

11-168
43,6

Азәрбајчан ССР
Елмләр Академијасы
Академия наук
Азербайджанской ССР

ISSN 0002-3078

МӘ'РУЗӘЛӘР ДОКЛАДЫ

ЧИЛД

XLIII

ТОМ



1987

1811/11

3 ДАН Азерб. ССР публикует краткие сообщения об оригинальных, нигде не печатанных ранее, результатах научных исследований, представленные академиками АН Азерб. ССР, которые тем самым берут на себя ответственность за научные достоинства представляемой статьи.

В «Докладах» не публикуются крупные статьи, механически разделенные на ряд отдельных сообщений, статьи полемического характера, без новых фактических сообщений, статьи полемического характера, без новых фактических данных, статьи с описанием промежуточных опытов, без определенных выводов и обобщений, чисто методические статьи, если предлагаемый метод не является принципиально новым, а также статьи по систематике растений и животных (за исключением описания особо интересных для науки находок).

Будучи органом срочной информации, журнал «ДАН Азерб. ССР» принимает и отбирает к печати статьи, объем которых допускает их публикацию в установленном решении Президиума АН Азерб. ССР сроки.

В связи со всеми перечисленными ограничениями отклонение статьи редакцией «Доклады АН Азерб. ССР» означает только, что она не согласуется с требованиями и возможностями этого журнала и не исключает ее публикации в других изданиях.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Редакция журнала «Доклады АН Азерб. ССР» просит авторов руководствоваться приведенными правилами и надеется, что авторы ознакомятся с ними прежде, чем пришлют статью в редакцию.

Статьи, присланные без соблюдения этих правил, к рассмотрению не принимаются.

1. Статьи, направляемые в редакцию, должны иметь представление члена АН СССР или академика АН Азерб. ССР, если оно требуется (см. выше).

Статьи с просьбой направить их на представление редакцией не принимаются.

2. Статья публикуется по мере поступления. Единственным поводом для внеочередной публикации является исключительная важность сообщения и соображения приоритета. Для этого необходимо специальное решение редколлегии.

3. Как правило, редакция направляет представленные статьи на рецензию.

4. «Доклады» помещают не более трех статей одного автора в год. Это правило не распространяется на членов АН СССР, академиков Академии наук Азерб. ССР.

5. Авторы должны определить раздел, в который следует поместить статью, а также дать индекс статьи по Универсальной десятичной классификации (УДК). К статье прилагается отпечатанный на машинке реферат в двух экземплярах, предназначенный для передачи в один из реферативных журналов ВИНТИ.

6. В конце статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнено исследование, фамилии всех авторов а также полный почтовый адрес и номер телефона (служебный и домашний) каждого соавтора.

Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

7. Возвращение рукописи автору на доработку не означает, что статья принята к печати. После получения доработанного текста рукопись вновь рассматривается редколлегией. Доработанный текст автор должен вернуть вместе с первоначальным экземпляром статьи, а также ответом на все замечания. Датой поступления считается день получения редакцией окончательного варианта статьи.

8. В «Докладах» публикуются статьи, занимающие не более $\frac{1}{4}$ авторского листа (6 страниц машинописи). В этот объем входят текст, таблицы, библиография (не больше 15 источников) и рисунки, число которых не должно превышать четырех, включая и обозначения «а», «б» и т. д. в том числе наклейки на мелованной бумаге. Наклейки даются только для микрофотографий большого увеличения. Штриховые рисунки (карты, схемы и т. п.) на наклейках не печатаются, а даются на кальке. Текст и графический материал представляются в двух экземплярах. Повторение одних и тех же данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо. Рисунки должны быть выполнены четко, в формате, обеспечивающем ясность передачи всех деталей фотографии представляются на глянцевой бумаге. Подписи к рисункам должны быть напечатаны в 2-х экземплярах через два интервала на отдельной странице. На обороте рисунков мягким карандашом указываются фамилии авторов, название статьи и номер рисунка.

(Продолжение на третьей странице обложки)

МƏРУЗƏЛƏР ДОКЛАДЫ

ТОМ XLIII ЧИЛД

№ 6



Р. М. АЛИЕВ

НЕКОТОРЫЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ
ДЛЯ КВАДРАТУРНЫХ ФОРМУЛ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ф. Г. Максудовым)

С. М. Никольским [1] в теории квадратурных формул была поставлена следующая экстремальная задача.

Задан класс функций H и заданы натуральные числа N и p . Требуется среди всех квадратурных формул

$$\int_0^1 p(x) y(x) dx = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^p A_k^{(l)} y_{(x_k)}^{(l)} + R_N(y), \quad (1)$$

где

$$0 \leq x_0 < x_1 < \dots < x_{N-1} < 1, \quad p(x) -$$

неотрицательная суммируемая функция и неэквивалентная нулю функция на отрезке $[0,1]$, определить такую, чтобы величина верхней грани

$$\sup_{y \in H} |R_N(y)|,$$

распространенной на все функции $y(x)$ класса H была наименьшей.

Найденная такая квадратурная формула называется наилучшей квадратурной формулой для класса H среди всевозможных квадратурных формул вида (1). Величина

$$R_N = \sup_{y \in H} |R_N(y)|$$

называется точной оценкой остатка формулы (1) для класса H .

Впервые С. М. Никольским в работе [1] разработан метод для решения экстремальной задачи теории квадратурных формул и в [2] отражены наиболее важные результаты по экстремальным задачам теории квадратурных формул.

Обозначим через $W^{(r)} L_p (p > 1)$ класс функций $y(x)$, имеющих абсолютно-непрерывные производные $r-1$ порядка и производную порядка r , удовлетворяющую условию

$$\|y^{(r)}(x)\|_{L_p} = \left(\int_0^1 |y^{(r)}(x)|^p dx \right)^{1/p} \leq M_r.$$

Классом $W_{J_0, J_1}^{(r)} L_p$ обозначим, согласно [3], множество функций $y(x)$, принадлежащих классу $W^{(r)} L_p$ и удовлетворяющих дополнительным условиям

$$\begin{aligned} y^{(i)}(0) &= 0 \quad \text{при } i \in J_0 \\ y^{(i)}(1) &= 0 \quad \text{при } i \in J_1, \end{aligned}$$

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Э. Ю. Салаев (главный редактор), Г. Б. Абдуллаев, М. Т. Абасов,
В. С. Алиев, Г. А. Алиев, Дж. А. Алиев, И. Г. Алиев, Дж. Б. Гулиев,
Н. А. Гулиев, М. З. Джафаров, Ф. Г. Максудов, А. А. Надиров,
Ю. М. Сеидов (зам. главного редактора), М. А. Усейнов,
Г. Г. Зейналов (ответств. секретарь).

© Издательство «Элм», 1987 г.

где множества J_0, J_1 заданы и принадлежат множеству

$$J = \{0, 1, 2, \dots, r-1\}.$$

В [3] построены наилучшие квадратурные формулы вида (1) с произвольными узлами и коэффициентами при $p(x) = 1, \rho = r-1$ ($r = 1, 2, \dots$), $\rho = r-2$ ($r = 2, 4, \dots$), а также при $p(x) = 1, \rho = r-2, \rho = r-3$ ($r = 3, 5, \dots$) для класса функций $\mathcal{W}_{J_0, J_1}^{(r)}, L_p$.

Обозначим через $G(x, r)$ функцию Грина дифференциального уравнения

$$y^{(2r)}(x) = a(x) \quad (2)$$

при граничных условиях

$$y^{(\alpha_i)}(0) = y^{(\gamma_i)}(1) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, r), \quad (3)$$

где

$$\alpha_i, \gamma_i \in \{0, 1, 2, \dots, 2r-1\} \quad (i = 1, 2, \dots, r).$$

Пусть краевые условия таковы, что задача (2), (3) является самосопряженной.

Классом $A_G^{(2r, s)} L_p$ ($p \geq 1$) назовем множество функций $y(x)$, имеющих абсолютно-непрерывные производные порядка $2r-1$, удовлетворяющие краевым условиям (3) и производную порядка $2r$, такую, что

$$\left(\int_0^1 \left| \int_0^1 (t-\tau)^{s-3} y^{(2r)}(t) dt \right|^p d\tau \right)^{1/p} \leq M_{2r},$$

где $s = 3, 4, 5, \dots, \tau \in [0, 1]$,

Классом $A_{01}^{(r, s)} L_p$ ($p \geq 1$) назовем множество функций $y(x)$, имеющих абсолютно-непрерывные производные порядка $r-1$, удовлетворяющие условиям

$$y^{(i)}(0) = y^{(i)}(1) = 0 \quad (i = r-s+2, r-s+3, \dots, r-1)$$

и производную порядка r , такую, что

$$\left(\int_0^1 \left| \int_0^\sigma (t-\tau)^{s-3} y^{(r)}(t) dt \right|^p d\tau \right)^{1/p} \leq M_r,$$

$$\left(\int_0^1 \left| \int_\sigma^1 (t-\tau)^{s-3} y^{(r)}(t) dt \right|^p d\tau \right)^{1/p} \leq M_r,$$

где $s = 3, 4, 5, \dots, \sigma \in [0, 1]$.

Рассмотрим квадратурную формулу

$$\int_0^1 y(x) dx = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=0}^{r-s} B_k^{(l)} y^{(l)}(x_k) + \sum_{l=0}^{r-s+1} [B_0^{(l)} y^{(l)}(0) + B_N^{(l)} y^{(l)}(1)] + r_N(y), \quad (4)$$

где

$$0 < x_1 < x_2 < \dots < x_{N-1} < 1.$$

В настоящей работе найдены наилучшие квадратурные формулы вида (1) при $p(x) = 1, \rho = 2r-s, \rho = 2r-s+1$ для класса $A_G^{(2r, s)} L_p$.

а также найдена наилучшая квадратурная формула вида (4) для класса $A_{01}^{(r, s)} L_p$.

Теорема 1. Среди всевозможных квадратурных формул вида (1), точных для многочленов степени не выше $2r-1$ с любыми коэффициентами $A_k^{(l)}$ и узлами x_k , где $p(x) = 1, \rho = 2r-s, N, r, s$ — фиксированные натуральные числа, $s \leq 2r, 2r-s$ — четное число ($s = 4, 6, \dots$), $0 \leq x_0 < x_1 < \dots < x_{N-1} \leq 1$, наилучшей для класса $A_G^{(2r, s)} L_p$ ($p \geq 1$) является единственная квадратурная формула, определяемая с коэффициентами

$$A_k^{(2l+1)} = 0, \quad \left(i = 0, 1, \dots, \frac{2r-s-2}{2} \right)$$

$$A_k^{(2l)} = \frac{2h}{(2r-s+2)!} \cdot R_{q2r-s+2}^{(2r-s-2l+1)}(1), \quad \left(i = 0, 1, \dots, \frac{2r-s}{2} \right)$$

$$(-1)^l A_0^{(l)} = A_{N-1}^{(l)} = \frac{h}{(2r-s+2)!} \left\{ \frac{(2r-s+2)!}{(l+1)!} [R_{q2r-s+2}(1)]^{\frac{l+1}{2r-s+2}} + (-1)^l \cdot R_{q2r-s+2}^{(2r-s-l+1)}(1) \right\}, \quad (l = 0, 1, 2, \dots, 2r-s)$$

и узлами

$$x_k = \left(2k + \sqrt{R_{q2r-s+2}(1)} \right) \omega_N,$$

$$(k = 0, 1, 2, \dots, N-1)$$

При этом

$$E_N [A_G^{(2r, s)} L_p] = \min_{A_k^{(l)}, x_k} \left\{ \sup_{y \in A_G^{(2r, s)} L_p} |R_N(y)| \right\} =$$

$$= \frac{M_{2r}}{(s-3)!(2r-s+2)!} \cdot \frac{R_{q2r-s+2}(1)}{\sqrt{(2r-s+2)q+1}} \cdot \omega_N^{2r-s+2}$$

$R_{q2r-s+2}(x)$ — многочлен степени $2r-s+2$ со старшим коэффициентом, равным единице, наименее уклоняющийся от нуля на отрезке $[-1, 1]$ в метрике L_q ($\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$),

$$h = \omega_N = \frac{1}{2} \left[N-1 + \sqrt{R_{q2r-s+2}(1)} \right]^{-1}.$$

Из теоремы 1 и результатов работы [4, 5] следует теорема.

Теорема 2. Для класса $A_G^{(2r, s)} L_p$ наилучшая квадратурная формула вида (1) при $p(x) = 1, \rho = 2r-s$, совпадает с наилучшей квадратурной формулой вида

$$\int_0^1 y(x) dx = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{2r-s+1} A_k^{(l)} y^{(l)}(x_k) + R_N(y),$$

где $s \leq 2r, 2r-s$ — четное число ($s = 4, 6, \dots$)

Теорема 3. Среди всевозможных квадратурных формул вида (4), точных для многочленов степени не выше $r-s+1$, где N, r, s — фиксированные натуральные числа $s \leq r, r-s$ — четное число

($s=3, 4, 5, 6, \dots$), $0 < x_1 < x_2 < \dots < x_{N-1} < 1$ наилучшей для класса $A_{01}^{(r,s)} L_p$ ($p \geq 1$) является единственная квадратурная формула, определяемая с коэффициентами

$$B_k^{(2i+1)} = 0, \quad \left(i=0, 1, \dots, \frac{r-s-2}{2} \right)$$

$$B_k^{(2i)} = \frac{2h^{2i+1}}{(r-s+2)!} \cdot R_{qr-s+2}^{(r-s-1+1)}(1), \quad \left(i=0, 1, \dots, \frac{r-s}{2} \right)$$

$$(-1)^l B_0^{(l)} = B_N^{(l)} = \frac{h^{l+1}}{(r-s+2)!} \cdot R_{qr-s+2}^{(r-s-1+1)}(1)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, r-s+1$$

и узлами

$$x_k = \frac{\kappa}{N} \quad (\kappa = 1, 2, \dots, N-1)$$

При этом

$$E_N [A_{01}^{(r,s)} L_p] = \min \left\{ \sup_{y \in A_{01}^{(r,s)} L_p} |r_N(y)| \right\} = \frac{M_r \cdot h^{r-s+2} B_k^{(1)} x_k}{(s-3)!(r-s+2)!} \cdot R_{qr-s+2}(1),$$

где

$$h = \frac{1}{2N}.$$

Литература

1. Никольский С. М.—УМН, 1950, т. V, вып. 2, с. 165—177.
2. Никольский С. М. Квадратурные формулы.—М., 1979.
3. Гиринович Ю. М. Автореф. дис...канд. матем. наук.—Таллин, 1975.
4. Женсыкбаев А. А. Матем. заметки, 1978, т. 23 № 4, с. 551—561.
5. Алиев Р. М.—Докл. АН СССР, 1985, т. XVI, № 6.

Азербайджанский инженерно-строительный институт

Поступило 22. IV 1986

Р. М. Әлијев

КВАДРАТУР ДҮСТУРЛАР ҮЧҮН БЭ'ЗИ ЕКСТРЕМАЛ МӘСЭЛЭЛӘР

Мәгәләдә $A_G^{(2r,s)} L_p$ синфиндә $\rho=2r-s$, $\rho=2r-z+1$ олдугда

$$\int_0^1 y(x) dx = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{\rho} A_k^{(l)} y^{(l)}(x_k) + R_N(y)$$

шәкилли ән јахшы квадратур дүстурлар гурулу.

Бурада һәмчинин $A_{01}^{(r,s)} L_p$ синфиндә

$$\int_0^1 y(x) dx = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=0}^{r-s} B_k^{(e)} y^{(e)}(x_k) + \sum_{l=0}^{r-s+1} [B_0^{(l)} y^{(l)}(0) + B_N^{(l)} y^{(l)}(1)] + r_N(y)$$

шәкилли ән јахшы квадратур дүстур тапылыр.

R. M. Aliyev

SOME EXTREMAL PROBLEMS FOR QUADRATURE FORMULAS

In the article the author finds optimal quadrature formulas of the form

$$\int_0^1 y(x) dx = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{\rho} A_k^{(l)} y^{(l)}(x_k) + R_N(y)$$

at $\rho = r = s$, $\rho = 2r - s + 1$ ($2r - s$ —even number) for the class $A_G^{(2r,s)} L_p$ ($p > 1$) and also the optimal quadrature formula of the form

$$\int_0^1 y(x) dx = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=0}^{r-s} B_k^{(l)} y^{(l)}(x_k) + \sum_{l=0}^{r-s+1} [B_0^{(l)} y^{(l)}(0) + B_N^{(l)} y^{(l)}(1)] + r_N(y)$$

for the class $A_{01}^{(r,s)} L_p$ ($p \geq 1$).

Т. М. АБАСОВ

ДВОЙСТВЕННОСТЬ В ЗАДАЧАХ ОТЫСКАНИЯ СЕДЛОВЫХ ТОЧЕК

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. Л. Расуловым)

1. Рассмотрим задачу отыскания седловых точек (ОСТ) с ограничениями:

$$\begin{cases} F(x, y) \rightarrow \max_{x \in A} \inf_{y \in B} = \min_{y \in B} \sup_{x \in A} \\ A = \{x \in X \mid g_i(x) \geq 0, i = \overline{1, m}\}, \\ B = \{y \in Y \mid h_j(y) \geq 0, j = \overline{1, n}\}, \end{cases} \quad (1)$$

где $X \subset R^p, Y \subset R^q$, причем A и B считаются непустыми. Будем предполагать, что выполняется следующее основное условие.

II. Множества X, Y — выпуклые компакты, функции g_i, h_j вогнуты и непрерывны, целевая функция F непрерывна, вогнута по x и выпукла по y . Очевидно, это условие гарантирует существование решений (1).

