

**ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК  
ТУРКМЕНСКОЙ ССР**

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

**6**

**1966**

## СОДЕРЖАНИЕ

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

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

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

### МЕТЕОРНЫЙ БЮЛЛЕТЕНЬ

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

### УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ

130

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ТҮРКМЕНИСТАН ССР  
ЫЛЫМЛАР АКАДЕМИЯСЫНЫҢ  
ХАБАРЛАРЫ

ФИЗИКА-ТЕХНИКИ, ХИМИКИ ВЕ ГЕОЛОГИК  
ЫЛЫМЛАРЫҢ СЕРИЯСЫ

6

1966

.А ш г а б а т

ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК  
ТУРКМЕНСКОЙ ССР

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ  
И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

6

1966

Ашхабад

УДК 519.21

Г. ОРАЗОВ  
 О. ЧОПАНОВ

### ОБ ОДНОЙ ТЕОРЕМЕ Г. РОББИНСА

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

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

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

$$\left. \begin{aligned} \omega_k = P(\nu = k), \quad a = M\nu = \sum_1^{\infty} \omega_k k, \quad \beta = M\nu^2 = \sum_1^{\infty} \omega_k k^2 \\ \gamma^2 = D\nu = \sum_1^{\infty} \omega_k (k-a)^2 = \beta - a^2, \quad \Theta(t) = Me^{it(\nu-a)/\gamma} = \sum_1^{\infty} \omega_k e^{it(k-a)/\gamma} \end{aligned} \right\} (2)$$

Если  $\nu$  не зависит ни от каких  $\xi_j$ , то для случайной величины

$$\zeta_\nu = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_\nu, \quad (3)$$

функция распределения (ф. р.) которой будет зависеть от  $\lambda$ , легко найти

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

характеристическая функция (х. ф.) случайной величины

$$\eta_\lambda = \frac{\zeta_\nu - M\zeta_\nu}{\sqrt{D\zeta_\nu}} = \frac{\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_\nu - a\nu}{\sigma} \quad (5)$$

будет

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

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

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

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

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

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

где

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

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

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

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

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

**Теорема 1.**

Если (A) и (B) имеют место и  $\xi_j$  имеют конечные третьи моменты, то при

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

имеет место следующее соотношение:

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

При малых  $\Delta$  полезны следующие теоремы.

**Теорема 2.**

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

$$\int_{|t| \leq T_\lambda} |\psi(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2}| / t \, dt = O(\alpha^{-\frac{1}{5}}), \quad (10)$$

где

$$T_\lambda = C_2 \alpha^{\frac{1}{5}}.$$

**Теорема 3.**

В условиях теоремы 2 справедливо соотношение

$$\int_{|t| \leq T_\lambda^*} |\psi(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2}| / t \, dt = O(\alpha^{-\frac{2(1-\Delta)}{7}}) \quad (11)$$

$$T_\lambda^* = C_3 \alpha^{\frac{2(1-\Delta)}{7}}.$$

\*) Здесь и далее  $C_1, C_2 \dots$  положительные величины, независящие от  $t$  и  $\lambda$ .

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

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

то оценки в теоремах 1–3 можно несколько улучшить.

*Доказательство теоремы 1.*

Напишем соотношение (6) в форме

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

и обозначив

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

будем иметь

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

Имеем

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

Здесь

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

и  $l > d$  могут меняться.

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

Тогда (\*) примет вид

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

Учитывая, что

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

будем иметь

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

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

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

поэтому

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

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

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

Отсюда

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

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

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

Этот процесс можно продолжить и дальше, но

$$\begin{aligned} \int_{|t| < 1} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\epsilon < |t| < 1} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[ \int_{\alpha^{-\frac{20}{3}\Delta} < |t| < 1} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt + \int_{\alpha^{-2\Delta} < |t| < \alpha^{-\frac{8}{3}\Delta}} \left| \frac{I_1(t)}{t} \right| dt + \dots \right] = \\ &= O\left(\alpha^{-2/3\Delta}\right) + O\left(\alpha^{-4/3\Delta}\right) + O\left(\alpha^{-6/3\Delta}\right) + \dots = O\left(\alpha^{-2/3\Delta}\right). \end{aligned} \quad (17)$$

Если учесть

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

то нетрудно показать

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

Поэтому

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

Так как

$$\begin{aligned}
\psi_1(t) &= \left[ \sum_1^\infty \omega_k e^{i(k-\alpha)at/\sigma} \right] \left[ e^{-iat/\sigma} f(t/\sigma) \right]^2 = \\
&= [\Theta(\delta t)] \left[ \exp \left\{ -\frac{t^2}{2} \frac{\alpha}{\sigma^2} (1 + 2iC_1 \frac{t}{v^2 \sigma} - 2C_2 \frac{t^2}{v^2 \sigma^2} + o(\frac{t^3}{\sigma^2})) \right\} + o(1) \right],
\end{aligned}$$

имеем

$$\begin{aligned}
\psi_1(t) - \Theta(\delta t) e^{-t^2(1-\delta^2)/2} &\ll e^{-t^2(1-\delta^2)/2} |\Theta(\delta t)| \cdot |e^{-iC_1 \frac{\alpha t^3}{\sigma^3} + C_2 \frac{\alpha t^4}{\sigma^4} + o(1)} - 1| \ll \\
&\ll C_{14} \frac{\alpha |t|^3}{\sigma^3} e^{-t^2(1-\delta^2)/2} e^{C_{15} \frac{\alpha |t|^3}{\sigma^3}} \ll C_{14} \frac{\alpha |t|^3}{\sigma^3} e^{-C_{16} \frac{\alpha}{\sigma^2} t^2},
\end{aligned}$$

ибо

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

тогда

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

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

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

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

здесь выбираем

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

При доказательстве теоремы 3

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

3. Рассмотрим несколько примеров.

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

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

(см., например, [3]).

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

$$\int_{|t| < C, \frac{1}{a^2 \Delta}} \left| \frac{\psi(t) - e^{-\frac{t^2}{2}}}{t} \right| dt = O\left(\alpha^{-\frac{2}{3}} \Delta\right).$$

3. Пусть  $a \neq 0$

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

В частности может быть

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

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

тогда можно найти

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

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

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

и по предположению

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

Легко показать, что

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

поэтому

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

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

Если отказаться от требования

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

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

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

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

Туркменский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
29 апреля 1966 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сираждинов С. Х., Оразов Г. — Известия АН УзССР, сер. физ.-мат. наук, № 1, 30—33, 1966.
2. Гнеденко Б. В., Колмогоров А. Н. — Предельные распределения для сумм независимых случайных величин, М., ГИТТЛ, 1949.
3. Robbins H. — Bull. Amer. Math. Soc., v. 54, № 12, 1151—1161, 1948.

УДК 534, 321—9

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

## ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $CdJ_2$ и $CdCl_2$

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

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

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

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

В качестве объектов исследования выбраны  $CdJ_2$  и  $CdCl_2$ .

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

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

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

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

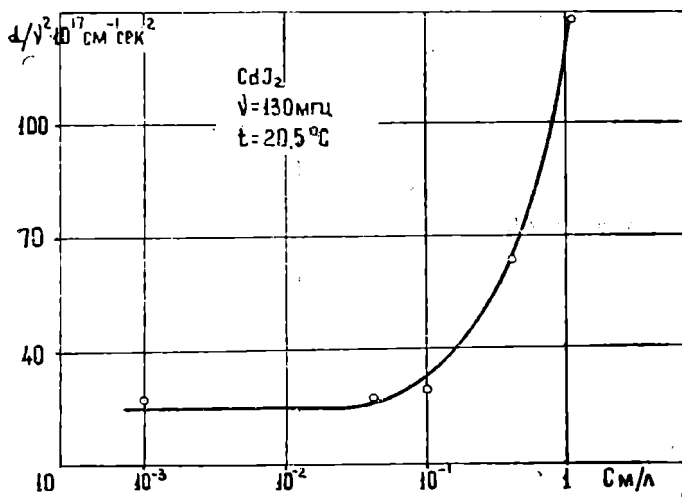


Рис. 1. Концентрационная зависимость поглощения ультразвука в растворе электролита  $\text{CdJ}_2$ .

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

С ростом концентрации соли, растворенной в воде, строение водных растворов постепенно меняется. При этом происходит разрушение водородных связей между молекулами воды и постепенный рост среднего координационного числа. Кроме того, тяжелая масса ионов  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{CdJ}_2$  в растворе ответственна за быстрое изменение плотности этих растворов и, следовательно, за уменьшение скорости с концентрацией [1]. Все эти факторы, вероятно, и ведут к увеличению поглощения с ростом концентрации.

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

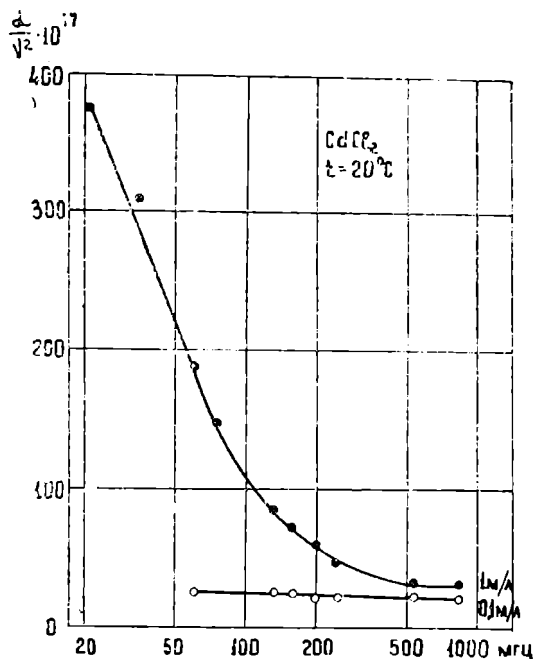


Рис. 2. Частотная зависимость поглощения в растворе электролита  $\text{CdCl}_2$  для концентраций 0,1 и 1,0 м/л.

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

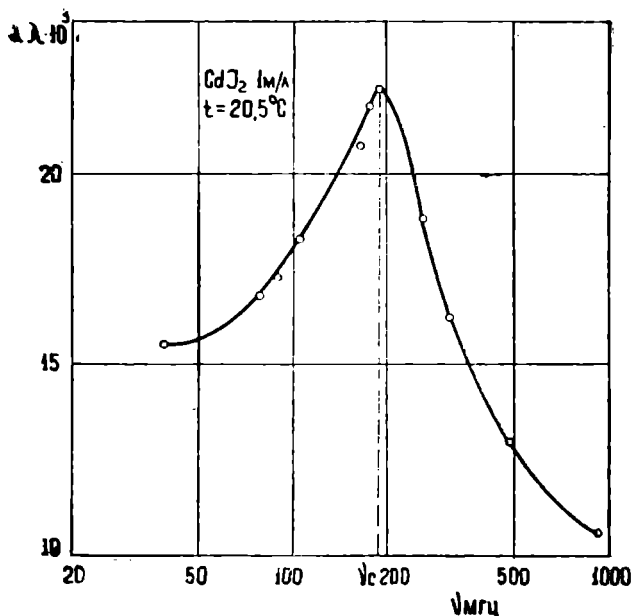


Рис. 3. Частотная зависимость поглощения на длину волны в растворе электролита  $\text{CdJ}_2$  концентрации 1 м/л.

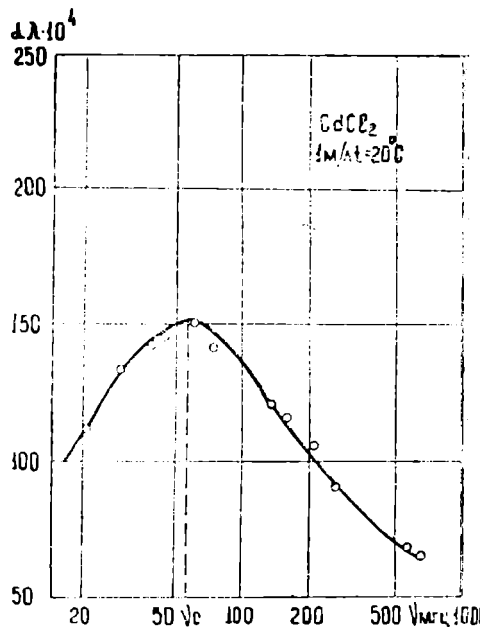


Рис. 4. Частотная зависимость поглощения на длину волны в растворе электролита  $\text{CdCl}_2$  концентрации 1 м/л.

На рис. 3 и 4 изображена зависимость величины  $\alpha \lambda$  от частоты для 1 м/л растворов иодида и хлорида кадмия. При вычислении величины  $\alpha \lambda$  использовались значения избыточного коэффициента поглощения. Из полученных графиков следует, что в растворах обоих исследованных электролитов наблюдается отчетливый максимум величины  $\alpha \lambda$ . В водном растворе  $\text{CdJ}_2$  величина максимума  $\alpha \lambda$  равна 0,022 и приходится на частоту  $\nu_c = 185$  Мгц. Время релаксации, вычисленное по формуле  $\tau = \frac{1}{2\pi\nu_c}$ , соответственно равно  $8,6 \cdot 10^{-10}$  сек. В водном растворе  $\text{CdCl}_2$  ( $\alpha \lambda$ )<sub>макс</sub> = 0,015,  $\nu_c = 57$  Мгц,  $\tau = 2,8 \cdot 10^{-9}$  сек.

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

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

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

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

Значения дисперсии, вычисленные по этой формуле, равны для 1 м/л раствора  $\text{CdJ}_2$ —0,7%, для  $\text{CdCl}_2$ —0,5%. Как видно из этих данных, дисперсия в исследованных электролитах очень мала. Действительно, согласно нашим результатам, в водном растворе  $\text{CdJ}_2$  в диапазоне частот 7—267 Мгц скорость ультразвуковых волн в пределах ошибки измерения не изменяется (табл. 1).

Таблица 1

Скорость ультразвуковых волн в  $\text{CdJ}_2$   
 $t=20^\circ\text{C}$

| C м/л | Частота в Мгц |       |        |        |
|-------|---------------|-------|--------|--------|
|       | 7,04          | 21,22 | 171,78 | 267,66 |
| 0,5   | 1422          | 1421  | 1420   | 1420   |
| 1,0   | 1354          | 1362  | 1367   | 1365   |

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

### Выводы

Исследовано поглощение ультразвуковых волн в водных растворах  $\text{CdJ}_2$  и  $\text{CdCl}_2$  в диапазоне частот 21,3—920,0 Мгц. В растворах с содержанием соли 1 м/л обнаружено релаксационное поглощение. Частота релаксации в водном растворе  $\text{CdJ}_2$  равна 185 Мгц, в  $\text{CdCl}_2$   $\nu_c = 57$  Мгц.

### ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 621. 382 (047)

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

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВНЫХ $p$ и $n$ -ПЕРЕХОДОВ В $\text{InAs}$

Получение и исследование сплавных  $p$  и  $n$ -переходов на основе  $\text{InAs}$  представляет не только научный, но и практический интерес.

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

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

### Особенности технологии

Ряд технологических операций, необходимых для получения сплавных диодов на основе  $n\text{-InAs}$  с использованием сплава  $\text{In} + (0,1\text{—}5)\% \text{Zn}$ , описан в [1]. Технология сплавных диодов с применением сплава  $\text{In} + (3\text{—}15)\% \text{Cd}$  аналогична и в основном состоит в следующем. Шлифованные и травленные в смеси  $1 \text{ ч} \cdot \text{HNO}_3 + 5 \text{ ч} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  пластины  $n\text{-InAs}$  с концентрацией электронов  $8 \cdot 10^{16}\text{—}1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  с шариками сплава помещались в печь. Сплавление проводилось в токе водорода при температуре  $420\text{—}450^\circ\text{C}$  от 1 до 30 мин. После соответствующего травления диоды приобретают выпрямительные свойства, в то время как роль примесей  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$ , являющихся акцепторами в  $\text{InAs}$ , понятна, роль  $\text{In}$ , составляющего необходимую компоненту сплава, не совсем ясна.

### Результаты измерений и их обсуждение

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

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

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

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

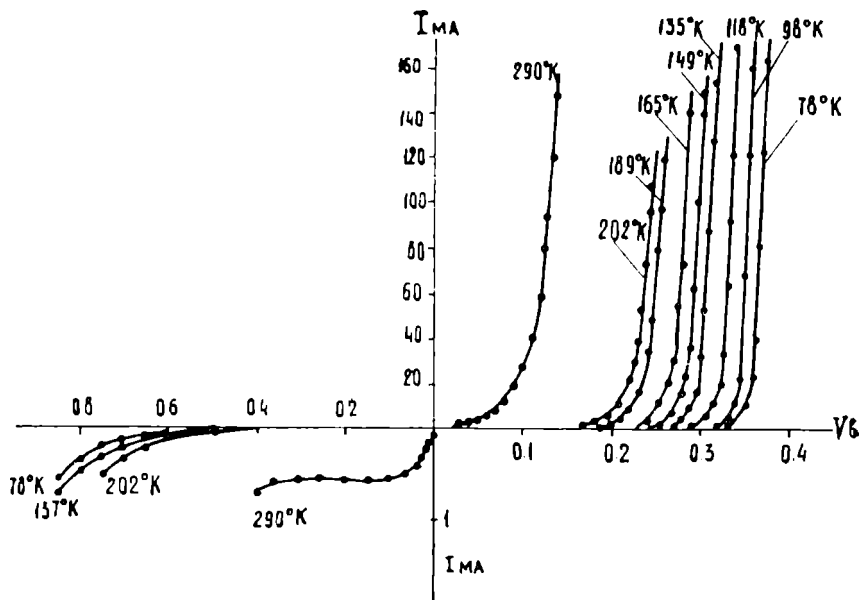


Рис. 1. Вольтамперные характеристики диода на основе InAs (выпрямляющий контакт In+0,5% Zn).

