характерных видов: *Heterostomella loveolata* (Marsson), *Arenobulimina puschi* (Reuss), *Neofflabellina reticulata* (Reuss), *Globototalites emdyensis* Vass., *Eponides franki* Brotzen, *Anomalina complanata* (Reuss), *Cibicides bembix* (Marsson), *Globotruncana frondicululosa* Subbotina, *Grammostomum incrassatum* var. *incrassata* (Reuss), *Bolivinoidea draco* (Marsson), *Bolivinoidea giganteus* Hiltermann et Koch. Весь этот комплекс описан из маастрихта Русской платформы [13], Крыма [6], Северного Кавказа [4, 5], Белоруссии [1], полуострова Мангышлак [3], и на основании решения Межведомственного стратиграфического комитета (1963 г.) отнесен к нижнему маастрихту (зона *Grammostomum incrassatum* var. *incrassata*). Исследования показывают, что пачка 1, соответствующая этой зоне, может быть выделена лишь на юге полуострова в районе, примыкающем к западному погружению Большого Балхана (скважины № 183, 184), где мощность ее составляет 21 м.

Выше лежащие породы (пачки 2 и 3) представлены органогенно-детритовыми и органогенно-пелитоморфными известняками серого, светло-серого, местами светло-коричневого цвета. Содержание органогенного материала в верхней части достигает 90%. Присутствует небольшое количество обломочного материала, состоящего, в основном, из угловатых и слабоокатанных зерен кварца и полевых шпатов.

На электрометрических диаграммах пачка 2 характеризуется сравнительно низким кажущимся сопротивлением (4—5 ом·м) положительной аномалией ПС, а пачка 3—более высоким сопротивлением (10—15 ом·м) и кривой ПС отрицательного знака. Пачка 2, мощностью 32 м, выделена только на юге полуострова (скважины № 183, 184), пачка 3 прослеживается во всех скважинах, уменьшаясь в мощности в северном направлении от 60—70 до 14 м. Изменение мощности происходит за счет выпадения из разреза верхних элементов его.

В результате палеонтологических исследований выделен комплекс фораминифер, устанавливающий верхнемаастрихтский возраст вмещающих отложений: *Plectina ruthenica* (Reuss), *Anomalina praecuta* Vassilenko, *A. danica* (Brotzen), *A. welleri* Plummer var. *laevis* Vassilenko, *Cibicides spiropunctatus* Galloway et Merrey, *C. involutus* Reuss, *Karreria fallax* Rzehak, *Globotruncana stuarti* Lapparent, *Grammostomum decurrens* (Ehrenberg), *G. incrassatum* (Reuss) var. *crassa* Vassilenko, *Biglobigerinella* sp., *Bolivinoopsis delicatulus* Cushman, *Reussella minuta* (Marsson), *Gumbelina striata* (Ehrenberg).

Приведенная ассоциация мелких фораминифер характеризует верхнюю зону маастрихта — *Grammostomum incrassatum* var. *crassa* (аналог зоны *Belemnitella arkhangeliskii*).

Большинство из перечисленных видов — бентосные, появляются в верхнем маастрихте и достигают своего расцвета, приобретая крупные размеры, орнаментацию, толстые стенки, а некоторые из них продолжают существовать и в датское время. Начало датского времени характеризуется исчезновением глоботрункан, ругоглобигерин, псевдотекстуларий, ребристых гюмбелин и появлением примитивных планктонных фораминифер с морфологическими признаками, характерными для третичного возраста. Этот факт имеет большое значение

при решении вопроса о границе между меловой и палеогеновой системами.

Анализ литологического состава пород, фауны мелких фораминифер и коротажных диаграмм дает основание предполагать, что датские отложения лежат на размытой поверхности маастрихтских. На юге района граница соответствует кровле двухметрового пласта алевроитовых известковых глин (скважины № 183, 184), разделяющего органогенно-детритовые и пелитоморфные известняки. В Прикарабогазье она проходит по неровной поверхности так называемого «ризолитового горизонта», представляющего собой полуметровый пласт песчанистого известняка, пронизанного во всех направлениях корневидными образованиями, состоящими из песчано-известковых стяжений, заполнивших ходы роющих придонных животных. На электрометрических диаграммах это соответствует подошве пластов с высоким кажущимся сопротивлением.

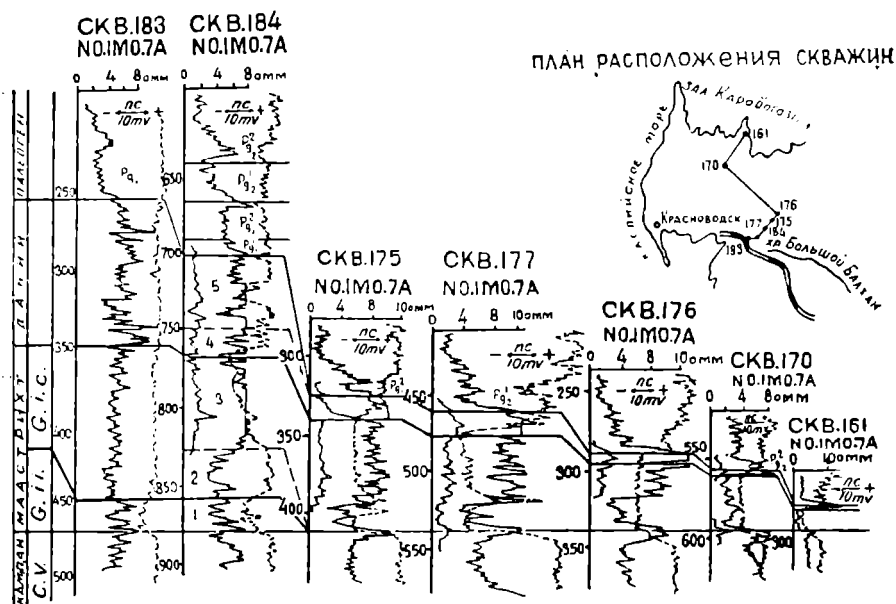
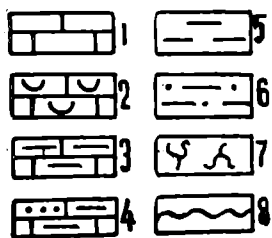
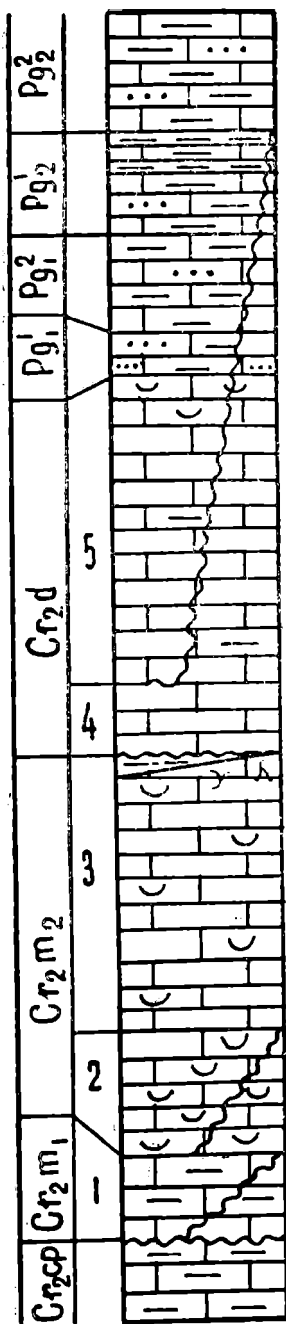


Рис. 1. Схема сопоставления маастрихтских и датских отложений Краснодарского полуострова (составили Б. А. Левшин и Г. И. Чирва, 1964): С. V. — зона *Cibicides voltzianus*; G. i. i — зона *Grammostomum jncrassatum* var. *incrassata*; G. i. c. — зона *Grammostomum incrassatum* var. *crassa*.

Выше линии размыва залегают пелитоморфные и органогенно-детритовые голубовато-серые, светло-серые и желтовато-серые известняки с тощими прослоями молочно-белого кристаллически зернистого известняка. Породы характеризуются высоким кажущимся удельным сопротивлением (до 20—30 ом·м) и ПС переменного знака: три положительных аномалии, разделенные двумя отрицательными депрессиями (скважины № 183, 184). Сопоставление разрезов показывает, что на севере сохранилась лишь часть разреза—пачка 4.

Наибольшей мощности описываемые отложения достигают на юге района (95—65 м). В северном направлении происходит уменьшение ее до 17 м в центральной части и до трех—в Прикарабогазье.

В нижней части пачки 4 содержатся фораминиферы, характерные для датского яруса: *Glomospira charoides* (Parker et Jones) *Ammodi-*



scus incertus Orbigny, Spiroplectammina carinatiformis Morozova, Textularia excolata Cushman, Gaudryina retusa Cushman, Verneuilina adygeica Morozova, Conorbina sp., Stensiöina caucasica (Subbotina), Anomalina danica (Brotzen), A. ekbloimi (Brotzen), A. umbilicatula Mjatljuk, Cibicides hemicompressus Morozova, Cibicides proprius Brotzen, Globigerina triloculinoides Plummer, G. varianta Subbotina, G. trivialis Subbotina, Globorotalina membranacea (Ehrenberg).

В приведенном комплексе преобладают бентосные формы семейства Anomalinidae и наблюдаются редкие планктонные формы раковин Globigerinidae. Микрофауна достаточно отчетливо указывает на датский возраст пород и позволяет сопоставить их с аналогичными отложениями Мангышлака, Эмбы, Крыма, Кавказа, Русской платформы. На севере полуострова в керне скважин найдено несколько экземпляров брахиопод Gretirhynchia rionensis Anthula (А. И. Левин и др., 1959 г.), описанных из отложений датского яруса Северного Кавказа.

В пачке 5, в основном не отличающейся по литологическому составу от пачки 4, происходит некоторое изменение состава фораминифер. Из нижележащих отложений перешли Glomospira charoides (Parker et Jones), Gaudryina retusa Cushman, Textularia excolata Cushman, Stensiöina caucasica (Subbotina), Anomalina danica (Brotzen), A. welleri (Plummer) var. laevis Vassilenko, Cibicides hemicompressus Morozova, Globigerina trivialis Subbotina, G. triloculinoides Plummer, Globorotalia membranacea (Ehrenberg).

Впервые появляются Spiroplectammina embica N. Vykova, Gaudryina naltschikensis Morozova, Heterostomella gigantea Subbotina, Clavulina parisiensis Orbigny, Pseudoclavulina gubdenica Morozova, Trifarina praecursoria Morozova, Stensiöina whitei Morozova, Marssonella indentata (Cushman et Jarvis), Orbignyna aff. danica Morozova, Anomalina ex. gr. grosserugosa (Gumbel.), Globigerina compressa var. pseudobulloides Plummer, Acarinina intermedia Subbotina, Globoconusa daubjergensis (Born).

Приведенная ассоциация фораминифер представлена, в основном, глубоководными формами. Наряду с бентосными развиваются планктонные формы в большом количестве,

Рис. 2. Схематический разрез маастрихтских и датских отложений Краснодарского полуострова Известняки: 1 — пелитоморфные; 2 — органогенно-детритовые; 3 — глинистые; 4 — глинисто-алевритовые; 5 — глины; 6 — глины песчано-алевритовые; 7 — «ризолиты»; 8 — линии размывов и перерывов.

но однообразного состава. Встречаются виды, известные из маастрихта и распространенные в палеоцене и эоцене. Вид *Acarinina intermedia* Subbotina имеет господствующее распространение в отложениях палеоцена и эоцена, но в единичных экземплярах встречается в верхних слоях датского яруса.

Отложения с приведенной микрофауной соответствуют датскому ярусу Крыма [5], Кавказа [9], Эмбы [2], Мангышлака [3].

Сопоставление электрометрических диаграмм показывает, что изменение мощности датских отложений происходит вследствие постепенного выпадения из разреза его верхних элементов. С уменьшением мощности наблюдается налегание на них с разрывом палеогеновых пород от нижнего палеоцена до среднего эоцена включительно (рис. 1, 2). Там, где разрез наиболее полон (скважины № 183, 184) на них без видимых признаков несогласия лежат породы, содержащие микрофауну нижнепалеоценового возраста: *Bolivinospis kurtischensis* Balakhm., *Cibicides lectus* Vassilenko, *Acarinina angulata* (White), *Bolivinita exiqa* Glaessner*.

В виду того, что фауна мелких фораминифер носит переходный характер, проведение границы между данием и нижним палеоценом по изменению микрофаунистических комплексов затруднено. Она проводится по литологическому признаку — по смене органогенно-детритовых известняков на пелитоморфные глинистые. На кривых КС это соответствует сравнительно резкому спаду кажущихся сопротивлений от 8—10 до 4—6 ом·м.

Как указывалось выше, датские отложения на юге полуострова выделены в объеме двух пачек. В центральной части (скважина № 175) верхняя пачка 5 в разрезе отсутствует и на пачке 4 лежат породы, содержащие верхнепалеоценовую микрофауну: *Gyroidina girardana* (Reuss), *Cibicides incognites* Vassilenko, *C. bratus* Schutzkaja, *Clobigerina edita* Subbotina, *Globorotalia pseudoscitula* Glaessner, *Acarinina subsphaerica* (Subbotina), *A. acarinata* Subbotina**.

В скважинах № 177 и 176 на пачке 4 лежат породы с нижнеэоценовым комплексом фораминифер: *Globorotalia* ex gr. *subbotinae* Morozova, *G. marginodentata* Subbotina**. На севере полуострова (скважины № 170, 161) датские отложения перекрываются среднеэоценовыми. Однако в пределах Прикарабогазья на отдельных участках в разрезе присутствуют и верхнепалеоценовые осадки весьма незначительной мощности. По-видимому, в наиболее повышенных частях мелового моря накопление осадков не происходило (перерыв), в пониженных — осадконакопление происходило, но в весьма незначительных размерах. Наиболее длительным и устойчивым на северной половине полуострова следует считать перерыв в верхнедатское — нижнепалеоценовое время.

Выводы

Проведение уверенной границы между датскими и палеогеновыми породами возможно лишь там, где прослеживается перерыв в накоплении осадков. В наиболее полных разрезах такая граница проводится с известной условностью. Мощность отложений, в которых найден смешанный датско-палеоценовый комплекс микрофауны, не превышает 15 — 20 м. На наш взгляд, целесообразно проводить границу между датскими и палеоценовыми породами по смене известняков с высоким

* Определения М. Сарыева.

** Определения М. А. Ткачук.

дельным сопротивлением глинистыми известняками с более низкими значениями КС. Этот переход довольно четкий и может быть прослежен по всей южной части Краснодарского полуострова.

Гуркменская геолого-геофизическая экспедиция
УГ СМ ТССР

Поступило
16 апреля 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимец В. С. — Сб. 3. Палеонтология и стратиграфия, БССР, Изд. АН БССР, 1961.
2. Быкова Н. К. — Сб. Междунар. геол. конгресс, XXI, сессия, 1960.
3. Василецко В. П. — Тр. ВНИГРИ, вып. 171. Гостоптехиздат, 1961.
4. Захарова Л. В. — Тр. совещания по разработке унифицир. схемы стратиг. мезоз. отлож. Русской платформы. Гостоптехиздат, 1956.
5. Маслакова Н. И. — Вестн. Моск. унив., сер. биол., почвовед., геол. и геофиз., № 1, 1959.
6. Москвин М. М. — Сб. Междунар. геол. конгресс, XXI сессия, 1960.
7. Морозова В. Г. — Сб. Междунар. геол. конгресс, XXI сессия, 1960.
8. Морозова В. Г. Бюлл. МОИП, отд. геол., т. XVII, (4—5), 1939.
9. Субботина Н. Н. — Сб. микрофауны. Тр. ВНИГРИ. Ленгостоптехиздат, 1947.
10. Ткачук М. А., Чирва Г. И. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 6, 1962.
11. Тр. Всесоюзн. совещания по уточнен. унифицир. схемы стратигр. мезоз. отлож. Русской платформы. Тр. ВНИГРИ, г. 3, вып. 29, 1961.