Задача (1), являющаяся обобщением классических игровых задач, впервые была поставлена и изучалась в [1, 2]. В качестве инструмента исследования в этих работах использовались штрафные функции, с помощью которых был получен ряд весьма существенных результатов.

В настоящей работе предлагается другой подход к изучению (1). Он связан с концепцией двойственности, разработанной Рокафелларом для решения экстремальных задач [3]. Строятся возмущенная и двойственная задачи ОСТ, изучаются их свойства, и на основе этого доказывается основная теорема двойственности. Полученные результаты сравниваются с имеющимися в [2].

2. Общая конструкция построения двойственной задачи состоит в следующем. Пусть дана задача ОСТ вогнуто-выпуклой функции:

$$f(x, y) \rightarrow \max_{x \in R^p} \inf_{y \in R^q} = \min_{y \in R^q} \sup_{x \in R^p} \quad (2)$$

Функцию $\Phi: R^p \times R^q \times R_u \times R_v \rightarrow \bar{R}$, где R_u и R_v — конечномерные евклидовы пространства, назовем функцией возмущения задачи (1), если она вогнута по (x, u) , выпукла по (y, v) и $\Phi(x, y, 0, 0) = f(x, y)$.

Задача ОСТ

$$\Phi(x, y, u, v) \rightarrow \max_{x \in R^p} \inf_{y \in R^q} = \min_{y \in R^q} \sup_{x \in R^p} \quad (3)$$

называется возмущенной задачей. Как видно, (3) совпадает с (2) при $u = 0, v = 0$.

Напомним [3, 401], что функцию $\Phi^*: R^p \times R^q \times R_u \times R_v \rightarrow \bar{R}$ называют сопряженной к Φ , если она эквивалентна нижней $\underline{\Phi}^*$ и верхней $\overline{\Phi}^*$ сопряженным:

$$\begin{aligned} \underline{\Phi}^*(x^*, y^*, u^*, v^*) &= \sup_{y, v} \inf_{x, u} \{ \langle x, x^* \rangle + \langle y, y^* \rangle + \\ &+ \langle u, u^* \rangle + \langle v, v^* \rangle - \Phi(x, y, u, v) \}, \\ \overline{\Phi}^*(x^*, y^*, u^*, v^*) &= \inf_{x, u} \sup_{y, v} \{ \langle x, x^* \rangle + \langle y, y^* \rangle + \\ &+ \langle u, u^* \rangle + \langle v, v^* \rangle - \Phi(x, y, u, v) \}. \end{aligned}$$

Задачу ОСТ

$$-\Phi^*(0, 0, u^*, v^*) \rightarrow \max_{v^*} \inf_{u^*} = \min_{u^*} \sup_{v^*} \quad (4)$$

назовем двойственной к (2) по отношению к заданной функции возмущения Φ .

3. Возвращаясь к (1), обозначим через Ω_F совокупность всех вогнуто-выпуклых продолжений функции F на $R^p \times R^q$, удовлетворяющих условию

$$f(x, y) = \begin{cases} F(x, y), & \text{если } x \in A, y \in B, \\ +\infty, & \text{если } x \in A, y \notin B, \\ -\infty, & \text{если } x \notin A, y \in B. \end{cases} \quad (5)$$

Как известно [3, след. вие 34.2.4], Ω_F — класс эквивалентных собственных замкнутых седловых функций, в котором нижнее простое продолжение

$$\underline{f}(x, y) = -\infty, \text{ если } x \notin A, y \in B,$$

и верхнее простое продолжение

$$\overline{f}(x, y) = +\infty, \text{ если } x \in A, y \notin B$$

являются наименьшим и наибольшим элементами. В силу теоремы 36.4 [3] исходная задача эквивалентна отысканию седловых точек любой функции вида (5) на всем пространстве.

Введем класс Ω_Φ вогнуто-выпуклых функций $\Phi: R^p \times R^q \times R^m \times R^n \rightarrow \bar{R}$, удовлетворяющих условию

$$\Phi(x, y, u, v) = \begin{cases} F(x, y), & \text{если } x \in A_u, y \in B_v, \\ +\infty, & \text{если } x \notin A_u, y \in B_v, \\ -\infty, & \text{если } x \in A_u, y \notin B_v, \end{cases}$$

где

$$\begin{aligned} A_u &= \{x \in X \mid g_i(x) \geq u_i, i = \overline{1, m}\}, \\ B_v &= \{y \in Y \mid h_j(y) \geq v_j, j = \overline{1, n}\}. \end{aligned}$$

Очевидно, $\Phi(x, y, u, v)$ это функция (точнее, класс функций) возмущения задачи (2), (5), то есть исходной задачи.

Лемма 1.

Ω_Φ — класс эквивалентных собственных замкнутых седловых функций, эффективное множество которого

$$\text{dom } \Phi = \{(x, u) \mid x \in A_u\} \times \{(y, v) \mid y \in B_v\}$$

выпукло и замкнуто.

С учетом следствия 37.1.1 [3] из леммы 1 вытекает, что сопряженные к Φ функции также образуют класс Ω_{Φ}^* эквивалентных собственных замкнутых вогнуто-выпуклых функций.

4. Для любых (u, v) таких, что либо $A_u \neq \emptyset$, либо $B_v \neq \emptyset$, положим $\varphi(u, v) = \max_x \inf_y \Phi(x, y, u, v) = \min_y \sup_x \Phi(x, y, u, v)$.

Нетрудно видеть, что в силу предположения II во всех указанных точках φ корректно определена

$$\varphi(u, v) = \begin{cases} \max_{x \in A_u} \min_{y \in B_v} F(x, y) = \min_{y \in B_v} \max_{x \in A_u} F(x, y), & u \in U, v \in V, \\ +\infty, & u \in U, v \notin V, \\ -\infty, & u \notin U, v \in V, \end{cases}$$

где $U = \{u | A_u \neq \emptyset\}$ и $V = \{v | B_v \neq \emptyset\}$.

Лемма 2.

$\varphi(u, v)$ обладает следующими свойствами:

- 1) $\varphi(u, \cdot)$ замкнута и выпукла на V при любом $u \in U$,
- 2) $\varphi(\cdot, v)$ замкнута и вогнута на U при любом $v \in V$.

Из леммы 2 следует, что совокупность Ω_{φ} вогнуто-выпуклых продолжений φ на $R^m \times R^n$ представляет собой класс эквивалентных собственных замкнутых вогнуто-выпуклых функций с эффективным множеством $\text{dom } \varphi = U \times V$. Таким образом, вводя сопряженные к φ функции, мы получим еще один класс Ω_{φ}^* эквивалентных собственных замкнутых седловых функций.

Лемма 3.

Сопряженные функции $\{\varphi^*(u^*, v^*)\}$ и $\{\Phi^*(0, 0, u^*, v^*)\}$ образуют один и тот же класс эквивалентности.

Лемма 3 позволяет переформулировать двойственную задачу (4) в следующем виде:

$$-\varphi^*(u^*, v^*) \rightarrow \max_{v^*} \inf_{u^*} = \min_{u^*} \sup_{v^*}. \quad (6)$$

Теорема 1.

Пусть в исходной задаче (1) выполнено условие II, а также условие регулярности Слейтера:

$$\begin{aligned} \exists \bar{x} \in X \quad g_i(\bar{x}) &> 0, \quad i = \overline{1, m}, \\ \exists \bar{y} \in Y \quad h_j(\bar{y}) &> 0, \quad j = \overline{1, n}. \end{aligned}$$

Тогда множество решений двойственной задачи непусто, выпукло и компактно, причем седловые значения в (1) и (6) совпадают.

Следствие.

Пусть выполняются условия теоремы, тогда множество решений двойственной задачи (6) принадлежит $R^m \times R^n$.

5. Теореме 1 можно проинтерпретировать в терминах функции Лагранжа.

Назовем функцию, определенную для всех $x \in X, y \in Y, u^* \in R^m, v^* \in R^n$ формулой

$$\begin{aligned} L(x, y, u^*, v^*) &= \sup_u \inf_v \{\Phi(x, y, u, v) - \langle u, u^* \rangle - \langle v, v^* \rangle\} = \\ &= \inf_v \sup_u \{\Phi(x, y, u, v) - \langle u, u^* \rangle - \langle v, v^* \rangle\}, \end{aligned}$$

функцией Лагранжа. Легко видеть, что она корректно определена, причем

$$L(x, y, u^*, v^*) = F(x, y) - \langle g(x), u^* \rangle - \langle h(y), v^* \rangle.$$

Очевидно также, что $L(x, y, u^*, v^*)$ вогнута по (x, v^*) , выпукла по (y, u^*) и непрерывна.

Установим связь между функциями f, \bar{f} и L .

Лемма 4.

Имеют место следующие соотношения:

$$1) \varphi^*(u^*, v^*) = - \sup_{x \in X} \inf_{y \in Y} L(x, y, u^*, v^*) = - \inf_{y \in Y} \sup_{x \in X} L(x, y, u^*, v^*)$$

для любых $u^* \in R^m, v^* \in R^n$,

$$2) f(x, y) = \sup_{v^* \in R^n} \inf_{u^* \in R^m} L(x, y, u^*, v^*), \quad x \in X, y \in Y,$$

$$\bar{f}(x, y) = \inf_{u^* \in R^m} \sup_{v^* \in R^n} L(x, y, u^*, v^*), \quad x \in X, y \in Y,$$

где f, \bar{f} — нижнее и верхнее простые продолжения из класса Ω_{φ} . Теперь нетрудно выразить через функцию Лагранжа исходную

$$\sup_{v^* \in R^n} \inf_{u^* \in R^m} L(x, y, u^*, v^*) \rightarrow \max_{x \in X} \inf_{y \in Y} = \min_{y \in Y} \sup_{x \in X}$$

$$\inf_{u^* \in R^m} \sup_{v^* \in R^n} L(x, y, u^*, v^*) \rightarrow \max_{x \in X} \inf_{y \in Y} = \min_{y \in Y} \sup_{x \in X}$$

и двойственную (см. следствие) задачи

$$\sup_{x \in X} \inf_{y \in Y} L(x, y, u^*, v^*) = \inf_{y \in Y} \sup_{x \in X} L(x, y, u^*, v^*) \rightarrow$$

$$\rightarrow \max_{v^* \in R^n} \inf_{u^* \in R^m} \sup_{u^* \in R^m} \sup_{v^* \in R^n}$$

6. Полученные результаты тесно связаны с имеющимися в [2]. В частности, переходя к задаче ОСТ.

$$L(x, y, u^*, v^*) \rightarrow \max_{x \in X} \inf_{y \in Y} = \min_{y \in Y} \sup_{x \in X} \sup_{v^* \in R^n} \inf_{u^* \in R^m} \sup_{u^* \in R^m} \sup_{v^* \in R^n} \quad (7)$$

рассматривавшейся в [2], можно показать, что из теоремы 2.2 [2, с. 121] вытекает теорема 1.

С другой стороны, можно установить, что теорема 1, так же, как и теорема 2, 2 [2], обеспечивает непустоту множества решений (7).

Теорема 2.

Пусть выполняются условия теоремы 1. Тогда множество решений задачи (7) непусто.

Литература

1. Гермейер Ю. Б. К задаче отыскания максимума с ограничениями.—Ж. числит. матем. и матем. физики, 1970, 10, № 1, с. 39—54.
2. Федоров В. В. Численные методы максимума.—М.: Наука, 1979.—280 с.
3. Рокафеллар Р. Выпуклый анализ.—М.: Мир, 1973.—469 с.

АГУ им. С. М. Кирова

Поступило 25. IX 1986

Т. М. Абасов

ЈЭҺЭРВАРИ НӨГТЭЛЭРИН АХТАРЫЛМАСЫ МЭСЭЛЭСИНДЭ ИКИЛИК

Мэгалэдэ дэјишэнлэрин мүүжэн мэхдудийжэт шэрти дахилиндэ јэһэрвари нөгтэлэрин ахтарылмасы мэсэлэсиндэн бэһс едилир. Һэјэчанланмыш вэ икили мэсэлэлэр гурулуур вэ эсас икилик теоремн исбат олунур.

T. M. Abasov

DUALITY IN PROBLEMS OF FINDING SADDLE POINTS

In this article the constrained problem of finding saddle points is considered. Perturbed and dual problems are constructed, and the main duality problem is proved

Р. Ю. АМЕНЗАДЕ, М. Г. ГАДЖИЕВА, ЛЕ НГОК ТЬЯН

ВОЛНЫ В СОСТАВНОЙ ДЕФОРМИРУЕМОЙ ТРУБКЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЖИДКОСТЬ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ф. Г. Максудовым)

Рассматривается задача, которая в определенном смысле моделирует течение крови в крупном кровеносном сосуде, часть которого заменена протезом (или трансплантантом). Для описания сложных импульсов, характерных для рассматриваемой системы, используется Фурье-анализ.

Пусть дана полубесконечная линейно-упругая трубка, состоящая из трех частей и характеризуемая параметрами h_j, a_j, l_j, E_j ($j = 1, 2, 3$)—толщиной, радиусом, длиной и модулем упругости соответственно, причем $l_3 = \infty$.

Рассмотрим одномерный волновой процесс течения идеальной несжимаемой жидкости в данной прямолинейной трубке. Следуя [1], выпишем усредненные уравнения движения и неразрывности с учетом условия непроницаемости

$$\begin{cases} \frac{\partial u_j}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P_j}{\partial x} \\ \frac{2}{a_j} \frac{\partial w_j}{\partial t} + \frac{\partial u_j}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad j = 1, 2, 3 \quad (1)$$

Здесь u_j —усредненная скорость течения, ρ —плотность жидкости, P_j —гидродинамическое давление, w_j —радиальное перемещение стенок трубки. Для замыкания системы (1) необходимо ввести в рассмотрение уравнение движения трубки, которое на основании гипотезы Кирхгофа—Лява имеет вид

$$\frac{E_j h_j}{a_j^2} w_j - P_j + \rho_j^* h_j \frac{\partial^2 w_j}{\partial t^2} = 0 \quad j = 1, 2, 3, \quad (2)$$

где ρ_j^* —плотность стенок трубки.

Далее после несложных преобразований получим разрешающее уравнение относительно функции прогиба

$$\frac{\partial^2 w_j}{\partial t^2} - \frac{E_j h_j}{2\rho a_j} \frac{\partial^2 w_j}{\partial x^2} - \frac{\rho_j^*}{2\rho} h_j a_j \frac{\partial^4 w_j}{\partial x^2 \partial t^2} = 0 \quad j = 1, 2, 3, \quad (3)$$

решение которого ищем в виде

$$w_j(x, t) = \sum_{k=1}^N y_{jk}(x) e^{i\kappa \omega t}. \quad (4)$$

N —гармоническое число.

В результате подстановки (4) в уравнение (3) и в силу линейности системы уравнение (3) перепишем в виде

$$y_{jk} + \kappa^2 \omega^2 b_{jk}^2 y_{jk} = 0. \quad (5)$$

Здесь положительная величина b_{jk}^2 определяется следующим соотношением

$$b_{jk}^2 = \left(\frac{E_1 h_1}{2\rho a_1} - \frac{\rho_1}{2\rho} \cdot h_1 a_1 \right)^{-1} \quad (6)$$

Это допущение необходимо для реализации волнового процесса. Тогда искомое решение примет вид

$$w_j(x, t) = \sum_{k=1}^N [A_{jk} e^{i\kappa \omega (t - b_{jk} x)} + B_{jk} e^{i\kappa \omega (t + b_{jk} x)}]$$

$$P_j(x, t) = \frac{2\rho}{a_j b_{jk}^2} w_j(x, t) \quad j = 1, 2, 3, \quad (7)$$

$$u_j(x, t) = \frac{2}{a_j} \sum_{k=1}^N \frac{1}{b_{jk}^2} [A_{jk} e^{i\kappa \omega (t - b_{jk} x)} - B_{jk} e^{i\kappa \omega (t + b_{jk} x)}]$$

Отметим, что физический смысл имеет только действительная часть построенного решения (7). Расчленив (7) на действительную и мнимую части, после введения следующих обозначений

$$\operatorname{Re} A_{jk} = \kappa_{jk}; \quad \operatorname{Im} A_{jk} = l_{jk}; \quad \operatorname{Re} B_{jk} = m_{jk}; \quad \operatorname{Im} B_{jk} = n_{jk}$$

запишем

$$\operatorname{Re} w_j(x, t) = \sum_{k=1}^N [\kappa_{jk} \cos \kappa \omega (t - b_{jk} x) - l_{jk} \sin \kappa \omega (t - b_{jk} x) + m_{jk} \cos \kappa \omega (t + b_{jk} x) - n_{jk} \sin \kappa \omega (t + b_{jk} x)]$$

$$\operatorname{Re} P_j(x, t) = \frac{2\rho}{a_j b_{jk}^2} \operatorname{Re} w_j(x, t) \quad (8)$$

$$\operatorname{Re} u_j(x, t) = \frac{2}{a_j} \sum_{k=1}^N \frac{1}{b_{jk}^2} [\kappa_{jk} \cos \kappa \omega (t - b_{jk} x) - l_{jk} \sin \kappa \omega (t - b_{jk} x) - m_{jk} \cos \kappa \omega (t + b_{jk} x) + n_{jk} \sin \kappa \omega (t + b_{jk} x)].$$

Для определения постоянных интегрирования сначала остановимся на рассмотрении случая отсутствия отраженных волн в полубесконечной части трубки. Тогда в (8) следует положить $m_{jk} = 0$, $n_{jk} = 0$ и число неизвестных постоянных будет равно $10N$. Для их определения используем граничные и контактные условия задачи. В начальном сечении зададим пульсирующее давление

$$P(0, t) = \sum_{k=1}^N P_{0k} \sin(\kappa \omega t + \theta_k), \quad (9)$$

где P_{0k} и θ_k — заданные амплитуды давления и сдвиги фаз. На контактах должны соблюдаться условия равенства расхода жидкости и равенства сил [2]

$$\begin{aligned} (a^2 u)_{x=l_1} &= 0; & (a^2 u)_{x=l_1+l_2} &= 0 \\ (a^2 P)_{x=l_1} &= 0; & (a^2 P)_{x=l_1+l_2} &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь символ $\{ \}$ означает скачок рассматриваемой величины. Подставляя (8) в (9) и (10), для определения постоянных получаем систему $10N$ алгебраических уравнений, которая здесь не выписывается ввиду ее громоздкости.