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

Вероятность туннельного перехода электрона в 1 сек. есть

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

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

При изменении напряженности поля от  $10^4$  в/см до  $10^5$  в/см вероятность туннельного перехода изменяется от  $10^{-130}$  до  $10^{-2}$  соответственно. Поскольку напряженность электрического поля в  $p$  и  $n$ -переходах с кадмием больше, чем в  $p$  и  $n$ -переходах с цинком, то ясно, что вклад туннельного тока в этом случае должен быть более ощутимым.

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

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

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

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

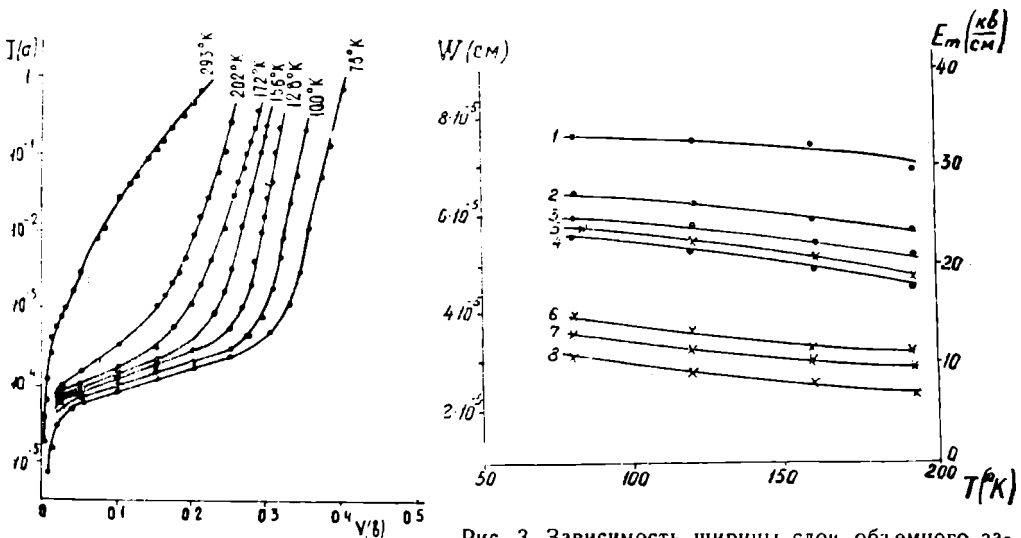


Рис. 2. Вольтамперные характеристики диода на основе InAs (выпрямляющий контакт In + 10% Cd).

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

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

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

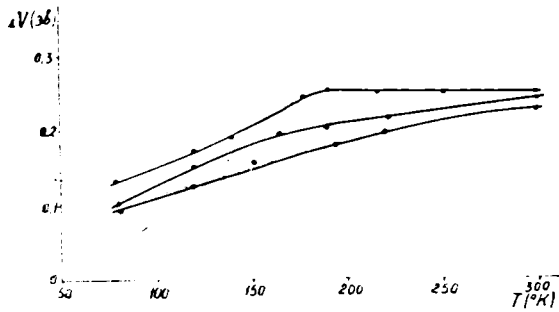


Рис. 4. Зависимость разности между диффузионным потенциалом  $V_d$  и напряжением отсечки  $V_c$  для трех диодов от температуры.

Таблица 1

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

Интересно было провести сопоставление величин диффузионного потенциала, определяемого соотношением

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

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

## Выводы

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

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

Физико-технический институт  
АН Туркменской ССР

Поступило  
5 апреля 1966 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 621. 472

Р. БАЙРАМОВ  
Л. Е. РЫБАКОВА

## К ВОПРОСУ КОНДЕНСАЦИИ И ИСПАРЕНИЯ В СОЛНЕЧНЫХ ОПРЕСНИТЕЛЯХ

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

В литературе описаны методы расчета различных конструкций таких установок.

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

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

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

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

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

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

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

Однако количественное сопоставление экспериментальных данных не приведено.

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

Существует ряд конструкций солнечных опреснительных установок, у которых взаимное расположение поверхностей испарения и конденсации не изменяется, а изменяется угол ориентации самой установки. Такие установки, как правило, имеют сравнительно большую производительность с 1 м<sup>2</sup> площади испарения.

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

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

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

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

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

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

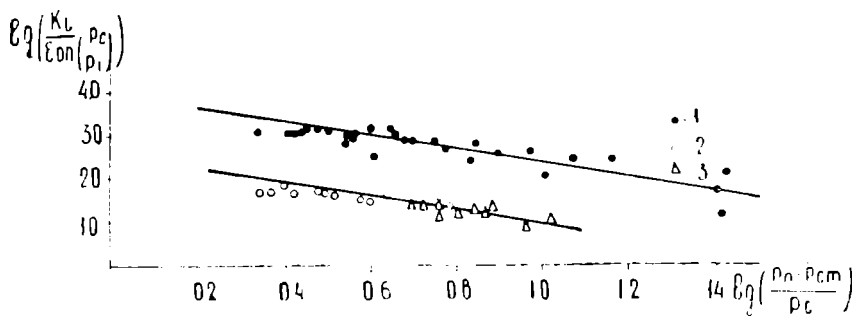


Рис. 1. Логарифмические графики зависимости критерия  $Ki$  от  $\frac{P_n - P_{ст}}{P_c}$  по данным: 1 — Р. Байрамова, 2 — И. М. Брдлика, 3 — И. В. Мазюкевича.

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

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

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

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

Пределы изменения температуры в солнечных опреснителях  $93,7 \div 20^\circ\text{C}$ , при  $Gr_{и} \cdot Pr_{и} = 1,78 \cdot 10^5 \div 2,17 \cdot 10^6$ , пределы изменения температуры для испарения при свободном движении воздуха с открытой поверхности  $68,0 \div 19,6^\circ\text{C}$ , при  $Gr_{и} \cdot Pr_{и} = 4,3 \cdot 10^5 \div 2,18 \cdot 10^6$ .

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

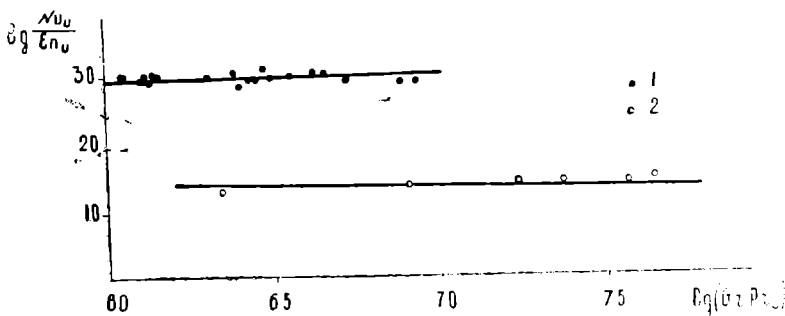


Рис. 2. Логарифмические графики зависимости  $\frac{Nu_{и}}{e_{п,и}} = f \cdot (Gr_{и} \cdot Pr_{и})$  по данным: 1 — Р. Байрамова, 2 — А. В. Нестеренко.

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

### Выводы

1. Процессы испарения и конденсации в солнечных опреснителях взаимообусловлены и интенсифицируют друг друга.

2. Массообмен в опреснителях при конденсации происходит более интенсивно, чем при конденсации водяного пара из неподвижной паровоздушной смеси на горизонтальной поверхности за счет упорядоченной

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

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

Физико-технический институт  
АН Туркменской ССР

Поступило  
25 мая 1966 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 550.388

М. БЕРКЕЛИЕВ  
 Е. К. ДУБРОВСКАЯ

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

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

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

Таблица 1

Сумма планетарных суточных магнитных индексов ( $K_p$  и  $A_p$ )

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

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

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

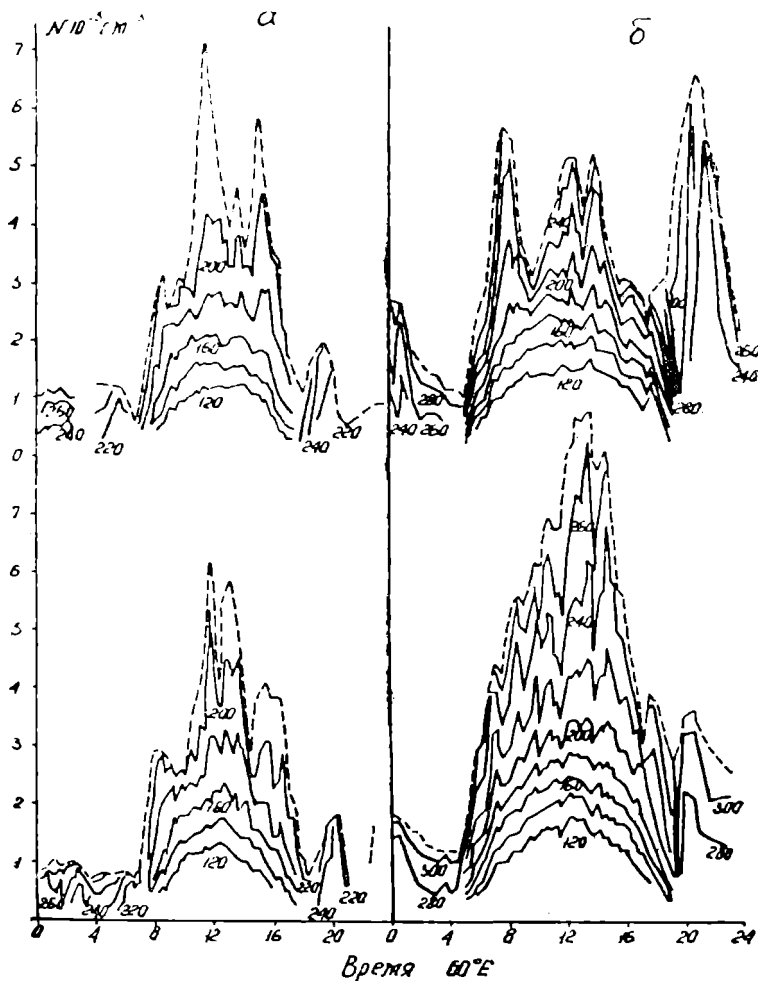


Рис. 1. Суточный ход ионизации на фиксированных уровнях  $N_h$  (сплошная линия) и максимума ионизации  $N_m$  (пунктирная линия); а — 21 января (верхний), 22 января (нижний), б — 7 июня (верхний), 8 июня (нижний).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Интересно проследить, как происходит развитие высотно-частотных характеристик ( $h'f$ ) за эти же дни по ионограммам. Анализы показывают, что в большинстве случаев в освещенное время суток перед появлением максимумов в суточном ходе  $N_h$  нормальное поведение  $h'f$ -характеристик сильно нарушается. Область  $F$  значительно расширяется и в ряде случаев появляется дополнительный максимум ионизации вблизи или выше критической частоты слоя  $F2$  (вблизи  $f^0F2$  отмечается  $U$ -об-

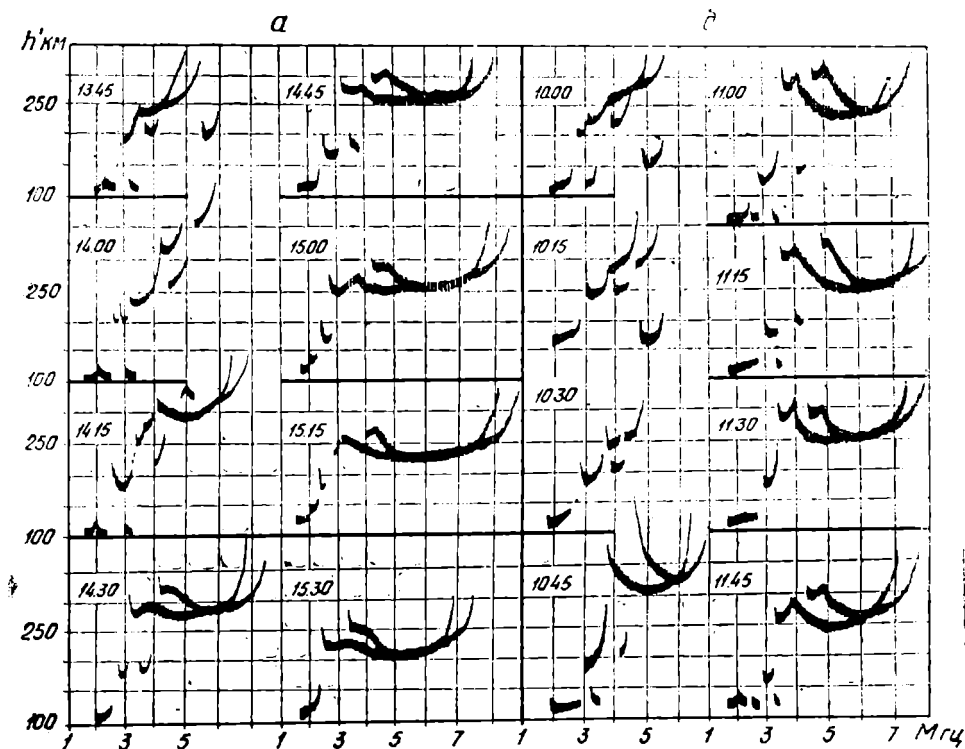


Рис. 2. Серия ионограмм высотно-частотных характеристик за 4 и 21 января 1964 г.

разная конфигурация). На рис. 2 (а—4 января, б—21 января) представлена серия ионограмм, где можно проследить весь этот процесс. Слева каждой  $h'f$ -характеристики указано время. Из рисунка видно, что исчезновение дополнительного максимума ионизации приводит к заметному увеличению  $f^0F2$  ( $N_mF$ ). В данных примерах максимальные увеличения  $N_mF$  наблюдаются в 15.15 и 11.15 соответственно 4 и 21 января: На рис. 3 (а — 4 января, б—21 января) приведена частотно-истинно высотная зависимость ( $h'(f)$ ) для ионограмм, приведенных на рис. 2. Цифры над кривыми соответствуют порядкам  $h'f$ -характеристик на рис. 2. Кривые 2 (для а) и 2, 3 (для б) соответствуют периоду появления дополнительного максимума вблизи  $f^0F2$ . Из рисунка видно, что с появлением дополнительного максимума высота  $h_mF$  резко увеличивается, несколько возрастает и  $f^0F2$  ( $N_mF$ ). С исчезновением дополнительного максимума  $h_mF$  постепенно уменьшается, а ионизация, наоборот, увеличивается выше уровня 190 км (кривые 3—7 (а) и 4—6 (б)). Ниже этого уровня ионизация в основном следует за высотой Солнца. В дальнейшем по мере восстановления области  $F$  изменение ионизации происходит согласно обычному суточному ходу. Указанный эффект изменения суточного хода ионизации одинаково часто встре-