О ПОВЕДЕНИИ КАДМИЯ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КУГИТАНГА

Кугитанг-Тау характеризуется наличием целого ряда свинцово-цинковых месторождений (Базар-Тюбе, Кара-Агач, Майдан-Шах, Таза-Чарва) и других мелких рудопроявлений, расположенных в разных геологических средах и имеющих различный минералого-геохимический состав.

Размещение свинцово-цинковых месторождений контролируется тектоническими разломами, пересекающими карбонатные породы верхней юры. Вмещающие породы представлены в основном доломитовыми и глинистыми известняками с большой концентрацией кремнезема и глинозема.

Рудные тела на всем своем протяжении, включая вскрытую глубину, представлены значительно проработанными зонами окисления. Первичные сульфидные минералы—сфалерит, галенит, пирит—редко встречаются среди вторичных руд в виде небольших недоокислившихся реликтов. В связи с этим свинцово-цинковые месторождения Кугитанга являются примером тех месторождений, которые характеризуются значительной интенсивностью и завершенностью всех окислительных процессов. Наиболее важными факторами, способствовавшими окислению сульфидов, являются залегание рудных тел в легкорастворимых карбонатных породах, сильная раздробленность последних вдоль тектонических разломов и обилие пирита в первичном рудном теле.

В настоящей статье приводятся данные по содержанию кадмия* в минералах зоны окисления свинцово-цинковых месторождений Кугитанга, могущие представлять определенный интерес для геохимии этого элемента вообще.

Зоны окисления сложены преимущественно гидроокислами железа, от охристой до плотной разновидности, содержащими в себе обильные включения вторичного кальцита, тогда как другие вторичные минералы встречаются во второстепенных количествах. Из минералов свинца в зоне окисления заметное распространение имеет церуссит. Из вторичных минералов цинка известны смитсонит, каламин и соконит, причем последний, являющийся конечным продуктом преобразования сфалерита, пользуется большим распространением и даже встречается в зна-

* Химические анализы выполнены Г. М. Милькис, спектральные—автором статьи

чительных скоплениях (Кара-Агач, штольня № 8). Вслед за соконитом каламин второй широко распространенный минерал цинка. Смитсонит обычно встречается очень редко в виде топких примазок и налетов белого цвета в бурых железняках. Небольшие скопления смитсонита имеются в одном шурфе Караагачского месторождения и в некоторых местах зальбандовой части рудного тела в Тазахарвинском месторождении, где он образует обильные примазки в пустотах лимонитов. Таким образом, в условиях непрерывного и интенсивного развития зоны окисления смитсонит подвергался многократному растворению и переотложению. В результате его растворения весь цинк благодаря значительной роли глинозема в растворах имел тенденцию отлагаться в виде соконита. Источником глинозема и кремнезема для образования соконита служили вмещающие известняки.

Среди первичных минералов концентрации кадмия обнаруживаются, как правило, в сфалерите, а также в галените и киновари, изредка наблюдающейся в кальцитовых жилах. Благодаря халькофильности кадмий присутствует в названных минералах в качестве изоморфной примеси.

Данные по содержанию кадмия в сфалеритах свинцово-цинковых месторождений Кугитанга приводятся в табл. 1, в которой для сравнения даны также сведения о содержании кадмия в сфалеритах других рудопроявлений района.

Таблица 1

Содержание кадмия в сфалеритах

Номер образца	Разновидность сфалерита	Месторождение или рудопроявление	Содержание кадмия, %	Характер оруденения
177a	сфалерит коричневый	Таза-Чарва	0,33	свинцово-цинковое
177b	" "	" "	0,32	
488a	" "	Дарай-Дара	0,34	барито-флюоритовое
170	сфалерит янтарно-желтый	Шержант	1,04	
175	сфалерит зеленовато-желтый	"	0,89	"
187	" "	"	1,12	"
173	сфалерит бронзово-черный	Заккан	0,66	скарново-рудное

Аналитик-химик Г. М. Милькис.

Из таблицы видно, что наиболее высокие содержания кадмия тяготеют к эпитермальным сфалеритам (барито-флюоритовые жилы), тогда как в сфалеритах свинцово-цинковых месторождений содержание его уменьшается в среднем в 3 раза.

Что касается галенита, то кадмий устанавливается почти во всех пробах этого минерала, однако содержание его намного ниже, чем в сфалеритах (0,00n—0,0n%) и ни в одной из них не превышает 0,01—0,03%. В киновари он содержится в тысячных и сотых долях процента.

Если в первичных сульфидных рудах кадмий имеет тесную изоморфную связь с цинком и свинцом, то в зоне окисления исследуемых месторождений он ведет себя несколько по другому.

Известно, что при окислении сульфидов кадмий переходит в раствор в виде легкорастворимого сульфата, который в дальнейшем ведет

себя аналогично сульфату цинка [5]. Различие между ними состоит в том, что при изменении кислородного потенциала кадмий легко восстанавливается до сульфида (гринокита), а сульфат цинка все еще остается в растворе, в результате чего происходит разделение путей миграции этих элементов [4]. Обзор литературных данных показывает, что во многих месторождениях смитсонит является единственным минералом зоны окисления, в котором происходит накопление кадмия, в то время как остальные вторичные минералы цинка характеризуются полным отсутствием этого элемента или содержат его в ничтожно малых количествах. Очевидно, сходство поведения кадмия в зоне окисления с поведением цинка связано с тем, что он осаждается в виде карбонатного соединения. Так, например, в каламинах из месторождений Кугитанга присутствие кадмия совершенно не устанавливается. Это можно объяснить отсутствием способности кадмия образовывать какие-либо силикатные соединения. Зато содержание кадмия часто устанавливается в соконитах, однако концентрация его, как правило, выражается в виде следов и не превышает тысячных долей процента. В соконитах кадмий, по-видимому, находится в поглощенном виде, так как они сами по себе являются хорошими адсорбентами.

Таблица 2

Содержание кадмия в минералах зоны окисления

Номер образца	Название минерала	Месторождение	Содержание кадмия, %
847	смтсонит белый, чистый	Кара-Агач	0,1
857	смтсонит	Таза-Чарва	0,01
495	"	"	0,001
64	смтсонит серый, загрязненный	"	нет
65	соконит	Базар-Тюбе	следы
816, 817, 818	"	"	нет
511, 880, 883, 884, 886	соконит, загрязненный гидро- окислами железа	"	следы
826, 884, 887, 888, 889, 892	соконит	Кара-Агач	нет
825, 885	"	"	0,001—0,002
860, 846	"	Таза-Чарва	следы
838	церуссит	"	нет
823	"	"	0,001
48	"	Кара-Агач	нет
24	"	Базар-Тюбе	нет
830	кальцит прозрачный	"	0,003
897	"	Кара-Агач	0,12
901	"	"	0,018*
832	"	"	0,017*
833	"	"	0,015
851	"	"	0,3
852	"	Таза-Чарва	0,005
853	"	"	0,001
438	"	"	0,1
430	"	"	0,001*
432	"	"	0,021*
445	"	"	0,036*
442	"	Майдан-Шах	0,016*
	"	"	0,0048

Примечание. Количественное спектральное определение кадмия производилось автором статьи по методу М. М. Клера. Звездочкой отмечены данные химического анализа.

Как видно из табл. 2, среди вторичных минералов цинка наиболее высокое содержание кадмия отмечается в пробах смитсонита. Однако в последних содержание его изменяется в значительных пределах. Например, в чистых белых разновидностях смитсонита (Кара-Агач) содержание кадмия достигает 0,1%, а в более загрязненных смитсонитах (Таза-Чарва) оно уменьшается в десятки раз. В загрязненном смитсоните серого цвета (обр. № 495), образовавшемся на некотором расстоянии от рудного тела (Таза-Чарва), кадмия не обнаружено. Аналогичная картина наблюдается также в Алмалыкском и Алтын-Топканском рудных полях Карамазара [1] и в Силезско-Краковских свинцово-цинковых месторождениях [7], где содержание кадмия увеличивается в более чистых натечно скрытокристаллических разновидностях смитсонита, в то время как в загрязненных и кристаллических смитсонитах оно очень незначительно или отсутствует. По литературным данным такое изменение содержания кадмия происходит при неоднократном растворении и переотложении смитсонита, в результате чего происходит постепенное рассеивание его в зоне окисления. При этом содержание кадмия значительно уменьшается или исчезает в наиболее поздних генерациях смитсонита.

Судя по редкой встречаемости смитсонита в рудах Кугитанга, можно полагать, что он находится в стадии исчезновения из зоны окисления. При этом кадмий рассеивается из минералов цинка и накапливается в других вторичных минералах. По идее, накопление его происходит опять в карбонатах.

В зоне исследуемых месторождений основная часть кадмия, перешедшего в раствор из минералов цинка, удерживается в составе кальцитов и очень небольшая его часть захватывается другими минералами, в частности, соконитом и редко церусситом. Наоборот, в Алмалыкском и Алтын-Топканском рудных полях Карамазара и в Силезско-Краковских свинцово-цинковых месторождениях кадмий в основном входит в смитсониты и в незначительной степени — в кальцит. Как показали исследования Н. А. Рослякова [3] на примере зоны окисления одного из полиметаллических месторождений Рудного Алтая, устанавливается значительная приуроченность кадмия к карбонатам свинца и меди.

Преимущественное вхождение кадмия в те или иные вторичные минералы определяется условиями и характером формирования зон окисления сульфидных месторождений.

Определение содержания кадмия проводилось в 53 пробах вторичного кальцита зоны окисления кугитангских месторождений. Из них наличие кадмия установлено в 40 пробах. В табл. 2 для наглядности показаны некоторые пробы кальцита с содержанием кадмия. Обычно кадмий содержится в тысячных долях процента и лишь в трех пробах кальцита он достигает 0,1—0,3%.

Изоморфное нахождение кадмия в составе кальцита следует объяснить: близостью ионных радиусов Cd и Ca [6]; способностью кадмия образовывать карбонатное соединение — отавит, как и кальций; и близостью миграционных способностей соединений кадмия и кальция.

Благодаря этим наиболее возможным причинам, вероятность вхождения кадмия в состав кальцитов в зависимости от наличия в них цинка отпадает. Следует только отметить, что существуют некоторые геохимические сходства между цинком и кальцием, поэтому в кальцитах цинк, подобно кадмию, также может изоморфно входить вместо кальция.

Кроме выше приведенных минералов зоны окисления месторождений Кугитанга, присутствие кадмия часто устанавливается в бурых желе-

зняках в концентрациях от следов до тысячных долей процента и редко до сотых долей процента. По предположению М. Ф. Куликовой [2], кадмий сорбируется в гидроокислах железа. Несмотря на это, все же некоторая, а может быть и большая часть кадмия в бурых железняках связана с кальцитом.

Анализ фактического материала показывает, что в зоне окисления кугитангских свинцово-цинковых месторождений кадмий проявляет общую тенденцию к рассеиванию из минералов цинка и к накоплению в кальците.

Выводы

1. Несмотря на тесное геохимическое сходство кадмия с цинком, в условиях интенсивно развивающейся зоны окисления, где происходит неоднократное растворение и перекристаллизация смитсонита, он постепенно обособляется от цинка. При этом кадмий выносится за пределы рудных тел и в дальнейшем благодаря своей способности образовывать карбонатное соединение входит в решетку других карбонатных минералов, преимущественно кальцитов.

2. Наличие кадмия в кальците может служить одним из косвенных признаков в поисках скрытых свинцово-цинковых руд.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
12 февраля 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бадалов С. Т., Еникеев М. Р. — Геохимия, № 4, 1959.
2. Куликова М. Ф. — Геохимия, № 2, 1962.
3. Росляков Н. А. — Геология и геофизика, № 1, 1962.
4. Синдеева Н. Д., Куликова М. Ф. — Сб. Редкие элементы в сульфидных месторождениях, вып. 10, 1963.
5. Смирнов С. С. — Зона окисления сульфидных месторождений ОНТИ, 1936.
6. Ферсман А. Е. — Избранные труды, т. 5, АН СССР, М., 1959.
7. Zabinski W. — Bull. Acad. polon. sci. ser. sci. geol. et geogr.; № 4, 8, 1961:

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 534. 321—9

А. А. Бердыев
 К. Г. Ахметзянов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ—ВОДА

С тех пор как Д. И. Менделеев [1] установил образование комплексов в водных растворах спиртов, для выяснения природы этих или им подобных соединений были использованы многочисленные физико-химические методы. Полученные экспериментальные данные охватывают такие свойства растворов, как плотность, диэлектрическая постоянная, вязкость, давление пара, теплоемкость, скорость и поглощение ультразвука и др. [2, 3].

На основании проведенных исследований установлено существование в растворе комплексов, образованных из нейтральных, недиссоциированных молекул. Однако многие стороны процесса комплексобразования еще неясны. В силу этого дальнейшее изучение этого вопроса представляет несомненный научный и практический интерес.

С этой целью нами проведены измерения поглощения ультразвука в бинарных жидких смесях этиловый спирт — вода при различных частотах, температурах и концентрациях.

Настоящая работа содержит результаты измерений поглощения ультразвука в бинарной смеси этиловый спирт—вода с весовой концентрацией спирта 29,9%.

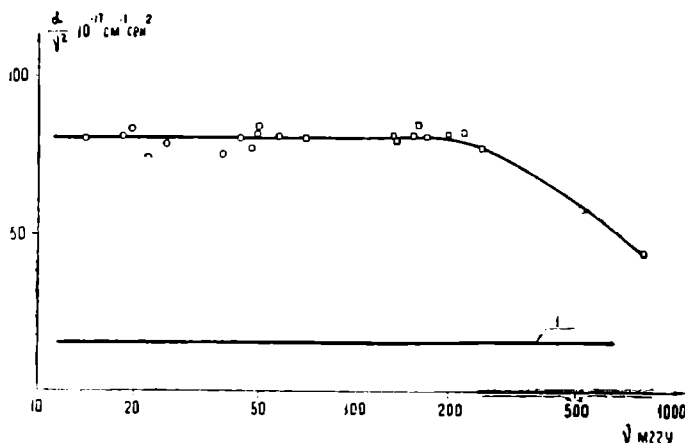


Рис. 1. Частотная зависимость величины $\frac{\alpha}{\sqrt{\nu}}$. \circ — Данные, полученные оптическим методом; \square — данные, полученные импульсным методом. Нижняя прямая 1 — результат расчета по формуле Стокса.

Экспериментальные данные получены в частотном интервале 10—900 Мгц при температуре 20°C. Для измерений использованы два метода: оптический, представляющий собой комбинацию методов Теплера и фотографического фотометрирования и импульсный, описанные в работах [4, 5]. Результаты измерений представлены на рис. 1,

где приведены данные для величины $\frac{\alpha}{\nu^2}$ в зависимости от частоты. Здесь α — амплитудный коэффициент поглощения звука; ν — частота звуковых колебаний. Как видно из графика, выше 200 Мгц наблюдается частотная зависимость величины $\frac{\alpha}{\nu^2}$. Наибольшая ошибка между отдельными значениями, полученными как оптическим, так и импульсным методами, не превышает 8%. Нижняя прямая на рисунке — расчетный результат, полученный по формуле Стокса

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{8}{3} \pi^2 \frac{\eta}{\rho c^3}.$$

Для коэффициента вязкости η и скорости звука c использованы результаты наших экспериментов. Сравнение полученных результатов с вычисленными показало, что опытное значение коэффициента поглощения в пять раз больше, чем рассчитанное по формуле Стокса.