Аналогично можно получить соответствующую систему $12N$ алгебраических уравнений для случая существования отраженных волн, возникновение которых можно объяснить либо замкнутостью системы, либо существованием ответвлений. Однако в этом случае в начальном сечении нужно задавать также и расход жидкости

$$Q(0, t) = \sum_{k=1}^N Q_{0k} \sin(\kappa \omega t + \varphi_k), \quad (11)$$

где Q_{0k} и φ_k — задаваемые величины. При следующих значениях параметров системы $a_1 = a_3 = 1,2$ см, $h_1 = h_3 = 0,2$ см, $a_2 = 1,05$ см, $h_2 = 0,15$ см,

$$E_1 = E_3 = 4 \cdot 10^9 \frac{\text{дИ}}{\text{см}^2}, \quad E_2 = 8 \cdot 10^9 \frac{\text{дИ}}{\text{см}^2}, \quad \rho = \rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 1,05 \frac{\text{г}}{\text{см}^3},$$

$$P_0 = 94 \cdot 10^3 \frac{\text{дИ}}{\text{см}^2}, \quad u_0 = 60 \text{ см/с} \quad (\text{здесь величины среднего давления } P_0$$

и средней скорости u_0 , как и остальные входные данные, взяты из работы [3]). Проведен численный анализ, на основании которого можно сделать следующие

Выводы

1. Учет инерциального члена в уравнении движения трубки практически не влияет на окончательный результат.
2. Учет вставки изменяет амплитуду давления в первой части трубки в зависимости от l_2 . Здесь же наблюдается более осциллирующее поведение функции давления (рис. 1).

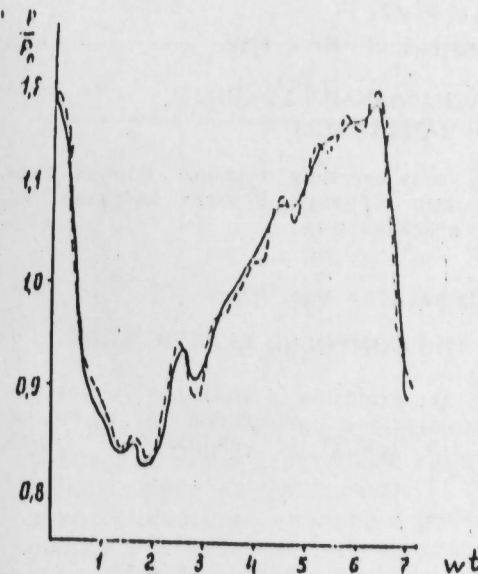


Рис. 1. График зависимости давления при $x = 5$ см, $l_1 = 10$ см, $l_2 = 20$ см. — сплошная трубка, — — — учет вставки.

3. Расход жидкости в l_3 увеличивается, что можно объяснить различием модулей упругости ($E_2 > E_1$).

4. Учет отраженных волн качественно и количественно изменяет зависимость давления и скорость перемещения (рис. 2).

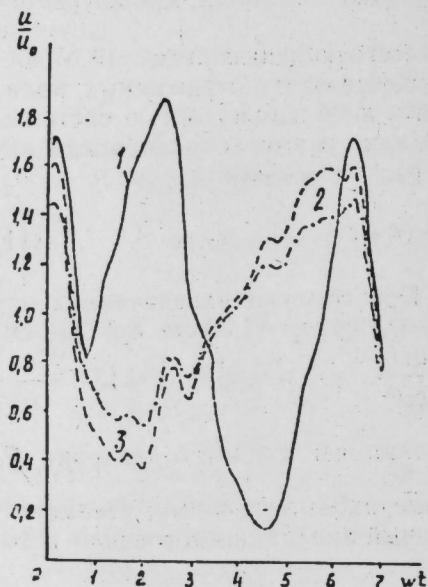


Рис. 2. График зависимости скорости при $x=12$ см, $l_1=10$ см, $l_2=4$ см: 1—отраженные волны; 2—отсутствие отраженных волн; 3—сплошная трубка при отсутствии отраженных волн

Литература

1. Вольмир А. С. Сблочки в потоке жидкости и газа. Задачи гидроупругости. — М.: Наука, 1979, с. 320. 2. Амензаде Р. Ю.—Механика полимеров, 1976, № 1, с. 164. 3. Mirsky J.—Bioj hys. J., 1967, vol. 72.

АГУ им. С. М. Кирова

Поступило 19. V 1986

Р. Ј. Эманзаде, М. Н. Начијева, Ле Нгок тјан

МАЈЕ ИЛӘ ДОЛУ ДЕФОРМАСИЈАЛАНАН ГУРАШЫГ БОРУДА ДАЛҒАНЫН ЈАҒЫЛМАСЫ

Бу мәгаләдә сыхылмајан идеал маје илә долу еластики гурашыг боруда стационар далғанын јағылмасы мәсәләсинә бахылыр. Борунун контакт һиссәләриндә мајенин сәрфинини гүввәјә бәрабәрлији шәрти көзләнилир.

R.Yu. Amenzade, M. N. Hadziyeva, Le Ngoc Than

WAVE MOTIONS OF THE LIQUID IN THE COMPOUND ELASTIC TUBE

A problem set in the article deals with the extension of stationary waves in the compound elastic tube with the ideal incompressible liquid running in it, on the end of which pulsating compression is set. On contact the conditions of liquid expense equality and force equality are observed.

Г. Д. ГУСЕИНОВ, В. А. АЛИЕВ, Э. Ф. БАГИРЗАДЕ,
М. М. ГОДЖАЕВ, Л. А. ИСМАИЛЗАДЕ

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. И. Алиевым)

$TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ — представители сложных слоистых кристаллов группы $A^{III}B^{III}C_2^{IV}$ [1]. Кристаллическая структура этих полупроводников изучалась в [2—4]. По последним данным [2], $TlGaSe_2$ кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой C_s^4 . Существуют данные о моноклинности структуры $TlInS_2$, однако пространственная группа симметрии его точно не установлена [3, 4]. Некоторые фотоэлектрические свойства твердых растворов на основе этих кристаллов, полученных при катионном [5], а также анионном [6] замещении компонентов, изучены в [7, 8]. Динамика решетки смешанных кристаллов $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ исследована в [9—11]. Однако фотоэлектрические свойства монокристаллов двойного изовалентного замещения $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ до настоящего времени не исследованы.

Некоторые фоторезистивные характеристики смешанных кристаллов
 $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ при 77 К

x	R_T , Ом·см	P , см ⁻³	R_T/R_C	S_{Φ} , $\frac{мкА}{лм \cdot В}$
0,0	$1,1 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^{10}$	7000	1,250
0,1	$3,1 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^8$	900	—
0,2	$3,0 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^9$	60	0,001
0,3	$7,0 \cdot 10^8$	$8,8 \cdot 10^9$	20	—
0,4	$2,1 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^9$	120	—
0,6	$1,7 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^9$	110	0,01
0,7	$1,5 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^{11}$	70	1,0
0,8	$4 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^9$	900	1,20
0,9	$2,9 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$	40	0,14
1,0	$4,0 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^{14}$	100	40,0

В данной работе сделана попытка восполнить этот пробел. Изучены некоторые фоторезистивные характеристики приемников на основе смешанных кристаллов системы $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$. По результатам физико-химического анализа в работе [12] построена диаграмма состояния системы $TlGaSe_2-TlInS_2$. Согласно [12], рассматриваемая система является квазибинарной, эвтектического типа. Эвтектика образуется при температуре 953К и концентрации 50 мол.% $TlInS_2$. На основе $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ образуются твердые растворы, достигающие до 45 мол.%. Моно-

кристаллы твердых растворов $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$, где $x = 0 \div 0,4$ и $0,6 \div 1,0$, выращены методом Бриджмена—Стокбаргера. Фоторезисторы изготовливались скальванием кристаллов на плоскопараллельные пластинки. Кристаллы были p -типа, контактами служил вплавленный ин-

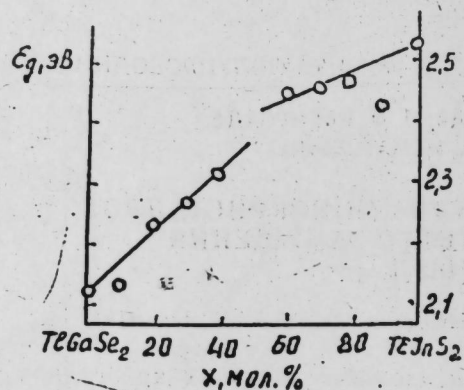


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$

дий. Электрическое поле направлено вдоль естественных слоев, а свет — перпендикулярно слоям. Измерения проводились при 77К, для чего отбирались лишь образцы, контакты которых обеспечивали стабильность фоторезистивных характеристик при низких температурах. Межэлектродные расстояния изготовленных образцов изменялись в диапазоне

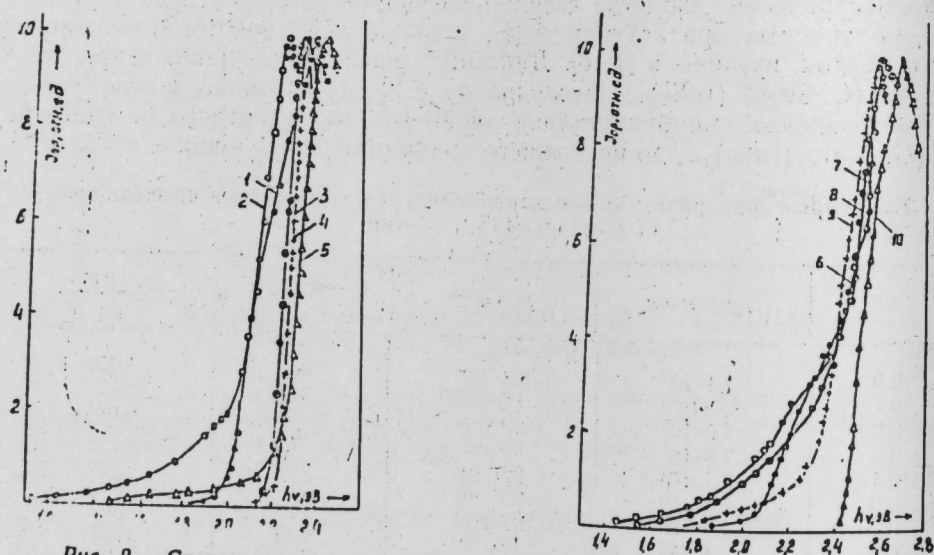


Рис. 2. Спектральные характеристики фототока в монокристаллах $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ при значениях x : 1—1; 2—0,9; 3—0,8; 4—0,7; 5—0,6; 6—0,4; 7—0,3; 8—0,2; 9—0,1; 10—0

$0,25 \div 0,45$ см, а площади образцов, перпендикулярные сквозному току, — от $2,7 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ см². Значения равновесной концентрации дырок и удельного сопротивления приведены в таблице.

Ширина запрещенной зоны (ϵ_g) определялась из спектральной зависимости фотопроводимости по положению полуспада максимума фототока. Зависимость ϵ_g от состава твердых растворов показана на рис. 1. Значения ϵ_g при $x = 0$ и $x = 1$ хорошо согласуются с данными [11, 12].

Согласно рис. 2, приготовленные на основе смешанных кристаллов $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ фоторезисторы оказались фоточувствительными в примесной области. Длинноволновая граница фотопроводимости в этих кристаллах формируется переходами дырок из очувствляющих центров в валентную зону. Значения отношения сопротивлений в темноте и при освещении 100 лк (R_T/R_c) приведены в таблице при энергиях фотонов, соответствующих максимуму фототока. Как следует из таблицы, образцы смешанных кристаллов обладают высокой фоточувствительностью в собственной полосе поглощения. Наблюдения низких значений интегральной фоточувствительности (S_Φ) в твердых растворах, которые также приведены в таблице, свидетельствуют о наличии оптического гашения в этих кристаллах.

Роль центров очувствления в процессах рекомбинации носителей заряда в кристаллах $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ подтверждается измерениями люкс-амперных характеристик (ЛАХ) фототока. Наблюдаемый на рис. 3

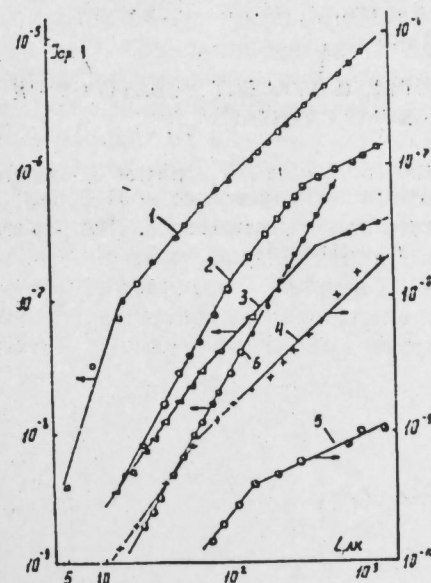


Рис. 3. Люкс-амперные характеристики фототока в монокристаллах $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ при значениях x : 1—1; 2—0,9; 3—0,7; 4—0,6; 5—0,2; 6—0

переход ЛАХ в насыщение показывает, что при таких освещенностях происходит опустошение центров очувствления основными носителями.

В заключение следует отметить, что высокие значения спектральной фоточувствительности ($R_T/R_c \geq 100$) кристаллов некоторых составов твердых растворов $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ позволяют использовать их в качестве фоторезисторов и фотореле.

Литература

- 1 Guseinov G. D., Ramazanov A. M., Kerimova E. H., Ismailov M. Z. — Phys. Stat. Sol. 1967, v. 22, No. 2, p. K117-K122.
- 2 Müller V. D., Hahn H. — Z. Anorg. allg. Chem., 1978, v. 438, p. 258-272.
- 3 Isaacs T. J. — Z. Crystallographic, 1975, v. 141, No. 1-2, p. 104-108.
- 4 Isaacs T. J., Feichter J. D. — J. Solid State Chem., 1975, v. 14, No. 3, p. 260-263.
- 5 Виноградов Е. А., Гасанлы Е. М., Гончаров А. О. — Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 3, с. 899—901.
- 6 Бахышов А. Э., Ахмедов А. М. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, № 3, с. 417—420.
- 7 Ахмедов А. И., Бахышов А. Э., Лебедев А. А., Якобсон М. А. — Физика и техника полупроводников, 1978, т. 12, № 3, с. 520—523.
- 8 Сафуат Булес, Самедов С. Р. Тез. докл. II Республиканск. конф. аспирантов вузов АзССР. Баку, 1979, с. 54.
- 9 Аллавердиев К. Р., Годжаев М. М., Наджафов А. И., Сардарлы Р. М. — Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 8, с. 2533—2535.
- 10 Алиев Р. А., Годжаев М. М., Наджафов А. И., Сардарлы Р. М., Сафаров Н. Ю., Штейнрай-

бер В. А. Труды Всесоюзн. конф. по физике полупроводников.—Баку: Элм, 1982, ч.1, с. 79. 11. Allakbverdiev K. R., Godzbaev M. M., Nadzbafov A. I., Sardarly R. M.—Phys. Stat. Sol. (b), 1982, v. 112, No. 2, p. K93-K97. 12. Рустамов П. Г., Абдуллаева С. Г., Алиев О. М., Годжаев М. М., Наджафов А. Н., Сеидов Ф. М.—Изв. АН СССР. Неорг. матер. материалы, 1983, т. 19, № 3, с. 479—481.

Институт физики АН АзССР

Поступило 11.III 1986

Н. Ч. Гусейнов, В. Э. Элиев, Е. Ф. Багырзаде, М. М. Гочаев, Л. Э. Исмайлзаде

TI(GaSe₂) (JnS₂) ИКИГАТ ИЗОВАЛЕНТ ЭВЭЗОЛУНМА КРИСТАЛЛАРЫНЫН ФОТОЭЛЕКТРИК ХАССЭЛЭРИ

Магаләдә TI(GaSe₂)_x (JnS₂)_{1-x} монокристалларынын фотоэлектрик хассәләри тәдгиг олунмушдур. Бу системдә һәр ики тәрәфдән 45 мол. % һәлл олма вардыр. Бәрк мәнлуларын монокристаллары әсасында һазырланмыш фоторезисторлар жүксәк фотоһәссәслыгы илә фәргләнир.

G. D. Guseinov, V. A. Aliyev, E. F. Bagirzade, M. M. Godzhayev, L. A. Ismailzade

PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF DOUBLE ISOVALENT SUBSTITUTION OF TI(GaSe₂)_x(InS₂)_{1-x} SINGLE CRYSTALS

In this article the photoelectrical properties of double substitution alloys are reported. The forbidden band gap and its concentration dependence in TI(GaSe₂)_x × (InS₂)_{1-x} alloys are determined from the photoelectrical measurements. The photosensitive characteristics of the mentioned crystals are estimated.