Таблица 2

| Дата и время | $N_m F$ | $h_m F$ | $N_m F$ | Дата и время | $N_m F$ | $h_m F$ | $N_m F$ |
|--------------|---------|---------|---------|--------------|---------|---------|---------|
| 4.I.1964     |         |         |         | 21.I.1964    |         |         |         |
| 13,15        | 32,0    | 197     | 48      | 09,45        | 22,3    | 223     | 52      |
| 13,30        | 32,0    | 201     | 72      | 10,00        | 29,1    | 209     | 70      |
| 13,45        | 31,0    | 207     | 80      | 10,15        | 36,0    | 274     | 154*    |
| 14,00        | 43,1    | 279     | 104*    | 10,30        | 38,2    | 289     | 148*    |
| 14,15        | 50,7    | 257     | 72      | 10,45        | 50,0    | 255     | 68      |
| 14,30        | 55,6    | 243     | 80      | 11,00        | 59,9    | 246     | 54      |
| 14,45        | 64,3    | 228     | 40      | 11,15        | 70,7    | 240     | 50      |
| 15,00        | 73,5    | 233     | 56      | 11,30        | 67,0    | 238     | 60      |
| 15,15        | 81,3    | 219     | 40      | 11,45        | 61,6    | 238     | 64      |
| 15,30        | 57,3    | 208     | 48      | 12,00        | 58,2    | 226     | 44      |
| 21.1964      |         |         |         | 12,15        | 53,2    | 236     | 74      |
| 12,15        | 38,2    | 212     | 72      | 12,30        | 45,4    | 231     | 68      |
| 12,30        | 34,7    | 210     | 88      | 12,45        | 43,9    | 227     | 66      |
| 12,45        | 38,2    | 249     | 116*    | 13,00        | 58,7    | 251     | 126*    |
| 13,00        | 41,0    | 218     | 56      | 13,15        | 42,4    | 237     | 78      |
| 13,15        | 41,7    | 220     | 78      | 13,30        | 46,0    | 223     | 54      |
| 13,30        | 33,4    | 204     | 66      | 13,45        | 42,4    | 224     | 76      |
| 13,45        | 35,5    | 267     | 128*    | 14,00        | 35,5    | 226     | 81      |
| 14,00        | 42,4    | 252     | 86      | 14,15        | 35,5    | 220     | 70      |
| 14,15        | 51,6    | 272     | 114     | 13.IV.1964   |         |         |         |
| 14,30        | 59,0    | 241     | 52      | 06,15        | 34,8    | 226     | 53      |
| 14,45        | 58,2    | 229     | 48      | 06,30        | 36,2    | 229     | 81      |
| 15,30        | 41,0    | 207     | 46      | 07,00        | 42,4    | 240     | 72*     |
| 15,45        | 31,6    | 202     | 46      | 07,15        | 43,9    | 217     | 51      |
| 20.I.1964    |         |         |         | 07,30        | 46,9    | 225     | 55      |
| 09,15        | 32,8    | 194     | 36      | 07,45        | 47,6    | 221     | 60*     |
| 09,30        | 28,0    | 197     | 56      | 08,00        | 49,2    | 211     | 41      |
| 09,45        | 29,1    | 260     | 130*    | 08,15        | 46,1    | 217     | 69      |
| 10,00        | 35,5    | 235     | 78      | 08,30        | 43,2    | 228     | 84      |
| 10,15        | 41,0    | 223     | 50      | 7.VI.1964    |         |         |         |
| 10,30        | 39,6    | 223     | 56      | 14,45        |         |         |         |
| 10,45        | 39,6    | 238     | 90      | 15,00        | A       | A       | A       |
| 11,00        | 56,5    | 266     | 108     | 15,15        | 29,2    | 259     | 178     |
| 11,15        | 70,7    | 234     | 46      | 15,30        | 30,5    | 307     | 210     |
| 11,30        | 67,0    | 218     | 40      | 15,45        | A       | A       | A       |
| 11,45        | 42,4    | 200     | 44      | 16,00        | 30,4    | 243     | 89      |
| 12,00        | 36,6    | 234     | 100     | 16,15        | 29,6    | 241     | 101     |
|              |         |         |         | 16,45        | 27,4    | 247     | 116     |
|              |         |         |         | 17,00        | 27,2    | 252     | 110     |
|              |         |         |         | 17,15        | 21,8    | 221     | 94      |

чается как в ветви роста ионизации в первую половину дня, так и в ветви спада во вторую. Это видно из рис. 3 и табл. 2. В табл. 2 вместе с параметрами  $N_m F$ ,  $h_m F$  приведена и полутолщина области  $F(Y_m F)$  для выбранных шести случаев. Из таблицы видно, что во время появления дополнительных максимумов вблизи  $f^o F2$  (это время отмечается звездочкой) сильно увеличивается и полутолщина области  $F$ . С исчезновением этого дополнительного максимума  $Y_m F$  постепенно уменьшается. Так как в данных случаях область  $F$  вблизи критической частоты слоя  $F2$  трудно аппроксимировать параболой, расчет полутолщины может быть не совсем точным.

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

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

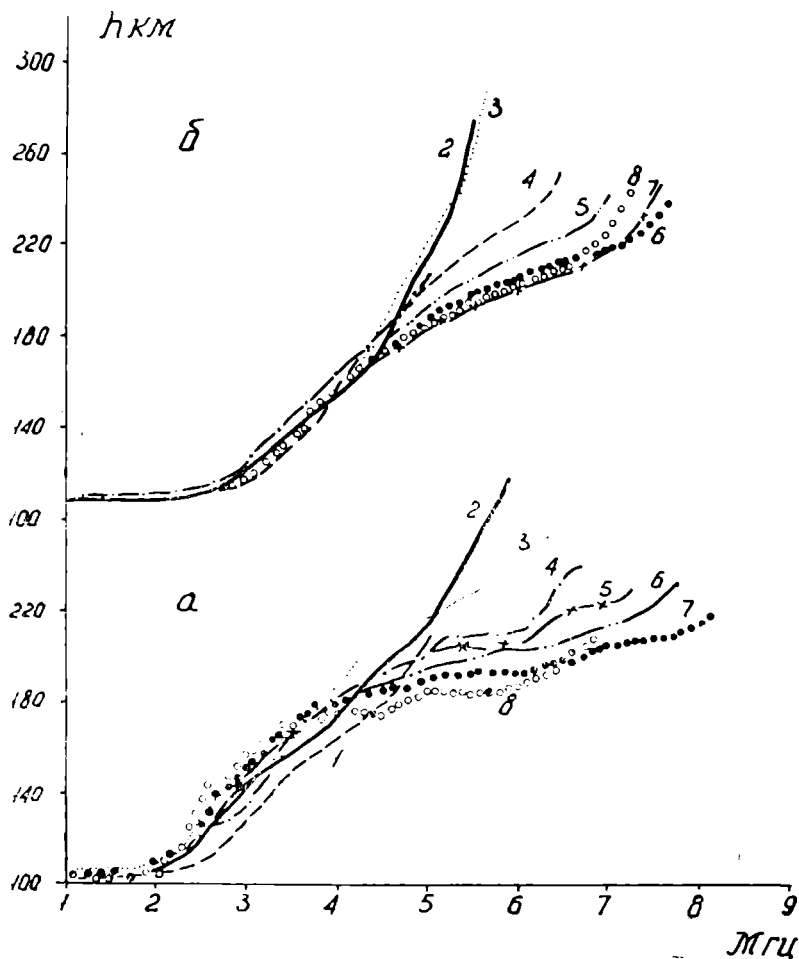


Рис. 3. Частотно-истинно высотная зависимость для 4 и 21 января 1964 г.

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

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

### Выводы

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

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

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

Институт физики Земли и атмосферы  
АН Туркменской ССР

Поступило  
17 мая 1966 г.

### ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 547. 21.

А. ОБЕЗОВА  
С. Р. СЕРГИЕНКО  
В. А. ГАРБАЛИНСКИЙ

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

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

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

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

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

### Экспериментальная часть

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

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

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

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

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

\* Проба отобрана Б. Таимовой.

Более половины ароматических углеводородов приходится на долю моноциклоароматических структур.

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

Таблица 1

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

Таблица 2

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

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

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

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

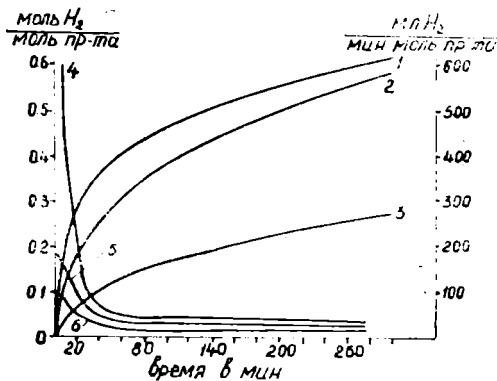


Рис. 1. Кинетика выделения водорода при дегидрогенизации предельных углеводородов. 1, 2, 3—Количество выделившегося водорода в I, II и III ступенях дегидрирования; 4, 5, 6—скорость выделения водорода в  $\frac{\text{моль } H_2}{\text{мин. моль}}$  продукта.

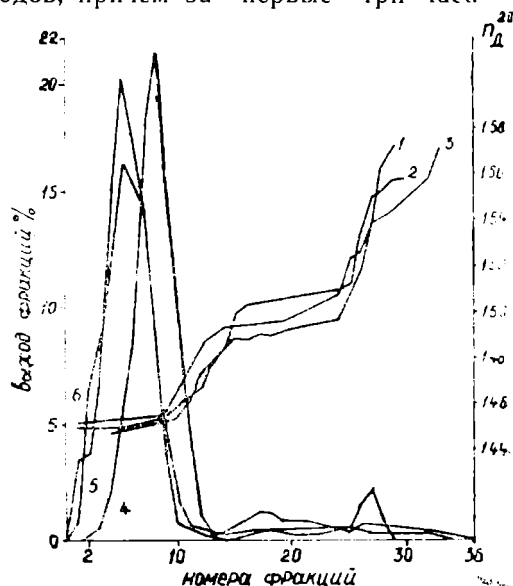


Рис. 2. Хроматограммы катализатов. 1, 2, 3—Показатель преломления фракций I, II и III ступеней дегидрирования; 4, 5, 6—выход фракций в I, II и III ступенях дегидрирования.

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

Таблица 3

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 4

| Состав продуктов дегидрирования предельных углеводов     |                        |                  |                        |       |                    |                  |
|--|------------------------|------------------|------------------------|-------|--------------------|------------------|
| Углеводороды   | Температура застывания | Молекулярный вес | Элементарный состав, % |       | Ф о р м у л а      |                  |
|  |                        |                  |                        |       | общая              | ряд              |
|  |                        |                  | С                      | Н     |                    |                  |
| Предельные:<br>до дегидрирования<br>после дегидрирования | 17                     | 291              | 85,56                  | 14,60 | $C_{20,7}H_{42,5}$ | $C_nH_{2n+1,1}$  |
|  | 20,5                   | 298              | 85,30                  | 14,64 | $C_{21,2}H_{43,7}$ | $C_nH_{2n+1,3}$  |
| Моноциклоароматические                                   | —                      | 294              | 86,88                  | 11,54 | $C_{21,4}H_{33,9}$ | $C_nH_{2n-8,9}$  |
| Бициклоароматические                                     | —                      | 293              | 88,90                  | 10,72 | $C_{21,7}H_{31,4}$ | $C_nH_{2n-12,0}$ |

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

Таблица 5

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

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

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

### Выводы

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

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

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мурадова Г. А., Сергиенко С. Р., Короткий А. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 16, 1963.

2. Мурадова Г. А., Сергиенко С. Р., Короткий А. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 32, 1963.

3. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Таимова Б. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 30, 1963.

4. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 2, 45, 1963.

5. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Абдуллаев Ф. З. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 19, 1964.

6. Сергиенко С. Р., Мурадова Г. А., Короткий А. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 5, 46, 1964.

7. Сергиенко С. Р., Челпанова М. П., Гарбалинский В. А., Козырева А. С. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 33, 1965.

8. Мурадова Г. А., Короткий А. Г., Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Гарбалинский В. А., Овезова А. А. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 4, 42, 1965.

9. Овезова А. А., Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 3, 58, 1966.

10. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Челпанова М. П., Гукасова Р. Г. — Известия АН ТССР, сер. ФТХиГН, № 1, 48, 1965.

Институт химии  
АН Туркменской ССР

Поступило  
15 сентября 1966 г.

УДК 550. 43

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

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

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

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

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

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

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

Для исследования системы  $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$  при  $70^\circ C$  использован изотермический метод растворимости физико-химического анализа водносолевых систем. Исходные вещества для исследования системы испытывались качественно и количественно на содержание основного вещества и примесей.

Исходными веществами являлись перекристаллизованная борная кислота, шестиводный хлористый магний, свежeproкаленная при  $800^\circ C$  окись магния и дистиллированная вода. Опыты проводились в сосуде емкостью 150—200 мл для определения растворимости. Заготовленная смесь ( $MgO$  с  $H_3BO_3$ ) растиралась в фарфоровой ступке и загружалась в сосуд для определения растворимости, снабженный глицириновым затвором. Смесь без предварительного нагрева выдерживалась в термостате при постоянном перемешивании в течение длительного времени до установления равновесия в системе.

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

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

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

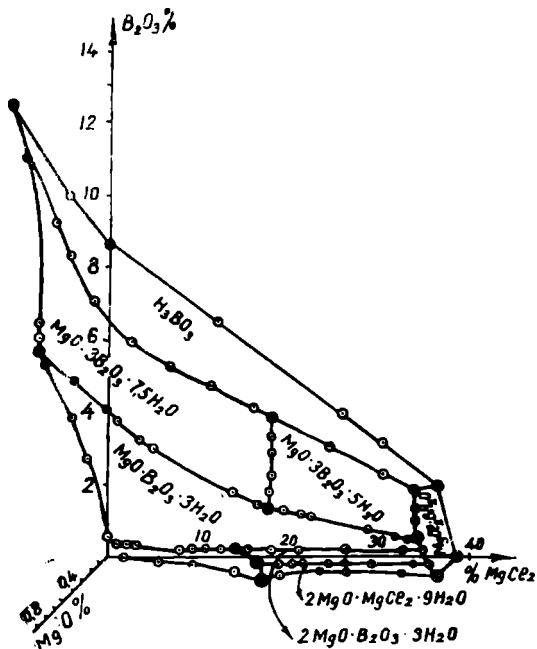


Рис. 1. Изотерма  $70^\circ$  растворимости системы  $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$ .

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

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

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

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

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

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

На чертеже откладываются весовые проценты трех компонентов: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; MgO и MgCl<sub>2</sub> по трем направлениям, параллельным соответствующим осям. Выбор масштабов произвольный. На диаграмме видны восемь полей, соответствующих различным твердым фазам, кристаллизующимся в этой четверной системе: борной кислоте, триборату магния, пятиводному триборату магния, пинноиту, гидроксиду магния, гидрошариту, гидрооксихлориду, бишофиту.

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

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

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

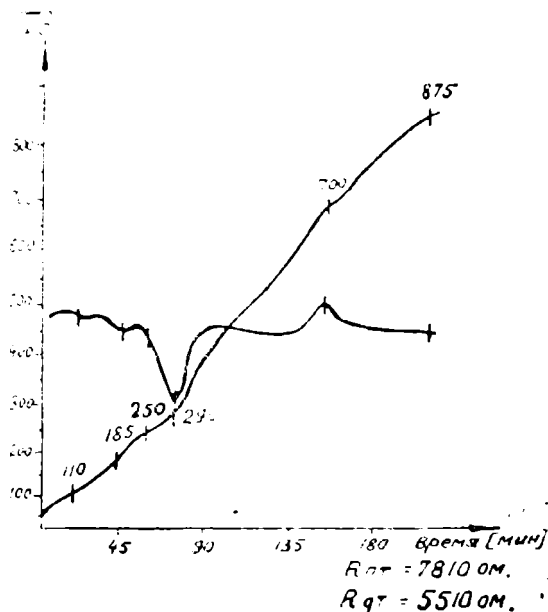


Рис. 2. Термограмма кристаллического  $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

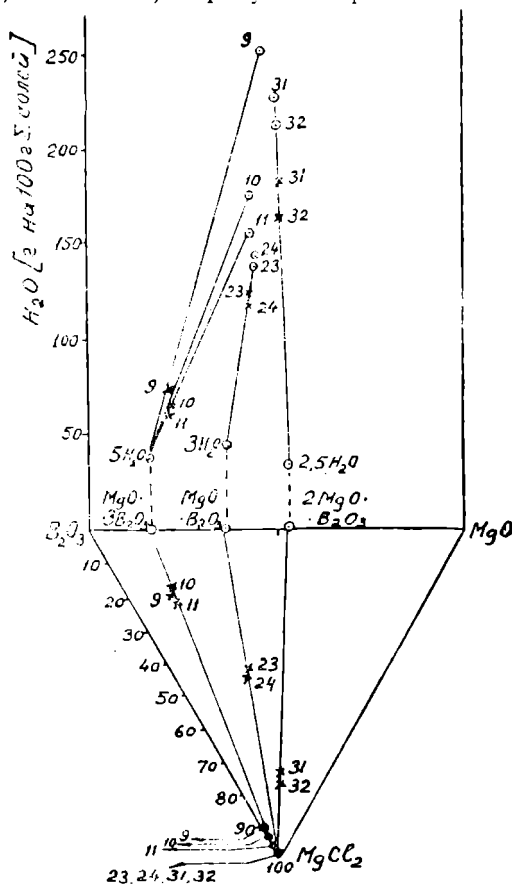


Рис. 3. Графическое определение состава боратов методом остатков.

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

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

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

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

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

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

Таблица 2

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

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

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

#### Выводы

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

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

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

Полученные данные позволяют выбрать условия для синтеза чистых боратов магния.

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

Институт неорганической и физической химии

АН Аз. ССР

Институт химии

АН Туркменской ССР

Поступило

10 августа 1966 г.

## ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 665.592.55

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА КОНДЕНСАТОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

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

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

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

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

| Углеводороды в порядке выхода<br>на хроматограмме | Котур-Тепе,<br>скв. № 282 |                      | Кизыл-Кумы<br>скв. № 202 |                      | Гугуртлы,<br>скв. № 1 |                      |
|---|---------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
|   | на<br>фрак-<br>цию        | на<br>кон-<br>денсат | на<br>фрак-<br>цию       | на<br>кон-<br>денсат | на<br>фрак-<br>цию    | на<br>кон-<br>денсат |
| Изобутан  | 0,15                      | 0,09                 | 0,21                     | 0,08                 |                       |                      |
| Н-бутан   | 0,80                      | 0,48                 | 0,83                     | 0,33                 |                       |                      |
| 2-метилбутан                                      | 3,32                      | 1,99                 | 3,35                     | 1,24                 | 0,13                  | 0,02                 |
| Н-пентан  | 4,84                      | 2,90                 | 4,98                     | 1,84                 | 0,11                  | 0,01                 |
| 2,2-диметилбутан                                  | 0,29                      | 0,17                 | 0,40                     | 0,15                 | 0,05                  | 0,01                 |
| Циклопентан                                       | 0,64                      | 0,39                 | 0,35                     | 0,13                 | 0,06                  | 0,01                 |
| 2,3-диметилбутан                                  | 0,53                      | 0,32                 | 0,57                     | 0,21                 | 0,06                  | 0,01                 |
| 2-метилпентан                                     | 3,85                      | 2,31                 | 4,33                     | 1,60                 | 0,82                  | 0,10                 |
| 3-метилпентан                                     | 2,95                      | 1,77                 | 2,89                     | 1,07                 | 0,62                  | 0,07                 |
| Н-гексан  | 8,92                      | 5,35                 | 8,76                     | 3,24                 | 1,94                  | 0,23                 |
| 2,2-диметилпентан                                 | 0,26                      | 0,16                 | 0,36                     | 0,13                 | 0,11                  | 0,01                 |
| 2,4-диметилпентан                                 | 0,60                      | 0,36                 | 0,55                     | 0,20                 | 0,30                  | 0,04                 |
| Метилциклопентан                                  | 4,86                      | 2,91                 | 2,27                     | 0,84                 | 1,95                  | 0,23                 |
| 2, 2, 3-триметилбутан                             | 0,08                      | 0,05                 | 0,08                     | 0,03                 | 0,08                  | 0,01                 |
| 1, 3-диметилпентан                                | 0,17                      | 0,10                 | 0,24                     | 0,09                 | 0,16                  | 0,02                 |
| Циклогексан                                       | 4,34                      | 2,62                 | 4,02                     | 1,49                 | 5,78                  | 0,68                 |
| 2-метилгексан                                     | 3,45                      | 2,07                 | 3,84                     | 1,42                 | 3,42                  | 0,04                 |
| 2, 3-диметилпентан                                | 1,12                      | 0,67                 | 1,25                     | 1,57                 | 0,78                  | 0,09                 |
| 3-метилгексан                                     | 3,67                      | 2,20                 | 3,81                     | 1,41                 | 3,04                  | 0,36                 |
| 1, 1-диметилциклопентан                           | 0,75                      | 0,45                 | 0,78                     | 0,29                 | 0,60                  | 0,07                 |
| 1, 3-диметилциклопентан цис                       | 1,02                      | 0,61                 | 0,49                     | 0,18                 | 1,00                  | 0,12                 |
| 3-этилпентан                                      | 0,22                      | 0,13                 | 0,25                     | 0,09                 | 0,01                  | 0,00                 |
| 1, 3-диметилциклопентан транс                     | 1,15                      | 0,69                 | 0,62                     | 0,23                 | 0,92                  | 0,11                 |
| 1, 2-диметилциклопентан транс                     | 2,39                      | 1,43                 | 1,18                     | 0,44                 | 1,89                  | 0,22                 |
| Н-гептан  | 10,32                     | 6,19                 | 13,13                    | 4,86                 | 8,99                  | 1,05                 |
| 2, 2-диметилгексан                                | 0,14                      | 0,08                 | 0,20                     | 0,08                 | 0,29                  | 0,03                 |
| 1,2-диметилциклопентан цис                        | 0,37                      | 0,22                 | 0,17                     | 0,06                 | 0,25                  | 0,03                 |
| 2,5-диметилгексан                                 | 0,68                      | 0,41                 | 0,36                     | 0,13                 | 0,45                  | 0,05                 |
| 1,1,3-триметилциклопентан                         | следы                     |                      | 0,24                     | 0,09                 | —                     |                      |

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

ванных конденсатов. Идентификация компонентов проводилась по индивидуальным углеводородам, а также для парафино-нафтовых углеводородов (C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub>) по расшифрованному составу специально приготовленных изомеризатов н-октана, изооктана, циклогексана и др. [5, 7]. В конденсатах Котур-Тепе и Кизыл-Кумов преобладают парафиновые углеводороды, в конденсате Гугуртлы преобладают нафтовые углеводороды (табл. 2).

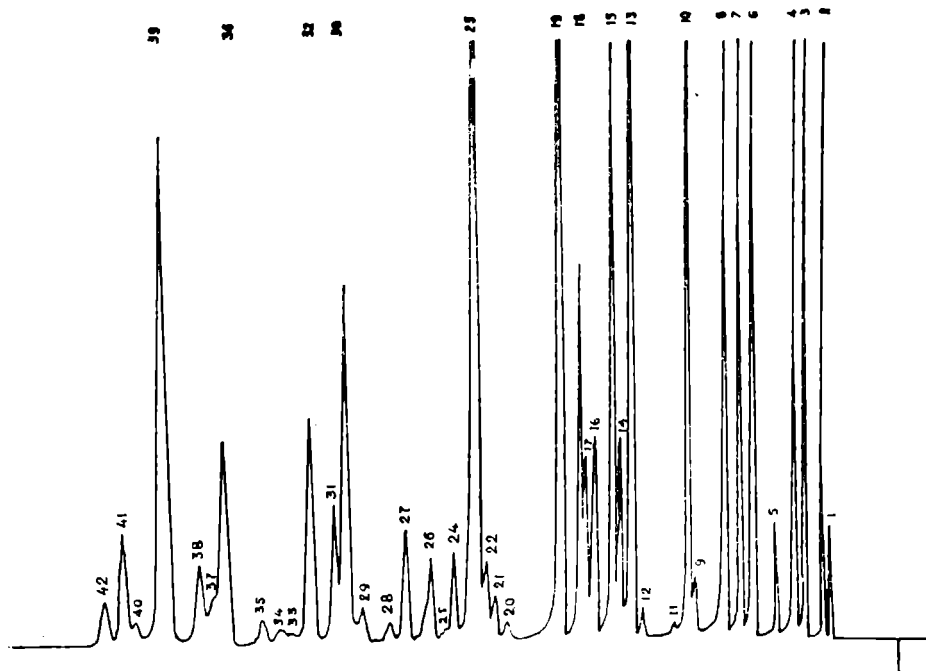


Рис. 1. Индивидуальный углеводородный состав парафино-нафтенной части конденсата месторождения Котур-Тепе (фр. н. к. 125°C)  $t_{\text{кол.}} = 70^\circ$ .

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

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

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

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

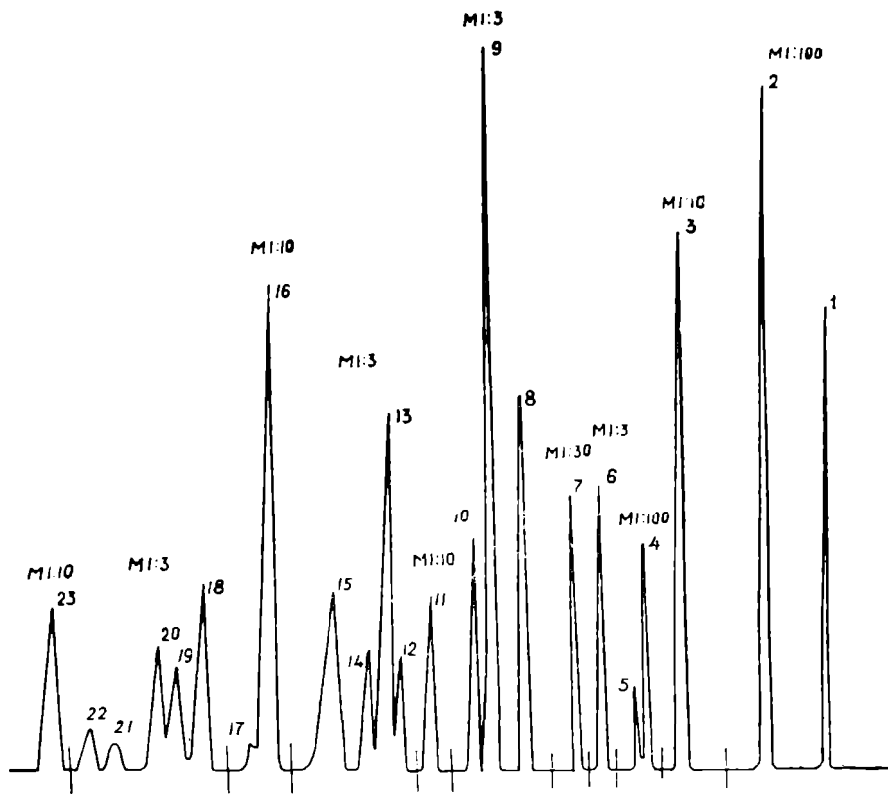


Рис. 2. Хроматограмма разделения ароматических углеводородов фракции н. к. 185°C месторождения Котур-Тепе. 1—Бензол; 2—толуол; 3—атилбензол; 4—м-ксилол; 5—п-ксилол; 6—изопропилбензол; 7—о-ксилол; 8—п-пропилбензол; 9—1-метил-3-этилбензол; 10—1-метил-4-этилбензол; 11—1, 3, 5-триметилбензол; 12—вторичный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

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

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

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

| Углеводороды                             |   | Котур-Тепе,<br>скв. № 282 | Кизыл-Кумы,<br>скв. № 202 | Гугуртлы,<br>скв. № 1 |
|--|---|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Сумма C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>     |   | 1,48                      | 1,48                      | —                     |
| из них                                   | Н.—C <sub>4</sub> H <sub>10</sub><br>изо—C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 84,09<br>15,91            | 81,00<br>19,00            |                       |
| Сумма C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>     |   | 12,78                     | 11,41                     | 0,51                  |
| из них                                   | Н.—C <sub>5</sub> H <sub>12</sub><br>изо—C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 59,27<br>40,73            | 59,81<br>40,19            | 47,47<br>52,53        |
| Сумма C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>     |   | 25,91                     | 23,22                     | 7,50                  |
| из них                                   | Н.—C <sub>6</sub> H <sub>14</sub><br>изо—C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | 53,97<br>46,03            | 51,66<br>48,34            | 55,38<br>44,62        |
| Сумма C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>     |   | 31,15                     | 32,20                     | 35,24                 |
| из них                                   | Н.—C <sub>7</sub> H <sub>16</sub><br>изо—C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | 51,90<br>48,10            | 55,83<br>44,17            | 53,20<br>46,80        |
| Сумма C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>     |   | 28,68                     | 31,69                     | 55,76                 |
| из них                                   | Н.—C <sub>8</sub> H <sub>18</sub><br>изо—C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | 41,34<br>58,66            | 46,42<br>53,58            | 45,79<br>54,21        |
| Сумма C <sub>4</sub> —C <sub>8</sub>     |   | 100,00                    | 100,00                    | 100,00                |
| Сумма Н.—C <sub>4</sub> —C <sub>8</sub>  |   | 58,11                     | 58,94                     | 50,46                 |
| Сумма изо—C <sub>4</sub> —C <sub>8</sub> |   | 41,89                     | 41,06                     | 49,54                 |
| Сумма циклопентановых<br>циклопентан     |   | 43,59                     | 30,11                     | 18,91                 |
| Сумма изомеров циклопентана              |   | 4,09                      | 4,26                      | 0,58                  |
| Сумма циклогексановых<br>циклогексан     |   | 56,41                     | 69,89                     | 81,09                 |
| Сумма изомеров циклогексана              |   | 21,43                     | 21,37                     | 13,36                 |
| Сумма нафтенов                           |   | 78,57                     | 78,63                     | 86,64                 |
|  |   | 100,00                    | 100,00                    | 100,00                |

Таблица 3

## Соотношения между изомерами одинакового углеводородного состава (%)

| Изомеры                        |                   | Котур-Тепе,<br>скв. № 282 | Кизыл-Кумы,<br>скв. № 202 | Гугуртлы,<br>скв. № 1 |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | 2-метилпентан     | 89,28                     | 56,64                     | 88,13                 | 59,96 | 92,56 | 57,14 |       |       |       |
|                                | 3-метилпентан     |                           |                           |                       |       |       |       | 43,36 | 40,04 | 42,86 |
|                                | 2,2-диметилбутан  | 10,72                     | 35,29                     | 11,87                 | 51,51 | 7,44  | 46,60 |       |       |       |
|                                | 2,3-диметилбутан  |                           |                           |                       |       |       |       | 64,71 | 58,49 | 53,40 |
| C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | 2-метилгексан     | 76,80                     | 47,00                     | 76,05                 | 48,61 | 81,81 | 52,87 |       |       |       |
|                                | 3-метилгексан     |                           |                           |                       |       |       |       | 50,00 | 48,21 | 47,01 |
|                                | 3-этилпентан      |                           |                           |                       |       |       |       | 3,00  | 3,18  | 0,12  |
|                                | 2,2-диметилпентан | 22,39                     | 12,28                     | 23,17                 | 15,08 | 17,71 | 8,31  |       |       |       |
|                                | 3,3-диметилпентан |                           |                           |                       |       |       |       | 7,81  | 10,16 | 11,92 |
|                                | 2,3-диметилпентан |                           |                           |                       |       |       |       | 52,08 | 51,76 | 57,38 |
|                                | 2,4-диметилпентан |                           |                           |                       |       |       |       | 27,83 | 23,00 | 22,39 |
| 2,2,3-триметилбутан            | 0,81              |                           | 0,87                      |                       | 0,43  |       |       |       |       |       |

|                                |   | Котур-Тепе,<br>скв. № 282 | Кизыл-Кумы,<br>скв. № 202 | Гугуртлы,<br>скв. № 1 |
|--------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> | Изомеры   |                           |                           |                       |
|                                | 2-метилгептан                                     | 47,51                     | 51,91                     | 42,79                 |
|                                | 3-метилгептан                                     | 32,21                     | 32,47                     | 38,82                 |
|                                | 4-метилгептан                                     | 18,69                     | 14,68                     | 16,45                 |
|                                | 3-этилгексан                                      | 1,16                      | 0,94                      | 1,94                  |
|                                | 2,2-диметилгексан                                 | 6,97                      | 13,34                     | 14,16                 |
|                                | 3,3-диметилгексан                                 | 6,93                      | 10,05                     | 19,05                 |
|                                | 2,4-диметилгексан                                 | 34,02                     | 19,95                     | 16,74                 |
|                                | 2,5-диметилгексан                                 | 34,08                     | 23,28                     | 21,46                 |
|                                | 2,3-диметилгексан                                 | 18,00                     | 33,38                     | 28,59                 |
|                                | 2,4-метилэтилциклопентан                          | 18,00                     | 33,38                     | 28,59                 |
| 2,2,3-триметилпентан           | 35,29   | 37,11                     | 0,68                      |                       |
| 2,3,4-триметилпентан           | 61,71   | 62,89                     | 0,68                      |                       |
| Сумма изомеров парафинов       |   | 100,00                    | 100,00                    | 100,00                |
| Изомеры цикlopентана           | Метилциклопентан                                  | 85,72                     | 84,51                     | 67,58                 |
|                                | Этилциклопентан                                   | 14,28                     | 14,49                     | 32,42                 |
|                                | 1,1-диметилциклопентан                            | 11,06                     | 21,33                     | 10,98                 |
|                                | 1,2-диметилциклопентан транс                      | 35,01                     | 32,08                     | 34,87                 |
|                                | 1,2-диметилциклопентан цис                        | 5,44                      | 4,58                      | 4,55                  |
|                                | 1,1-метилэтилциклопентан                          | следы                     | следы                     | 1,37                  |
|                                | 1,2-метилэтилциклопентан транс                    | 45,07                     | 47,18                     | 54,09                 |
|                                | 1,3-метилэтилциклопентан транс                    | 16,63                     | 11,62                     | 12,90                 |
|                                | 1,3-диметилциклопентан транс                      | 16,90                     | 16,94                     | 16,90                 |
|                                | 1,3-диметилциклопентан цис                        | 14,96                     | 13,45                     | 18,43                 |
|                                | 1,1,3-триметилциклопентан                         | следы                     | 17,07                     | —                     |
|                                | 1,2,3-триметилциклопентан транс, транс            | 47,79                     | 34,10                     | 38,25                 |
|                                | 1,2,3-триметилциклопентан транс, цис              | 13,91                     | 12,21                     | 9,85                  |
|                                | 1,2,4-триметилциклопентан транс, транс            | 30,05                     | 27,64                     | 43,64                 |
|                                | 1,2,4-триметилциклопентан транс, цис              | 8,25                      | 8,8 <sup>a</sup>          | 8,25                  |
|                                | 1,2,3,4-тетраметилциклопентан транс, транс, транс | 2,50                      | —                         | 1,57                  |
|                                | Сумма изомеров цикlopентана                       |                           | 100,00                    | 100,00                |
| Изомеры циклогексана           | Метилциклогексан                                  | 63,13                     | 65,25                     | 67,01                 |
|                                | 1,2-диметилциклогексан транс                      | 29,56                     | 26,03                     | 20,10                 |
|                                | 1,3-диметилциклогексан цис                        | 47,41                     | 51,08                     | 58,95                 |
|                                | 1,4-диметилциклогексан транс                      | 36,87                     | 34,75                     | 32,99                 |
|                                | 1,3-диметилциклогексан транс                      | 12,09                     | 12,92                     | 10,20                 |
|                                | 1,4-диметилциклогексан цис                        | 10,94                     | 9,97                      | 10,75                 |
|                                | 1,1-диметилциклогексан                            | 10,94                     | 9,97                      | 10,75                 |
| 1,3-метилэтилциклопентан цис   | 10,94   | 9,97                      | 10,75                     |                       |
| Сумма изомеров парафинов       |   | 100,00                    | 100,00                    | 100,00                |