Аномальное большое значение величины $\frac{\alpha}{\nu^2}$ и необходимое отступление от закона квадратов, по-видимому, можно объяснить частичным образованием в исследованной смеси пространственных структур из молекул воды и спирта. При определенных значениях частоты звуковых колебаний и температуры такая жидкая смесь может проявить себя как индивидуальная релаксирующая жидкость.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Физико-технический институт
АН Туркменской ССР

Поступило
28 февраля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. — Избранные сочинения, т. 3. Ленгостехиздат, 1934.
2. Дорашевский А. Г. — Ученые записки Императорского Московского университета, отдел естественно-исторический, вып. XXIX, 1911.
3. Бергман Л. — Ультразвук и его применение в науке и технике, М., 1957.
4. Ахметзянов К. Г., Рудаков Р. Ф. — Передовой научно-технический и производственный опыт, № 18—65—1316/82. ГОСИНТИ, М., 1965.
5. Бердыев А. А., Лежнев Н. Б. — Акустический журнал, т. IX, вып. 1, 1963.

УДК 523.51

К. А. Любарский

О РАДИАЦИОННЫХ ВОЗРАСТАХ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ

Как известно, во время движения в межпланетном пространстве метеориты подвергаются воздействию космических лучей. Расщепление ядер метеоритного вещества вызывает накопление космогенных изотопов, стабильных и радиоактивных, содержание которых может служить мерой возраста метеорита. Поскольку на глубине около 10 см космическое излучение почти полностью поглощается, то количество космогенных изотопов датирует момент, когда метеорит, выколовшись из более крупной массы, начал самостоятельное существование. Этот момент может быть моментом распада родительского тела метеоритов или моментом вторичного дробления. Соответствующие возрасты называются радиационными и позволяют реконструировать важные факты истории метеоритов.

Радиационные возрасты измерены у довольно большого числа метеоритов, но систематизированы лишь частично. Мы собрали данные о 74 железных метеоритах, всех, для которых по тем или иным космогенным изотопам определены возрасты. Распределение их представлено на рис. 1а. Характер его сложный, видны максимумы у 100—300, 400—500, 600—700 млн. лет, имеется пологий «хвост» в сторону больших

возрастов. Интерпретировать такое распределение чрезвычайно сложно. Неоднократно делались попытки установить зависимость возраста от структурного класса метеорита, но ясных результатов получено не было [1].

В связи с этим целесообразно обратиться к обнаруженному Лаврингом и др. [2] разделению метеоритов на 4 группы по содержанию галлия и германия. Содержание этих элементов в железных метеоритах не создает непрерывной последовательности, а концентрируется в четырех четко ограниченных областях. Содержание Ga и Ge минимально в IV группе, максимально — в I. Были предложены два альтернативных объяснения этого группирования: а) химическое разделение внутри одного родительского тела по стратиграфическим уровням, б) разделение в протопланетном облаке и образование нескольких родительских тел.

Содержание Ga и Ge не коррелирует с содержанием Ni, что указывает на большую древность Ga—Ge разделения, предшествовавшего железо-никелевому разделению. Однако для разных групп различна зависимость ширины камаситовых балок от содержания Ni [3], что указывает на различия в термической истории метеоритов: остывание метеоритов IV группы шло быстрее всего, I и II групп — было самым медленным. Но и эти зависимости допускают те же два альтернативных объяснения.

Мы определили, там где это было возможно, принадлежность метеоритов к той или иной Ga—Ge группе и получили для каждой из них распределения радиационных возрастов. Они представлены на рис. 16, в, г. Для группы I данных оказалось недостаточно. Хорошо видно, что распределение для группы III резко отлично от распределений для групп II и IV. Последние два настолько сходны, что их целесообразно объединить.

Если бы метеориты возникли при распаде одного родительского тела, то их распределения возрастов были бы сходны. Если бы происходило постепенное обкалывание этого тела, то последовательность возрастов убывала бы с уменьшением скорости остывания: IV → III → II, I. Ни того, ни другого нет — распределения возрастов говорят в пользу гипотезы нескольких, одновременно дробившихся родительских тел.

Ошибка распределений возраста составляет около 20%. На рис. 16, в, г заштрихованы гистограммы, которые получились бы, если бы все возрасты равнялись среднему для данного распределения и разброс был вызван лишь ошибками. Сравнение с наблюдаемыми гистограммами показывает, что большая часть разброса вызвана именно ошибками, хотя небольшая реальная дисперсия все же существует.

Итак, все железные метеориты были созданы небольшим числом соударений родительских тел, сопровождавшихся незначительным последующим дроблением. Распад тел групп II и IV произошел примерно 215 млн. лет назад, тела группы III — примерно 620 млн. лет назад. При сложении распределений для всех групп, искаженных к тому же ошибками, истинный смысл их затушевывается.

Однако абсолютные значения возрастов, полученные выше как средние из распределений, на самом деле искажены. Обратим внимание на то, что радиационные возрасты, полученные по содержанию короткоживущих радиоактивных изотопов ($t_{кор}$) систематически меньше возрастов, полученных по содержанию K^{40} (t_{40}). Среднее значение

$\frac{t_{40}}{t_{кор}} = 1,33$ по всем метеоритам. K^{40} — единственный космогенный изотоп

с большим периодом полураспада ($1,25 \cdot 10^9$ лет). Следующие изотопы имеют периоды полураспада уже на три порядка ниже (Be^{10} — $2,5 \cdot 10^6$ лет, Mn^{53} — $2,0 \cdot 10^6$ лет, Al^{26} — $7,4 \cdot 10^5$ лет, Cl^{36} — $3,1 \cdot 10^5$ лет и т. д.).

Объяснение различия возрастов состоит в том, что в силу каких-то причин интенсивность космического излучения внутри метеоритов со временем возрастала.

Поскольку абсолютные значения скоростей накопления изотопов обычно известны плохо, а отношения — хорошо, для вычисления возраста пользуются двумя изотопами: стабильным и радиоактивным. Уравнение для определения возраста t имеет вид:

$$\frac{R}{S} \cdot \frac{P_s}{P_R} = \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t}, \quad (1)$$

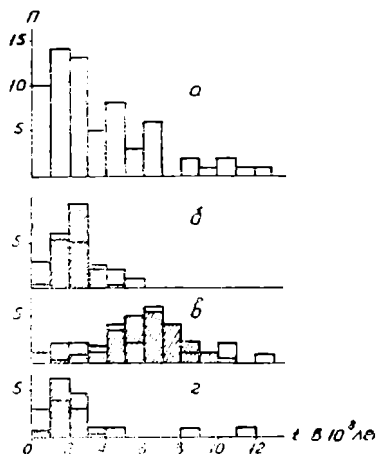


Рис. 1. Распределение радиационных возрастов железных метеоритов. а — общее, б) для III Ga—Ge группы; в — для IV Ga—Ge группы, г — для IV Ga—Ge группы. Заштрихованы гистограммы, получающиеся только из-за ошибки измерений возраста.

где R и S , P_R и P_S — содержания и скорости накопления радиоактивного и стабильного изотопов соответственно; λ — постоянная распада. Содержание R короткоживущего изотопа определяется, в силу малости периода полураспада, только современной интенсивностью космического излучения, а накопленное содержание S стабильного определяется и интенсивностью его в прошлом. Поэтому, если в прошлом интенсивность была меньше, S будет меньше, но R не изменится, и t , определенное из (1), фиктивно окажется меньше.

Если R — содержание медленно распадающегося K^{40} , то на R и S изменение интенсивности космических лучей скажется примерно (хотя и не вполне) одинаково, и отличие возраста, определенного по (1) от истинного будет меньше. Возраст по K^{40} будет больше возраста по короткоживущим элементам, хотя оба будут меньше истинного. Если принять, что интенсивность космических лучей менялась по закону

$$I = I_0 e^{\lambda t}, \quad (2)$$

то уравнение (1) должно быть заменено на

$$\frac{R}{S} \cdot \frac{P_S}{P_R} = \frac{\gamma}{\gamma + \lambda} \cdot \frac{e^{\lambda t} - e^{-\lambda t}}{e^{\lambda t} - 1} \quad (3)$$

и мы будем иметь связь между кажущимся t_k и истинным t_n возрастами

$$\frac{1 - e^{-\lambda t_k}}{\lambda t_k} = \frac{\gamma}{\gamma + \lambda} \cdot \frac{e^{\lambda t_n} - e^{-\lambda t_n}}{e^{\lambda t_n} - 1}. \quad (4)$$

Оценим величину γ . Из всех метеоритов с возрастом, оцененным по K^{40} , выберем группу с близкими возрастами (600—680 млн. лет). С достаточной точностью можно полагать, что эта группа имеет и одинаковый истинный возраст. Среднее для нее $t_k(K^{40}) = 640 \cdot 10^6$ лет. Для этих же метеоритов среднее $t_k(CI^{36}) = 500 \cdot 10^6$ лет, $t_k(Al^{26}) = 540 \cdot 10^6$ лет. Совместное решение трех уравнений типа (4) дает для этой группы $t_n = 720 \cdot 10^6$ лет, а $\gamma = 8,2 \cdot 10^{-10}$ (лет $^{-1}$).

Однако увеличение интенсивности космических лучей, вероятно, было лишь фиктивным. В космическом пространстве метеориты должны подвергаться интенсивной эрозии воздействием метеорной пыли и солнечного ветра. На неизбежность ее указали еще Уиппл и Файрмен [4]. Постепенное снятие эрозией поверхностного слоя уменьшает самоэкранирование внутренних частей метеорита, что эквивалентно фиктивному увеличению интенсивности космических лучей. Оно может быть записано так:

$$I_t = I_0 e^{-\frac{N\rho\sigma}{A}(R-E)t} = I_0 e^{\gamma t}, \quad (5)$$

где N — число Авогадро; A — атомный вес метеоритного вещества; ρ — его плотность; σ — сечение поглощения; R — начальный радиус метеорита; E — скорость эрозии. Отсюда

$$E = \frac{\gamma A}{N\rho\sigma}. \quad (6)$$

Принимая для железа $\sigma = 430$ мб, имеем скорость эрозии $E = 2,3 \cdot 10^{-8}$ см/год, что очень близко к величине, предсказанной Эпиком [5] по теории метеорных соударений — $6,5 \cdot 10^{-7}$ см/год.

Зная γ , по (4) можно перевести t_k в t_n . Любопытно, что кривые зависимости t_n от t_k , построенные по (4) для разных λ , имеют вертикальную асимптоту: если наши рассуждения верны, наблюдаемые возрасты не должны превышать $1,22 \cdot 10^9$ лет (по короткоживущим) и $2,06 \cdot 10^9$ лет (по K^{40}). Это и наблюдается в действительности.

По (4) мы можем теперь вычислить истинное время распада родительских тел метеоритов разных Ga—Ge групп. Для III группы $t_n = 860$ млн. лет, для II и IV групп $t_n = 230$ млн. лет. Учет эрозии увеличивает разрыв во времени распада между ними.

Комитет по метеоритам
АН Туркменской ССР

Поступило
31 января 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anders E. — The Solar system, IV, ch. 13, 1964.
2. Lovering I. F. — et al. Geochim. et Cosmochim. Acta, 2, 1, 1951.
3. Явнель А. А. — Метеоритика, 20, 1961.
4. Whipple F. L., Fireman E. L. — Nature, 183, 1315, 1959.
5. Opik E. J. — Irish Astr. J., 5, 14, 1958.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ ПОРОД ДЛЯ КОРРЕЛЯЦИИ РАЗРЕЗОВ

Поскольку палеонтологических данных по скважинам недостаточно для стратиграфического расчленения, приходилось обращаться к разрезам обнажений, которые по количеству фаунистического материала всегда находятся в более выгодном положении. Большой частью разрезы скважин интерпретируются по данным промыслово-геофизических исследований с учетом кернового материала, в частности, с использованием результатов замера естественной радиоактивности по стволу скважины. Очевидно, что такие изменения возможны и для обнажений.

Нами в течение полевых сезонов проводились замеры естественного радиоизлучения пород на обнажениях, с целью получения кривых радиоактивности для сопоставления их с разрезами скважин*. Для получения непрерывной кривой шаг между точками выбирался в зависимости от литологического состава и мощности однотипных пород. Так, для обнажений Туаркырского района и Южного Прикарабагазья замеры проводились через 1 м, для Западного Конет-Дага — через 4—6 м. Густоту точек практически можно увеличить до оптимального предела, так как время замера (включая контрольный) составляет 0,5—1,5 мин. Принятые расстояния между точками позволили получить достаточно дифференцированные и четкие кривые. В скважинах четкость кривых сглаживается. Это объясняется, на наш взгляд, следующим: 1) на обнажении произведен замер суммарной активности наиболее жесткого гамма- и бета-излучения, тогда как в скважинах измеряется только гамма-излучение; 2) при замерах на обнажении счетчики соприкасаются непосредственно с очищенной от выветрелой корки породой в общем монолите обнажения, тогда как в скважине между счетчиками и стенками скважины находится глинистый раствор. Особенно нечеткие кривые получаются при измерениях в обсаженных скважинах. На рис. 1 приведены кривые естественной радиоактивности для терригенных отложений сеномана и турона северо-западной части Туркмении (Прикарабагазье—Туаркыр—Карашор—район оз. Сарыкамьш). Здесь четко видны несколько характерных реперов, позволяющих проводить довольно детальное сопоставление разрезов. В обнажении Аккуб в основании сеномана залегает фосфоритовый горизонт, характеризующийся пиковым повышением

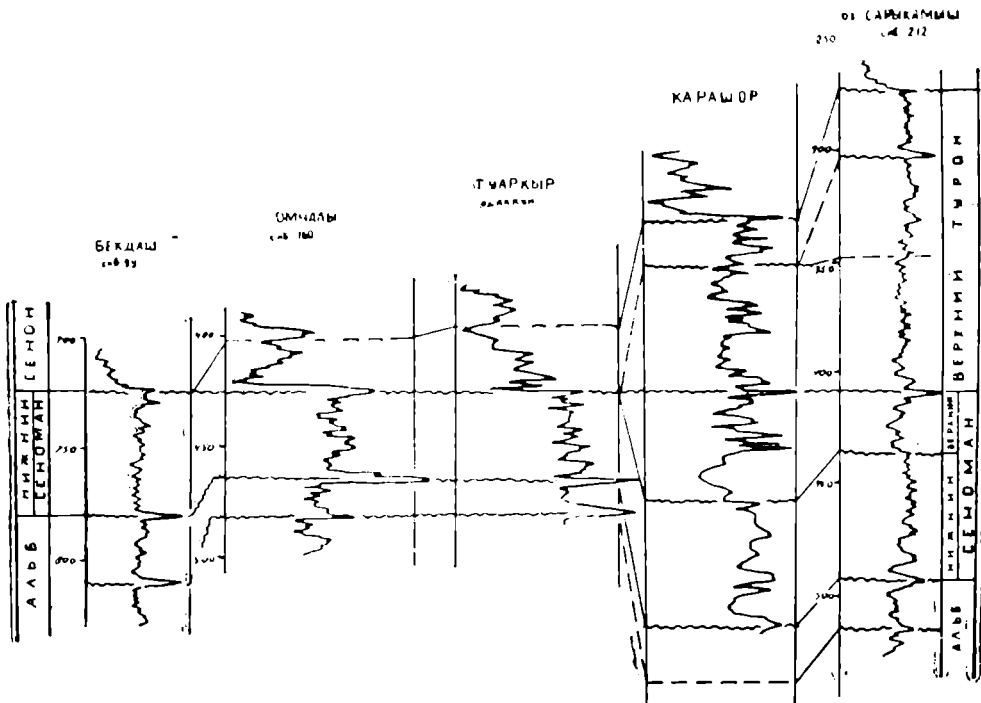


Рис. 1. Кривые естественной радиоактивности для терригенных отложений сеномана и турона.