УДК 541.64:537.2

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Чл.-корр. АН АзССР М. Г. ШАХТАХТИНСКИЙ, А. И. МАМЕДОВ,
М. А. РАМАЗАНОВ, М. М. КУЛНОВ, М. А. КУРБАНОВ, Н. Н. АЛНОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ И СПОСОБА ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ

Рансе нами было показано, что пьезоэлектрические свойства композитов (пьезоэлектрический коэффициент d_{11} и пьезочувствительность d_{11}/ϵ_{11}) в основном определяются величиной заряда, стабилизированного в них в процессе электротермополяризации [1]. Известно, что зарядовое состояние полимерных диэлектриков и композитов на их основе существенно зависит от их надмолекулярной структуры (НМС) [2], которая, в свою очередь, определяется термообработкой, отжигом, т. е. температурно-временным режимом кристаллизации [3]. Зарядовое состояние полимеров и их композитов существенно зависит и от условий поляризации [1]. Поэтому исследование влияния условий поляризации и температурно-временного режима кристаллизации на пьезоэлектрические свойства полимеров представляет большой интерес с точки зрения разработки высокоэффективных пьезоэлектрических композитов на основе

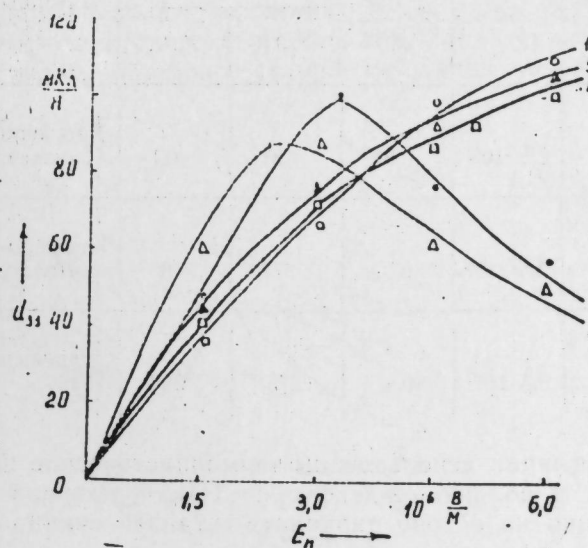


Рис. 1. Зависимость пьезокоэффициента d_{33} от напряженности поля поляризации E_n для композитов ПП + ЦТС ($\Phi = 50$ об. %), полученных при различных условиях кристаллизации: 1 — медленное охлаждение; 2 — закалка в воде; 3 — закалка в жидком азоте; 4 — термообработка при 393 К в течение 1 ч; 5 — отжиг при 393 К в вакууме 10^{-1} мм рт. ст. в течение 1 ч.

системы полимер—пьезоэлектрик. В данной работе излагаются результаты исследования влияния термообработки и способов зарядки на пьезоэлектрические свойства композитов.

Зарядовое состояние композитов изучено применением методов исследования электретных свойств и термостимулированных деполяриза-

ционных токов [4]. Композиты на основе термопластических полимерных и пьезоэлектрических материалов получены перемешиванием порошков полимера и пьезоэлектрика с последующим прессованием полученной смеси при температуре плавления полимерной матрицы [5]. В

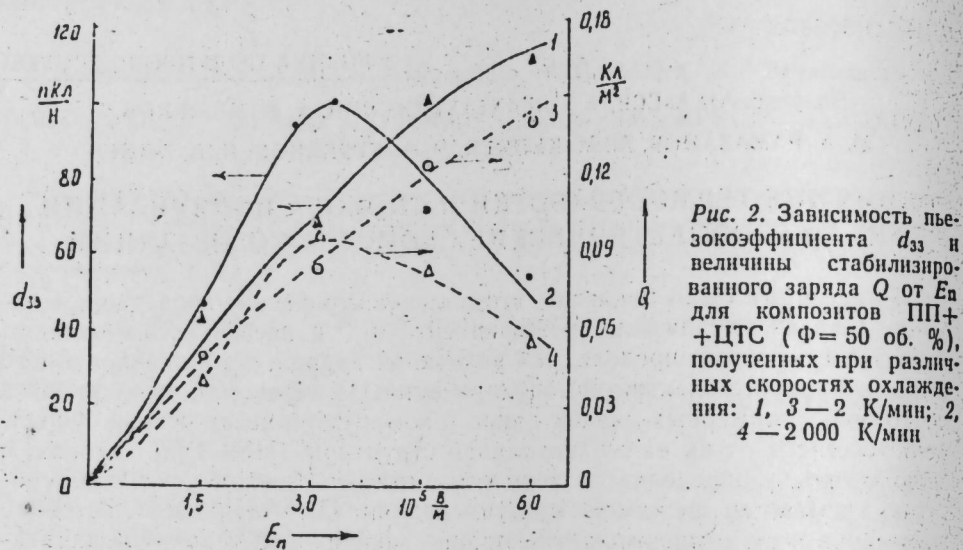


Рис. 2. Зависимость пьезокоэффициента d_{33} и величины стабилизированного заряда Q от E_n для композитов ПП+ЦТС ($\Phi = 50$ об. %), полученных при различных скоростях охлаждения: 1, 3—2 К/мин; 2, 4—2 000 К/мин

Композиция	Диэлектр. проницаем., ϵ	Тангенс угла потерь $\text{tg}\delta, 10^{-1}$	Удельн. сопротив. $\rho, \text{ом}\cdot\text{м}$	Пьезочувств. $g_{33}, \frac{\text{Вм}}{\text{Н}}$	Т-ра возникн. макс. тока деполяризации		Структура матрицы
					$T_1, \text{К}$	$T_2, \text{К}$	
ПП+ЦТС 50:50 зак. в жид. азоте	38	147	$2,8 \cdot 10^{10}$	0,26	381	411	Бессферолитовая
ПП+ЦТС 50:50 скор. охл. 2000 К/мин	35	126	$5,6 \cdot 10^{10}$	0,32	377	405	Бессферолитовая
ПП+ЦТС 50:50 скор. охл. 2 К/мин	31	105	$9,3 \cdot 10^{10}$	0,4	373	397	Сферолитовая

качестве компонентов композиции использованы термопластические полимеры полипропилен ПП и поливинилиденфторид ПВДФ-матрица и многокомпонентные керамики на основе цирконата-титаната свинца — пьезонаполнитель.

Изменение величины пьезоэлектрического коэффициента d_{33} композитов, полученных в различных условиях кристаллизации полимерной матрицы, в зависимости от напряженности электрического поля поляризации приведено на рис. 1. Видно, что как величина d_{33} , так и закономерность ее изменения от E_n , существенно зависит от условий кристал-

лизации матрицы. Эксперименты показали, что величина стабилизированного в процессе электротермополяризации заряда Q в композитах также зависит от условий кристаллизации матрицы. Закономерность изменения d_{33} от E_n практически совпадает с закономерностью изменения Q от E_n , причем в композитах, где стабилизируется больше заряда,

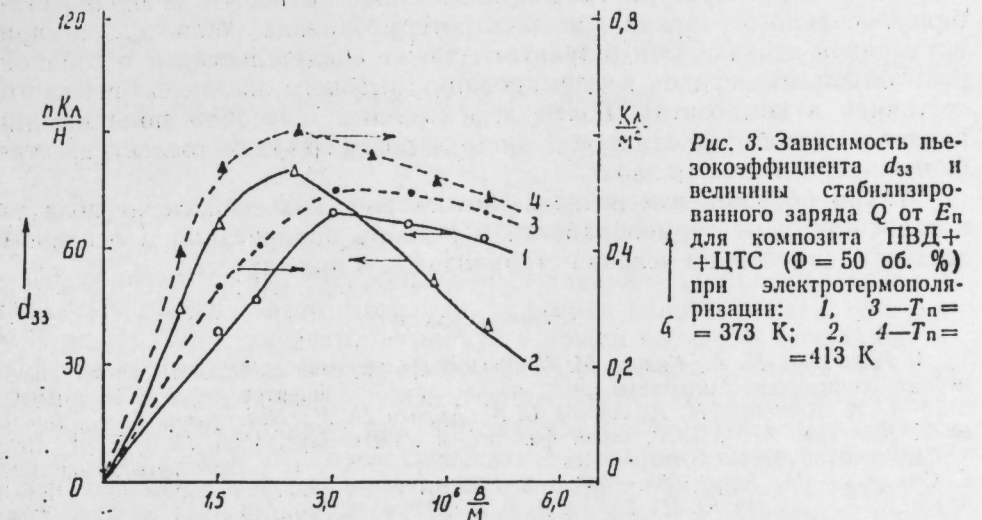


Рис. 3. Зависимость пьезокоэффициента d_{33} и величины стабилизированного заряда Q от E_n для композита ПВД+ЦТС ($\Phi = 50$ об. %) при электротермополяризации: 1, 3— $T_n = 373 \text{ К}$; 2, 4— $T_n = 413 \text{ К}$

значение d_{33} высокое (рис. 2). Результаты эксперимента показывают, что, во-первых, стабилизация зарядов в композитах определяется надмолекулярной структурой полимерной матрицы, регулируемой изменением условий кристаллизации; а, во-вторых, за формирование высокого пьезоэлектрического состояния, характеризуемого значением d_{33} , ответственны объемные стабилизированные заряды, создающие высокое ло-

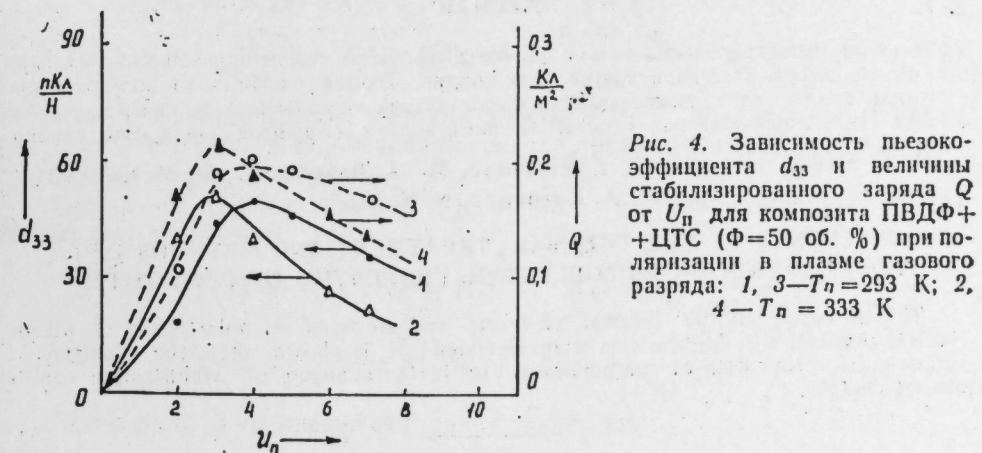


Рис. 4. Зависимость пьезокоэффициента d_{33} и величины стабилизированного заряда Q от U_n для композита ПВДФ+ЦТС ($\Phi = 50$ об. %) при поляризации в плазме газового разряда: 1, 3— $T_n = 293 \text{ К}$; 2, 4— $T_n = 333 \text{ К}$

кальное электрическое поле, способствующее эффективной ориентации доменов пьезочастицы композита.

Отметим, что термообработка приводит к формированию в полимерной матрице сферолитной и несферолитной структуры, изменяет электрофизические характеристики и температуру максимумов опустошения центров локализации (ловушек) зарядов композитов (таблица).

На рис. 3 и 4 соответственно приведены изменения пьезоэлектрического коэффициента композитов на основе ПВДФ и ЦТС в зависимости от способа их зарядки. Видно, что величина d_{33} для композитов, заполняемых при термоэлектрополяризации, больше, чем при поляризации в условиях действия плазмы газового разряда при низких давлениях и температуре. Из рисунков также видно, что величина стабилизированного заряда при электротермозарядке больше, чем при плазменной зарядке. Эти результаты также свидетельствуют о главной роли объемных зарядов в формировании высокого пьезоэлектрического состояния в композитах. Более эффективным способом поляризации является способ, при котором в системе полимер—сегнетоэлектрик стабилизируется большой заряд.

Таким образом, изменение пьезоэлектрических свойств композитов в зависимости от термообработки и способа поляризации в основном связано с изменением условий стабилизации в них зарядов.

Литература

1. Рамазанов М. А., Кулиев М. М. Высокоэффективная пьезоэлектрическая полимерная композиция. Материалы респ. научн. конф. аспирантов. — Баку: Элм, 1986, с. 13—14.
2. Курбанов М. А., Абасов С. А., Кулиев М. М., Магеррамов А. М., Велиев Т. М. — Изв. АН АзССР, серия физ.-тех. и матем. наук, 1986, № 3, с. 97—102.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. — М.: Мир, 1976, т. 1.
4. Электреты. /Под ред. Г. Сесслера. — М.: Мир, 1983. — 486 с.
5. Шахтактинский М. Г., Гусейнов Б. А., Курбанов М. А., Газарян Ю. Н., Гулиев А. О. — ФТТ, т. 25, вып. 12, 1983, с. 3722—3724.

ОКБ «Регистр» ИФАН АзССР

Поступило 22. V 1986

М. И. Шахтактински, Э. Н. Маммадов, М. Э. Рамазанов,
М. М. Гулиев, М. Э. Гурбанов, Н. Н. Элиев

ТЕРМИК ИШЛЭНМЭ ВЭ ПОЛЈАРИЗАСИЈА ҮСУЛУНУН КОМПОЗИСИЈАНЫН ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК ХАССЭЛЭРИНЭ ТЭ'СИРИ

Магаләдә термик ишләнмә вә полјаризасија үсулундан асылы олараг композисијаларын пьезоэлектрик хассәләри тәдгиг едилмишдир. Термик ишләнмә вә полјаризасија үсулундан асылы олараг композитләрин пьезоэлектрик хассәләринин дәјишмәси, әсасән, оиларда јүклү зәррәчикләрин јыгылмасы просесиндәки дәјишкликләрлә изаһ едилдир.

M. G. Shakhhtakhtinski, A. I. Mamedov, M. A. Ramazanov, M. M. Kuliev,
M. A. Kurbanov, N. N. Aliev

INFLUENCE OF THE THERMAL TREATMENT AND METHODS OF POLARIZATION ON PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITES

The influence of the thermal treatment and methods of polarization on piezoelectric properties of composites is investigated. It is shown that the changing of piezoelectric properties of composites is due to the changing of stabilization conditions of charges.

УДК 523. 877

АСТРОФИЗИКА

З. Ф. СЕИДОВ, П. И. СЕИДОВА

БЕЛЫЕ КАРЛИКИ И ПОЛИТРОПЫ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
Г. Ф. Султановым)

Теория идеальных холодных белых карликов построена Чандрасекаром [1], хорошо также разработана теория политропных конфигураций, см. [1]. Свойства белых карликов в общем случае не совпадают со свойствами политроп какого-либо фиксированного индекса, так как уравнение состояния вырожденного вещества белых карликов не является политропным. Однако, как показал Чандрасекар [1], белые карлики малых масс близки по своим свойствам к политропе индекса $n=3/2$, а белые карлики с массами, близкими к предельной, близки к политропе $n=3$. В данном сообщении мы рассмотрим вопрос, к политропе какого индекса наиболее близок белый карлик промежуточной массы. Ответ зависит от того, какие именно свойства конфигураций рассматриваются.

1. Уравнение состояния полностью вырожденного электронного газа в параметрическом виде получено впервые Чандрасекаром [1]:

$$P = Af(x), \quad \rho = B\mu x^3, \quad f(x) = x(2x^2 - 3)(1 + x^2)^{1/2} + 3 \ln [x + (1 + x^2)^{1/2}], \quad (1)$$

$$A = \frac{\pi m^4 c^5}{3h^3} = 6,01 \cdot 10^{22}; \quad B = \frac{8\pi m^3 c^3 m_n}{3h^3} = 9,82 \cdot 10^5, \quad (2)$$

здесь μ —молекулярный вес на один электрон, P и ρ —давление и плотность вещества, m и m_n —масса покоя электрона и протона, c —скорость света, h —постоянная Планка.

При $x \rightarrow 0$ (малые плотности) и при $x \rightarrow \infty$ (большие плотности) имеем, соответственно:

$$f(x) = \frac{8}{5} x^5, \quad P = K_1 \rho^{5/3}, \quad K_1 = \frac{8A}{5(B\mu)^{5/3}}$$

$$f(x) = 2x^4, \quad P = K_2 \rho^{4/3}, \quad K_2 = \frac{2A}{(B\mu)^{4/3}} \quad (3)$$

Политропное уравнение состояния имеет вид:

$$P = K\rho^{1+1/n} \quad (4)$$

Следовательно, при малых плотностях вырожденный электронный газ описывается политропным уравнением состояния с индексом $n \approx 3/2$, а при больших плотностях — с $n \approx 3$. Именно поэтому свойства белых карликов в двух предельных случаях совпадают со свойствами политроп. Отметим впрочем работу [2], где впервые было показано, что в предельном случае больших плотностей полная энергия белого карлика стре-

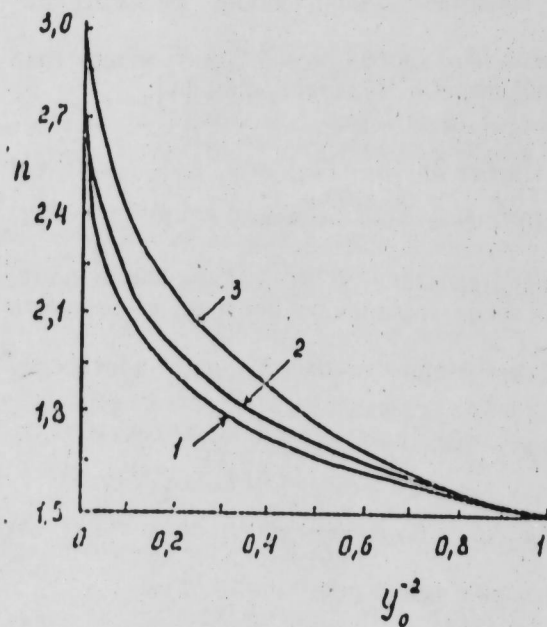
мится к постоянному отличному от нуля значению, тогда как у политропы $n=3$ полная энергия принимается равной нулю [1]. В какой-то мере это вопрос начала отсчета, так как вообще полная энергия определяется с точностью до постоянной, например, можно включить в полную энергию энергию покоя частиц, а можно и не включать.