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

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

|                          | Котур-Тепе,<br>скв. № 282                    |              | Кизыл-Кумы,<br>скв. № 202                    |              | Гугурдам,<br>скв. № 1                        |              |
|--------------------------|--|--------------|--|--------------|--|--------------|
|                          | на фракцию<br>ароматических<br>углеводородов | на конденсат | на фракцию<br>ароматических<br>углеводородов | на конденсат | на фракцию<br>ароматических<br>углеводородов | на конденсат |
| Бензол                   | 12,94  | 0,623        | 15,19  | 0,391        | 2,4  | 0,55         |
| Толуол                   | 27,69  | 1,333        | 21,22  | 0,545        | 23,89  | 5,57         |
| Этилбензол               | 3,55   | 0,171        | 0,64   | 0,016        | 2,83   | 0,66         |
| м-ксилол                 | 16,00  | 0,774        | 19,10  | 0,491        | 21,90  | 5,10         |
| п-ксилол                 | 4,10   | 0,197        | 3,95   | 0,101        | 7,48   | 1,75         |
| изопропилбензол          | 0,81   | 0,039        | 0,25   | 0,006        | 0,62   | 0,14         |
| о-ксилол                 | 7,94   | 0,383        | 1,80   | 0,046        | 9,73   | 2,27         |
| н-пропилбензол           | 1,21   | 0,059        | 0,64   | 0,016        | 1,34   | 0,31         |
| 1-метил-3-этилбензол     | 2,71   | 0,130        | 1,66   | 0,043        | 4,70   | 1,10         |
| 1-метил-4-этилбензол     | 0,93   | 0,044        | 0,53   | 0,014        | 1,62   | 0,38         |
| изобутилбензол           |  |              | 0,22   | 0,005        |  |              |
| 1,3,5-триметилбензол     | 2,39   | 0,115        | 5,03   | 0,129        | 5,96   | 1,39         |
| вторичный бутилбензол    | 0,45   | 0,022        | 0,18   | 0,005        | 0,35   | 0,08         |
| 1-метил-2-этилбензол     | 1,61   | 0,077        | 1,52   | 0,039        | 1,42   | 0,33         |
| п-цимол                  | 0,53   | 0,025        | 0,35   | 0,009        | 0,61   | 0,14         |
| н-цимол                  | 0,77   | 0,037        | 0,20   | 0,005        | 0,16   | 0,04         |
| 1,2,4-триметилбензол     | 9,05   | 0,436        | 15,47  | 0,398        | 9,18   | 2,14         |
| 1-метил-4-н-пропилбензол | 0,48   | 0,023        | 0,78   | 0,020        | 0,38   | 0,09         |
| 1-метил-3-н-пропилбензол | 1,03   | 0,052        | 0,85   | 0,022        | 1,00   | 0,24         |
| * пнк                    | 0,59   | 0,028        | 0,48   | 0,012        | 0,88   | 0,21         |
| н-бутилбензол            | 0,78   | 0,038        | 0,45   | 0,012        | 0,63   | 0,16         |
| 1,2-дихлорбензол         | 0,12   | 0,0*5        | 0,11   | 0,003        |  |              |
| * пнк                    | 0,23   | 0,011        |  |              | 0,61   | 0,14         |
| 1,2,3-триметилбензол     | 4,00   | 0,193        | 9,38   | 0,242        | 2,25   | 0,52         |
|                          | 100,00                                       | 4,815        | 100,00                                       | 2,570        | 100  | 23,31        |

2. Неидентифицированные пнк.

Таблица 5

Групповой состав конденсатов

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

Данные фракций 125—200 и 200—250°С приводятся по результатам Турк-менского филиала ВНИИ.

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

### Выводы

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

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

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

Несмотря на различные количественные содержания фракций н. к. 125° в конденсатах Котур-Тепе и Кызыл-Кумов (62 и 38%) соотношение парафинов одинакового углеводородного состава, относительное содержание нормальных и изо-структур, а также соотношение между одинаковыми изомерами очень близки. Так как в конденсате Гугуртлы фракции н. к. 125° выкипает только 18%, то содержание парафиновых углеводородов состава C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub> несколько меньше.

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

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

Поступило  
10 августа 1966 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р., Атамередова К. Р., Петрова А. А., Чирова Е. В. — Известия АН СССР, 5, 26, 1962.

2. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Курбанова Т. К. — Известия АН СССР, 6, 68, 1965.

3. Брянская Э. К., Петров Ал. А., Захаренко В. А. — Нефтехимия, 6, 1966.

4. Гуревич М. Г., Колесникова Л. П., Самозванцева М. С., Бобылева А. А., Брянская Э. К. — Химия и технология топлив и масел, 12, 1966.

5. Петров Ал. А. — Каталитическая изомеризация углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1960.

6. Kern D. M., Petrol J. — Technology, 4, 435, 1964.

7. Брянская Э. К., Захаренко В. А., Петров Ал. А. — Нефтехимия, № 5, 1966.

УДК 547. 21

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

## ОЧИСТКА НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Очистка и разделение нефтяных кислот на силикагеле АСК

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

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

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

Таблица 1

Физико-химические свойства неочищенных нефтяных кислот

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

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

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

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

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

На рисунке нейтральная часть исследуемых фракций выражена

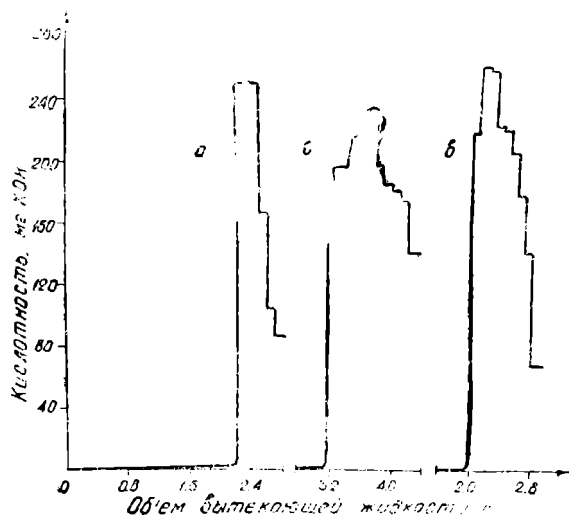


Рис. 1. Хроматограмма адсорбционного разделения нефтяных кислот фр. 110—230°/7 мм на силикагеле. Сплошная линия — содержание вытесненного вещества в граммах на каждую вытекающую фракцию элюента; пунктирная — содержание вытесненного вещества в процентах к введенному веществу.

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

Рис. 2. Изменение кислотности в зависимости от природы элюирующего вещества и его объема. Для фракций: а—140—150°/5—6 мм; б—110—230°/7 мм; в—176—183°/12 мм.

лее сильному десорбенту — этиловому спирту.

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

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

Таблица 2

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

| Номера фракций | Отбор, мл | Выход |              | $n_D^{20}$ | Кислотное число, мг KOH/g |
|----------------|-----------|-------|--------------|------------|---------------------------|
|                |           | %     | суммарный, % |            |                           |
| 1              | 300       | —     | —            | —          | —                         |
| 2              | 200       | 7,10  | 7,10         | 1,4521     | 0                         |
| 3              | 200       | 3,71  | 10,81        | 1,4558     | 0                         |
| 4              | 200       | 2,01  | 12,82        | 1,4610     | 0                         |
| 5              | 200       | 1,46  | 14,28        | 1,4945     | 0                         |
| 6              | 200       | 0,70  | 14,98        | 1,4970     | 0                         |
| 7              | 200       | 0,18  | 15,16        | 1,5569     | 0                         |
| 8              | 200       | 0,05  | 15,21        | 1,5685     | 0                         |
| 9              | 200       | 0,04  | 15,25        | 1,5500     | 0                         |
| 10             | 200       | 0,04  | 15,29        | —          | —                         |
| 11             | 200       | 0,02  | 15,31        | —          | —                         |
| 12             | 200       | 0,02  | 15,33        | —          | —                         |
| 13             | 200       | —     | —            | —          | —                         |
| 14             | 200       | —     | —            | —          | —                         |
| 15             | 200       | —     | —            | —          | —                         |
| 16             | 200       | —     | —            | —          | —                         |
| 17             | 200       | 5,98  | 21,31        | 1,4698     | 195,6                     |
| 18             | 200       | 31,00 | 52,31        | 1,4700     | 217,8                     |
| 19             | 100       | 17,21 | 69,52        | 1,4748     | 232,2                     |
| 20             | 100       | 16,77 | 86,29        | 1,4848     | 226,1                     |
| 21             | 100       | 4,45  | 90,74        | 1,4927     | 196,5                     |
| 22             | 100       | 0,50  | 91,24        | 1,4902     | 185,3                     |
| 23             | 100       | 2,58  | 93,82        | 1,4944     | 180,0                     |
| 24             | 100       | 4,04  | 97,86        | 1,4990     | 174,3                     |
| 25             | 200       | 1,53  | 99,49        | 1,5000     | 147,0                     |
| Потери         |           | 0,61  |              |            |                           |

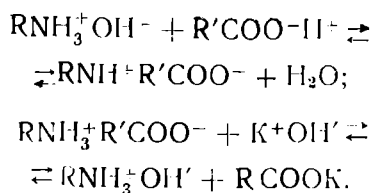
раствором щелочи. Подготовка анионита проводилась обычным способом [15, 16].

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

## 2. Очистка и разделение нефтяных кислот на анионите

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

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



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

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

Таблица 3

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

| Номера фракций | Отбор, мл | В ы х о д    |       | $n_D^{20}$ | Кислотное число, мг КОН/г | Примечание                              |
|----------------|-----------|--------------|-------|------------|---------------------------|---|
|                |           | суммарный, % | %     |            |                           |   |
| 1              | 2000      | 2,40         | 2,40  | —          | 0                         | элюирован петролевым эфиром             |
| 2              | 100       | 3,20         | 0,80  | 1,4620     | 218                       |   |
| 3              | 100       | 45,66        | 42,46 | 1,4621     | 260                       | десорбция 5%-ным изо-пропиловым спиртом |
| 4              | 100       | 79,70        | 34,04 | 1,4680     | 258                       |   |
| 5              | 100       | 85,40        | 5,70  | 1,4681     | 222                       |   |
| 6              | 200       | 87,40        | 2,00  | 1,4681     | 221                       |   |
| 7              | 200       | 88,08        | 0,68  | 1,4690     | 215                       |   |
| 8              | 200       | 88,28        | 0,20  | —          | 178                       |   |
| 9              | 100       | 97,28        | 9,00  | 1,4762     | 140                       | десорбция этиловым спиртом              |
| 10             | 100       | 98,56        | 1,28  | 1,4720     | 68                        |   |

Примечание

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

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

Процесс ионного обмена проводился в стеклянной колонке высотой 650 мм и внутренним диаметром 18 мм. Емкость колонки по аниониту ЭДЭ-10п составляла 96,7 г. На рис. 3 дана выходная кривая поглощения для кислоты

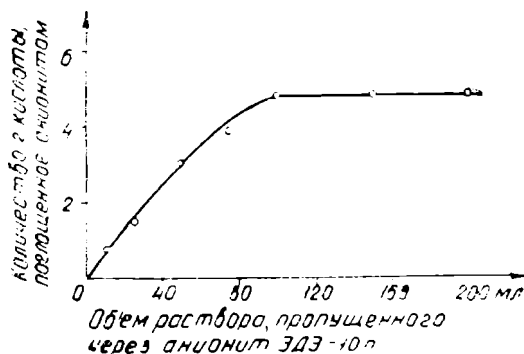


Рис. 3. Выходная кривая поглощения кислоты 110—230°/7 мм анионитом ЭДЭ-10 п.

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

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

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

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

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

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

Таблица 4

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

| Пределы кипения кислот, °С/мм рт. ст. | Номера опытов | Фракция* | Кислотное число, мг КОН/г | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Молекулярный вес по кислотному числу |
|---------------------------------------|---------------|----------|---------------------------|------------|------------|--------------------------------------|
| 110—230°/7                            | 1             | I        | 181,6                     | 0,9916     | 1,4824     | —                                    |
|                                       |               | II       | 245,4                     | 0,9398     | 1,4734     | 229                                  |
|                                       | 2             | I        | 169,5                     | 0,9252     | 1,4726     | —                                    |
|                                       |               | II       | 236,0                     | 0,9730     | 1,4776     | 238                                  |
|                                       | 3             | I        | 82,1                      | —          | 1,4770     | —                                    |
|                                       |               | II       | 231,2                     | 0,9595     | 1,4750     | 243                                  |
|                                       | 4             | I        | 12,0                      | —          | 1,4711     | —                                    |
|                                       |               | II       | 225,5                     | 0,9569     | 1,4715     | 248                                  |
| 176—183°/12                           | 1             | I        | 241,0                     | 0,9295     | 1,4597     | —                                    |
|                                       |               | II       | 255,0                     | 0,9746     | 1,4713     | 212                                  |
|                                       | 2             | I        | 221,0                     | —          | 1,4613     | —                                    |
|                                       |               | II       | 242,6                     | 0,9637     | 1,4700     | 232                                  |
|                                       | 3             | I        | 124,9                     | —          | —          | —                                    |
|                                       |               | II       | 231,4                     | 0,9400     | 1,4651     | 242                                  |

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

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

В табл. 5 представлены результаты последовательного разделения

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

Таблица 5

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

| Пределы кипения кислот, °С/мм рт. ст. | Номера опытов | Фракция | Кислотное число, мг КОН/г | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Молекулярный вес по кислот. числу | Элементарный анализ, % |       |       | Эмпирическая формула    | Выход, % | Потери, % |      |
|---------------------------------------|---------------|---------|---------------------------|------------|------------|-----------------------------------|------------------------|-------|-------|-------------------------|----------|-----------|------|
|                                       |               |         |                           |            |            |                                   | С                      | Н     | О     |                         |          |           |      |
| 110—230°/7                            | 1             | II      | 234,8                     | 0,9705     | 1,4773     | 239                               | 73,58                  | 11,50 | 14,92 | $C_{12,74}H_{23,32}O_2$ | 32,20    |           |      |
|                                       | 2             | II      | 225,9                     | 0,9685     | 1,4778     | 248                               | 75,60                  | 11,43 | 12,97 | $C_{15,56}H_{28,32}O_2$ | 16,40    |           |      |
|                                       | 3             | II      | 216,5                     | 0,9479     | 1,4810     | 259                               | 75,21                  | 11,66 | 13,14 | $C_{15,28}H_{28,10}O_2$ | 10,95    |           |      |
|                                       | I             | —       | 14,3                      | 0,8606     | 1,4050     | —                                 | —                      | —     | —     | —                       | 19,00    |           |      |
| Итого                                 | 4             | II      | 213,4                     | 0,9799     | 1,4718     | 253                               | —                      | —     | —     | —                       | 8,05     | 13,39     |      |
|                                       |               |         | —                         | —          | —          | —                                 | —                      | —     | —     | —                       | 86,61    |           |      |
| 176—183°/12                           | 1             | II      | 231,24                    | 0,9677     | 1,4768     | 215                               | 72,79                  | 11,19 | 16,02 | $C_{12,10}H_{22,02}O_2$ | 70,37    |           |      |
|                                       | 2             | II      | 235,17                    | 0,9539     | 1,4696     | 239                               | 74,72                  | 11,41 | 13,87 | $C_{14,38}H_{26,12}O_2$ | 29,09    |           |      |
|                                       | 3             | I       | —                         | —          | —          | —                                 | —                      | —     | —     | —                       | 2,08     |           |      |
| Итого                                 |               | II      | 232,47                    | —          | —          | 241                               | —                      | —     | —     | —                       | 2,20     | 94,74     | 5,26 |

### Выводы

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

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

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

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

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

Институт химии  
АН Туркменской ССР

Поступило  
30 июля 1966 г.

### ЛИТЕРАТУРА

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

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

УДК 550. 831

М. КУРБАНОВ  
А. ПОТАПОВА

## О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕДКОПЕТДАГСКОГО КРАЕВОГО ПРОГИБА

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

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

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

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

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

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

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

При помощи геологических и геофизических данных (МОВ,

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

$$\Delta g_0 = \Sigma (\sigma_i - \sigma_0)a + (\sigma_0 - \sigma')b + (\sigma' - \sigma'')c + 2\pi f(\sigma' - \sigma_0)(H_2 - H_1),$$

здесь  $\sigma_i$  — средняя плотность осадочных пород;  $\sigma_0$  — средняя плотность пород гранитного слоя;  $\sigma'$  — средняя плотность пород базальтового слоя;  $\sigma''$  — средняя плотность пород подкорового слоя;  $a, b, c$  — количество клеток, отсчитанных по галетке, при помощи которой вычисляется гравитационный эффект аномальных масс 1, 2, 3 слоев;  $(H_2 - H_1)$  — мощность горизонтального плоско-параллельного слоя АББА [2]. Анализом ряда проб установлено, что для наших разрезов слой АББА имеет мощность 16 км и залегает на глубине 16 км.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

По графику поля силы тяжести видно, что Кызыларватскому структурному выступу соответствует увеличение  $\Delta g$  и уменьшение мощности земной коры, в то время как Ашхабадской депрессии соответствует интенсивное уменьшение  $\Delta g$  и повышение мощности земной коры.