* Непосредственные замеры проведены Б. А. Левшиным.

активности. Наличие этого фосфоритового горизонта указывает на трансгрессивное залегание сеноманских пород на альбе. Ниже фосфоритового горизонта лежит пачка песчаников, содержащих верхнеальбские *Lepthorlites* sp. [3]. Под этими песчаниками залегает второй фосфоритовый горизонт, как и первый, отмеченный повышением радиоактивности. Очевидно, присутствие этого фосфоритового горизонта указывает на существование перерыва в верхней части альбских отложений. Над верхним фосфоритовым горизонтом лежат зеленовато-серые глауконитовые алевролиты. Несмотря на некоторое уменьшение естественного гамма-излучения снизу вверх, в основном сохраняется общий фон, что связано со значительным содержанием в породах глауконита. Кровля сеномана отчетливо отбивается по резкому уменьшению активности, связанному со сменой терригенных пород карбонатными. Состав фауны [3] указывает на раннесеноманский возраст пород. Повышение естественного гамма-излучения наблюдается против глин. В том и в другом случае высокие значения активности могут быть объяснены присутствием в глауконитах, слюдах и калиевых полевых шпатах, слагающих породы, значительного количества изотопа калия-40. Концентрация глауконита в фосфоритосодержащих горизонтах объясняет аномально высокие значения радиоактивности.

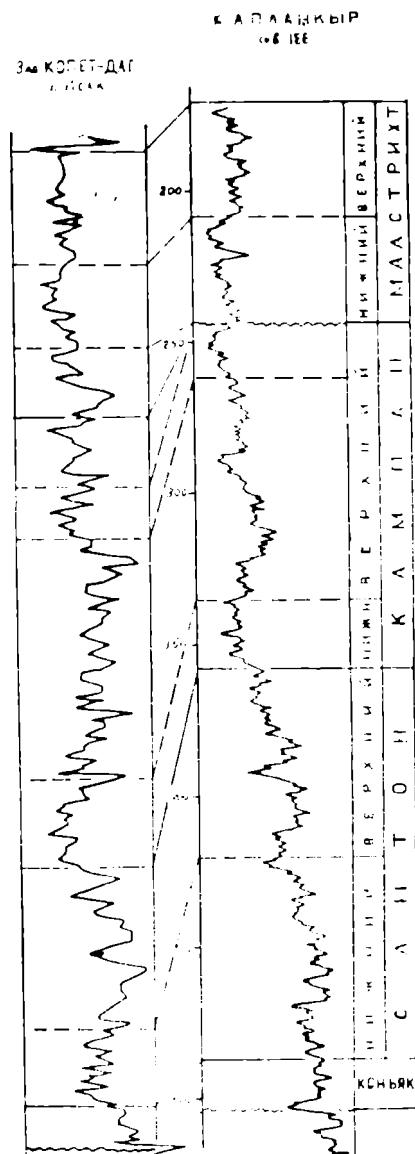
В карбонатных породах зоны перерывов не всегда отмечаются пиковыми значениями радиоактивности. Это, по-видимому, связано с отсутствием в карбонатных породах значительного количества радиоактивных элементов.

Изучение кривых, полученных в скважинах, показывает их полную сопоставимость с кривыми, снятыми по обнажениям. Это позволяет для сеноманских отложений делать достаточно обоснованные выводы о наличии или отсутствии тех или иных элементов разреза в скважинах, не охарактеризованных палеонтологическим материалом.

Нижняя часть приводимого разреза скважин в соответствии с изложенным относится нами к нижнему сеноману. Этот вывод подтверждается присутствием в этом интервале *Schloenbachia inflata* Spath, *Pteria pectinata* Sow. (ска. № 212, гл. 450—460 м); *Schloenbachia varians* Sow., *Inoceramus crispus* Mant. (Красноводский полуостров), а также комплексом фораминифер *Gaundryina spissa* Barth., *Gyroidina subconica* Vass., *Anomalina senuomanica* Brotz., *Cibicides kerisensis* Vass., *Globigerina caspia* Vass. и др., характерных для нижнего сеномана Мангышлака [2].

Отмечаемая в верхней части сеноманских пород депрессия на кривой ГК в некоторых скважинах (скважина № 212) и обнажениях (Карашор) по кривым естественного излучения сопоставляется с верхним сеноманом Туаркыра. Между верхним и нижним подъярусами сеномана на Туаркыре наблюдается несогласие, что достаточно четко выражено и на кривых повышением радиоактивности. Конгломерат, встреченный в скважинах, не отбивается на кривой ГК.

Рис. 2. Кривые радиоактивности сеноманских карбонатных отложений.



Характер сочленения кривых на границе сеномана и турона также говорит о несогласии между ними, что выражается отсутствием в разрезе верхнесеноманских пород.

В обнажениях Карашора низы турона палеонтологически не охарактеризованы. Однако в расположенных неподалеку скважинах непосредственно выше пика высокой активности известны *Inoceramus apicalis* Woods, *Collignoniceras woolgari* Mant. var. *intermedia* Haas и др. Состав фауны позволил автору сделать вывод об отсутствии нижнетуронских отложений в этих скважинах [4].

Анализ кривых радиоактивности позволяет перенести этот вывод и на обнажения Карашора. Характер кривых позволяет, по сравнению с разрезом скважины № 212, говорить об отсутствии в Карашоре части разреза в верхней половине верхнего турона. На существование размыва в верхнем туроне указывает пиковое повышение радиоактивности в скважине. Северо-восточнее в этой части разреза верхнего турона отмечаются прослои конгломератов с включением древесины. В указанной скважине достаточно четко виден перерыв между сеноманом и туроном.

На Карашоре в кровле верхнего турона нами собраны *Lewesiceras* cf. *peramplum* Mant., *Scaphites* *geinizi* Orb. и морские ежи: *Conulus* cf. *conicus* (Orb.), *Micraster* cf. *leskei* (Desm.)*, указывающие на верхнетуронский возраст. Выше над фосфоритовым горизонтом лежат мергели, содержащие микрофауну верхнесантонского возраста (определения Г. И. Чирва) *Stensioina exculpta* (Reuss), *Ataxophragmium orbigny-naefomis* Mjatl., *Anomalina costulata* (Marie), *A. stelligera* (Marie), *Gaudryina laevigata* Franke.

Таким образом, несогласное залегание сенона на верхнетуронских отложениях с выпадением из разреза коньякских и нижнесантонских очевидно. Этот вывод при сопоставлении кривых радиоактивности распространим и на разрезы скважин.

На рис. 2 приведен пример сопоставления сенонских карбонатных отложений. Здесь сразу же видно отличие карбонатных отложений от терригенных по общему понижению фона радиоактивности. Это позволяет проводить границу между ними.

В качестве эталонного принят разрез Сумбарской долины, где сенонские отложения достаточно подробно изучены А. А. Атабекяном [1], который разработал их схему стратиграфии с точностью до зон. Однако разрез скважины расчленить с помощью кривых радиоактивности возможно лишь до подъяруса.

На кривых обоих разрезов видны одни и те же реперы, позволяющие сопоставить их друг с другом довольно уверенно. Здесь необходимо указать на то, что перерыв между кампаном и маастрихтом возможно установить лишь путем изучения кривых, опираясь на реперы, уверенно прослеживаемые в обоих разрезах. Как видно на рисунке, перерыв между кампаном и маастрихтом на кривой гамма-активности в виде резкой пики не выделяется, в противоположность тому, что удалось видеть для терригенных отложений. Вероятно, это связано со спецификой образования фосфоритовых желваков и глауконита. Дальнейшие исследования должны решить этот вопрос. Обращает внимание резкое пиковое повышение радиоактивности в обнажении на границе нижнего и верхнего кампана. В скважине, по указанным ранее причинам, это видно менее четко. Однако в разрезе последней в сугубо карбонатных отложениях встречен на этом уровне прослой алевrolита. Резкая смена литологии подразумевает возможность перерыва. По аналогии с ранее описанными случаями повышения радиоактивности в обнажении, по-видимому, также позволяет говорить о возможности краткого по времени перерыва на границе верхнего и нижнего кампана в обнажении Западного Копет-Дага.

В ы в о ы

Изучение кривых радиоактивности в комплексе с другими методами позволит судить о стратиграфической полноте коррелируемых разрезов и проводить их расчленение, поскольку физические свойства синхронных пород, регистрируемые геофизикой, выдерживаются на больших расстояниях.

Туркменская геолого-геофизическая экспедиция
УГ СМ ТССР

Поступило
27 мая 1965 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Атабекян А. А., Лихачева А. А. — Тр. ВСЕГЕИ, вып. 10. Гостоптехиздат, 1961.
2. Василенко В. П. — Тр. ВНИГРИ, вып. 171. Гостоптехиздат, 1961.
3. Кузнецов И. В., Титова М. В. — Тр. ВСЕГЕИ, вып. 2. Гостоптехиздат, 1961.
4. Фартуков М. М., Левшин Б. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 1962.

* Определения А. А. Мания и Г. Н. Джабарова.

О ВТОРИЧНЫХ КАЛЬЦИТАХ КУГИТАНГА, СОДЕРЖАЩИХ СВИНЕЦ И ЦИНК

В процессе изучения минералого-геохимического состава свинцово-цинковых месторождений Кугитанга установлено, что вторичные кальциты, имеющие столь широкое распространение как непосредственно в зоне окисления, так и за пределами рудных тел, характеризуются высокими содержаниями свинца и цинка, заимствованных из первичных сульфидных руд. Такие кальциты представляют большой практический интерес, так как они могут быть использованы в качестве одного из важных поисковых признаков на скрытые поблизости сульфидные руды. В практике же геолого-разведочных и поисковых работ, как правило, не обращается на них внимание.

Известняки, служащие околорудными породами кугитангских месторождений, являются благоприятной средой для бурного кальцитообразования в зоне окисления. Последняя характеризуется значительной интенсивностью и почти завершенностью окислительных процессов. Руды представлены в основном бурыми железняками, содержащими в том или ином количестве вторичные минералы свинца, цинка и других элементов.

Выщелачивание и растворение окружающих известняков произошло под действием двоякого рода растворов: во-первых, атмосферных вод, обогащенных активной свободной углекислотой, и, во-вторых, сульфатных растворов зоны окисления.

Общезвестно, что растворимость известняков возрастает особенно при поступлении растворов, обогащенных свободной углекислотой. При этом кальций переходит в растворы в виде бикарбоната и выносятся за пределы рудных тел совместно с растворимыми соединениями свинца и цинка, которые в карбонатной среде отлагаются главным образом в виде карбонатов. В дальнейшем кальций осаждается из растворов в результате понижения парциального давления свободной углекислоты. Таким образом, вторичные кальциты с высокими содержаниями свинца и цинка генетически тесно связаны с зоной окисления месторождений.

Вторичные кальциты в исследуемых месторождениях характеризуются разными морфологическими особенностями.

Непосредственно в зоне окисления кугитангских месторождений встречаются в основном бесцветные прозрачные кальциты, выполняющие обычно пустоты выщелачивания или трещины в лимонитах и соответственно образующие жеоиды и извилистые прожилки. Наиболее часто кристаллы имеют форму утолщенного диска с заостренными краями и достигают 2—5 мм в поперечнике. Реже встречаются таблитчатые и ромбоэдрические кристаллы.

Бесцветный, прозрачный кальцит встречается также в околорудных участках и за пределами рудных тел, покрывая плоскости трещин во вмещающих породах. Здесь он больше всего образует натечные формы восково-желтого или белого цвета, имеющие столбчатое, радиально-лучистое и сплошное зернистое строение. Среди них встречаются сталактиты в виде сосулков (иногда длиной до 4 м), сталагмиты древовидной и округлой почковидной формы; нередко наблюдаются друзы из ромбоэдрических кристаллов.

Автором данной статьи было собрано около 100 проб вторичного кальцита из разных горизонтов и участков зон окисления.

Полуколичественным спектральным анализом во вторичных кальцитах обнаружены следующие элементы: Zn, Pb (0,п — около 1%), Mg (0,п⁰/о), Ti (0,0п⁰/о), Si (0,00п — 0,0п⁰/о), Fe (0,00п — 0,п⁰/о), Al, Cd (0,00п⁰/о), Ba (следы, редко 0,0п⁰/о), Mn (0,000п⁰/о).

Выполнен химический анализ проб на свинец, цинк и кадмий, некоторые результаты которого приводятся в табл. 1. Как видно из таблицы, вторичные кальциты независимо от цвета и формы содержат в себе высокие концентрации этих элементов. Причем наиболее высокое содержание свинца (2,11%) и цинка (2,4%) отмечается в белых, прозрачных кальцитах, образовавшихся непосредственно среди вторичных руд, где происходит значительная миграция свинца и цинка.

В натечных окрашенных кальцитах содержание свинца и цинка хотя и высокое, однако по сравнению с бесцветными кальцитами оно несколько меньше.

В тех натечных кальцитах, которые образовались на более значительных расстояниях от рудных тел, содержание свинца и цинка уменьшается до 0,01%, а в редких случаях даже исчезает. По-видимому, такое изменение их содержания объясняется тем, что сами водные растворы по мере удаления от рудных тел становятся разбавленными, то есть в них концентрация растворенных свинца и цинка постепенно уменьшается.

Учитывая способности свинца, цинка и кадмия образовывать карбонатное соединение, можно полагать, что они в состав кальцита входят как изоморфные элементы.

Результаты химического анализа свинца, цинка и кадмия
во вторичных кальцитах

Номер образца	Месторождение	Разновидность вторичного кальцита	В процентах		
			Pb	Zn	Cd
119	Таза - Чарва	Бесцветный, из лимонита	0,45	0,001	нет
134		»	0,05	2,4	
137		»	0,16	0,095	0,02
138		»	0,36	0,159	0,001
139		»	0,24	0,09	
136		Белый, мелкокристаллический, из лимонита	0,12	0,29	
127		Бесцветный, на известняке	0,01	0,032	
132		»	0,51	0,11	0,036
128		Восково-желтый, натечный	0,05	0,11	
129		» столбчатый	0,03	1,44	0,074
130		» натечный	0,05	0,40	0,021
131		Белый, натечный	0,13	0,95	0,026
133		»	следы	0,28	
142	Майдаг-Шах	Бесцветный, из лимонита	0,55	(0,14)	0,007
43		»	2,11	(0,32)	нет
44		»	0,31	0,036	
45		»	0,31	0,085	0,016
46		»	0,25	0,1	
41		» на известняке	1,08	(0,17)	0,001
54		»	1,08	0,19	0,017
55		»	0,59	(0,16)	
78		»	0,14	0,145	
47		Белый, натечный	0,82	0,1	
48		Восково-желтый, натечный	0,08	0,05	
49		» столбчатый	0,02	0,09	
50		»	0,07	0,036	
51	» натечный	0,11	0,22		
52	Столбчатый	0,24	0,041		
53	Столбчатый	0,15	0,12		
94	Кара-Агач	Бесцветный, из лимонита	(0,35)	0,385	
95		»	0,23	0,1	
97		»	0,57	0,19	0,018
99		»	нет	1,95	
00		»	0,75	0,142	
01		»	0,03	(0,1)	0,017
03		»	0,55	0,2	0,01
04		» на известняке	0,05	0,1	0,01
05		»	(0,65)	0,6	
14	Базар-Тюбе	Бесцветный, из лимонита	(0,55)	(0,08)	(0,003)

аналитик-химик Г. Милькис (Институт геологии, Ашхабад). Данные в скобках получены автором на спектрографе ИСП-28 по методу М. М. Клера.

Выводы

1. Вторичные кальциты с большим содержанием свинца и цинка имеют широкое распространение в месторождениях Кугитанга.