С другой стороны, структура центральных областей белого карлика больше подходит к политропе $n=3$, а внешние области больше напоминают политропу $n=3/2$. Поэтому интересно сравнить глобальные свойства белых карликов с политропами.

2. Потенциальная гравитационная энергия политропы равна

$$\Omega = \frac{3}{n-5} \frac{GM^2}{R}, \quad (5)$$

M и R —масса и радиус конфигурации, G —гравитационная постоянная. Потенциальная энергия белых карликов рассчитана в [2,3]. Удобным параметром для описания белых карликов различной массы является величина $y_0^{-2} = (1 + x_0^2)^{-1}$, x_0 —значение x в центре. Значения y_0^{-2} от 1 до 0 охватывают значения центральной плотности от 0 до ∞ . Используя результаты [2, 3], для каждого y_0^{-2} можно найти значения n политропы, которая при тех же значениях M и R имела бы то же значение Ω по формуле (5). Зависимость n (y_0^{-2}) показана на рисунке, кр. 1.



3. Теперь вычислим внутреннюю и полную энергию изоэнтропической звезды, в которой всюду $S = \text{const}$. Запишем выражение для давления

$$P = - \left. \frac{\partial E_1}{\partial (1/\rho)} \right|_{S=\text{const}} \quad (6)$$

E_1 —внутренняя энергия одного грамма вещества и уравнение гидростатического равновесия сферически-симметричной звезды

$$\frac{\partial P}{\partial r} = - \frac{Gm\rho}{r^2} \quad (7)$$

$$\frac{dm}{dr} = 4\pi r^2 \rho.$$

Для внутренней энергии U сферически-симметричной равновесной изоэнтропической звезды имеем последовательно:

$$\begin{aligned} U &= \int E_1 dm = - \int m dE_1 = \int m P d \left(\frac{1}{\rho} \right) = - \int \frac{1}{\rho} d(mP) = \\ &= - \int \frac{P}{\rho} dm - \int \frac{m}{\rho} dP = \int \left(\frac{4\pi}{3} r^3 - \frac{m}{\rho} \right) dP \end{aligned} \quad (8)$$

До сих пор не использовалось даже условие гидростатического равновесия, учитывались только стационарность (отсутствие движений), адиабатичность, точнее изоэнтропичность звезды ($S = \text{const}$) и нулевые граничные условия ($m(0) = 0$, $P(R) = \rho(R) = 0$).

Последний интеграл в (8) с помощью (7) сводится к:

$$U = - \frac{5}{3} \Omega - \frac{GM^2}{R} \quad (9)$$

Выражение (9) справедливо как для холодных белых карликов (в этом случае $S=0$ всюду по звезде), так и для политропных конфигураций с зависимостью давления от плотности внутри звезды согласно (5), если между показателем политропы n и адиабатическим индексом γ , равным отношению удельных теплоемкостей $\gamma = C_p/C_v$ имеет место соотношение

$$\gamma = 1 + \frac{1}{n} \quad (10)$$

В этом случае для политропных конфигураций имеем соотношения, согласно (4, 5, 6, 9, 10):

$$\Omega = - \frac{3}{5-n} \frac{GM^2}{R}, \quad U = - \frac{n}{3} \Omega = \frac{n}{5-n} \frac{GM^2}{R} \quad (11)$$

В соответствии со сказанным ясно, что сравнение внутренних энергий холодных белых карликов изоэнтропических политроп приводит к тому же значению n , что и сравнение потенциальных энергий:

$$n_U = n_\Omega \quad (12)$$

Заметим еще, что формула (9) неверна для изотермических белых карликов, когда энтропия не постоянна по звезде.

4. Используя значения отношения центральной плотности к средней $\rho_c/\bar{\rho}$ для белых карликов [2, 3] и для политроп [1], можно получить зависимость индекса политропы n , имеющей то же значение $\rho_c/\bar{\rho}$, что и белый карлик с заданным параметром y_0^{-2} . Соответствующая кривая $n(y_0^{-2})$ в масштабе рисунка не отличается от кривой.

5. Радиус белого карлика с заданными значениями центрального давления P_c и центральной плотности ρ_c —функция y_0^{-2} :

$$[R = \left(\frac{2}{\pi G} \frac{P_c}{\rho_c^2} \right)^{1/2} \frac{x_0^3}{[f(x_0)(1+x_0^2)]^{1/2}} \eta_1, \quad (13)$$

где η_1 —безразмерный радиус белого карлика: значения η_1 для различных u_0^{-2} даны в [4].

Радиус политропы индекса n с заданными значениями P_c и ρ_c равен:

$$R = \left[\frac{(n+1)P_c}{4\pi G \rho_c^2} \right]^{1/2} \eta_n, \quad (14)$$

где η_n —безразмерный радиус политропы [1].

Из (13, 14) получим зависимость $n_R(u_0^{-2})$ для индекса политропы, имеющей одинаковый радиус с белым карликом с одинаковыми P_c и ρ_c ; соответствующая кривая показана на рисунке, кр. 2. Аналогичным образом можно получить зависимость индекса политропы n_M , имеющей то же значение массы, что белый карлик с одинаковыми P_c и ρ_c . Соответствующая зависимость $n_M(u_0^{-2})$ приведена на рисунке, кр. 3.

6. Таким образом, сравнение структуры и параметров белых карликов и политроп показывает, что при всех значениях имеют место соотношения:

$$3 > n_M > n_R > n_Q > 1,5 \quad (15)$$

Это соотношение вместе с тем обстоятельством, что во внутренних областях белого карлика эффективное значение показателя политропы больше, чем во внешних областях, приводит к выводу, что масса белого карлика определяется более внутренними областями, чем радиус и тем более, чем потенциальная энергия звезды. Заметим, что соотношения (15) и кривые на рисунке не зависят от μ .

Литература

1. Чандрасекар С. Введение в учение о строении звезд. — М.: Изд-во инст. лит., 1950.
2. Эминзаде Т. А. — ДАН АзССР, 15, 1959, 1005.
3. Эминзаде Т. А. — Циркуляр ШАО, № 3, 1971, 9, 10.
4. Schatzman T. White Dwarfs. — Amsterdam, 1958.

Шемахинская астрофизическая обсерватория, Научно-производственное объединение космических исследований

Поступило 13. VI 1986

З. Ф. Сеидов, П. И. Сеидова,

AF ЧЫРТДАНЛАР ВЭ ПОЛИТРОПАЛАР

Мәгаләдә ағ чыртдан улдузларын дахили гурулушу вэ физики параметрләри политропаларын ејни хассәләри илә мугајисә едилмәсиндән данышылыр.

Z. F. Seidov, P. I. Seidova

WHITE DWARFS AND POLYTROPES

The internal structure and global physical parameters of white dwarf stars and polytropes are compared.

М. А. ШАХГЕЛЬДИЕВ, Р. М. ШАМХАЛОВ, В. В. ГОРЯЧЕВ

О ПРИРОДЕ «АКТИВНЫХ АЛКИЛИРУЮЩИХ ФОРМ» В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
Т. Н. Шахтагинским)

С целью выяснения характера и механизма взаимодействий в ряду систем алкилирующих агент — протонная кислота, важных для понимания процессов, протекающих при алкилировании ароматических соединений, мы изучили методами спектроскопии ЯМР¹H и ¹³C поведение спиртов ROH и эфиров R₂O (где R=CH₃, C₂H₅, n—C₃H₇, изо—C₃H₇, C₆H₁₁) при растворении их в протонных кислотах.

Спирты и эфиры в 17—72% HClO₄, 20—80% H₂SO₄ и 40—85% H₃PO₄ дают прозрачные и бесцветные растворы, спектры ЯМР¹H которых, снятые после выдержки при 20° в течение 24 ч, не изменялись. При нейтрализации этих растворов во всех случаях регенерировались исходные спирты и эфиры (идентифицированы по ГЖХ). Спектры таких растворов хорошо разрешенные и типичны для обстоятельно изученных оксониевых ионов [1]. Химические сдвиги (ХС) протонных сигналов всех фрагментов алкильного радикала спирта и эфира изменяются с концентрацией кислоты, сдвигаясь в область слабого поля тем больше, чем выше содержание кислоты в растворе. ХС α-протонов, в зависимости от концентрации кислоты, лежат в интервале δ 3,75—4,99 и δ 3,32—4,51 м. д. для спиртов и эфиров соответственно (табл. 1). Сигналы групп OH₂⁺ и OH⁺ из-за наложения протонного обмена с кислотной средой наблюдать не удалось. Никаких других сигналов (даже очень слабых), отвечающих карбониевым ионам R⁺, в спектрах ЯМР¹ H не обнаружено.

Растворение спиртов и эфиров в кислотах приводит к закономерному смещению ХС фрагмента C₁—O (в спектрах ЯМР¹³C) в слабое поле на 1—25 м. д. (табл. 2) с ростом кислотности среды. Это указывает на появление на C₁-атоме частичных положительных зарядов, величина которых возрастает по мере повышения кислотности среды. Как известно [2], между ХС и величиной положительного заряда на атоме ¹³C наблюдается линейная зависимость. При этом коэффициент пропорциональности между изменением ХС и величиной положительного заряда равен 200+20 м. д. /ед. заряда [3].

Важно подчеркнуть, что величина ХС C₁-атома симбатна реакционной способности соответствующих спиртов и эфиров при алкилировании ими ароматических соединений в присутствии протонных кислот [4]. Повышение величины эффективного положительного заряда на «карбониевом» атоме (т. е. уменьшение экранирования) ведет к повы-

Таблица 1

Положение сигналов в спектрах ЯМР¹Н растворов спиртов в кислотах

Соединение	Химические сдвиги (м.д.)					
	72% HClO ₄			80% H ₂ SO ₄		
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₁	H ₂	H ₃
1. CH ₃ OH	3,95			3,80		
2. CH ₃ CH ₂ OH	4,26	1,61		4,10	1,45	
3. CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	3,92	1,50	0,65	3,76	1,35	0,59
4. (CH ₃) ₂ CHOH	4,76	1,42		4,60	1,26	
5. CH ₃ CH ₂ + ^a	6,22	1,94				
6. (CH ₃) ₂ CH+ ^b	13,5	5,06				
7. (CH ₃) ₂ CHF ^b	4,64	1,23				

Примечание. ^a Данные Дж. Олы (система C₂H₅F₁—SbF₆, растворитель SO₂);
^b Данные Дж. Олы.

Таблица 2

Положение сигналов в спектрах ЯМР¹³С растворов спиртов и эфиров в кислотах

Соединение	Химические сдвиги (м.д.)					
	72% HClO ₄			83% H ₂ SO ₄		
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
1. CH ₃ OH	58,45			53,48 58,51		
2. CH ₃ CH ₂ OH	69,64	26,08		64,00 68,63	14,38 13,97	
3. CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	68,99	22,48	8,77	64,21 68,99	14,52 14,11	9,33
4. (CH ₃) ₂ CHOH	78,56	25,32		76,45 80,59	22,00 21,51	
5. (CH ₃) ₂ CHOH ^a	68,10	23,29				
6. (CH ₃) ₂ CHO+ ^b	319,6	61,8				
7. (CH ₃) ₂ SO ₄				61,92		
8. (CH ₃ CH ₂) ₂ O	70,33	12,51		70,74	12,91	

Примечание. ^a В 85% H₃PO₄; ^b Данные Дж. Олы (для раствора в SO₂ClF—SbF₆).

30

шению «жесткости» (электрофильности) карбониевого центра (в смысле принципа жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [5]). Это, в свою очередь, приводит к повышению «активности» алкилирующего интермедиа, росту его реакционной способности, увеличению степени перегруппировок, возрастанию *o*—*n*-соотношения.

Интересным оказался тот факт, что в спектрах ЯМР¹³С спиртов (но не эфиров) в H₂SO₄ (70—90%) наблюдается по два сигнала от каждого из углеродных атомов, что указывает на присутствие в растворах двух разных частиц. Естественно заключить, что одной из этих частиц является оксониевый ион R OH₂⁺ (сигналы в более сильном поле). Анализ спектров и их сопоставление со спектрами растворов алкилсерных эфиров и диалкилсульфатов в H₂SO₄ позволил приписать второй частице строение кислого эфира ROSO₂OH или его протонированной формы +HROS₂OH (сигналы в более слабом поле).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что образования карбониевых ионов в исследованных растворах практически не происходит. Хорошо известно [6], что образование карбониевых ионов легко обнаруживается в спектрах ЯМР¹³С по появлению новых сигналов, резко сдвинутых в сторону слабого поля. Так, ¹³С-сдвиги sp²-атома углерода и группы CH³ в изопропилкатионе равны соответственно δ 319,6 и 61, 8 м. д.

С другой стороны, известно, что реакция ионного гидрирования происходит лишь в тех случаях, когда гидрируемые соединения способны образовывать в условиях реакции относительно стабильные карбониевые ионы. Циклогексанолы, как и неразветвленные циклоолефины, в частности, циклогексен, в реакцию ионного гидрирования не вступают [7]. Следовательно, для описания процессов гидрирования не вступают карбоний-ионными схемами, необходимо привлекать и более сложные схемы, учитывающие образование оксониевых ионов и кислых эфиров (и их протонированных форм).

Следует подчеркнуть, что гипотеза А. М. Бутлерова о промежуточном образовании кислых эфиров как алкилирующих агентов в присутствии протонных кислот поддерживалась В. И. Ипатьевым, А. В. Топчиным, Я. М. Паушкиным [8]. М. А. Далин и соотр. [9], О. В. Сигов [10] предполагают, что сернокислотное алкилирование ароматических углеводородов протекает с образованием ионов алкоксона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР измерены на спектрометрах T-60 «Varian» (¹H НО МГ), GX-60 «Jeol» (¹H НО МГц, ¹³С 15,03 МГц)—400, «Bruker» (¹H 400 МГц, ¹³С 100,62 МГц).

Образцы представляли собой 1—10%-ные растворы исследуемых веществ в кислотах. При записи спектров ЯМР¹Н вещества находились в стандартных 5-миллиметровых ампулах. Спектры ЯМР¹³С сняты в 8-и 10-миллиметровых ампулах.

В качестве эталона использовали тетраметилсилан (ТМС). Значения химических сдвигов (ХС) выражены в шкале δ по отношению к сигналу ТМС. Точность определения ХС¹Н не ниже ±0,02 м. д., ХС¹³С— ±0,05 м. д.

Спектры ЯМР¹³С получали при естественном содержании изотопа углерода в импульсном режиме с последующим преобразованием Фурье

с полным и неполным подавлением сигналов протонов, резонансные условия стабилизировали по ядрам дейтерия в D_2O . Для отнесения спектральных линий использовали ненастроенный двойной магнитный резонанс. Число накоплений варьировали от 50 до 1000 в зависимости от концентрации раствора.

При проведении экспериментов частичной развязки от протонов частоту протонного облучения изменяли на 700—1500 Гц относительно ее значения при полной развязке от протонов, мощность облучения протонов понижали до 1/4 ее первоначальной величины, а число накоплений увеличивали в 2—4 раза в зависимости от концентрации.

Литература

1. Olab G. A., White A. M., O'Brien D. H. — Chem. Rev., 1970, 70, 561.
2. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода/ Для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975.
3. Stothers J. B. — Carbon-13 NMR Spectroscopy Acad. Press, N. Y., 1972.
4. Olab G. O. (Ed.) Friedel-Crafts and Related Reactions, Wiley, N. Y., 1963, vol. I, II.
5. Majewski P. T. — Wado Chem., 1972, 26, 323.
6. Olab G. O., White A. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 5801.
7. Парнес З. Н., Болестова Г. И., Курсанов Д. Н. — ЖОрХ, 1977, 13, 476.
8. Шитнева И. Е. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Ин-т истории, естествозн. и техн. — М., 1971.
9. Далин М. А., Маркосов П. И., Шеменова Р. И., Прокофьева Т. В. Алкилирование бензола олефинами. — М.: ТИТЛ, 1957.
10. Ситов О. В. Автореф. дисс... канд. хим. наук. — Воронеж: Воронежский технологический институт, 1972.

Азербайджанский политехнический институт им. Ч. Ильдрыма

Поступило 13. III 1987

Р. М. Шамхалов, М. А. Шаһкәлдијев, В. В. Горјачев

АЛКИЛЛӘШМӘ РЕАКСИЈАЛАРЫНДА ПРОТОН ТУРШУЛАРЫН ИШТИРАКЫНДА «АКТИВ АЛКИЛЛӘШДИРИЧИ ФОРМАЛАРЫН» ТӘБИӘТИ ҲАГГЫНДА

Ароматик бирләшмәләрин алкилләшмә просесләриндә алкилләшдиричи агент-протон туршусу арасында баш верән гаршылыгы тә'сирин характер вә механизминин ајдынлашдырмаг мәгсәдилә спирт ROH вә эфирләрин R_2O протон туршуларында һәлл олан заман өзләринин нечә апардыгылары NMR 1H вә ^{13}C спектроскопик методларла өјрәнилмишдир (һарада $R=CH_3, C_2H_5, N=C_3H_7, H_3CO-C_3H_7, C_6H_{11}$).