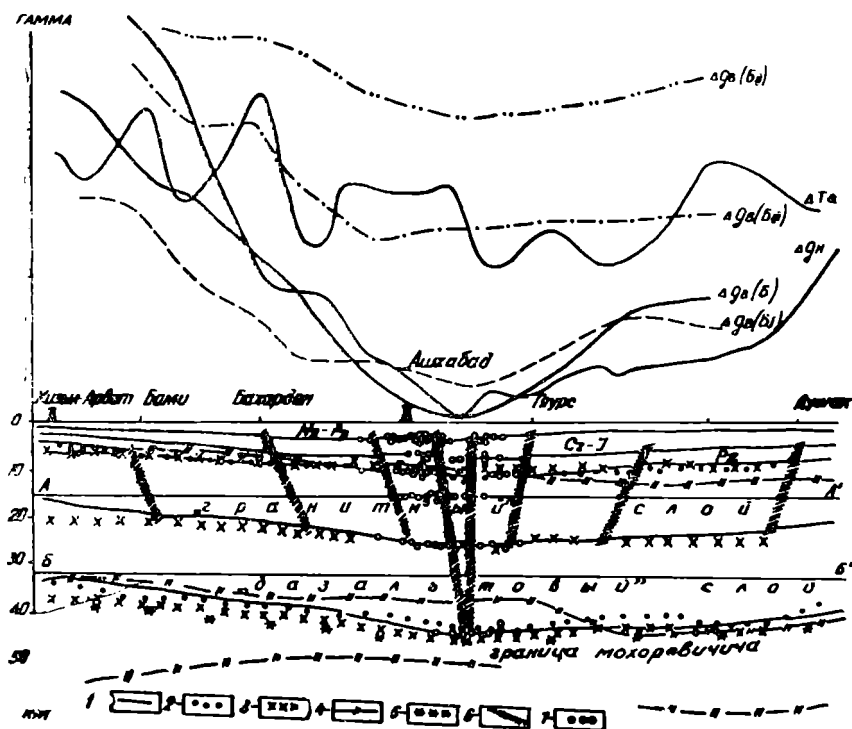


Рис. 1. Схематический геолого-геофизический разрез земной коры по профилю Кызыл-Арват — Ашхабад — Душак. Границы раздела земной коры: 1 — по методу подбора и формуле  $\Delta g = 2 f \Delta \rho \Delta H$ ; 2 — по методу Тцубои; 3 — по методу Балавадзе; 4 — по сейсмологическим данным; 5 — по методу Фотиади;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

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

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

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

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

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

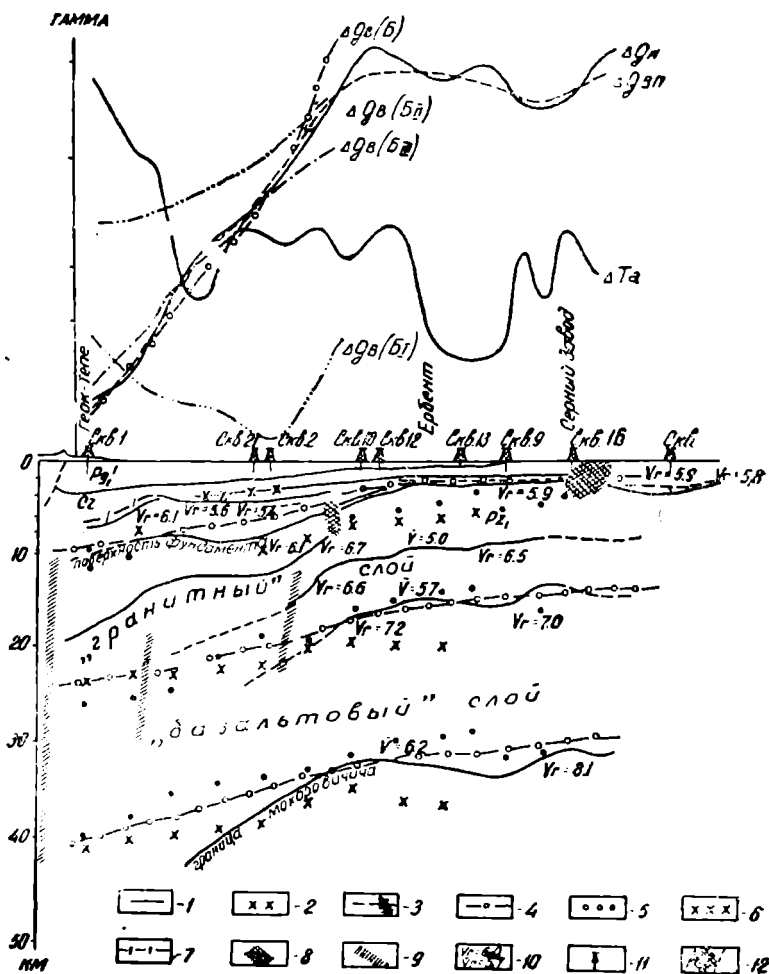


Рис. 2. Предполагаемый геолого-геофизический разрез земной коры по профилю Геок-Тепе — Серный завод. Границы раздела земной коры: 1 — по данным бурения (Г. Х. Дикенштейн, Г. А. Габриэлянц и др.); 2—по данным бурения (Г. Х. Дикенштейн, Г. А. Габриэлянц и др.); 3—по одиночным годографам преломленных волн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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Выводы

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

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

3. Геологическое строение Предкопетдагского краевого прогиба — блоковое.

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

Институт физики Земли и атмосферы  
АН Туркменской ССР

Поступило  
17 мая 1966 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Б. А., Клушин И. Г. — Геологическое истолкование гравитационных аномалий. Гостоптехиздат, Л., 1962.

2. Балавадзе Б. К. — Гравитационное поле и строение земной коры в Грузии. Изд-во АН Груз.ССР, Тбилиси, 1957.

3. Брянская Э. К., Петров Ал. А., Захаренко В. А. — Нефтехимия, 33. Гостоптехиздат, М., 1962.

4. Грушинский Н. П. — Введение в гравиметрию и гравиразведку. Изд. МГУ, 1961.

5. Петров Ал. А. — Каталитическая изомеризация углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1961.

6. Лукавченко П. И. — Гравиметрическая разведка на нефть и газ. Гостоптехиздат, М., 1956.

7. Брянская Э. К., Захаренко В. А., Петров Ал. А. — Нефтехимия, т. 5, 1958.

8. Резанов И. А. — Тектоника и сейсмичность Туркмено-Хорасанских гор. Изд-во АН СССР, 1959.

9. Фотиади Э. Э., Каратаев Г. И. — Советская геология, № 10. Изд-во АН СССР, Сибирское отделение, 1963.

10. Курбанов М. — О некоторых закономерностях изменения плотностей горных пород Туркменистана. Известия АН ТССР, № 1, 1959.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОРОД ПАЛЕОЗОЙСКОГО ФУНДАМЕНТА ПО ХАРАКТЕРНЫМ ОСОБЕННОСТЯМ АНОМАЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

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

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

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

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

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

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

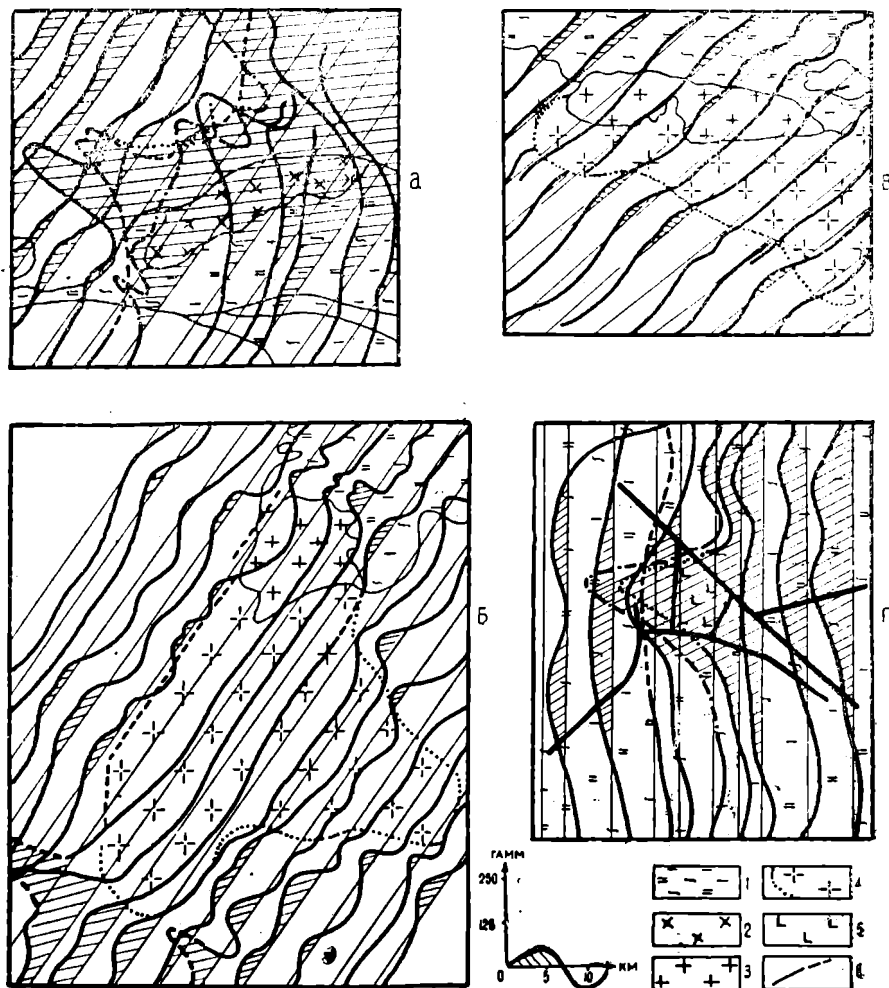


Рис. 1. Аномальное магнитное поле  $\Delta T$  над интрузиями гранитоидного и щелочного состава. а — Над Бокалийским массивом гранодиоритов в Букантау; б — над Алтынтауским гранитным массивом Букантау; в — над гранитоидным массивом Каратау; г — над интрузией сиенитов в западных отрогах Чаткальского хребта;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

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

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

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

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

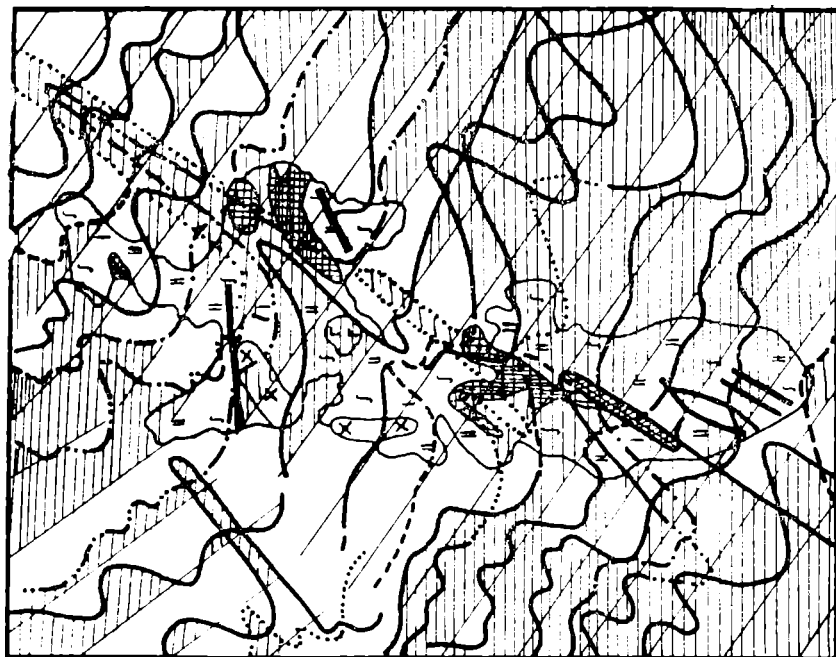
Аномальное магнитное поле над эффузивными образованиями палеозойского возраста показано на рис. 2б. Это положительное магнитное поле переменного характера и различной интенсивности. В случае, если эффузивы залегают в виде покровов не смятых в складки, то, как показывают проведенные расчеты, над ними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

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

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

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

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



а

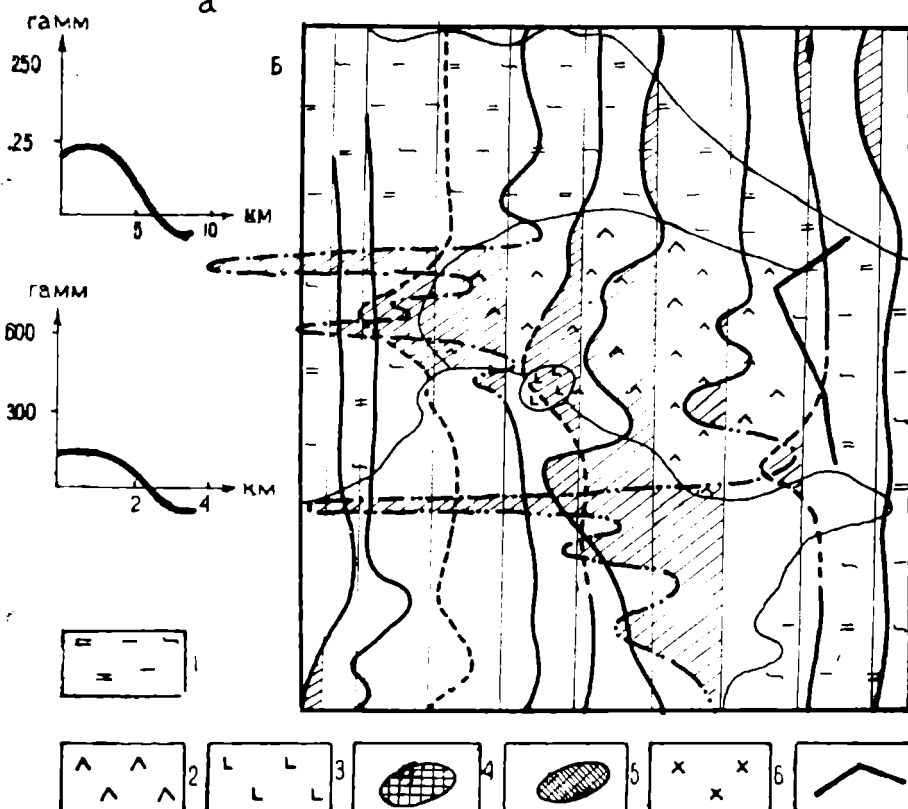


Рис. 2. Аномальное магнитное поле  $\Delta T$  над магматическими породами основного и ультраосновного состава, а — над ультраосновными породами хр. Султан-Унз-Даг; б — над эффузивными образованиями основного состава палеозойского возраста (Кизыл-Кумы); 1 — осадочные породы палеозойского возраста; 2 — лацитовые, андезитовые порфириды; 3 — сиениты, сиенито-диориты верхнепалеозойские; 4 — габбро, перидотиты среднепалеозойские, 5 — гранитоиды верхнепалеозойские; 6 — гранодиориты верхнепалеозойские; 7 — тектонические контакты.