2. Судя по высокому содержанию свинца и цинка, а также кадмия можно полагать, что вторичные кальциты по своему происхождению тесно связаны с процессами извлечения сульфидных руд.

3. Вторичные кальциты, содержащие свинец и цинк, могут служить поисковым критерием на скрытые руды.

З. Д. Кулиев
Ю. В. Тимофеев
Л. Е. Невмирич

АНАЛОГИ ЗОНЫ *GLOBIGERINOIDES CONGLOBATUS* В ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ТУРКМЕНИИ*

Белоглинский горизонт, в составе которого выделена зона *Globigerinoides conglobatus*, впервые установлен на Северном Кавказе в верхах верхнего эоцена, где он представлен светло-зелеными неслоистыми мергельными известняками, мергелями и глинами [1], Н. Н. Субботиной [2] в отложениях белоглинского горизонта выделены две микрофаунистические зоны: *Globigerinoides conglobatus* и крупных *Globigerina* и *Bolivina**.

Ранее [3] зона *Globigerinoides conglobatus* и зона крупных *Globigerina* рассматривались как две самостоятельные зоны в составе верхнего эоцена, а зона *Bolivina* относилась к нижнему олигоцену.

В Юго-Восточной Туркмении (закрытые районы) до последнего времени аналоги белоглинского горизонта не были известны. М. А. Ткачук [4] считала, что разрез эоцена в Юго-Восточной Туркмении заканчивается зеленовато-серыми глинами еландинского горизонта (зона *Neobulimina pseudoelongata*). Этот горизонт сопоставлялся с белоглинским горизонтом Северного Кавказа (зона крупных *Globigerina* и *Bolivina*) и зоной крупных туррител чеганской свиты Приаралья.

Изучение материалов картировочных скважин, пробуренных в 1963—1965 гг. в районе колодца Чешме, заставляет выше отложений зоны *Neobulimina pseudoelongata* выделить ранее неизвестную пестроцветную толщу. Эта толща представлена мергелями крупно-оскольчатыми, реже массивными, белесо-серыми, голубовато-зелеными, светло-коричневыми, кирпично-красными, содержащими большое количество раковин мелких фораминифер (табл. 1), среди которых преобладают шарообразные формы, принадлежащие виду *Globigerinoides conglobatus* (Н. В. Brady).

Из остатков моллюсков В. В. Джабаровой отсюда определены единичные *Variamussium* sp. (cf. *tallax* Korob.) (скважина № 279, интервал 212,0—213,0 м), *Bathyrca* (?) sp. (скважина № 279, интервал 197,0—198,0 м), *Carlium* sp., *Gargi* sp. (скважина № 85, интервал 479,0—480,0 м).

Мощность толщи в среднем составляет 15—20 м; в зонах Донгузсырт-Ербентского и Хорезм-Еланского глубинных разломов она возрастает до 60—70 м (скважины № 23 и 277).

На большей части изученной территории описываемые отложения согласно залегают на верхнеэоценовых серых глинах с *Neobulimina pseudoelongata* и массой примитивных песчаных фораминифер, а в зоне Донгузсырт-Ербентского глубинного разлома с угловым несогласием ложатся на различные горизонты мела и палеогена.

Характерный разрез пестроцветной толщи вскрыт скважиной № 86 (колодец Дюекуи), где на серых глинах с *Neobulimina pseudoelongata* N. Вукова, *Bolivina asiatica* N. Вукова и массой примитивных песчаных фораминифер залегают (интервал):

- 260,0—254,5 м — Мергели светло-серые, голубые с *Clavulinoides szaboi* (Hantken), *Eponides umbonatus* (Reuss), *Globigerinoides conglobatus* (Н. В. Brady), *Bulimina sculptilis* Cushm. и др.
- 254,5—251,0 м — Мергели светло-серые, голубые со слабо розоватым оттенком, с обильными следами растений и многочисленными фораминиферами *Cibicides pygmeus* (Hantken), *Globigerinoides conglobatus* (Н. В. Brady), *Bulimina sculptilis* Cushm., *Uvigerina jacksonensis* Cushm. и др.

* Зона *Bolivina* выделена по ядру скважины № 808 (Еландинская площадь) в интервале 396,0—423,5 м.

Сопоставление комплексов фораминифер верхнего эоцена
(зона Globigerinoides conglobatus) Северного Кавказа, Западного Крыма
и Юго-Восточной Туркмении

Северный Кавказ (Субботина, 1953)	Западный Крым (Субботина, 1953)	Юго-Восточная Туркмения (Кулиев, Невмирич, 1965)	
Ammodiscus charoides (Orb. et Jones)	Ammodiscus incertus (Orb.)	Ammodiscus incertus (Orb.)	●
Ammodiscus incertus (Orb.)			
Ammodiscus acutidorsalis (Hantken)	Spiroplectammina carinata (Orb.)	Spiroplectammina carinata (Orb.)	×
	S. pectinata (Hantken)		
Gaudryina subbotinae (Hantken)	Gaudryina sp.		
	Clavulinoides szaboi (Hantken)	Clavulinoides szaboi (Hantken)	●
Clavulina cylindrica (Hantken)	Clavulina cylindrica Hantken	Pseudoclavulina cylindrica Hantken	○
	C. cyclostomata (Gall. et Morr.)	P. terterensis (Chalil.)	○
	Marssonella reussi Hantken		
	Karrerriella siphonella (Reuss)	Marssonella indentata (Cushm. et Jacob).	×
		Karrerriella siphonella (Reuss)	●
Nodosaria bacillum (Hantken)	Sigmoilina tenuis Czjzek	Nodosaria bacillum Defr.	●
	Nodosaria bacillum Defr.		
	N. capitata Bull.		
	N. communis Orb.		
Siphonodosaria adolphina (Orb.)	Siphonodosaria adolphina (Orb.)	Siphonodosaria adolphina (Orb.)	●
S. volgensis (Samoil.)	S. volgensis (Samoil.)		
S. spinescens (Reuss.)	S. spinescens (Reuss.)	S. spinescens (Reuss)	●
S. annulifera (Cushm. et Berm.)	S. annulifera (Cushm. et Berm.)	S. annulifera (Cushm. et Berm.)	●
S. exilis (Neug.)	S. exilis (Neug.)		
S. longiscata (Orb.)	S. longiscata (Orb.)		
Lenticulina sp. sp.	Lenticulina sp. sp.	Lenticulina sp. sp.	■
	L. inornata (Orb.)	L. inornata (Orb.)	○
	L. laticostata (Tutk.)	L. laticostata (Tutk.)	○
	L. limbosa (Reuss)	L. limbosa (Reuss)	○
	L. cubinyii (Hantken)	Lenticulina cubinyii (Hantken)	●
	L. arcuato-striata (Hantken)		
	L. orbicularis (Lam.)		
	L. rotulata (Lam.)		
Marginulina böhmi (Reuss)	Marginulina böhmi (Reuss).	Marginulina böhmi (Reuss)	
	M. fragaria Gumbel	Marginulina fragaria Gumbel	●
	M. subbulata (Hantken)		
Saracenaria arcuata (Orb.)	Saracenaria arcuata (Orb.)	Saracenaria arcuata (Orb.)	×
Dentalina mucronata (Neug.)	Dentalina mucronata Neug.		
	D. acuta Orb.	Dentalina acuta Orb.	×
	D. consobrina Orb.	D. consobrina Orb.	×
	D. communis Orb.		
Vaginulina mexicana (Nuttall)	Vaginulina mexicana Nuttall		

Северный Кавказ (Субботина, 1953)	Западный Крым (Субботина, 1953)	Юго-Восточная Туркмения (Кулиев, Невмирич, 1965)
	<i>Fronicularia budensis</i> (Hantken)	<i>Fronicularia</i> sp. ●
	Polymorphinidae	Polymorphinidae X
<i>Gyroidina soldanii</i> Orb.	<i>Discorbis schreibersii</i> (Orb.) <i>D. praerosacea</i> Subb. <i>Gyroidina soldanii</i> Orb.	<i>Gyroidina soldanii</i> Orb. ○ <i>G. borislavensis</i> Maslakova X
	<i>Baggina iphigenia</i> (Samoil)	<i>Baggina iphigenia</i> (Samoil.) X <i>B. valvulinariaformis</i> (N. Bykova) X
<i>Eponides umbonatus</i> (Reuss)	<i>Eponides umbonatus</i> (Reuss.) <i>Siphonina fimbriata</i> (Reuss.)	<i>Eponides umbonatus</i> (Reuss) ● <i>E. subumbonatus</i> Mjatl. ● <i>Siphonina</i> cf. <i>praelata</i> N. Bykova ●
<i>Pseudoparella culter</i> (Parker et Jones)	<i>Pseudoparella almaensis</i> (Samoil.)	<i>Pseudoparella almaensis</i> (Samoil.) X
<i>Anomalina granosa</i> (Hantken) <i>A. affinis</i> (Hantken)	<i>Anomalina granosa</i> (Hantken) <i>A. affinis</i> (Hantken) <i>A. acuta</i> Plummer <i>A. cryptomphala</i> (Hantken)	<i>P. plumata</i> (N. Bykova) ○ <i>Anomaiina affinis</i> (Hantken) ○ <i>A. acuta</i> Plumm. <i>taurica</i> Samoil. ● <i>A. acuta</i> Plumm. <i>discoidea</i> Balakhm. ○ <i>Anomalina</i> sp. sp ○ <i>Cibicides pygmeus</i> (Hantken) ■ <i>C. ungerianus</i> (Orb.) ● <i>C. cf. lobatulus</i> (Walk. et Jacob) ● <i>C. perlucidus</i> Nuttall ○
<i>Cibicides pygmeus</i> (Hantken) <i>C. ungerianus</i> (Orb.) <i>C. lobaturus</i> (Walker et Jacob)	<i>Cibicides pygmeus</i> (Hantken) <i>C. ungerianus</i> (Orb.) <i>C. lobatulus</i> (Walker et Jacob) <i>C. dutemplei</i> (Orb.) <i>C. perlucidus</i> Nuttall <i>C. pseudoungerianus</i> Cushman <i>C. refulgens</i> Montfort <i>C. aff. spiropunctatus</i> Gall. et Morr.	<i>C. perlucidus</i> Nuttall ○
<i>Planulina costata</i> (Hantken)	<i>Planulina costata</i> (Hantken)	<i>Planulina costata</i> (Hantken) ○
<i>Pullenia quinqueloba</i> (Reuss) <i>Nonion umbilicatus</i> (Montagu)	<i>Pullenia quinqueloba</i> (Reuss) <i>P. bulloides</i> (Orb.) <i>Nonion umbilicatus</i> (Montagu)	<i>Pullenia quinqueloba</i> (Reuss) X <i>P. bulloides</i> (Orb.) X
<i>Globigerina bulloides</i> Orb. <i>G. inflata</i> Orb. <i>G. eocraenica</i> Terq. <i>G. corpulenta</i> Subb. <i>Hastigerina micra</i> (Cole) <i>Globigerinoides conglobatus</i> (H. B. Brady) <i>G. rubriformis</i> Subb.	<i>Globigerina ex gr. bulloides</i> Orb. <i>G. inflata</i> Orb. <i>G. corpulenta</i> Subb. <i>Hastigerina micra</i> (Cole) <i>Globigerinoides conglobatus</i> (H. B. Brady) <i>Virgulina schreibersiana</i> Czek	<i>Nonion dosularensis</i> Chalilov <i>Globigerina bulloides</i> Orb. <i>G. inflata</i> Orb. <i>G. corpulenta</i> Subb. <i>Hastigerina micra</i> (Cole) X <i>Globigerinoides conglobatus</i> (H. B. Brady) ■ <i>G. rubriformis</i> Subb. X

Северный Кавказ (Субботина, 1953)	Западный Крым (Субботина, 1953)	Юго-Восточная Туркмения (Кулиев, Невмирич, 1965)
		Virgulina subdepressa Brady ×
	Bifarina millepunctata (Tutk.)	Bifarina millepunctata (Tutk.) ×
Bulimina aksuatica Morozova	Turrilina alsatica Andraea Bulimina aksuatica Morozova	Bulimina aksuatica Morozova ×
B. sculptilis Cushman.	B. sculptilis Cushman.	B. sculptilis Cushman. ■
	B. cf. ovata Orb.	B. ovata Orb. ×
Uvigerina jacksonensis Cushman.	Uvigerina jacksonensis Cushman.	Uvigerina jacksonensis Cushman. ●
	U. proboscidea Schwager	U. proboscidea Schwager ●
	U. hispida Schwager	
	U. costellata Morozova	U. costellata Morozova ×
	U. pygmaea Orb.	U. pygmaea Orb. ■
	Angulogerina sp.	Angulogerina angulosa (Williamson)
	Siphogenerina lacera Subb.	Siphogenerina lacera Subb. ○
Pleurostomella alternans Schwager	Pleurostomella alternans Schwager	
Ellipsonodosaria silesica Tedlitschka	Ellipsonodosaria silesica Tedlitschka	
Bolivinoidea aragonensis Nuttall		
B. reticulatus (Hantken)	Bolivinoidea reticulatus (Hantken)	
	Bolivina quasiplicata Subb	
	B. microlancetiformis Subb.	B. microlancetiformis Subb. ○
	B. budensis (Hantken)	
	B. antegressa Subb.	B. aff. antegressa Subb. ×
	B. nobilis Hantken	B. nobilis Hantken ×
Cassidulina subglobosa Brady		Cassidulina globosa Hantken ×
Chilostomella oolina Schwager	Chilostomella oolina Schwager	Gyromorphina allomorphinoides (Reuss) ○ Chilostomella balkhanensis (Dain et Chali-lov) ×

Условные обозначения: ×—1—3 экз.; ○—3—10; ●—10—20; ■—более 20.

251,0—249,5 м — Мергели светло-розовые с *Clavulinoides szaboi* (Hantken), *Margulinina fragaria* Gumbel, *Globigerinoides conglobatus* (H. B. Brady), *Bulimina sculptilis* Cushman., *Uvigerina jacksonensis* Cushman. и др.

249,5—247,0 м — Мергели светло-голубые, прослоями серых, пятнистых, с множеством отпечатков растений и разнообразным комплексом фораминифер: *Clavulinoides szaboi* (Hantken), *Eponides umbonatus* (Reuss), *Cibicides pygmaeus* (Hantken), *Globigerina bulloides* Orb., *Bulimina sculptilis* Cushman., *Uvigerina jacksonensis* Cushman. и др.

247,0—244,0 м — Мергели светло-голубые с *Globigerinoides conglobatus* (H. B. Brady), *Bulimina sculptilis* Cushman., *Uvigerina jacksonensis* Cushman., *Cassidulina globosa* Hantken.

По видовому составу ассоциация мелких фораминифер описанной толщи соответствует комплексу зоны *Globigerinoides conglobatus* белоглинского горизонта Северного Кавказа в первоначальном понимании Н. Н. Субботиной [2]; крупные *Globigerina* в изученных скважинах не найдены.

Выводы

1. В палеогеновых отложениях закрытых районов Юго-Восточной Туркмении выделены аналоги зоны *Globigerinoides conglobatus* белоглинского горизонта Северного Кавказа и Западного Крыма.

2. Зональный вид *Globigerinoides conglobatus* (Н. В. Brady) встречен в этих отложениях в большом количестве экземпляров хорошей сохранности.

Туркменская геолого-геофизическая экспедиция
Восточный геолого-разведочный трест
УГ СМ СССР

Поступило
29 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стратиграфический словарь СССР. — Тр. ВСЕГЕИ, 1956.
2. Субботина Н. Н. — Тр. ВНИГРИ, Микрофауна СССР, нов. сер., вып. 69, сб. VI, 1953.
3. Субботина Н. Н. — Тр. ВНИГРИ. Микрофауна нефтяных месторождений Кавказа, Эмбы и Средней Азии, 1947.
4. Ткачук М. А. — Автореферат диссертации, 1964.