M. A. Shahgaldiev, R. M. Shamhalov, V. V. Goriachev

ABOUT A NATURE OF THE „ACTIVE ALKYLATION FORMS“ IN THE ALKYLATION REACTIONS WITH PROTON ACIDS

The authors investigate a behavior of alcohol ROH and ethers R_2O during dissolution in the proton acids to clear up the mechanism and the character of interaction between the alkylating agent and the proton acid in the alkylation processes of aromatic compounds (where $R=CH_3, C_2H_5, N=C_3H_7, H_3CO-C_3H_7, C_6H_{11}$).

ТОМ XLIII ЧИЛД

УДК 547.464.6+541.63.127

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. МУСТАФАЕВ, чл.-корр. М. М. ГУСЕЯНОВ, А. Б. ИМАМАЛИЕВ

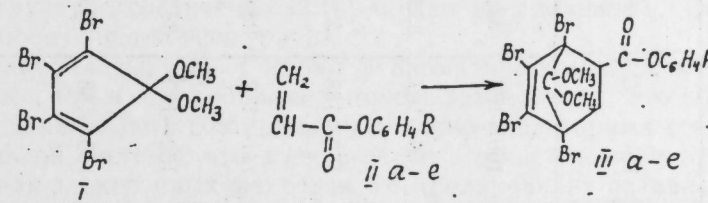
ПОЛИБРОМЦИКЛОПЕНТАДИЕНЫ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА

Сообщение IX. Исследование реакции 5,5-диметокситетрабромциклопентадиена с фенилакрилатами

Из замещенных циклопентадиена 5,5-диметокси-1, 2, 3, 4-тетрабромциклопентадиен является относительно малоисследованным соединением в реакции диенового синтеза, хотя как сам диен, так и аддукты, полученные на его основе, представляют теоретический и практический интерес.

Ранее нами была изучена реакционная способность гексабромциклопентадиена в реакции диенового синтеза с фенилакрилатами [1] и показано, что реакции способствуют донорные и акцепторные заместители в фенилакрилатах. Высказано мнение, что исследованная диен-диенофильная система реагирует по «нейтральному» типу диенового синтеза.

В продолжении наших исследований в данной работе изучена реакция диеновой конденсации 5,5-диметокси-1, 2, 3, 4-тетрабромциклопентадиена (ДМТБЦПД) в реакции диенового синтеза с фенилакрилатами (Па-е) с тем, чтобы выяснить, не происходит ли трансформация типа реакции при замещении двух gem-атомов брома в гексабромциклопентадиене на метоксигруппы.



где $R=OCH_3$ (II a, III a), CH_3 (II б, III б), H (II б, III б), Br (II г, III г), Cl (II г, III г), NO_2 (II е, III е).

Реакцию конденсации ДМТБЦПД с фенилакрилатами (Па-е) проводили при нагревании (8 ч, 120°) в среде хлорбензола. Данные элементного анализа (табл. 1) подтверждают состав аддуктов (Ша-е), а ИК- и ПМР-спектры однозначно доказывают их структуру. В ИК-спектрах (Ша-е) обнаружены характерные для карбонильной группы ν ($C=O$) частоты в области 1760—1780 cm^{-1} . Из данных табл. 1 видно, что для всех соединений (Ша-е) является характерной несколько пониженная частота ν ($Br\ C=C\ Br$) 1570—1585 cm^{-1} , обусловленная наличием атомов брома у двойной связи [2, 3]. Данные ПМР-спектров приведены в табл. 1, из которой видно, что протоны метоксигрупп в аддуктах (Ша-е) неэквивалентны из-за различного расположения их относительно двойной углерод-углеродной связи. Для установления конфигурации

Таблица 1

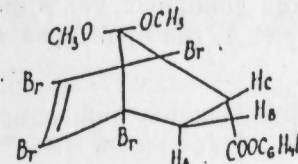
Константы, спектральные и аналитические данные аддуктов диенового синтеза (IIIa-e)

Соединение	R	Выход, %	R _f	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					C	H	Br		C	H	Br
IIIa	OCH ₃	87	0,92	106—107	32,52	2,34	51,24	C ₁₇ H ₁₆ O ₂ Br ₄	32,81	2,58	51,60
IIIб	CH ₃	85	0,92	166—167	33,54	2,27	52,76	C ₁₇ H ₁₆ O ₄ Br ₄	33,77	2,51	52,98
IIIв	H	86	0,94	152—153	32,26	2,18	54,02	C ₁₆ H ₁₄ O ₄ Br ₄	32,54	2,37	54,23
IIIг	Br	84	0,94	141—142	28,61	1,71	59,61	C ₁₆ H ₁₂ O ₄ Br ₅	28,76	1,94	59,79
IIIд	Cl	84	0,93	132—133	30,57	1,92	50,92 Cl 5,52	C ₁₆ H ₁₂ O ₄ Br ₄ Cl	30,74	2,08	51,2 Cl 5,68
IIIe	NO ₂	83	0,91	135—136	30,01	1,88	50,08 N-1,92	C ₁₅ H ₁₂ O ₆ NBr ₄	30,23	2,04	50,39 N-2,2

Окончание табл. 1

№ соед.	Химический сдвиг, γ, м.д.					ИК-спектр, см ⁻¹
	H _A	H _B	H _C	OCH ₃	C ₆ H ₄	
IIIa	2,35	2,50	3,40÷3,58	3,60с 3,67с	6,90÷7,40 м (5H)	1765 (C=O), 1575 (C=C) 1185—1205 (C—O—C)
IIIб	2,30	2,50	3,40÷3,65	3,55с 3,62с	6,80÷7,20 м (4H)	1765 (C=O), 1580 (C=C) 1190—1205 (C—O—C)
IIIв	2,35	2,55	3,45÷3,65	3,55с 3,62с	6,50÷6,90 м (4H)	1770 (C=O), 1580 (C=C) 1190—1205 (C—O—C)
IIIг	2,30	2,52	3,30÷3,45	3,55с 3,62с	6,65÷7,15 м (4H)	1770 (C=O), 1580 (C=C) 1140—1210 (C—O—C)
IIIд	2,35	2,55	3,40÷3,60	3,60с 3,67с	6,80÷7,50 м (4H)	1770 (C=O), 1580 (C=C) 1180—1210 (C—O—C)
IIIe	2,15	2,40	3,05÷3,40	3,45с 3,53с	6,60÷7,80 м (4H)	1775 (C=O), 1580 (C=C) 1195—1205 (C—O—C) 1390 и 1515 (NO ₂)

синтезированных соединений (Ша-е) представляют интерес сигналы протонов H_A, H_B, H_C. Установлено, что они образуют типичную трехспиновую систему, представленную в спектрах тремя квартетами. Однако протоны метоксигруппы в аддуктах (Ша-е) перекрывают сигналы H_C атома водорода и в связи с этим определить J_{H_BH_C}, J_{H_AH_C} не удастся. Как известно, данные ПМР-спектров не могут однозначно свидетельствовать об эндо- или экзо-конфигурации аддуктов, но принимая во внимание величины химических сдвигов метиновых протонов других близких по структуре соединений [2, 3] можно предположить, что аддукты (Ша-е) имеют эндо-конфигурацию.



Фенилакрилаты (Па-е) имеют в ароматическом ядре как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители. Это должно приводить к изменению в соотношении донорно-акцепторных свойств диенофильной системы, что в свою очередь может повлечь за собой изменение как электронных факторов, контролирующей активность аддендов, так и типа реакции.

В настоящей работе нами изучена также активность ДМТБЦПД в реакции конденсации с фенилакрилатами (Па-е). Кинетика данных реакций изучена полярографическим методом по изменению во времени концентрации ДМТБЦПД в реакционной смеси.

Предварительно исследовано полярографическое поведение ДМТБЦПД и фенилакрилатов (Па-е) на ртутном капельном электроде в диметилформалидных растворах на фоне водистого тетраэтиламмония. Установлено, что присутствие диенофилов (Па-е), хлорбензола и конечных аддуктов (Ша-е) в смеси не является помехой для полярографического определения текущей концентрации ДМТБЦПД в реакционной смеси.

Кинетические параметры изученных реакций приведены в табл. 2. Кинетические исследования реакции диеновой конденсации ДМТБЦПД с фенилакрилатами (Па-е) показывают, что реакции характеризуются

небольшими энергиями активации и большими отрицательными величинами энтропии активации. Эти характеристики указывают на согласованный характер циклоприсоединения.

Как видно из полученных данных (табл. 2), наблюдается тенденция к увеличению реакционной способности ДМТБЦПД в реакции диенового синтеза с фенилакрилатами (Па-е).

Таблица 2

Константы скорости и активационные параметры реакций диенового синтеза 5,5-диметокситетрабром-1,3-циклопентадиена с фенилакрилатами (Па-е)

Реагенты	P, 10 ³ л/моль с			E _a кДж/моль	ΔH [‡] кДж/моль	lg A	-ΔS [‡] Дж/моль
	100°C	110°C	120°C				
I, Па	60,8	94,7	160,5	67,0	63,6	6,1	196,6
I, Пб	51,4	82,6	124,7	69,5	66,1	6,4	194,1
I, Пв	41,1	67,4	105,8	70,3	66,9	6,4	193,3
I, Пг	53,7	79,2	127,5	69,0	65,7	6,3	195,0
I, Пд	54,6	82,7	129,3	67,8	64,4	6,1	196,2
I, Пe	75,1	130,7	267,9	64,8	60,2	5,9	198,3

нового синтеза с фенилакрилатами (Па-е) при введении в фенильное ядро как донорных, так и акцепторных заместителей. Это наглядно видно из рис. 1, где приведена зависимость относительной реакционной спо-

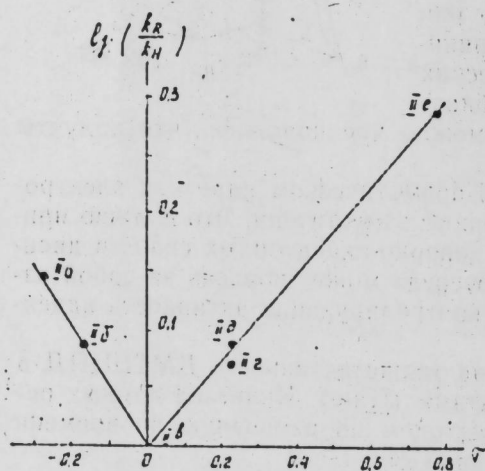


Рис. 1. Зависимость реакционной способности фенилакрилатов (Па-е) в реакции диенового синтеза с 5,5-диметокситетрабром-1,3-циклопентадиенами от σ -констант Гаммета (110°)

способности фенилакрилатов (Па-е) в реакции диенового синтеза с ДМТБЦПД от σ -констант Гаммета. Причиной подобной картины в пределах одной реакционной серии является главное изменение типа реакции при переходе от электронодонорных к электроакцепторным заместителям в ароматическом ядре диенофилов (Па-е).

Таким образом, наиболее вероятной причиной такого кинетического поведения в пределах исследованной реакционной серии является сближенность энергетических уровней высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) с низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО)

в ДМТБЦПД (рис. 2), что обуславливает большую стабилизацию переходного состояния за счет взаимных орбитальных взаимодействий ДМТБЦПД и фенилакрилатов (Па-е).

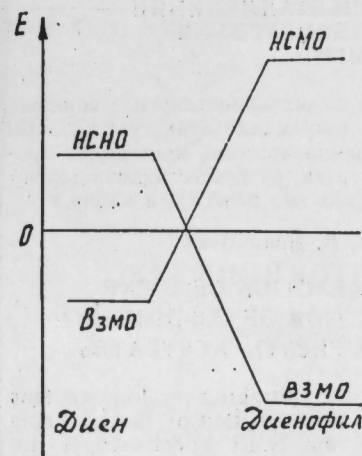


Рис. 2. Схема межмолекулярного орбитального диенового синтеза

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры аддуктов в вазелиновом масле получены на спектрофотометре «UR-20», а ПМР-спектры измерены на приборе «Tesla» с рабочей частотой 80 МГц, растворитель — CCl_4 , внутренний стандарт — ТМС.

Константы скорости реакций второго порядка (точность ± 5) определяли полярографическим методом по изменению концентрации аддуктов на полярографе «ОН-101». Приведенные величины вычислены как среднее из 3—4 параллельных опытов.

Для кинетических опытов использованы свежеприготовленные образцы ДМТБЦПД и фенилакрилатов (Па-е), полученные по методу [4]. Чистоту веществ контролировали ТСХ на незакрепленном слое силикагеля марки «КСК» в системе бензол—дихлорэтан—уксусная кислота (4:1, 5:1), проявление УФ-светом.

Кара-замещенным ароматическим сложным эфирам -1, 4, 5, 6-тетрабром-7, 7-диметоксибицикло (2, 2, 1)-гепт-5-ен-2-диметокситетрабромциклопентадиена в 30 мл хлорбензола добавили 0,03 моля соответствующего фенилакрилата (Па-е), 0,1 г гидрохинона и нагревали 8 ч при 120°. По окончании реакции хлорбензол отгоняли в вакууме, аддукты (Ша-е) перекристаллизовывали из смеси эфир-гексан. Физико-химические константы синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Литература

1. Мустафаев А. М., Имамалиев А. Б., Гусейнов М. М.—ЖОрХ, 1985, 296.
2. Мустафаев А. М., Адыгезалов Н. Р., Бердников Е. А., Бубенко Г. Г., Конопалов А. И., Гусейнов М. М.—ЖОрХ, 1981, т. 17, вып. 1, с. 98—102.
3. Мустафаев А. М., Алекперов Н. А., Гусейнов М. М., Имамалиев А. Б., Мехтиева С. И.—ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 8, с. 1691—1696.
4. Giovanna Pizzirani, Pierluigi Magagnoli, Pado Giusti. — J. Pol. Sci., part A-2, 1971, vol. 9, No. 6, p. 1133—1145.

Институт хлороорганического синтеза
АН АзССР

Поступило 6. 11 1986

А. М. Мустафаев, М. М. Гусейнов, А. Б. Имамалиев

ТӘРКИБИНДӘ ЧОХЛУ БРОМ ОЛАН ТСИКЛОПЕНТАДИЕНЛӘРИН ДИЕН
СИНТЕЗИНДӘ ӨЗЛӘРИНИ АПАРМАСЫ.
IX. 5,5-ДИМЕТОКСИТЕТРАБРОМТСИКЛОПЕНТАДИЕНИНИН
ФЕНИЛАКРИЛАТЛАР ИЛӘ ДИЕН КОНДЕНСАЦИЯСИ
РЕАКЦИЯСЫНЫН ТӘДГИГИ

Мәгаләдә 5,5-диметокситетрабромтсиклопентадиенин фенилакрилатлар илә конденсацияләшмәси реакциясынын оптимал шәранти, алынган јени үзвү маддәләрин гурулушлары ИК вә ПМР-спектр үсуллары илә тәсдиғ олуиуиш вә һәмин процесин кинетикасы поляррография үсулу илә өјрәнилмишдир. Мә'лум олмушдур ки, бу процес икинчи тәртәб реакция тәилијинә табә олур вә «Нејтрал» тип реакциясы илә реакцияја кирир.

A. M. Mustafaev, M. M. Guseinov, A. B. Imamalieva

POLYBROMOCYCLOPENTADIENE IN THE REACTION OF DIENE
SYNTHESIS. REPORT IX. STUDY OF THE REACTION OF 5,5-DIMETHOXY-
TETRABROMOCYCLOPENTADIENE WITH PHENYL ACRYLATES

The reaction of diene condensation of 5,5-dimethoxytetra bromocyclopentadiene with phenyl acrylates is carried out, the structure and composition of the adducts obtained being confirmed by elementary analysis, IR and NMR spectroscopy. The reaction kinetics and activation parameters are determined by polarography. It is believed that the diene—dienophile system under study reacts according to neutral type of diene synthesis.

АЗӘРБАЈЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘ'РУЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLIII ЧИЛД

№ 6

1987

УДК 547.245

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

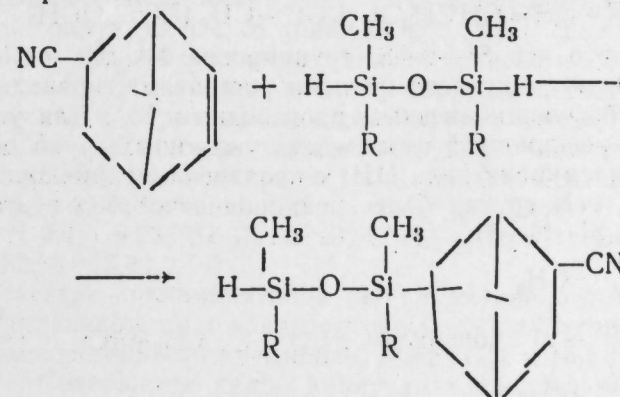
К. М. РУСТАМОВ, Р. А. СУЛТАНОВ, Г. А. САРЫЕВ, Р. И. МАМЕДОВА,
М. Ш. СУЛТАНОВА

КРЕМНИЙНИТРИЛЫ БИЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
Т. Н. Шахтахинским)

Нитрилы, не содержащие атом кремния, обладавая чрезвычайно высокой реакционной способностью, находят широкое применение в производстве синтетических волокон и пластмасс. Однако низкая термостойкость и термоокислительная стабильность этих материалов в значительной степени суживают диапазон практического применения их. Поэтому разработка методов синтеза цианоалкильных или цианоарильных производных кремния, которые с успехом могут быть использованы для получения полимерных материалов с заданными свойствами, является одной из важнейших задач синтетической химии кремния [1].

В связи с изложенным, в настоящей работе изучена реакция каталитического присоединения тетраалкилдигидродисилоксанов к 2-циано-бицикло (2, 2, 1) гептену-5, приводящая к соответствующим кремнийсодержащим нитрилам:



R = C₂H₅ (I), C₃H₇ (II), изо-C₃H₇ (III), C₄H₉ (IV), изо-C₄H₉ (V), C₅H₁₁ (VI), изо-C₅H₁₁ (VII), C₆H₅ (VIII).