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

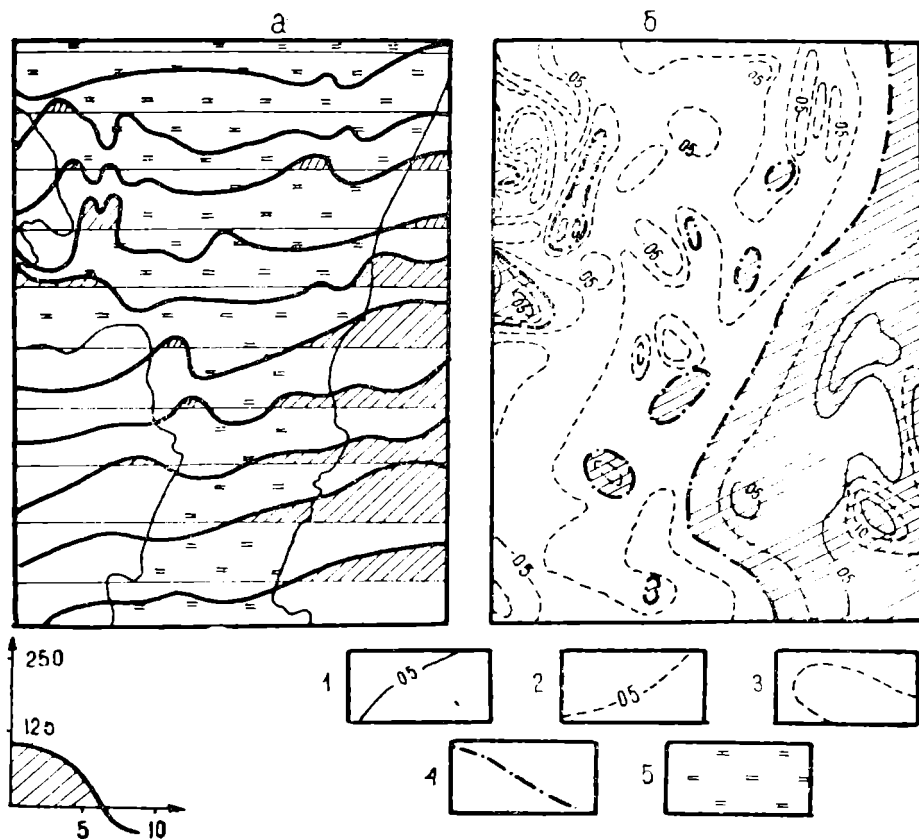


Рис. 3. Аномальное магнитное поле  $\Delta T$  в графиках (а) и изолиниях (б) над метаморфической толщей палеозоя (район гор Букантау); 1—изолинии положительных значений аномального магнитного поля; 2 — изолинии отрицательных значений аномального магнитного поля; 3 — промежуточные изолинии положительных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

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

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

Таблица 1

Сравнение результатов интерпретации аномального магнитного поля с данными бурения

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

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

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

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

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

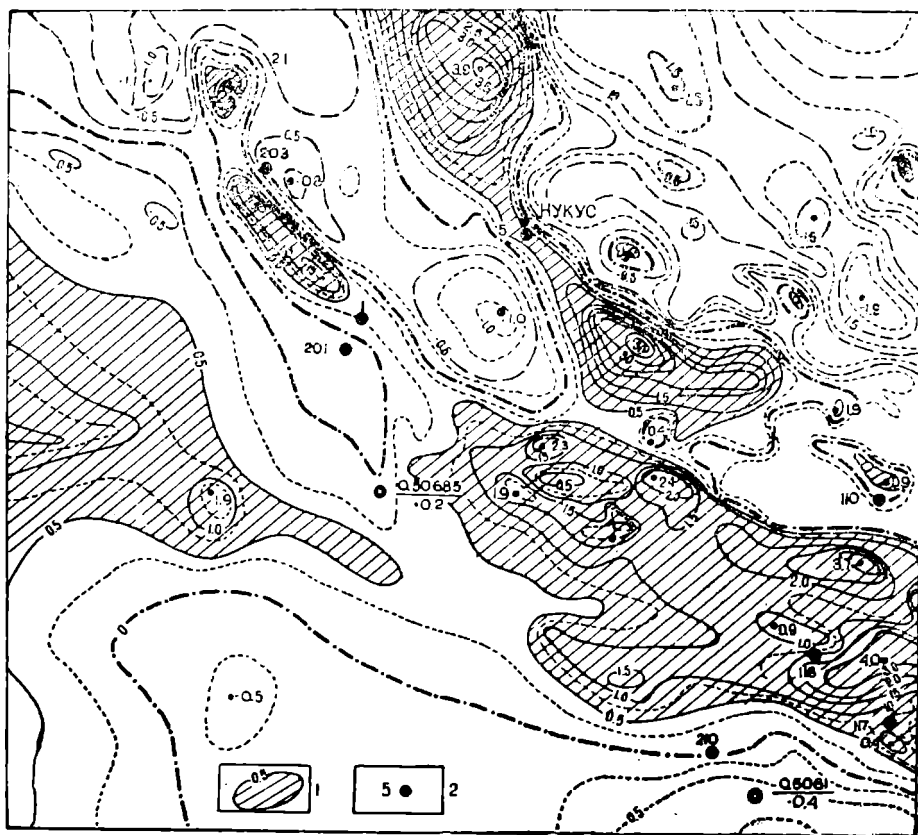


Рис. 4. Аномальное магнитное поле (изолинии  $\Delta T/2$ ) над сложным комплексом пород палеозойского возраста в районе Нукуса. 1 — Области положительного магнитного поля свыше 0,5 миллиэрстед; 2 — скважины, вскрывшие палеозойский фундамент. Остальные условные обозначения даны на рис. 3.

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

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

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

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

## Выводы

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

2. При разделении пород палеозойского фундамента по вещественному составу необходимо учитывать глубину залегания магнитных пород, которыми обусловлены аномалии  $\Delta T$ .

3. На геологически закрытой территории анализ аномального маг-

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

Институт физики Земли и атмосферы  
АН Туркменской ССР

Поступило  
1 января 1966 г.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

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

УДК 553.981/982.551.24 (575.42)

З. И. АЛЕШИНА

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

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

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

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

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

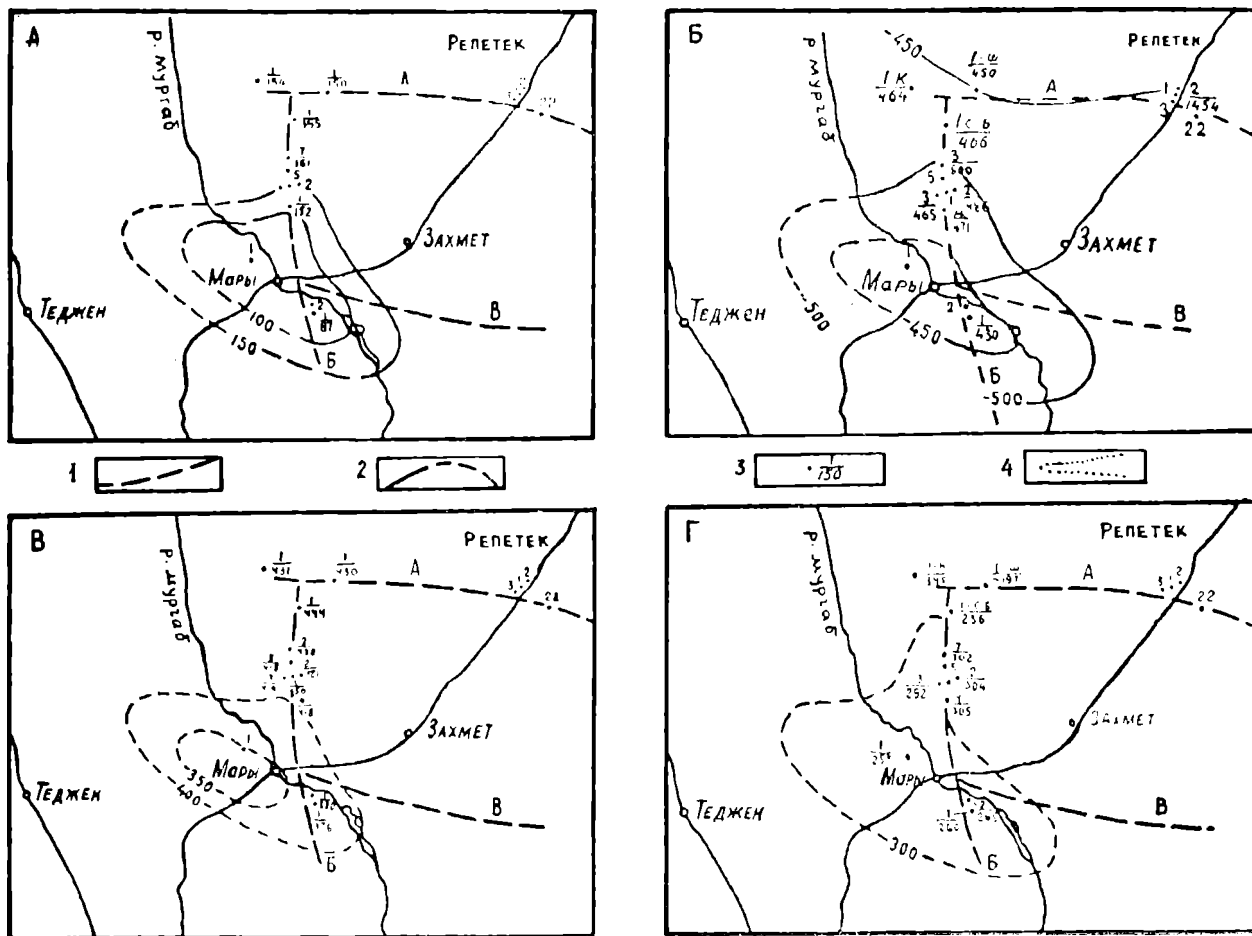


Рис. 1. Схематические карты мощностей мезозойских отложений: а — (кимеридж-турон) карабульской свиты; б — неокома; в — альбского яруса; г — туронского яруса. 1 — Разломы (А — Репетекский; Б — Мургабский, В — Южно-Каракумский); 2 — линии равных мощностей (прерывистые линии — условные); 3 — глубокие разведочные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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

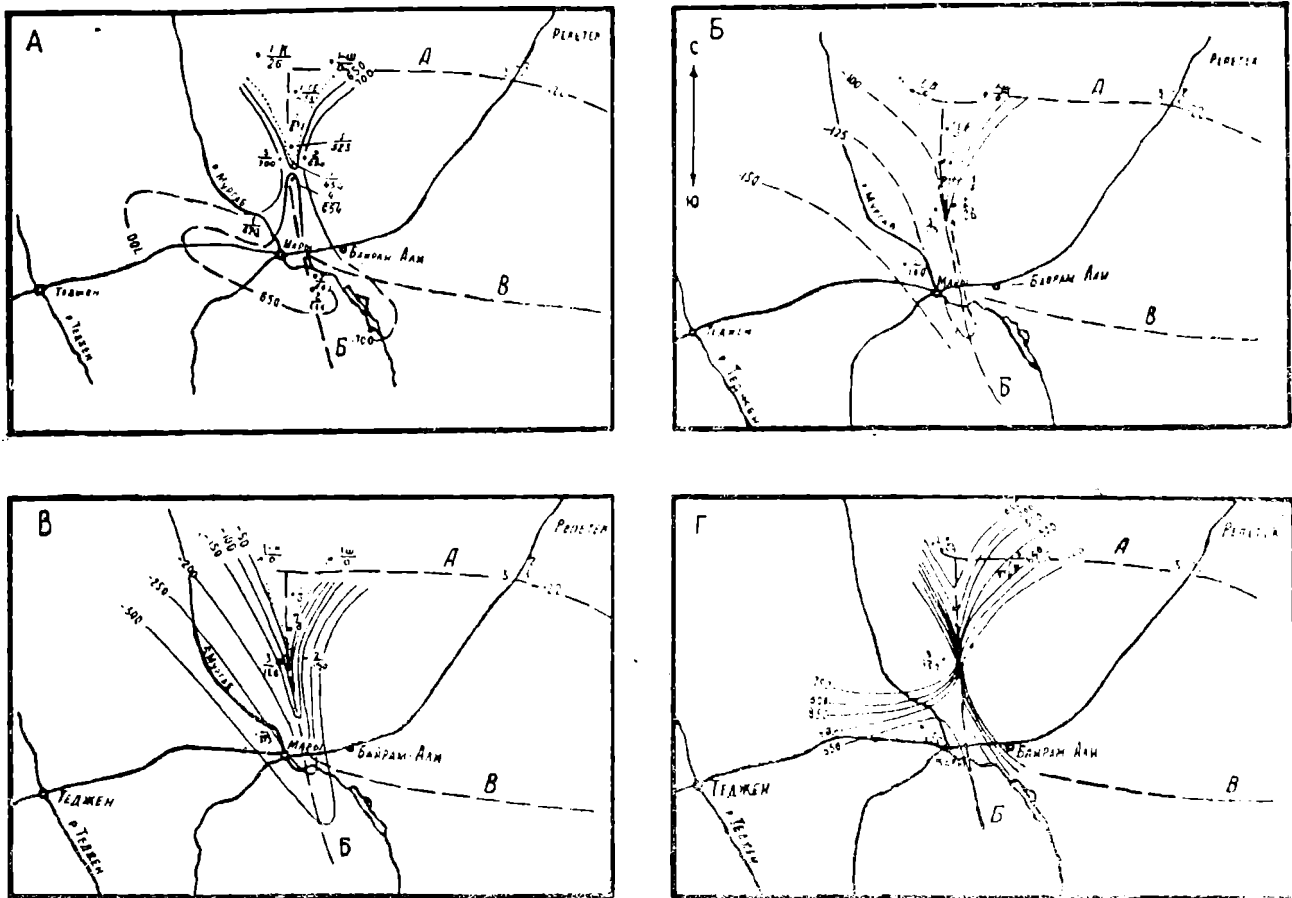


Рис. 2. Схематические карты мощностей мезозойских и кайнозойских отложений; а — сенонского яруса; б — бухарского яруса; в — палеогеновых (суммарная мощность); г — неоген-четвертичных. Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

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

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

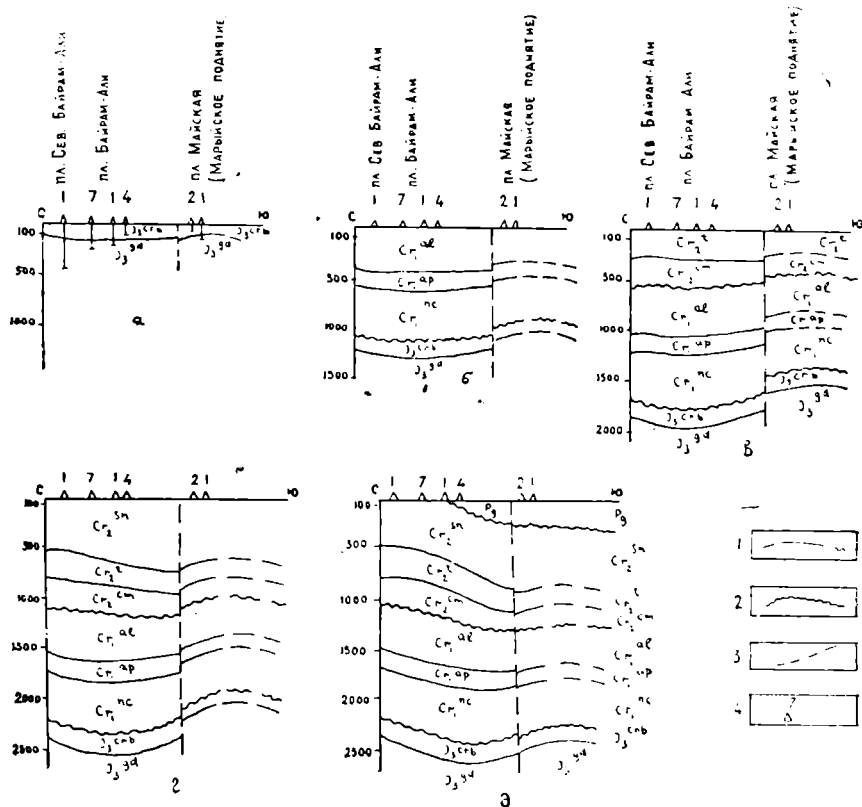


Рис. 3. Палеотектонические профили Байрам-Али — Марьинского района (по линии разведочных площадей Северный Байрам-Али — Байрам-Али-Майская) к концу накопления отложений: а — верхней юры (кимериджитона); б — нижнемеловых (альбских), туронского яруса; в — сеноманского яруса; г — палеогена. 1 — Границы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

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

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

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

Несмотря на значительные прогибания и широкое развитие неокомской трансгрессии, мощности осадков неокома также закономерно сокращаются в сторону Майской разведочной площади, то есть в сторону Марыйского поднятия. Если в скважинах на площади Байрам-Али мощности неокомских отложений с северо-запада на юго-восток изменяются в пределах 500—486 м, то на Майской площади они сокращаются (скважина № 1) до 430 м (рис. 1б и 3б).

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

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

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

Несмотря на значительную амплитуду прогибания, мощности альбских отложений на Майской площади по-прежнему значительно меньше, чем на Байрамалийской. Так, если на Байрамалийской они изменяются от 438 до 418 м, то на Майской площади — не превышают 380 м (рис. 1в и 3б).

Заметные различия в мощностях наблюдаются также в отло-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

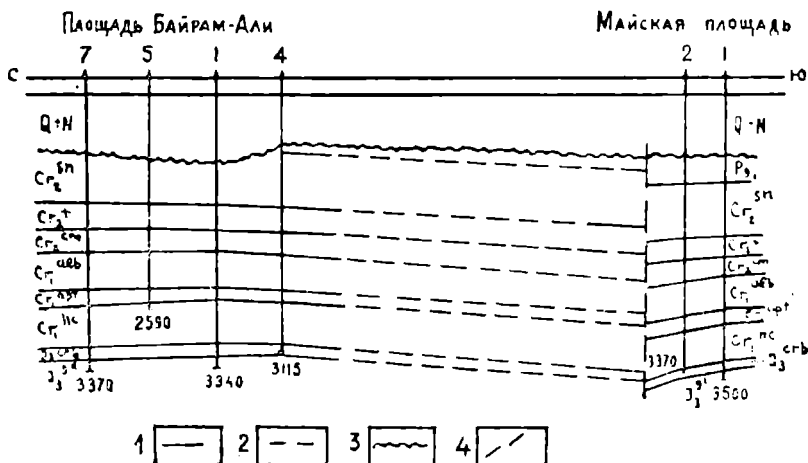


Рис. 4. Геологический профиль по линии Байрам-Али — Майская разведочных площадей. 1 — Границы геологических разделов — уверенные; 2 — границы геологических разделов — предполагаемые; 3 — поверхность размыва; 4 — нарушение.

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

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

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

зйских отложений всей зоны развития упомянутых погребенных под-  
нятий.

## В ы в о д ы

1. Формирование структур Байрамали-Марыйской зоны дислока-  
ций как унаследованных с доюрского времени, так и молодых — аль-  
пийских — обусловлено тектоническими подвижками по Южно-Ка-  
ракумскому и Мургабскому разломам.

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

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

3. Перспективны в отношении нефтегазоносности обе рассматри-  
ваемые зоны дислокаций. Мургабская зона молодых дислокаций ха-  
рактеризуется преобладанием газовых и газо-конденсатных залежей.

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

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

Поступило  
3 августа 1965 г.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

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

УДК 551.863.1

В. Т. КРИВОШЕЕВ

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

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

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

### Первый этап (валанжин)

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

В результате воздымания в зону денудации были выведены огромные пространства.