И. А. Ванчуров

ГОРИЗОНТ С *GIBBITHYRIS* ИЗ КРОВЛИ ТУРОНА КОПЕТ-ДАГА И БАДХЫЗА

Брахиоподы рода *Gibbithyris Sahnj* описаны нами из разрезов верхнетуронских отложений Бадхыза (Рахматур, Нардылаплы) Восточного Копет-Дага (Ходжа-Булан), Гяурс-Дага (Маньш, Шамли), Центрального Копет-Дага (Скобелевская синклиналь) и Западного Копет-Дага (Искандер—Кредин, Даната). Во всех перечисленных разрезах этот род представлен одним или двумя из трех довольно близких видов: *Gibbithyris grangis Sahnj*, *G. subrotunda* (Sow.) и *G. carneiformis Sahnj*. Все находки, независимо от видового названия, приурочены к гривке плотных известняков, литологически обособленных и хорошо выраженных в рельефе, которая П. И. Калугиным названа слоями с *Holaster planus* и крупными *Lewesiceras* (П. И. Калугин, А. В. Дмитриев, Г. Е. Кожевникова) и по кровле которой в Копет-Даге он проводит верхнюю границу турона [1, 4]. Употребляемое до настоящего времени название нельзя считать удачным, поскольку и Калугин и Атабекян указывают на находки *Lewesiceras* и *Holaster planus* Mant. во всем верхнем туроне. В связи с этим мы предлагаем для рассматриваемых слоев название «горизонт с *Gibbithyris*». Это название удобно, как нам кажется, еще и тем, что, во-первых, в горизонте с *Gibbithyris* не встречено до настоящего времени других родов гладких брахиопод, во-вторых, на территории Туркмении в настоящее время не известно находок *Gibbithyris* за пределами указанного горизонта.

Тип Brachiopoda

Класс Articulata

Отряд Terebratulida

Надсемейство Terebratuloidea

Семейство Terebratulidae Gray, 1840

Подсемейство Ptyctothyridae Makridin, 1965

Род *Gibbithyris Sahnj*, 1925

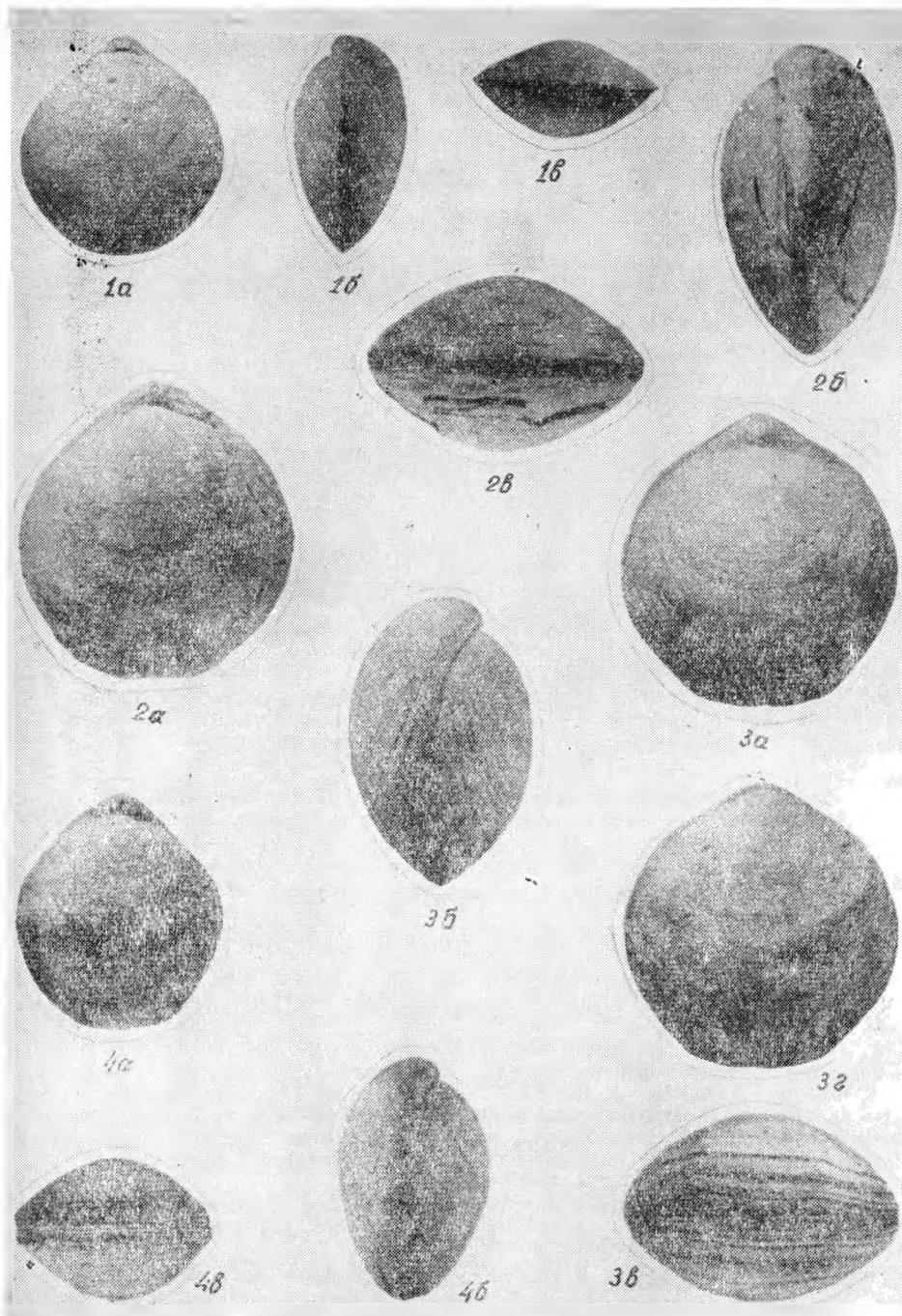
Диагноз. Раковина умеренно равновыпуклая с загнутой или сильно загнутой макушкой, примыкающей к спинной створке. Форамен маленький, замакушечный. Симфитий скрыт. Лобный край от прямого до двускладчатого. Круральные отростки слабо расходящиеся.

Сеноман — сенон.

Gibbithyris grandis Sahnj, 1929

Табл. I, фиг. 1 а, б, в

Gibbithyris grandis: Sahnj, 1929, стр. 27, табл. III, фиг. 1—4, табл. VIII; фиг. 8—10. Раковина круглая, средней величины, равномерно выпуклая. Макушка небольшая, загнутая. Длина около 20 мм, ширина — 19, толщина — 11 мм, длина спинной



ТАБЛИЦА

- Во всех случаях: а — вид сверху (спинная створка); б — вид сбоку; в — вид спереди; г — вид снизу (брюшная створка).
- Фиг. 1. *Cibbithyris grandis* Sahní — Центральный Копет-Даг, Скобелевская синклиналь, верхняя часть верхнего турона, № 35/2401 (x 1,5).
- Фиг. 2, 3. *Cibbithyris subrotunda* Sow. — Центральный Копет-Даг, Скобелевская синклиналь, верхняя часть верхнего турона, № 35/2432 и № 35/2435 (x 1,5).
- Фиг. 4. *Cibbithyris carneiformis* Sahní — Центральный Копет-Даг, Скобелевская синклиналь, верхняя часть верхнего турона, № 35/2461 (x 1,5).

створки — 18 мм. Форамен маленький, круглый. Боковые и лобная комиссуры прямые. У зрелых форм намечается двускладчатость лобного края. Зубы небольшие. Замочный отросток (рис. 1) высокий круглый, почти примыкает к заднему краю спинной створки. Поперечная ветвь петли в середине сужена.

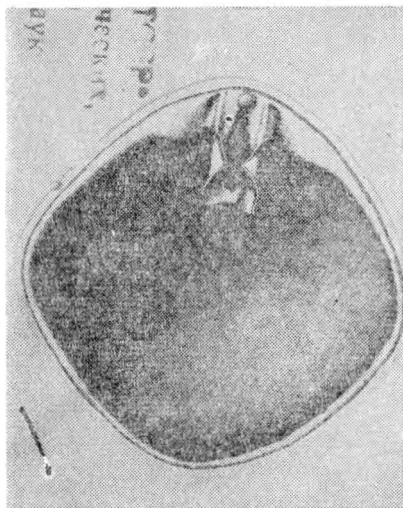


Рис. 1. Реконструкция внутреннего строения спинной створки *Gibbithyris grandis* Sahni.

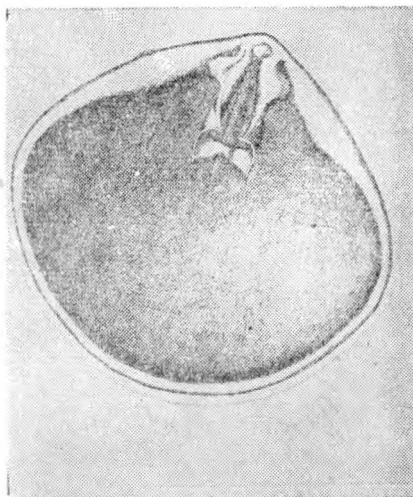


Рис. 2. Реконструкция внутреннего строения спинной створки *Gibbithyris subrotunda* Sow.

От голотипа описываемые экземпляры отличаются меньшими размерами.

Кровля турона (2—3 м) Копет-Дага, Гяурс-Дага и Бадхыза. Турон—коньяк (?) Западной Европы, Индии.

Gibbithyris subrotunda Sowerby, 1813

Табл. 1, фиг. 2 а, б, в, 3 а, б, в

Terebratulina subrotunda: Sowerby, 1813, стр. 31, табл. XV, фиг. 1, 2.

Gibbithyris subrotunda: Sahni, 1929, стр. 23, табл. IV, фиг. 8—13, табл. VIII, фиг. 16—18.

Раковина довольно крупных размеров, округленно-пентагонального очертания, сильно выпуклая. Длина 26 мм, ширина 25, толщина 17 мм. Макушка сильно загнута, небольшая. Плечики отчетливые. Форамен миниатюрный. Лобный край двускладчатый. Складки резкие, но невысокие. Борозда округлая. Замочный отросток (рис. 2) не примыкает к заднему краю спинной створки. Имеется отчетливый срединный септальный валик, достигающий до центра раковины.

От вида *Gibbithyris grandis* Sahni описываемый вид отличается пятиугольной формой, большей выпуклостью, сильно загнутой макушкой, двускладчатым передним краем, более сильно развитым септальным валиком.

Кровля турона Копет-Дага и Гяурс-Дага. Верхний турон Западной Европы.

Gibbithyris carneiformis Sahni, 1960

Табл. 1, фиг. 4

Terebratulina subrotunda: Stoliczka, стр. 22, табл. 6, фиг. 17—23.

Gibbithyris carneiformis: Sahni, 1960, стр. 30, табл. V, фиг. 30.

Раковина средней величины, овально-пентагонального очертания, умеренно выпуклая. Длина 24 мм, ширина 20, толщина 13 мм. Макушка загнута, небольшая. Плечики округленные, но отчетливые. Форамен небольшой. Лобный край зрелых форм очень слабо двускладчатый. Внутреннее строение весьма близко к описанному у вида *Gibbithyris grandis* Sahni, но с менее массивной и слегка более длинной петлей.

От видов *Gibbithyris grandis* Sahní и *G. subrotunda* Sow. описываемый вид отличается прежде всего удлинённой формой и относительно большим фораменом. Кровля турона Центрального Копет-Дага. Турон — нижний сенон Западной Европы.

Институт геологии
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило
29 июня 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атабекян А. А., Лихачева А. А. — Проблемы нефтегазоносности Средней Азии, вып. 10, Л., 1961.
2. Джабаров Г. Н. — Ученые записки ТГУ, вып. 18. Ашхабад, 1961.
3. Калугин П. И., Дмитриев А. В. — Тр. Института геологии, т. IV. Ашхабад, 1962.
4. Калугин П. И., Дмитриев А. В., Кожевникова Г. Е. — Стратиграфия верхнемеловых и палеоценовых отложений Копет-Дага и Бадхыза, Ашхабад, 1964.
5. Sahní M. R. — A Monograph of the Terebratulidae of the British Chalk. Printed for the Paleontogr. Soc. London, 1929.
6. Sahní M. R. — Revision of the Cretaceous Terebratulidae of Southern India with descriptions of two Species from the East Coast Gondwanas. Memoirs of the Geological. Surveu of India. New. cries vol. XXXV, Memjor N I. Plates I to V.
7. Sowerby J. — The mineral conchology of Great Britain London, 1813.
8. Stoliczka T. — Cretaceous fauna Brachiopoda of Southern India. Pal. Indica. Calcutta, 1872.

УДК 56. 581

Н. У. Нурмашев

НОВЫЕ ПАПОРОТНИКООБРАЗНЫЕ ИЗ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ТУАРКЫРА

Изучение комплекса спорово-пыльцевых остатков из юрских отложений Туаркыра показало преобладание спор папоротникообразных растений [2].

Позже установлено присутствие в них двух новых видов и одного варьетета, которые описываются ниже.

Тип *Lycopsidea*

Порядок *Lycopodiales*

Семейство *Lycopodiaceae*

Род *Lycopodium* L.

1. *Lycopodium inundatiformis* Nurmashev sp. nov.

Фиг. 1—4

Голотип. Институт геологии МГ СССР, препарат № 15. Туаркыр, скважина № 37, интервал 68—69 м, нижняя юра.

Диагноз. Споры трехлучевые, треугольные, мелкие. Скульптура экзины сетчатая.

Описание. Диаметр 28—33 мк, средний 29 мк. Споры трехлучевые, в очертании треугольные, с тупо округленными углами, прямыми, слегка выпуклыми сторонами. Щель простая, сомкнутая. Лучи щели прямые, длинные, равны радиусу тела споры. Экзина тонкая, однослойная, извилисто-сетчатая. Ячейки сетки неправильно-многоугольных очертаний и небольших размеров (4—6 мк). Стенки ячеек извилистые, часто не сомкнутые, что создает извилисто-ячеистую скульптуру экзины. Иногда ячейки сильно удлиненные и достигают 10—12 мк в длину. Периспорий в большинстве случаев не сохраняется и лишь на отдельных экземплярах заметны остатки светло-желтого периспория. Стенки ячеек выступают по контуру тела в виде тонких цилиндрических выступов высотой до 1,0—1,5 мк. Цвет желтый или темно-желтый.

Материал. Более 30 экземпляров хорошей сохранности.

Изменчивость. Сохраняя все основные морфологические признаки, споры лишь несколько отличаются друг от друга размерами.