Приведенная структура аддуктов (I—VIII), индивидуальность которых установлена тонкослойной хроматографией (ТСХ), подтверждена исследованием их спектров инфракрасного поглощения. Так, в ИК-спектре кремнийнитрила (III) имеются полосы поглощения 1050 и 2220 см⁻¹, присущие валентным колебаниям Si—O—Si; и C≡N групп соответственно, а также интенсивный пик 2105 см⁻¹, принадлежащий асимметричным колебаниям Si—H[2]. Последний исчезает при присоединении к

онную массу перемешивали еще 8 ч при температуре кипения эфира, а затем обработали подкисленной водой. Отделили водный слой от органического и последний сушили над прокаленным сульфатом магния. После отгонки растворителя вакуумной перегонкой выделено 15,4 г (58%) кремнийкетона (XI) с т. кип. 141—142° (03 мм), n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 0,9504, M_R 104,31, вычислено, 104,21. Найдено, %: С 64,41, 64,62; Н 10,61, 10,73; Si 15,72, 15,93. $C_{19}H_{38}O_2Si_2$. Вычислено, %: С 64,34; Н 10,80; Si 15,84.

Выводы

Разработан метод синтеза кремнийсодержащих нитрилов бициклического ряда, основанный на реакции каталитического присоединения тетраалкилдигидросилоксанов к 2-цианобцикло (2, 2, 1) гептену-5 в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Показано, что полученные кремнийнитрилы обладают высокой реакционной способностью и легко вступают во взаимодействие с пропаргилглицидиловым эфиром, метанолом и пропилмагнийхлоридом с образованием соответствующих производных кремния.

Литература

1. Вдовин В. М., Петров А. Д. — Усп. химии, 1962, 31, 793. 2. Казыцина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: ВШ, 1971. 3. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. — Силиконы. ГХИ, 1960. 4. Воронков М. Г., Мелишкевич В. П., Южелевская Ю. А. Силоксановая связь. — М.: Наука, 1976.

Сумгаитский филиал АзИНЕФТЕХИМа
им. М. Азизбекова

Поступило 20. III 1986

К. М. Рустамов, Р. А. Султанов, И. А. Сарыев, Р. И. Маммадова,
М. Ш. Султанова

БИТСИКЛИК СЫРАНЫН СИЛИСИУМНИТРИЛЛЭРИ

Тетраалкилдигидросилоксанларын 2-цианобитсикло (2, 2, 1) — гептен-5-э платин-гидрохлорид туршусунун иштиракы илэ каталитик бирлэшмәси реакциясына әсәсләнмиш битсиклик сыранын силисиум тәркибли нитрилләрин синтези методу ишләнмишдир. Мәгаләдә алынмиш силисиумнитрилләр жүксәк реакцияја кирмә габилитәтинә маллик олуб, пропаркилглицидил эфири, метанол вә пропилмагнесиумхлорид илэ асан гаршылыгылы тәсирдә оларар, силисиумун ујғун төрәмәләрини әмәлә кәтирмәсиндән бәһс едир.

К. М. Rustamov, R. A. Sultanov, G. A. Saryev, R. I. Mamedova,
M. Sh. Sultanova

SILICON NITRILES OF BICYCLIC SERIES

A synthesis of silicon-containing nitriles of bicyclic series is developed, based on the reaction of catalytic addition of tetra-alkyldihydrodisiloxanes with 2-cyanobicyclo (2, 2, 1) heptene-5 in the presence of platinum hydrochloric acid. The silicon nitriles thus obtained are shown to have high reactivity and to interact readily with propargylglycidyl ether, methanol and propylmagnesium chloride to form respective silicon derivatives.

УДК 541.123.3

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чл.-корр. АН АзССР П. Г. РУСТАМОВ, С. Ю. АСАДОВА,
М. Р. АЛЛАЗОВ, А. А. МОВСУМ-ЗАДЕ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Co_3Sn_2 С ТЕЛЛУРОМ

Система Co_3Sn_2 —Te является сечением тройной системы Co—Sn—Te, интерес к исследованию которой обусловлен тем, что следует выяснить совместимость теллурида олова с переходными элементами, в част-

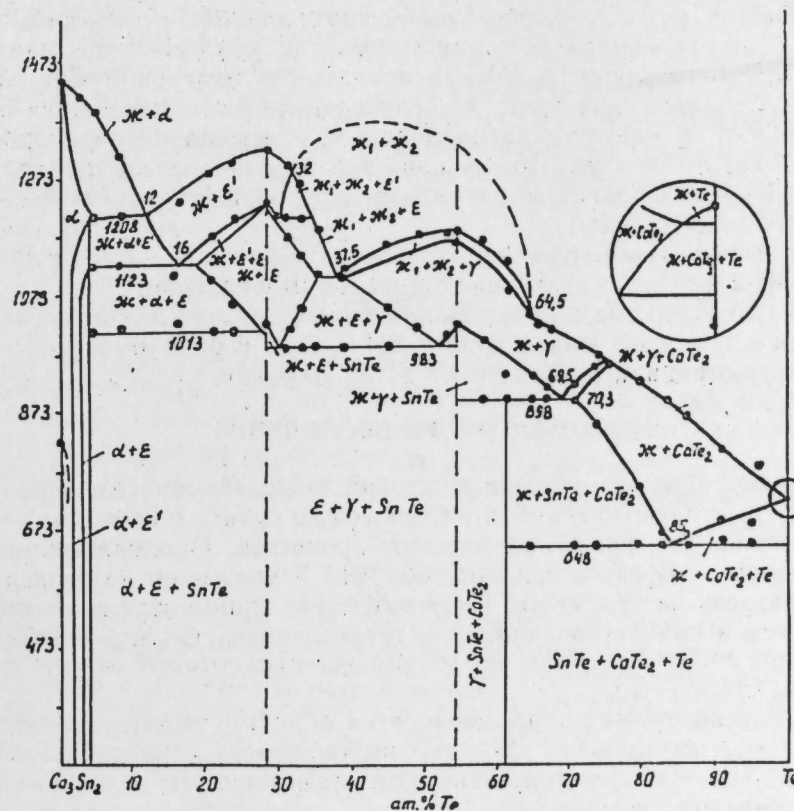


Диаграмма состояния разреза Co_3Sn_2 —Te

ности элементами семейства железа. Так, в работах [1, 2] указывается на сложный характер взаимодействия металлов с теллуридом олова. Однако при этом не определены межграницные фазы и характер их образования. Для решения данного вопроса были опубликованы неко-

торые разрезы тройной системы Co—Sn—Te [3, 4]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена определению характера физико-химического взаимодействия, протекающего в разрезе $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{—Te}$.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы синтезировались прямым сплавлением элементов: олова марки В-3, теллура марки ТВ-4 и кобальта электролитического с содержанием примесей менее 0,1% в вакуированных до 0,1 Па кварцевых ампулах при 1070—1470 К в течение 8 ч с периодическим перемешиванием. Такой большой интервал максимальной температуры синтеза связан со значительной упругостью паров свободного теллура в некоторых сплавах и высокой температурой конгруэнтного плавления (1447 К) соединения Co_3Sn_2 . Охлаждение продуктов синтеза осуществляли со скоростью 50 град/мин с выдержкой на 50÷100 К ниже температуры солидуса. Сплавы отжигались при 873 К, а некоторые, богатые теллуrom, при 573 К. Отжиг продолжали до достижения равновесного состояния, что контролировали микроструктурным анализом.

Полученные сплавы компактные, устойчивые на воздухе.

В качестве методов физико-химического анализа использовали результаты дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов и измерения микротвердости. ДТА сплавов проводили на основе термограмм, снятых на пирометре НТР-75 с платино-платинородиевой термопарой со скоростью нагрева 7 град/мин. При этом в качестве эталона взята прокаленная окись алюминия. Обратимость фазовых переходов установили снятием термограмм охлаждения.

Дифрактограммы порошков отожженных образцов снимали на приборе ДРОН-2 на CuK_α -излучении с никелевым фильтром.

МСА шлифованных и полированных алмазной пастой образцов осуществляли с помощью микроскопа МБИ-6. При необходимости поверхность шлифов травили разбавленной (1:5) хромовой смесью,

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограммах наблюдаются обратимые термические эффекты, по характеру и расположению которых можно судить о сложном характере протекающих физико-химических процессов. Продолжительность изотермических эффектов при 648, 898, 1013 К указывает на разделение данного разреза на три части. Изотермические линии отражают границы солидуса в каждом подчиненном треугольнике: $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{—SnTe—e}$ ($\text{Co}_0\text{Sn}_4\text{Te}_4$); $\text{SnTe—e—Co}_3\text{Te}_4$, $\text{SnTe—Co}_3\text{Te}_4\text{—Te}$, которые пересекаются с разрезом $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{—Te}$.

На рентгенограммах образцов из этих областей наблюдается набор рефлексов соответствующих фаз, что подтверждает неквазибинарность разреза $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{—Te}$. Действительно, при проведении МСА сплавы оказались в основном трехфазными. В части разреза $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{—Te}$, пересекающей первый подчиненный треугольник, наблюдали следующие фазы: α (твердый раствор на основе Co_3Sn_2), e (низкотемпературная модификация соединения $\text{Co}_0\text{Sn}_4\text{Te}_4$) и SnTe ; во втором подчиненном треугольнике сосуществует смесь трех фаз $e+\gamma+\text{SnTe}$, где γ -твердый раствор на основе соединения Co_3Te_4 , в

третьем, подчиненном треугольнике, наблюдается трехфазная область $\gamma+\text{SnTe}+\text{CoTe}_2$ до 61,54 ат. % Te , а в интервале 61,54÷100 ат. % Te область $\text{SnTe}+\text{CoTe}_2+\text{Te}$. Это связано с тем, что в третьем подчиненном треугольнике исследуемый разрез пересекает луч SnTe—CoTe_2 и соответственно разделяется на две части. Перитектическая реакция образования CoTe_2 происходит по реакции $\delta+\gamma\rightleftharpoons\text{CoTe}_2$ при 898 К. При этом тройная перитектическая точка соответствует составу 69,5 ат. % Te . Область первичного выделения неконгруэнтного соединения CoTe_2 начинается от 75 ат. % Te и доходит практически до угла теллура. Кристаллизация в этой части разреза завершается при 648 К, при этом инвариантное равновесие соответствует составу 85 ат. % Te . В интервале концентрации от 32 до 64,5 ат. % Te кристаллизация фаз происходит под расслаиванием. При этом внутри треугольника Co—Sn—Te установлено наличие широкой области расслаивания, которая не связана с областью расслаивания, указанной в разрезе Co—Te [5].

В части разреза $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{—Te}$, пересекающего первые два подчиненные треугольника, фазовое равновесие осложняется еще тем, что здесь отражен полиморфный переход e -фазы, часть которой происходит также под расслаиванием. Область первичной кристаллизации высокотемпературной e' -фазы захватывает концентрационный интервал от 12 до ~35 ат. % Te . Полиморфный переход $e'\rightleftharpoons e$ происходит эвтектондно, при участии жидкости, богатой как α -, так и γ -фазой. Этот процесс завершается по изотермическим линиям при 1123 и 1108 К соответственно.

Ветви первичной кристаллизации α -фазы пересекаются с ветвью первичной кристаллизации e' -фазы при 12 ат. % Te . Как указано выше, α -фаза обозначает область твердых растворов на основе Co_3Sn_2 , доходящую до 2 ат. % Te .

Выводы

1. Разрез $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{—Te}$ является неквазибинарным сечением тройной системы Co—Sn—Te , который пересекает три подчиненных треугольника. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{—SnTe—e}$ ($\text{Co}_0\text{Sn}_4\text{Te}_4$); $\text{SnTe—e—Co}_3\text{Te}_4$; $\text{SnTe—Co}_3\text{Te}_4\text{—Te}$.
2. В разрезе обнаружена область расслаивания от 32 до 64,5 ат. % Te и область твердых растворов на основе Co_3Sn_2 , доходящая до 2 ат. % Te .

Литература

1. Мархалия Т. П., Жуков А. П., Белоусов Е. П. — Изв. АН СССР, Неорганич. матер., т. 11, № 3, с. 438, 1973.
2. Bates H. E., Mudd F., Meinstein M. — Advanced Energy Convers., 1968, v. 7, No. 4, p. 275.
3. Мамедова С. Ю. Материалы конф. молодых научных сотрудников и аспирантов Института неорганич. и физ. химии. — Баку: Элм, 1976.
4. Алиджанов М. А., Курбанов И. Р., Сеидов М. Г., Алиева М. М., Довлетов К., Халилов М. М. — Азерб. хим. жур., № 4, 1982, с. 103.
5. Klepp K. O., Komarek K. L. — Monatsh. Chem., 1973, Bd 104, No. 1, S. 105.

Специальное конструкторско-технологическое бюро по комплексной переработке минерального сырья с опытным производством АН АзССР

Поступило 21. V 1986

П. Н. Рүстәмов, С. J. Әсәдова, М. Р. Әлләзов, А. А. Мөвсүмзәдә

CO₃Sn₂ ВЭ ТЕЛЛУРУН ГАРШЫЛЫГЛЫ ТӘСИРИ

Мәгаләдә ДТ, РФ, МГ анализ үсулларындан вә микробәрклијин өлчүлмәсіндән истифадә етмәклә илк дәфә олараг CO₃Sn₂-Te системинин һал диаграмы гурулмуш вә онун гејри квазибиар кәсик олдугу көстәрилмишдир. Системдә CO₃Sn₂ әсасында 2 ат. % Te-а гәдәр бәрк мәһлул, 32÷64,0 ат % Te-а гатылыг интервалында исә тәбәгәләшмә мүшәһидә олунмушдур.

P. G. Rustamov, S. Yu. Asadova, M. R. Allazov, A. A. Movsum-zade

INTERACTION OF Co₃Sn₂ WITH TELLURIUM

The cutting of Co₃Sn₂-Te is the non-quasi-binary section of Co-Sn-Te system which intersects three sub-triangles: Co₃Sn₂-SnTe-ε (Co₃Sn₂Te₄), SnTe-ε-Co₃Te₄, SnTe-Co₃Te₄-Te.

In this cutting the area of division into layers from 32 to 64.5 at. % Te and the area of hard solutions on the basis of Co₃Sn₂ up to 2 at. % Te are revealed.

УДК 539.104:547.962

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Я. ТАЛАЛ, И. Г. АЛИЕВ, Р. М. БАГИРОВ, З. М. РЗАЕВ

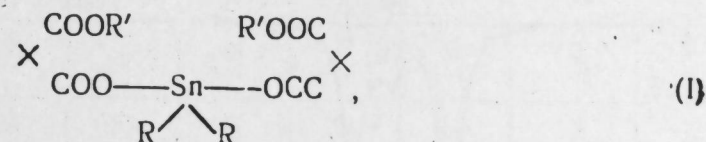
ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В НОВЫХ ХЛОР- И ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ДИКАРБОКСИЛАТАХ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
Г. Б. Абдуллаевым)

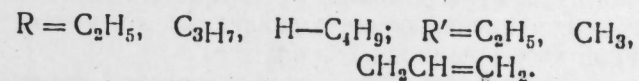
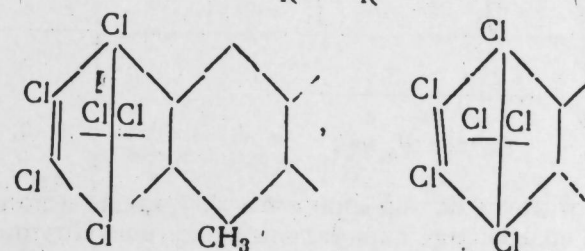
В последнее время достигнуты значительные успехи в области синтеза и применения оловоорганических соединений, обладающих комплексом специфических свойств (стабилизирующих, антивирусных, бактерицидных, антиобрастающих, каталитических и др.) [1—3].

Методом мессбауэровской спектроскопии можно получить важную информацию о строении функциональных оловоорганических соединений, необходимых для осуществления целенаправленного синтеза подобных соединений с заданными свойствами [4, 5].

В данной работе приводятся и обсуждаются результаты экспериментальных исследований методом мессбауэровской спектроскопии новых хлор- и оловоорганических соединений ароматического ряда общей формулы (1):



где



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

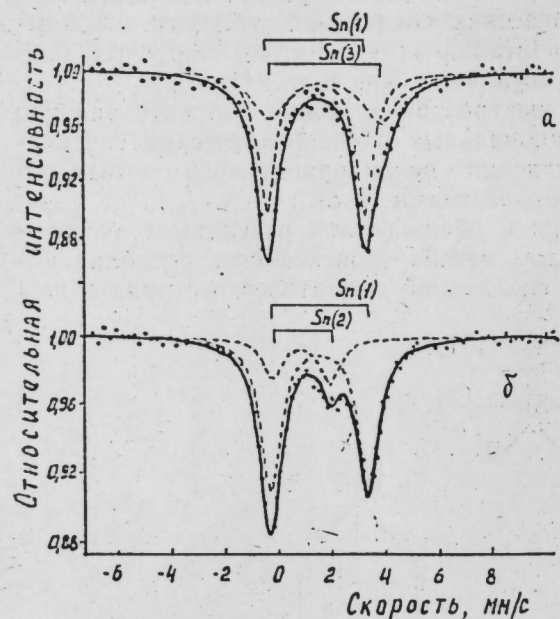
Исследуемые соединения синтезированы по ранее описанной методике реакцией моноалкиловых эфиров гексахлорциклоалкилатических дикарбоновых кислот с полидиалкилстанноксанами [6].