Накопившиеся к этому времени юрские толщи подверглись значительному размытию.

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

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

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

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

## Второй этап (готерив)

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

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

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

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

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

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

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

## Третий этап (баррем - альб)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В раннеаптское время продолжает существовать мелководный

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

\* Классей рассматривается в составе аптского яруса.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ском месторождении, расположенном в центральной части Кара-Кумов.

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

### В ы в о д ы

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

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

Туркменская геолого-геофизическая экспедиция  
УГ СМ ТССР

Поступило  
5 июня 1965 г.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

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

УДК 551.781:551.8

Т. Х. ТАНОВИЦКАЯ  
Г. Е. КОЖЕВНИКОВА

## УСЛОВИЯ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО КОПЕТ-ДАГА В ПАЛЕОГЕНЕ\*

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

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

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

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

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

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

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

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

*Конец верхнего эоцена* характеризуется накоплением в районе Центрального Конет-Дага слабонаблюдательных гидрослюдистых глинистых илов с маломощными прослойками и линзочками сингенетического гипса и палево-желтых глинистых доломитов и доломитовых мергелей, которые являются маркирующими горизонтами и для других районов Конет-Дага. Переход от доломитовых прослоев к глинам резкий, но присутствие промежуточных типов пород, большая выдержанность их по простиранию, однородность, скрытокристаллическое строение, отсутствие следов органики, а также тонкая горизонтальная слоистость, говорят об их седиментационном диagenетическом происхождении. Что касается причин, вызвавших садку доломита, то, в числе прочих, не последнее место принадлежит тектоническим движениям, которые создали относительно расчлененный рельеф дна мелководного моря. Наиболее изолированные участки мелководного моря (возможно даже небольшие лагуны) прогревались больше, и возникала большая концентрация магниевых солей при слабой подвижности вод в условиях жаркого климата. Садка доломита происходила одновременно с осаждением глинистых частиц. Присутствие среди глин прослоев сингенетического гипса и скрытозернистых глинистых доломитов, пустоты которых выщелочены гипсом и баритом, не противоречит нашим выводам о незначительной глубине бассейна, представлявшего, по видимому, прибрежную часть моря, и указывает на периодически повышавшуюся минерализацию, щелочность вод ( $\text{pH} > 8,5$ ), засоление его участков ( $\text{Cl}^- > 0,05\%$ ) и слабовосстановительную среду осадконакопления. Образование монтмориллонита и магниевых силикатов парагенетически связано с образованием доломита [14]. Для данных слоев характерно повышенное содержание барита и гранатов. В этот период в районе Келятинской гряды существовали мелкие моллюски, рыбы, растительность и довольно обильный комплекс мелких фораминифер. По вертикали фораминиферовые комплексы изменяются. В нижних горизонтах встречаются известковистые бентосные формы (до 100%), из которых наибольшее развитие получили баггины, увигерины, робулюсы, аномалиниды (цибицидесы и аномалины). Песчаный бентос представлен одним родом: *Spiroplectammina*. Часто встречаются раковины крупных лагенид (робулюсов и сараценарий). В глинистых слоях, граничащих с доломитовыми, количество фораминифер резко сокращается или же они совсем отсутствуют. В некоторых образцах присутствуют одни песчаные формы: *Haplophragmoides*, *Trochammina*, *Gaudryina*, *Spiroplectammina* и нередко радиолярии, образующие иногда целые скопления. В верхней части разреза, в толще переслаивания глин с доломитами и мергелями, развит своеобразный комплекс микрофауны с преобладанием песчаных видов, относящихся к родам: *Pseudocyclammina*, *Cyclammina*, *Haplophragmoides*,

Resicvroides, и редких перекристаллизованных лимонитизированных ядер бентосных известковистых фораминифер (Baggina и Uvigerina). Планктонные виды полностью отсутствуют. Среди палеонтологов нет единого мнения о происхождении крупных песчанистых фораминифер. Многие, по аналогии с современными осадками, считают, что крупные агглютинированные формы развиваются в бассейнах с пониженными температурами [2, 10, 11], другие считают, что в зоне подвижных вод. Для изучаемого времени характерен жаркий засушливый климат и поэтому мы принимаем точку зрения Р. Ф. Геккера и др. [4] о происхождении песчанистых фораминифер в сравнительно мелководных застойных участках бассейна. Н. К. Быкова связывает развитие таких фораминифер с присутствием и разложением органического материала, так как растворение  $\text{CaCO}_3$  при выделении  $\text{CO}_2$  обуславливает невозможность развития фораминифер с известковой стенкой. Такие условия могут сохраняться в зоне развития растительности. Очевидно, такая же обстановка существовала и в конце позднечетвертичного времени в Центральном Копет-Даге, на что указывает нахождение в верхней части разреза многочисленных растительных остатков, чешуй, костей и зубов рыб. Возможно, условия засоления бассейна, при которых отлагались доломитизированные илы, сменялись условиями опреснения, где из-за малого содержания в воде кислорода и слабой подвижности вод не мог развиваться известковый бентос и жили только фораминиферы с песчанистой стенкой.

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

**Олигоценое время.** В результате поднятий, начавшихся во второй половине раннего олигоцена, суша значительно расширяется, а море регрессирует. В районе Центрального Копет-Дага в раннеолигоценое время продолжались движения, в результате которых происходило перидическое накопление зеленовато-серых известковистых глинистых илов монтмориллонито-гидрофлюидного состава с каолинитом и примесью алевроитового материала, чередующихся с тончайшими прослоями гипса и тонкодисперсными глинистыми илами монтмориллонитового состава. Во вмещающих глинах заключен разнообразный комплекс бентосных фораминифер, а прослой монтмориллонитовых глин лишены фауны. По-видимому, в процессе накопления последних возникали условия, неблагоприятные для их обитания. Возможно, что при увеличении парциального давления  $\text{CO}_2$  в газовой атмосфере придонного слоя известковистые раковины растворились. Среди глин данного возраста можно выделить две генетические разновидности: сингенетическую и кластическую. Образование сингенетических монтмориллонитов связано с подводным разложением пепла, который переносился сюда, возможно, с запада и переоткладывался морскими течениями. Хотя нами и не отмечается реликтовая пепловая структура глин в разрезах этого возраста, но все же присутствие отдельных пирокластических свежих зерен плагноклазов, биотита и кристобалита подтверждает наше мнение о вулканогенно-седиментационном происхождении этих глин. Формирование же кластической разновидности глин происходило, по-видимому, путем гидрoлиза в наземных условиях, в подтверждение чего мы фиксировали слои таких глин с трещинами «усыхания», заполненными гипсом и даже глауберитом. Все это позволяет нам предполагать, что в раннеолигоценую эпоху существовал мелководный и достаточ-

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

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

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

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

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

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

## Выводы

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

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

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

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

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

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

Институт геологии  
МГ СССР (Ашхабад)

Поступило  
13 декабря 1966 г.

## ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 551.762

К. АМАННИЯЗОВ

## СТРАТИГРАФИЯ КЕЛЛОВЕЙСКИХ И ОКСФОРДСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БОЛЬШОГО БАЛХАНА

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

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

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

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

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

С 1961 г. нами изучаются аммониты и стратиграфия верхней юры Большого Балхана. Подробно описаны почти все разрезы верхней юры, проведено послонное сопоставление и синхронизация разрезов келловей-оксфорда по всему Балхану. Найдены многочисленные аммониты, разнообразные по родовому и видовому составу. Установлено присутствие представителей бореальных родов *Kosmoceras*, *Kerplerites* — в келловее и *Sardioseras* — в нижнем оксфорде. В настоящее время из отложений келловей и оксфорда нами определены 63 видов аммонитов, из них 51 вид из келловей, 14 видов из оксфорда.

**СХЕМА**  
**биостратиграфического расчленения келловейских и оксфордских отложений**  
**Большого Балхана**

| Ярус          | Подъярус | Горизонт              | Краткая характеристика пород  | Г Л А В Н Е Й Ш А Я Ф А У Н А  |  |  |
|---------------|----------|-----------------------|---|--|--|--|
|               |          |                       |   | А М М О Н И Т Ы,<br>по К. Аманниазову  | П Е Л Е Ц И П О Д Ы,<br>по Б. Г. Пирятинскому [11]   | БРАХИОПОДЫ,<br>по Е. Л. Прозоровской [12]  |
| О К С Ф О Р Д | Верхний  |                       | Светло-серые, почти белые, мергелистые известняки. Мощность 10—100 м                    | <i>Perisphinctes biplex</i> Sow., <i>P. cf. lucingense</i> Fav., <i>P. bernensis</i> Lor., <i>P. cf. pralieri</i> Favre, <i>P. chloroliticus</i> Gümbel.   | <i>Nucula cf. oppeli</i> Et., <i>Leda choffati</i> Lor., <i>Gervillia cf. pernoides</i> Desh., <i>G. roederi</i> Lor., <i>S. demissum</i> Goldf., <i>Chlamys (Aequipecten) subarticulatus</i> Orb., <i>Ch. (A.) cf. natheimensis</i> Lor., <i>Chlamys (A.) ex gr. episcopalis</i> Lor., <i>Ch. (A.) cf. qualicosta</i> Et., <i>Ch. (A.) fibrosus</i> Sow., <i>Ch. (A.) cf. laubae</i> Et., <i>Lima cf. phillipsii</i> Orb., <i>Lima cf. minima</i> Roll, L., ( <i>Plagiostoma</i> ) <i>burenensis</i> Lor., <i>L. sublaevis</i> Thurm., <i>Myophoella cf. subsignata</i> Savcl., <i>Trigonia monilifera</i> Laternula <i>vulignigacensis</i> Lor., <i>Pholadomya hemicardia</i> Roem., <i>Ph. ex gr. rugosa</i> Roem., <i>Ph. lileata</i> Goldf., <i>Cetatomya ex gr. excentrica</i> Ag., <i>Pleuromya regularis</i> Pcel., <i>Pl. tellina</i> Ag. | <i>Jvanoviella alemanica</i> Roll, <i>Rhactorhynchia corallina</i> Leym., « <i>Rhynchonella</i> » <i>somalica</i> Dacque, <i>Lobothyris subformosa</i> Roll., <i>Terebratula</i> <i>cf. moravica</i> Glocker, <i>Dictyothyris rolleri</i> Hass., <i>Zeilleria balchanensis</i> Moiss., <i>Zeilleria cf. cuienkovi</i> Moiss.   |
|               | Нижний   |                       | Серые оскольчатые известняки с кремниевыми стяжениями. Мощность 3—136 м                 | <i>Peltoceras borissjaki</i> Amanniazov, <i>P. arduennense</i> Orb., <i>Hecticoceras trilineatum</i> Waag, <i>H. ex gr. orbigny</i> Jeann., <i>Cardioceras cordatum</i> Sow., <i>C. cf. rotundum</i> Nik., <i>C. praecordatum</i> Douv., <i>C. cf. uhligi</i> Maire, <i>C. cf. galiferum</i> Buck.   |  |  |
| В Е Й         | ни й     | ли ст ы х известняков | Светло - серые, плитчатые, мергелистые, шуга и песчанистые известняки. Мощность 20—87 м | <i>Hecticoceras punctatum</i> Stahl., <i>H. ex gr. orbigny</i> Tsyт., <i>Quenstedticeras cf. henrici</i> Douv., <i>Holcophylloceras</i> sp., <i>Sowerbyceras</i> sp., <i>Valentyltoceras</i> sp. indet., <i>Choffatia baluchistanensis</i> Noet., <i>Choffatia baliense</i> Neum., <i>Orionoides chairlensis</i> Amanniazov, <i>O. cf. pseudoorion</i> Waag., <i>Subgrossouvria intermedia</i> Spath., <i>Klematosphinctes procursor</i> Waag., <i>Grossouvria nurrhaensis</i> Spath, <i>G. suppatina</i> Petitcl., <i>Obtusicostis devi</i> Spath, <i>Perisphinctes</i> | <i>Arca cf. roederi</i> Lor., <i>Trichites bachanensis</i> Piriati, <i>Gervillia ovata</i> Sow., <i>G. subcyundrica</i> Lyc., <i>G. aviculooides</i> Sow., <i>Syncyclonema demissum</i> Phill., <i>S. ivanovi</i> Pcel., <i>Chlamys (Aequipecten) cf. episcopalis</i> Lor., <i>Ch. (A.) subinaequicostatus</i> Kas., <i>Ch. (A.) fibrosus</i> Sow., <i>Ch. (A.) fibrosodichotomus</i> Kas., <i>Plesiopecten subspinosus</i> Schloth., <i>Hinnites psyche</i> Orb., <i>Camptonectes lens</i> Sow., <i>L. alternicosta</i> Buv., <i>L. phillipsii</i> Orb., <i>L. duplicata</i> Sow., <i>Limatula gibbosa</i> Sow., <i>L. subhelvetica</i> Kas., <i>Mytilus jurensis</i> Merian, <i>Arcomytilus</i> aff.   | <i>Jvanoviella alemanica</i> Roll., <i>Rhynchonelloidea spathica</i> Dav., <i>Rhactorhynchia incostans</i> Sow., <i>Praecyclothyris subluculosa</i> Szajn., <i>Lobothyris kabardinensis</i> Moiss., <i>L. breviplicata</i> Kitchin, <i>Sphaeroidothyris trifonovi</i> Moiss., <i>Ptyctothyris dorsoplicata</i> Desl., <i>Euidothyris borgakliensis</i> Moiss., <i>Lophrothyris euryptycha</i> Kitchin, <i>L. ethe-</i> |

|         |                            |   |  |  |
|---------|----------------------------|---|--|--|
| Верх    | Мерл                       |   | maschrykovi Amanniazov, Peltoce-<br>ras cf. oppeli Prieser. Pseudopeltoce-<br>ras cf. retrorsum Spath, Orbignice-<br>ras trezeense Ger. et. Cont.  | cf. valfinensis Lor., Anisocardia tenera<br>Sow.   |
|         |                            | Переслаивание мас-<br>сивных песчаников   | Массивнослоистые, ино-<br>гда косослоистые, сред-<br>не- и крупнозернистые<br>песчанники с поздрева-<br>той поверхностью. Мощ-<br>ность 17—92 м.   |  |
| Средний | Глинистый                  | Переслаивание плит-<br>чатых, песчанистых ме-<br>ргелей с прослоями<br>глинистых алевролит-<br>тов. Мощность 11—<br>75 м              | Grossouvria nurrhaensis Spath,<br>Kosmoceras cf. jason Rein., Erymno-<br>ceras cf. turkmenensis Amanniazov.  | Pseudotrapezium laubei Roll., Lucina<br>rotundata Roem., L. despecta Phill.,<br>Cardium pesbovis Archiae, Laternula cf.<br>antica, Ag., Pholadomya ovula Ag., Ph.<br>balchanensis Pcel., Ph. hemicardia Roem.,<br>Ph. exaltata Ag., Ph. subexaltata Kas., Ph.<br>murchisoni Sow., Ph. deltoidea Sow.,<br>Goniomya parkinsoni Quenst., Ceratomya<br>excentrica Ag., C. calloviensis Kas.,<br>Pleuromya recurva Phill., Pl. regularis<br>Pcel., Pl. balchanensis Pcel. |
|         |                            | Серые комковатые гли-<br>ны, глинистые але-<br>вролиты с прослоями<br>песчанистого известня-<br>ка в основании. Мощ-<br>ность 15—50 м | Kosmoceras cf. jason Rein., Kepple-<br>rites nodatum Nik., Choffatia cf.<br>evexus Quenst. Grossouria evolu-<br>tescens Khun, G. comitans Khun,<br>G. nurrhaensis Spath, G. cf. mutatus<br>Trautsch., G. cf. rjasanensis Teiss.  |  |
| Нижний  | песчано але-<br>вролитовый | В нижней половине—<br>глинистые алевролиты,<br>глины, в верхней ча-<br>сти — массивные пе-<br>счанники. Мощность 15<br>—52 м          | Macrocephalites (M.) macroceph-<br>alus Schlot.  |  |
|         |                            | Серые и рыжеватые<br>песчанистые известня-<br>ки. Мощность 2—40 м   | Jndocephalites caucasicus Djan., J<br>chrysoolithicus Waag., J. diadema-<br>tus Waag., J. kheraensis Spath, J.<br>pila Nik., J. subtumidus Waag.,<br>Macrocephalites (Pleurocephalites)<br>tumidus Rein., M. (P.) krylovi<br>Milach., M. macrocephalus Schlot.,<br>M. (M.) transiensis Waag., M. (M.)<br>lamelcus Sow., M. (M.) djebelen-<br>sis Amanniazov, M. (M.) uhligi Le-<br>moine, M. (M.) rotundus Quenst.,<br>M. (K.) jeanneti Amanniazov sp.<br>nov., M. (K.) intermedius Roll.,<br>M. (D.) compressus Quenst., Eucy-<br>cloceras eucyclum Waag., Kepple-<br>rites gowerianus Sow. |  |

ridii Dav., Heimia pyroi-  
dea Kitchin, H. planicon-  
vexa Kitchin, Zeilleria  
balchanensis Moiss., Z.  
adygeusis Moiss., Z. gy-  
sarensis Moiss., Z. abdien-  
sis Moiss., Aulacothyris  
pala Orb., A. cf. karabu-  
gasensis Moiss.