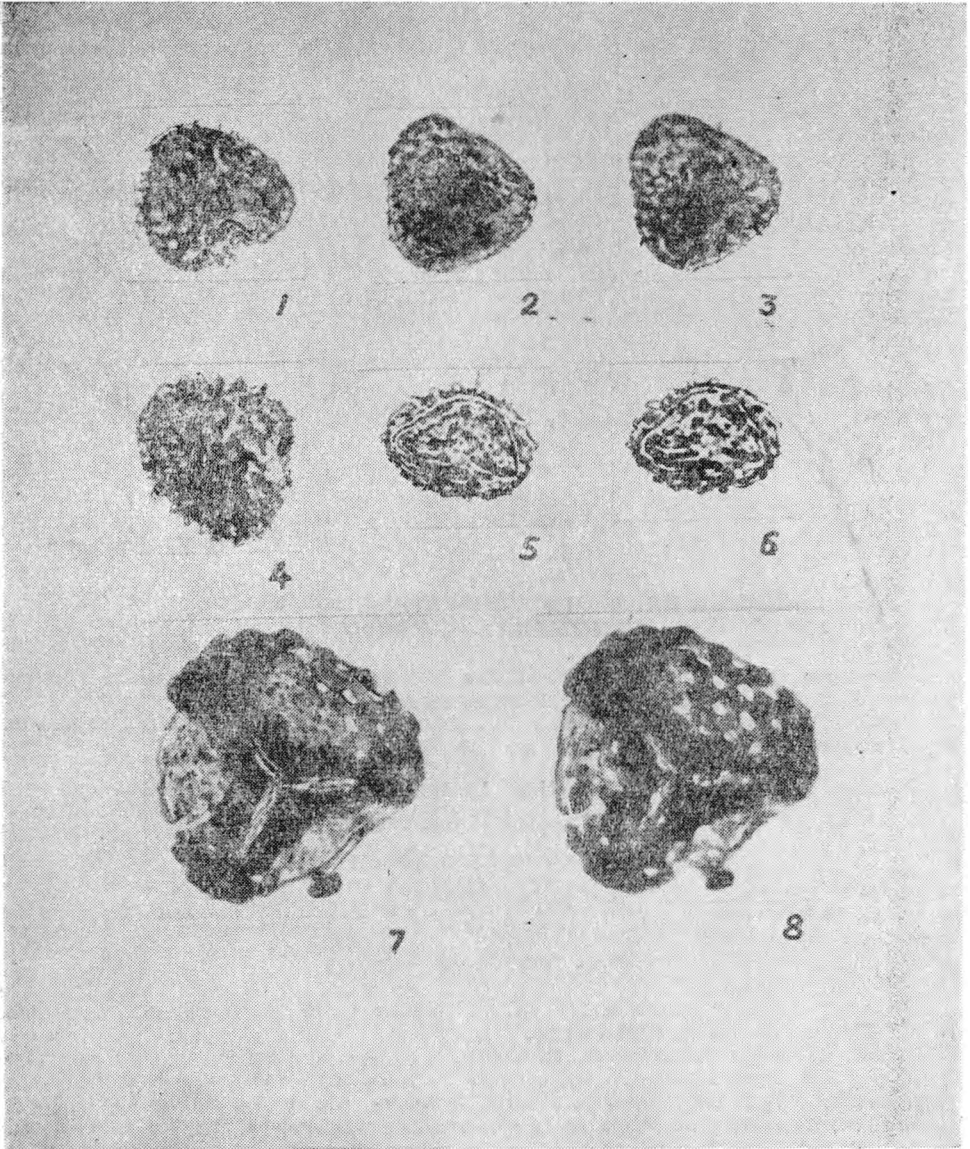


Рис. 1. Фиг. 1—4. — *Lycopodium inundatifomis* Nurmashev sp. nov. Фиг. 5, 6—*Selaginella utegalievii* Nurmashev sp. nov. Фиг. 7, 8 — *Klukisporites variegatus* Cooper var. *aijaniae* Nurmashev var. nov.

Сравнения и замечания. Описываемый вид по характеру строения экзины близок к современным спорам *Lycopodium inundatum* L., от которого отличается более мелкими размерами: 28—33 мк (против 40—50 мк) и треугольными очертаниями (против округлого)

Местонахождение. См. голотип.

Распространение. Туаркыр, нижняя юра, аален, байос.

Порядок Selaginellales

Семейство Selaginellaceae

Род Seleginella Spring, 1838

3. *Selaginella utegalicievii* Nurmashev sp. nov.

Фиг. 5, 6

Голотип. Институт геологии МГ СССР, препарат № 57, Бейнау, скважина № 13 к, интервал 101, 0—103, 2м, байос.

Диагноз. Споры трехлучевые, треугольные, мелкие. Скульптура экзины шиповатая.

Описание. Диаметр 25—31 мк, средний 27 мк. Споры трехлучевые, в очертании треугольные, с тупо округленными углами, слабо выпуклыми сторонами. Щель прямая, края ее ровные, длина лучей составляет $\frac{3}{4}$ радиуса споры. Экзина плотная, мелкошиповатая. Шипы цилиндрической формы, отстоящие друг от друга на расстоянии 2—7 мк. Вершина шипов тупо закругляется, к основанию несколько расширяется.

Высота шипов 1,5—3,0 мк, диаметр 1—2 мк. Характерным признаком для данного вида является наличие плотной оторочки шириною 3—5 мк, которая постепенно к углам споры сходит на нет. Оторочка четко отграничивается от тела споры. Цвет темно-желтый.

Материал. Более 10 экземпляров хорошей сохранности.

Изменчивость. Сохраняя все основные морфологические признаки, споры несколько разнятся в размерах шипов и самих спор.

Сравнения и замечания. Описываемый вид по размерам, характеру строения экзины сходен с *Selaginella rotundiporus* K.—M. [1]. Отличается наличием оторочки, треугольным очертанием.

Местонахождение. См. голотип.

Распространение. Туаркыр, Бейнау, байос.

Класс Filicinae

Подкласс Leptofilices

Порядок Filicales

Семейство Sphazaeaceae

Род Klukisporites Couper, 1958.

3. *Klukisporites variegatus* Couper var. *ajaniae* Nurmashev var. nov.

Фиг. 7, 8

Голотип. Институт геологии МГ СССР (Ашхабад), препарат № 10, Туаркыр, скважина № 37, интервал 57,0—60,5 м, нижняя юра.

Диагноз. Споры трехлучевые, крупные. Скульптура экзины ямчатая.

Описание. Диаметр 54—60 мк. Споры трехлучевые, в очертании треугольные, с округлыми углами и слегка выпуклыми сторонами. Щель окаймлена плотной оторочкой шириною в 5—8 мк. От остальной части споры оторочка выделяется своей более темной окраской. Лучи щели длинные и составляют $\frac{3}{4}$ радиуса тела споры. Экзина грубая, плотная, мелкоямчатая. Ямки неправильно-округлых, неправильно-овальных очертаний размерами до 3—5 мк, довольно густо покрывают поверхность экзины. Ямки зачастую соединены узкими канальцами, которые создают извилистый рисунок скульптуры экзины. На углах споры наблюдаются утолщения экзины, резко выделяющиеся более темной окраской. Цвет спор темно-желтый.

Материал. 3 экземпляра хорошей сохранности.

Изменчивость. Прослежена только в размерах.

Сравнения и замечания. Споры описываемого варьетета отличаются от спор основного вида [4] наличием утолщения экзины на углах и характером строения экзины.

Местонахождение. См. голотип.

Распространение. Туаркыр, нижняя юра.

1. Кара-Мурза Э. Н. — Тр. Института Арктики, т. IV, М., 1954.
2. Нурмашев Н. У. — Известия АН ТССР, № 6, 1957.
3. Сладков А. Н. — Тр. Института географии, т. 50. Материалы по геоморфологии и палеогеографии СССР, вып. 5, М.—Л., 1951.
4. Couper R. A. — British mesozoic microspores and pollen grains. A systematis and stratigraphis study. Paleontographica, Abt., B. 1958, 103, Lief. 4—6.

УДК 551. 7

Л. Д. Ятченко

СТРОЕНИЕ МАЙКОПСКОЙ СВИТЫ В ЗАПАДНОМ КОПЕТ-ДАГЕ

Разрез палеогеновых отложений Западного Копет-Дага заканчивается майкопской свитой, представленной серыми, коричневыми и черными глинами с доломитовыми и сидеритовыми конкрециями, ярозитом и скудными палеонтологическими остатками (чешуя и позвонки рыб). В последние годы, в основании майкопской свиты обнаружена среднеолигоценовая фауна, приуроченная к так называемому соленовскому горизонту [2]. Перекрывается свита несогласно залегающим нижним (?) миоценом [5]. Это позволяет предположительно определить возраст майкопской свиты как сведний и верхний олигоцен. Первое подробное описание и расчленение свиты на пять литологических (*a, б, в, г, д*) пачек было сделано О. С. Вяловым в 1939 г. [2] около род. Кизыл-Чешме, где обнажается полный разрез майкопа мощностью около 400 м. По мнению М. П. Сукачевой [4] и др., в более южных и восточных районах Западного Копет-Дага описываемая свита отсутствует или же представлена самыми нижними слоями, согласно залегающими на отложениях торымбеурской свиты.

В 1963 г. автором было установлено, что в южных и восточных районах Западного Копет-Дага отложения майкопа с размывом налегают на торымбеурскую свиту [5] и принадлежат верхним слоям майкопа. Эти слои (пачки *г* и *д*) выделяютсяunami в верхнюю подсвиту майкопа (верхний майкоп), а нижние слои (пачки *a, б, в*) — в нижнюю подсвиту (нижний майкоп).

Наиболее четко разделение на подсвиты устанавливается на профиле род. Кизыл-Чешме, хр. Большой Иланлы, хр. Малый Иланлы, хр. Эззет, соединяющий западный («опорный») разрез с восточными разрезами (рис. 1).

Ниже приводится описание сводного разреза майкопа хр. Большой Иланлы и род. Кизыл-Чешме (снизу вверх):

На зеленовато-серые глины торымбеурской свиты, в кровле которой О. С. Вялов [1] выделяет «переходную пачку» нижнеолигоценового возраста мощностью 140 м, с несогласием (?) налегает *нижний майкоп*. Пачка *a* — серые глины с прослоями светло-коричневых листоватых глин, с ярозитом и рыбьей чешуей. Часто встречаются большие сидеритовые конкреции. Мощность — 120 м. В основании пачки *a* на сером фоне выделяется несколько оранжево-красных полос, содержащих среднеолигоценовые *Rzehakia cimplanica* (Zhizh.) Parov., *Lentidium* (*Ianschinella*) *vinogradskii* Merkl., *Cardium* sp. [2], это так называемый соленовский горизонт, мощность 6—8 м. Пачка *б* — песчанистые темно-серые глины с прослоями глинистых песчаников, с ярозитом и рыбьей чешуей. Мощность 40 м. Пачка *в* — глины светло-коричневые, листоватые с прослоями серых глин. Много рыбьих чешуек и ярозитов, часто встречаются доломитовые конкреции. Мощность 70 м. Этой пачкой заканчивается разрез нижней подсвиты (мощностью 230 м).

Верхний майкоп несогласно залегает на нижнем. Пачка *г* — коричневые листоватые глины с прослоями темно-серых глин с ярозитом, рыбьей чешуей и септариевыми конкрециями. В подошве пачки прослеживается прослой базального конгломерата с редкой кварцевой и глиняной галькой. Мощность 90 м. В нижней части пачки, в 10—12 м выше базального конгломерата, выделяется тонкий (5—10 см) черный пласт с белыми зернышками каолина, описанный М. П. Сукачевой в 1948 г. как пласт «горохового» или «оолитового» строения. Этот пласт прослеживается на всем протяжении описываемого профиля между род. Кизыл-Чешме и хр. Эззет и, кроме того, в хребтах Араз-Деу, Каплар, Калаус; г. Яловач является маркирующим. Пачка *д* — представлена черными глинами с прослоями серых и коричневых глин с ярозитом и конкрециями различного размера. Мощность 60 м. Мощность верхней подсвиты 150 м.

Резкое уменьшение мощности нижней подсвиты в связи с увеличением амплитуды предверхнемайкопского размыва отмечается в хр. Малый Иланлы. Здесь от ниж-

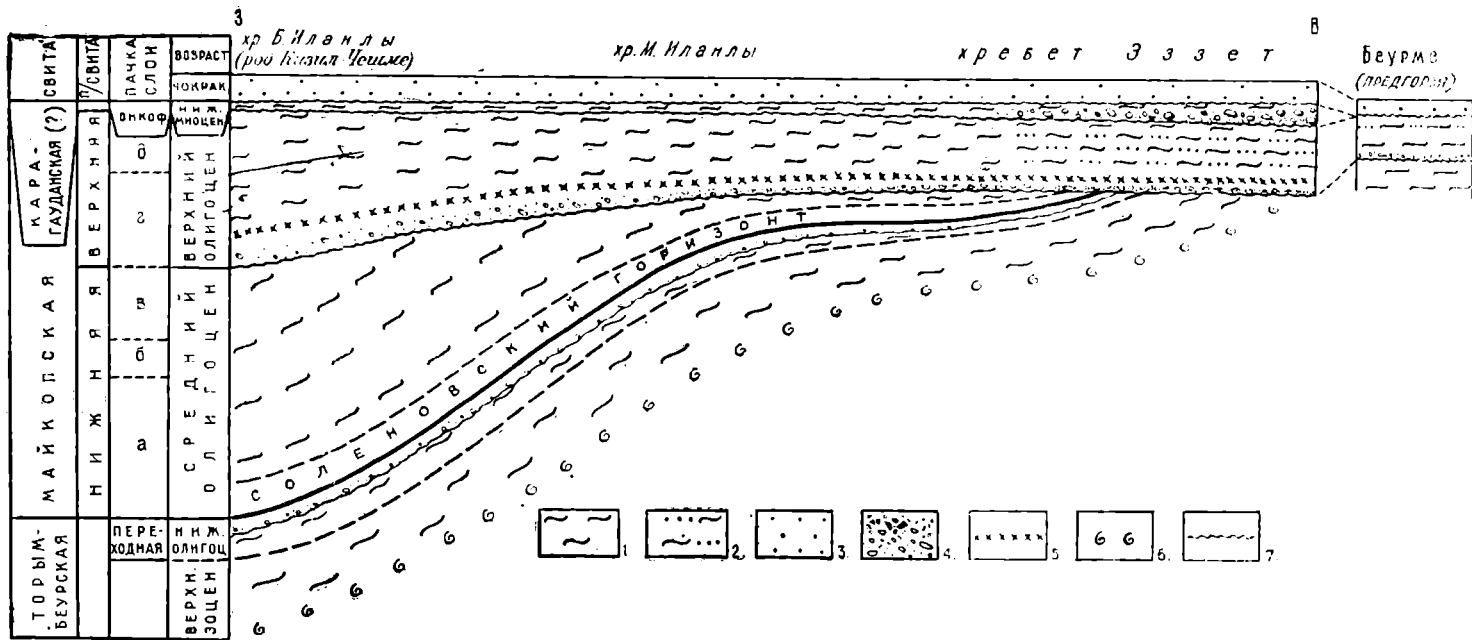


Рис. 1. Профильный разрез по линии Кизыл-Чешме — Эззет-Беурма. 1 — Глины; 2 — алевриты; 3 — песчаники; 4 — конгломераты; 5 — маркирующий пласт олигоценового строения, 6 — устричники; 7 — несогласие, перерыв осадконакопления и размыв.

лей подсвиты сохранились только нижние 40 м глин пачки *a*, с соленовским горизонтом. Верхняя подсвита, налегающая с несогласием на нижнюю часть пачки *a*, представлена обеними пачками (*г* и *д*) сокращенной мощности.

Пачка *г*, в отличие от кизылчешминского разреза, содержит больше прослоев темно-серых глин и очень много крупных конкреций. В основании ее и залегают пласт рыхлых алевролитов (0,8 м) с большим количеством ходов червей и редкой кварцевой галькой. Маркирующий пласт оолитового строения (см. типового разрез) прослеживается в 2-х м выше базального конгломерата. Мощность 50—60 м.

Пачка *д* — сложена черными глинами, неотличимыми от глин кизылчешминского разреза. Мощность 20—25 м.

Восточнее верхняя подсвита ложится на все более низкие горизонты палеогена. В последний раз нижняя подсвита (пачка *a*) наблюдалась около западного окончания хр. Эзет, где ее мощность составляет всего 12—14 м. Налегает подсвита, также как и в предыдущих разрезах, на зеленатые глины переходной пачки торымбеурской свиты с *Corbula cf. conglobata* Sol. [5]. Здесь нижний майкоп представлен переслаиванием светло-серых и светло-коричневых листоватых глин с рыбой чешуей и отдельными светло-серыми карбонатными конкрециями; в основании пласт ярко-оранжевой глины (0,8 м), содержащий фауну соленовского горизонта [2]. Верхняя подсвита майкопа, мощностью 70—80 м, налегающая с несогласием на нижнюю, сложена в отличие от кизылчешминского разреза в основном светло-серыми алевролитами и глинами с тонкими прослоями ярко-желтого ярозита, светло-коричневых глин и серыми конкрециями различного размера (пачка *г*). В нижней части подсвиты преобладают мелкие, величиной с грецкий орех, тяжелые, серые конкреции. В основании подсвиты залегают базальный конгломерат из крупнозернистого песка, кварцевой гальки и окатанных рыбьих позвонков. Маркирующий оолитовый пласт обнажается в 2-х м выше базального конгломерата. Мощность черных глин (пачка *д*), залегающих в кровле подсвиты, сокращается до 12—15 м.

К востоку, вдоль подножья хр. Эзет, происходит дальнейшее поглубине отложений верхнего майкопа и возрастание амплитуды предверхнемайкопского размыва. У восточной оконечности этого хребта в основании майкопа залегают конгломерат мощностью до 0,4 м из кремнистой и кварцевой гальки и плохо окатанных верхнеэоценовых раковин и мелких рыбьих позвонков, цементированных алевролитами, источенными ходами червей. На конгломерат налегает коричневая глина (0,8 м), по многочисленным трещинкам пропитанная ярко-желтым ярозитом. По резкому контакту глина сменяется серыми глинистыми алевролитами и глинами с ярозитом и мелкими тяжелыми конкрециями; крупные конкреции встречаются редко. Маркирующий оолитовый пласт также залегают в 2-х м выше базального конгломерата. Мощность черных глин пачки *д*, залегающих в кровле, 6 м. Мощность верхнего майкопа 65—70 м. У восточной окраины хр. Эзет верхний майкоп налегает на устричники верхнего эоцена [8]. На протяжении профиля между род. Кизыл-Чешме (хр. Большой Иланлы) и восточной оконечностью хр. Эзет, на расстоянии 12—15 км, из разреза выпадает толща мощностью 350—400 м (нижний майкоп — 230 м, переходная пачка до 140 м и часть верхнего эоцена). Литологическое строение верхнего майкопа на этом же участке претерпевает значительные изменения: на западе он состоит преимущественно из темноцветных (коричневых, черных) глин, а на востоке из светло-серых алевролитов и глин с маломощными прослоями светло-коричневых глин. Соответственно изменяется мощность от 150 до 70 м.

Выходы нижней подсвиты обнаружены в хр. Куйляр — около г. Яловач — и в восточной оконечности хр. Калаус. В этом районе нижняя подсвита, так же как и около западного окончания хр. Эзет, представлена только пачкой *a* с соленовским горизонтом мощностью 2—3 м, состоящим из светлых слоистых мергелей (1,5 м) и рыжевато-коричневых пористых известняков (0,5—1,5 м). В мергелях и известняках встречаются массивные скопления характерных для соленовского горизонта *Lentidium* sp. (опр. В. В. Джабарово́й). Сохранившаяся мощность нижнего майкопа — 6 м. Выше с несогласием залегают алевролиты и глины пачки *г*, которые вверх сменяются светло-коричневыми, коричневыми и черными глинами пачки *д*. Подстилается верхняя подсвита конгломератом мощностью 0,3—0,4 м. Маркирующий пласт оолитового строения залегают в 5 м выше подошвы верхнего майкопа.

Восточнее указанных пунктов в разрезе присутствует только верхняя подсвита мощностью 20—40 м, с размывом и угловым несогласием налегающая на торымбеурскую свиту [4]. По простираанию литология верхней подсвиты испытывает значительные изменения. Например, около г. Уйля-Кушлок верхняя подсвита мощностью 40 м представлена в основном коричневыми и черными глинами, а серые глины и алевролиты в виде пятиметровой пачки обнажаются только в основании; восточнее коричневые и черные глины быстро замешаются серыми глинами и в хр. Большой Кулмач верхняя подсвита, мощностью 25 м, сложена серыми глинами с маломощными плохо заметными в обнажениях прослоями светло-коричневых глин. В восточной оконечности этого же хребта верхняя подсвита мощностью около 30 м разделяется на две

части: нижняя состоит из серых глин и алевролитов (пачка г), а верхняя — из коричневых и черных (пачка д).

Выходы верхнего майкопа прослежены автором в предгорьях Западного Копет-Дага, от хр. Ак-Даг до Арчманской гряды. В Ак-Даге майкопская свита условно выделена А. Я. Ларченковым в 1960 г. на основании литологического сходства с изученными разрезами Западного Копет-Дага. В восточном окончании хр. Ак-Даг майкоп (20—22 м) сложен серыми и светло-серыми глинами с многочисленными прослоями ярозита, мелкими тяжелыми конкрециями и рыбьей чешуей. В пижней части разреза выделяются два прослоя светло-коричневых листоватых глин. В подошве майкопа залегают базальный пласт крупнозернистого песка (0,2—0,3 м) с мелкой кремнистой и кварцевой галькой, остатками торымбеурских устриц из группы *Ostrea plicata* Sol. Налегающая майкоп на неровную поверхность красноцветной подсвиты торымбеурской свиты, с *Ostrea plicata* Sol. Отсутствие фауны (исключая чешую рыб), сходство литологии с условиями залегания с ранее описанными разрезами позволяют отнести эту толщу к верхнему майкопу. Чокракский горизонт, налегающий с несогласием на майкоп, разделяется на две части: нижняя сложена пестроцветными и красновато-бурыми известковыми глинами (6 м) с тонкими прослоями гравия в средней части; над ними залегают глины серые с прослоями известкового песчаника, содержащего *Avicula praepodolica* Andrus., *Tapes erroneus* Zhizh. [3] и др. А. Я. Ларченков сюда указывает *Spaniodontella intermedia* (Andrus.), *Cardium cf. impar* Zhizh. и др.

В Балабазской синклинали к востоку от хр. Ак-Даг отчетливо устанавливается несогласное наложение майкопа на различные части торымбеурской свиты; на северном крыле синклинали майкоп налегает, так же как и в хр. Ак-Даг, на красноцветную подсвиту торымбеурской свиты, а на южном — непосредственно на размытой поверхности голубовато-серых глин нижней подсвиты, то есть стратиграфически ниже не менее чем в 15—20 м. В описываемом разрезе в толще майкопа (15—16 м) помимо серых, светло-серых и коричневых глин с мелкими конкрециями и ярозитом отмечаются маломощные прослои светло-серых алевролитов, залегающих в верхней части разреза. Много алевролитов в майкопе отмечается около аула Беурма, где описан следующий разрез: на голубовато-серые глины нижнего торымбеура налегает базальный верхнемайкопский конгломерат из загипсованного песка с кремнистым и кварцевым гравием (0,2 м); на конгломерате располагаются коричневые листоватые глины (6 м) с многочисленными прослоями ярко-желтого ярозита и мелкими тяжелыми конкрециями. Выше обнажаются серые глины (4—5 м), постепенно переходящие в переслаивание серых алевролитов с песчанистыми глинами (12 м). Общая мощность верхнего майкопа — 20—22 м. На верхний майкоп с разрывом налегает чокракский горизонт, подстилаемый базальным конгломератом из кварцевой гальки в ярко-желтом песке (0,5 м).

Наиболее восточные недостаточно обнаженные выходы верхнего майкопа зафиксированы в восточном окончании Арчманской гряды, где майкоп состоит из коричневых и серых глин с ярозитом, вверх по разрезу сменяющихся переслаиванием песчаников с серыми глинами. Мощность майкопа около 20 м. Налегает он на желтовато-серые глины, по-видимому, кендерлинской свиты, и перекрывается песчано-глинистыми отложениями чокрака [3]; недостаточная обнаженность затрудняет определение контактов майкопской свиты, и потому она выделяется условно.

Собранные материалы позволяют сделать следующие выводы:

В конце торымбеурского времени, вероятно, существовал перерыв осадконакопления. Об этом свидетельствует конгломерат, повсеместно прослеживаемый в верхах переходной пачки торымбеурской свиты, в 7—15 м ниже подошвы соленовского горизонта. Мощность конгломерата достигает 1 м (хр. Куйляр).

Редкая галька и окатанные зубы акул, обнаруженные автором в основании соленовского горизонта, позволяют предполагать перерыв осадконакопления в предмайкопское время.

Красно-бурая толща, залегающая в хр. Эзет с разрывом на верхнем майкопе и условно отнесенная Т. Р. Розыевой и О. Узаковым [3] к тархану, а нами к нижнему миоцену, претерпевает значительные изменения литологического состава. На запад, по мере приближения к род. Кызыл-Чешме, красно-бурые песчаники, глины и конгломераты замещаются зеленоватыми и серыми глинами в обнажениях, неотличимых от глины пачки д верхнего майкопа; красно-бурые песчаники и глины в виде тонких прослоев сохраняются только в верхней части нижнего (?) миоцена. Это затрудняет проведение границы между верхним майкопом и нижним (?) миоценом. В хр. Большой Иланлы базальные нижнемиоценовые конгломераты удалось обнаружить только в средней части этого хребта, где они залегают в серых глинах в 10—15 м ниже красновато-бурых пропластков. На южной оконечности названного хребта, вследствие литологического сходства и отсутствия базальных конгломератов, нижний миоцен неотделим от глины пачки д верхнего майкопа. Предварительные наблюдения позволяют предполагать, что в районе Кызылчешминского разреза в состав верхнемайкопской пачки д помимо верхнего олигоцена включены и ниже(?) миоценовые отложения.

Выводы

1. Майкопская свита разделяется на две подсвиты—нижнюю (нижний майкоп) и верхнюю (верхний майкоп). Возраст нижнего майкопа, в основании которого залегает соленовский горизонт, условно определяется как средний олигоцен. Верхний майкоп, с несогласием налегающий на нижний майкоп и торымбеурскую свиту и с несогласием перекрываемый миоценом (нижним (?) и средним), условно относится к верхнему олигоцену.

2. Несогласное налегание верхнего майкопа на различные горизонты палеогена в Западном Копет-Даге свидетельствует о том, что складчатые структуры формировались в предверхнемайкопское время.

3. Резкое увеличение мощности майкопской свиты (в четыре раза) на коротком расстоянии (4—5 км) между хребтами Большой и Малый Иланлы можно связывать с опусканием Узкдагского блока, с востока ограниченного Эзет-Карагезским глубинным разломом.

Туркменская геолого-геофизическая экспедиция
УГ СМ ТССР

Поступило
27 июля 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вялов О. С. — БМОИП, отд. геол., т. XXXII (6), 1957.
2. Мерклин Р. Л., Столяров А. С. — БМОИП, отд. геол., т. XXXVII (5), 1962.
3. Розыева Т. Р., Узиков О. — Тр. Института геологии АН ТССР, т. IV, 1962.
4. Сукачева М. П., Шахова А. Н., Захарова М. Г. — Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 46. Проблема нефтегазоносности Средней Азии, вып. 2, 1962.
5. Ятченко Л. Д. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 6, 1965.

JS 494
Ri 30
100

МАЗМУНЫ

Сергиенко С. Р. — Ылмың тээден гүллемегиниң ве техники прогресин башыйллыгы	3
Ханбердиев А.—Физиканың эсасы угурлары боюнча ылмы барлагларың хилини ве эффективлигини гаддырмак хакында	11
Бердиев А. А., Шубина М. Г., Лежнев Н. Б.—Екары йыгылыкдакы ултрасесин Mg, Mn и Cu кысылмы сульфатларының сув эргинлерине синдирилмеги	15
Садыков К. Б., Семенкович С. А.—Германий теллуридиниң термодинамики хэсиетлерини дернемек.	20
Садыков К. Б., Семенкович С. А.—Электрик херекетлендирижи гүйч метоdy билен гуршуның селенидиниң термодинамики хэсиетлерини барламак	25
Горюнова Н. А., Мамаев С. М., Прочухан В. Д., Сергинов М. — CdSnAs ₂ —CdGeAs ₃ , системасындакы гаты эргинлер.	29
Лыков В. И., Смирнова Н. П.—Мохоровичич арачэгинден алнан баш толкунларың тизликлериниң гатнашыгы барада.	33
Непесов Р. Д., Вахтанова А. Н. —Ашгабады сейсмики микрорайонирлемек	38
Эсенов Э. М.—1895—1907-нжи йылларда Гүнбатар Түркменистанда болан ер титремелери барадакы тээзе макросейсмики маглуматлар	45
Апельцин И. Э., Халлыев Н. П. —Дениз сувы бугардыжыларда гайнаг эмеле геленде дөнели өртүлмэни уланмак.	51
Өвезова А. А., Тайымова Б. А., Сергиенко С. Р. —Челекениң деңиз небитиниң екары молекуляр углеводородларының химики тебигаты хакында.	58
Тайымова Б. А., Сергиенко С. Р.—Челекениң деңиз небитиниң углеводородларының екары молекуляр фракцияларының каталики крекинги.	70
Кудельский А. В.—Гүнбатар Көпетдагың ерасты сувларындакы күкүртли водород	76
Хожадов Х. Х. —Гүнбатар Көпетдагың екары хек чөкүндилериниң геологикки-геофизики характеристикасы	85
Низьев В. А., Якубсон О. Э.—Алыгул палчык вулканы барада маглуматлар.	89
Чирва Г. И., Левшин Б. А.—Красноводск ярым адасының япык территориясының маастрихт ве дат ярусларының стратиграфиясы барада.	94
Кулыев А. — Көйтөн гуршун-цинк ятагының туршама зонасындакы кадминин өзбөлүшлүлүгы барада.	100
ГЫСГАЧА ХАБАРЛАР	105

А. А. Бердиев, Ахметзянов К. Г. Спирт-сув этилли бинар гарындыда екары йыгылыклы ултрасесин синдирилмегини дернемек (105), Любарский К. А.—Демир минералитлерин радиацион яшы (106). Фартуков М. М.—Кесимлерин коргоо чариясы үчин чөкүндилерин тебигы радиоактивлигини пейдаланмак (107). Кулыев А.—Көйтениң гуршун ве цинк сакляян икинжи кальцитлери барада (112). Кулыев З. Д., Тимофеев Ю. В., Невмирич Л. Е. — Гүнорта-Гүндогар Түркменистаның Clobigerinoides conglobatus зоналарының меңзешликлери (114). Ванчуrow И. А. — Бадгызың ве Көпетдагың турон чөкүндилериниң екарсындакы Gibbithyris ли горизонт (118). Нурмашев Н. У.—Туваргырын юра чөкүндилериндэки тээзе папоротниге меңзешлер (121). Ятченко Л. Д.—Майкоп свитасының стратиграфиясы барада (124).

Ученый секретарь редколлегии—Т. В. Артыкова
 Техред. В. В. Подвезжих.

Сдано в набор 19/III-66 г. Подписано к печати 26/V-66 г., уч.-издат. л. 12
 печ. 8,0 формат 70×108¹/₁₆, зак. № 69. Тираж 780. И—02272

**Продолжается подписка
на журнал**

**„ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ТУРКМЕНСКОЙ ССР“
на 1966 год**

ПО СЕРИЯМ:

**физико-технических, химических
и геологических наук
биологических наук
общественных наук**

**Периодичность каждой серии
6 номеров в год**

Подписная плата

**серия физико-технических,
химических и геологиче-
ских наук**

**серии биологических
и общественных наук**

на год 3 р. 60 к.

3 р.

на 6 месяцев 1 р. 80 к.

1 р. 50 к.

**цена отдельного
номера 60 к.**

50 к.

**Подписка принимается
во всех отделениях
„СОЮЗПЕЧАТИ“**