Мессбауэровские спектры снимали на установке электродинамического типа, работающей в режиме постоянных ускорений. Источником резонансных γ -квантов служил изотоп ^{119m}Sn в соединении Ca^{119m}SnO₃.

при комнатной температуре. Площадь измерительных кювет из оргстекла, в которые помещали порошки исследуемых образцов для мессбауэровского измерения, составляла 5 см². Толщина образцов по естественному изотопному составу была 20–25 мг/см². Спектрометр калибровали относительно по β-Sn и SnO₂, принимая значения расстояний между соответствующими линиями 2,70 мм/с. Спектры обрабатывали на ЭВМ БЭСМ-6 по программе «LOREN», разработанной в ИХФ АН СССР. Все значения изомерных сдвигов (δ) приведены относительно SnO₂. Погрешность при определении δ составляла не более ±0,03 мм/с и квадратурных расщеплений (Δ) не более ±0,06 мм/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые нами образцы соединений формулы I при температуре жидкого азота (80 К) имеют сложный мессбауэровский спектр (рисунки), состоящий, по крайней мере, из двух парциальных дублетов,



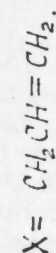
Мессбауэровские спектры соединений 2 (а) и 4 (б) при 80 К

отличающихся друг от друга по значениям δ и Δ, а также и по величине P, характеризующей содержание парциальных спектров. Поэтому структуру соединений формулы I можно представить как смесь координационно-связанных соединений олова с лигандами, отличающихся, в основном, структурой координационного узла.

В таблице, где представлены мессбауэровские параметры соединений (1) при 80 К, эти парциальные спектры обозначены как Sn(1) и Sn(2), а в случае обр. 4— Sn(1) и Sn(3). Анализ площадей под парциальными спектрами в предположении равенства f¹ для всех состояний при температуре 80 К показывает, что содержание (P) состояний Sn(2) во всех соединениях сравнительно мало, так, в случае обр. 2 оно составляет 20%, а в остальных случаях не превышает 10% общего спектра, в Sn(3) составляет 40%. Наблюдаемое незначительное состояние Sn(2) можно объяснить наличием в составе образцов промежуточных образо-

Параметры мессбауэровских спектров олово- и хлороорганических циклоаллифатических дикарбоксилатов при 80 К

№ п. п.	Соединение	Sn (1)			Sn (2)			Sn (3)							
		δ мм/с	Δ мм/с	P, %	δ мм/с	Δ мм/с	P, %	δ мм/с	Δ мм/с	P, %					
1		1,23	3,39	2,76	92	0,68	1,69	2,49	8	—	—	—	—	—	—
2		1,50	3,63	2,42	80	0,82	2,15	2,62	20	—	—	—	—	—	—
3		1,50	3,61	2,41	91	0,70	2,70	3,86	9	—	—	—	—	—	—
4		1,45	3,75	2,57	60	—	—	—	—	1,76	4,21	40	—	—	—
5		1,53	3,79	2,48	90	0,78	2,83	3,63	10	—	—	—	—	—	—
6		1,54	3,66	2,38	93	0,85	2,53	2,98	7	—	—	—	—	—	—

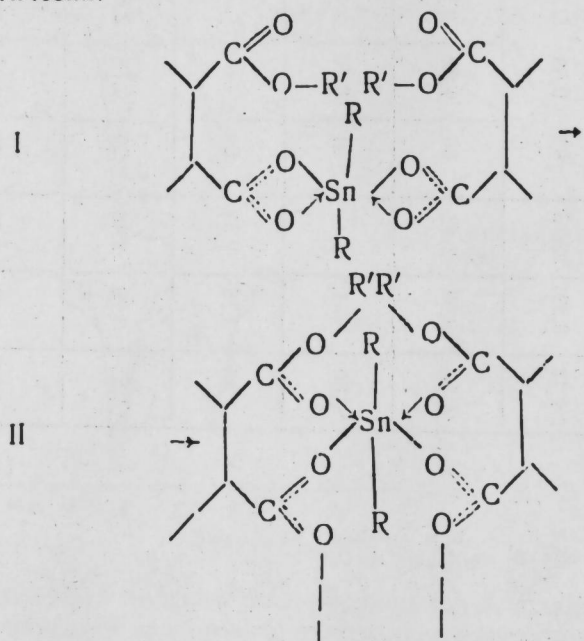


ванных, обусловленных конформационными особенностями циклоалифатических фрагментов молекул лигандов.

Характерной особенностью всех парциальных дублетных спектров является то, что во всех случаях отношение значений квадрупольных расщеплений на изомерный сдвиг (n) больше или равно 2, 4, что указывает на гексакоординационное состояние атома олова.

Параметры всех парциальных дублетов характерны для октаэдрических координационных соединений четырехвалентного олова (Sn(IV)) [7, 8]. Такая координация может осуществляться благодаря sp^3d^2 гибридизации валентных атомных орбиталей атома олова [9].

Атомы кислорода в карбоксильных группах лигандов имеют неподеленные пары электронов, а атомы олова — незаполненные орбитали. Следовательно, между атомами олова и карбонильного кислорода лигандов помимо валентных связей возникает донорно-акцепторное взаимодействие. Таким образом во всех соединениях комплексообразователь окружен бидентатными дикарбоксилатными лигандами, как это показано схематически:



Из схемы видно, что в обоих случаях (II и III) два атома кислорода карбоксильных групп лигандов ($\text{C}=\text{O}$) не связаны с центральным атомом олова (комплексообразователем), они, в принципе, могут связаться с другими атомами олова (межмолекулярная координация). Отсутствие эффекта Мессбауэра в данных образцах при комнатной температуре показывает, что в этих соединениях доля межмолекулярной координации незначительна.

Значение δ , будучи чувствительным к изменениям плотности s -электронов на ядре для состояния Sn(1) , в два раза больше, чем для состояния Sn(2) . Аналогичное имеет место при сравнении плотностей s -электронов на ядрах Sn(1) и Sn(2) . Это может быть обусловлено различной степенью экранизации s -электронов атома олова в соединениях I.

Из сравнительного анализа значений δ исследованных образцов со значением δ для чисто ионных и ковалентных координационных соединений Sn(IV) [4] следует, что химическая связь в случае соединений I имеет промежуточный характер. Причем, в случае Sn(1) и Sn(3) преобладает ковалентная, а в случае Sn(2) — ионная связь.

При сравнении величин δ (таблица) для соединений 1—3 (трициклоалифатических), 5 и 6 (бициклоалифатических) видно, что электроотрицательность соединений 1—3 заметно выше, чем соединений 5 и 6, которые можно объяснить влиянием хлор-заместителя на электронодонорность карбонильных групп. В соединениях 5 и 6 эффект хлор-заместителя значителен.

Во всех образцах обнаружено довольно большое квадрупольное расщепление линий, обусловленное сильной неоднородностью электрического поля вследствие искажения лигандного окружения атома олова.

Таким образом, установлено, что параметры мессбауэровских спектров в хлор- и оловоорганических соединениях циклоалифатического ряда существенно зависят от природы и структурных особенностей заместителей лигандов.

Литература

1. Рзаев З. М., Кочкин Д. А., Зубов П. И. — Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 2, с. 364.
2. Зубов П. И., Рзаев З. М., Кочкин Д. А., Сухарева Л. А., Вашков В. И. — Авт. свид. 181289, 1966, Бюл. изобр., 1966, № 9.
3. Зейналов И. П., Рзаев З. М., Бабаев А. Н. — Промышленность синтетического каучука, 1983, № 3, с. 9.
4. Greenwood N. N., Gibb T. C. *Mössbauer Spectroscopy*. — London, 1971.
5. Химические применения эффекта Мессбауэра. /Под ред. В. И. Гольданского. — М.: Мир, 1970.
6. Дуллалиев А. Д., Новобережская И. С., Рзаев З. М., Шахтахтинская Т. Н. В сб.: Исследования в области синтеза полимерных и мономерных продуктов. — Баку: Элм, 1979, с. 41.
7. Korecz L., Sagbier A. A., Bugov K. e. a. — *Inorg. Chim. Acta*, 1982, v. 58, p. 248.
8. Saraswat B. S., Srivastava G., Mehrotra R. C. — *Inorg. Chim. Acta*, 1979, v. 36, p. 289.
9. Гольданский В. И., Макаров Е. Ф., Стукан Р. А. и др. — Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 2, с. 400.

АГУ им. С. М. Кирова

Поступило 3. X 1986

А. Я. Талал, И. Г. Алиев, Р. М. Багиров, З. М. Рзаев ЖЕНИ ХЛОР ВЭ ГАЛАЈУЗВИ ДИКАРБОКСИЛАТЛАРДА МЕССБАУЕР ЕФФЕКТИ

Мәгаләдә ароматик вә тсиклоалифатик сыраннын жени хлор вә галајүзви бирләшмәләринин мессбауер спектроскопијасы методу илә експериментал тәдгигинин нәтичәләри музакирә олуур. Мүшәһидә олуумушдур ки, тәдгиг олуан нүмунәләр мүрәккәб мессбауер спектринә маликдир; мессбауер спектрләринин параметрләри дөрдвалентли галај ионларынын октаэдрик координасијалы бирләшмәләри үчүн характеристикдирләр; мессбауер спектрләринин параметрләри лигандларын әвәзедичиләринин тәбиәтиндән вә структур хүсуенјәтләриндән кәскин шәкилдә асылдырлар.

A. Ya. Tatal, I. G. Aliyev, R. M. Bagirov, Z. M. Rzayev

THE MÖSSBAUER EFFECT IN NEW CHLORINE- AND TIN-ORGANIC DICARBOXYLATES

The experimental results of investigation of new chlorine- and tin-organic dicarboxylates in aromatic and cycloaliphatic series by means of the Mössbauer effect method are discussed in this article.

It is discovered, that the species of the mentioned compounds have a complex Mössbauer spectrum. The parameters of the Mössbauer spectra are characteristic of 4-valent tin octahedral coordinate compounds. These parameters depend sufficiently on the nature and the structural peculiarities of the ligands' substitutes.

Т. М. НАНБОВА, Я. М. БИЛАЛОВ, А. В. РАГИМОВ, Я. Г. АБДУЛЛАЕВ,
М. А. АГАКИШНЕВА, чл.-корр. АН АзССР Р. Г. РИЗЛЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
БЕНЗОГУАНАМИНОМ

Одним из главных направлений в химии высокомолекулярных соединений является создание полимеров и конструкционных материалов на их основе, отличающихся улучшенными свойствами.

При решении этой задачи параллельно с синтезом новых мономеров и полимеров на их основе все большее значение приобретает модификация традиционных высокомолекулярных соединений.

Используя этот метод, удастся значительно улучшить свойства и расширить области применения существующих полимеров, что во многих случаях проще и дешевле, чем синтез новых мономеров и полимеров. В этом отношении большой интерес представляет модификация фенолформальдегидных (ФФ) олигомеров. Необходимость модификации фенолформальдегидных олигомеров обусловлена их некоторыми недостатками высокими эксплуатационными свойствами.

Ранее нами показана [1] высокая эффективность бензогуанамина в качестве модификатора ФФ олигомеров.

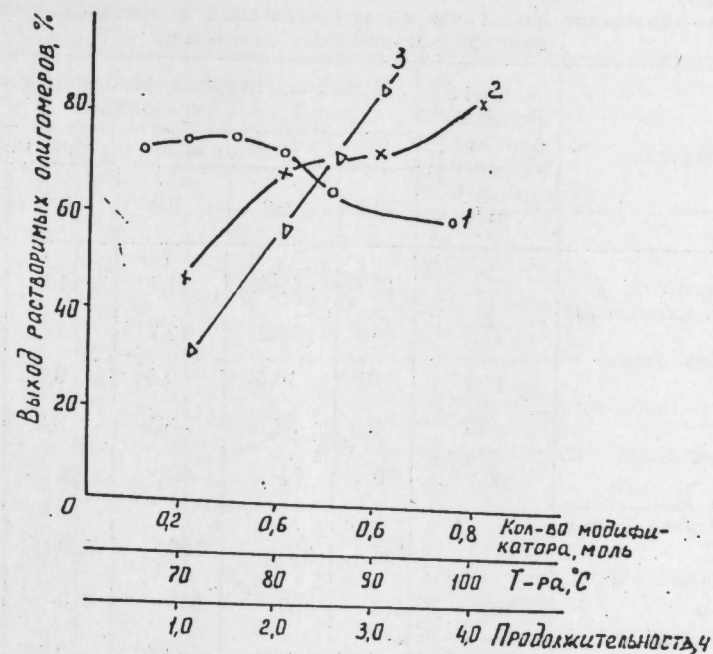
В настоящей статье представлены результаты изучения процесса модификации ФФ олигомеров бензогуанамином (БГ) для выявления влияния соотношения ФФ/БГ, температуры и продолжительности реакции модификации на выход модифицированных олигомеров и на их физико-механические свойства.

Синтез модифицированного ФФ олигомера осуществляется в лабораторном реакторе, куда загружается рассчитанное количество фенола и формалина. При 70° реакционная масса перемешивается 20 мин, после чего рН ее доводится до значения 9 при помощи водного раствора едкого калия и к реакционной смеси добавляется по частям рассчитанное количество БГ. Температура реакционной массы при перемешивании доводится до 90°, через определенное время она мутнеет и разделяется на два слоя: верхний—водный и нижний—олигомерный. Потом эти слои отделяются и полученная олигомерная масса промывается горячей водой до нейтральной реакции и сушится в вакуум-сушилке при 50° до постоянной массы.

Для выяснения влияния количества модификатора—БГ на выход целевого продукта реакции модификации ФФ олигомеров бензогуанамином проводили при 90° в течение 3 ч, изменяя мольное содержание модификатора в реакционной массе с определенным интервалом 0,1—1,0.

Ниже приведены результаты этих исследований (рисунок). Установлено, что при применении модификатора в количестве 1,0 моль получается нерастворимая твердая масса. Олигомеры, полученные с использо-

ванием модификатора в количестве 0,1—0,75 моль представляют собой продукт жидко-вязкой консистенции от светло-коричневого до коричневого цвета, хорошо растворяющийся в ацетоне, спирте, тетрагидрофуране, диоксане. С ростом доли модификатора в реакционной смеси при 90°



Влияние количества модификатора (1), т-ры (2) и продолжительности (3) реакции модификации на выход модифицированных фенолформальдегидных олигомеров

от 0,1 до 0,3 моль выход растворимых модифицированных ФФ олигомеров увеличивается от 73,2 до 76,3%.

Дальнейший рост содержания модификатора в реакционной среде способствует уменьшению выхода растворимой фракции вследствие образования нерастворимых модифицированных ФФ олигомеров. В присутствии оптимального количества 0,3 моля бензогуанамина выход растворимой фракции модифицированных ФФ олигомеров увеличивается с повышением температуры реакции от 70 до 100°.

Выход модифицированных ФФ олигомеров в этом температурном интервале при продолжительности реакции 2,5 ч достаточно высок и составляет 86,5%.

Таким образом, оптимальными параметрами реакции модификации фенолформальдегидных олигомеров бензогуанамином являются: T=ра 100°, продолжительность—2,5 ч, молярное соотношение фенол: формальдегид: БГ—1, 15:1, 45:0,3.

Резольные формы образцов модифицированных ФФ олигомеров были подвергнуты структурно-химическим, физико-химическим и спектральным анализам, результаты которых приведены в табл.1.

Для получения сравнительных данных в идентичных условиях синтезированы и исследованы ФФ олигомеры. Как следует из этих данных, ФФ олигомеры, модифицированные различным количеством бензогуанамина, представляют собой низкомолекулярные продукты. Согласно

результатам ГПХ-анализов, их среднечисленные и среднемассовые молекулярные массы (ММ) не превышали 540 и 650 соответственно. Наиболее низкая ММ олигомеров наблюдается при введении в реакционную

Таблица 1
Физико-химические показатели модифицированных и немодифицированных фенолформальдегидных олигомеров

Показатели	Немодифицированный фенолформальдегидный олигомер	Модифицированные фенолформальдегидные олигомеры					
		Кол-во модификатора, моль					
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75
Содержание азота, %	—	10,7	11,0	11,5	11,8	12,2	12,0
Кол-во гидроксильных групп, %	17,5	9,2	9,8	12,7	15,0	14,2	14,1
Кол-во метиольных групп, %	11,2	0,8	10,3	9,8	9,3	9,0	8,8
Содержание свободного фенола, %	9,7	3,0	3,1	3,5	3,3	3,6	3,6
Т-ра каплепадения по Уббелюде, °С	60	70	77	80	85	85	84
Параметры ММР: Среднечисленной масс, \bar{M}_n	435	485	500	520	520	540	450
Среднемассовой масс, \bar{M}_w	460	463	480	540	610	650	530
Коэфф. полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n	1,05	1,04	1,04	1,03	1,17	1,2	1,1

смесь более высоких количеств модификатора. Модификация способствует получению олигомеров с узким ММР и исключительно низкой полидисперсностью ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,03—1,20$). Применение БГ в качестве модификатора ФФ олигомеров приводит к увеличению их температуры течения. Температура каплепадения по Уббелюде полученных олигомеров возрастает от 60 до 85°С. Содержание до 12,2 масс. % азота в составе модифицированного ФФ олигомера свидетельствует о протекании совместной конденсации модификатора с фенолом и формальдегидом. Содержание азота в модифицированном ФФ олигомере несколько увеличивается с ростом доли модификатора в его составе. Очистка модифицированных олигомеров путем промывки их горячей водой полностью исключает возможность наличия в их составе непрореагировавшего бензогуанимина благодаря растворимости его в горячей воде.

Модификация бензогуанимина, содержащего активные аминные группы, естественно, способствует ускорению реакции поликонденсации фенола и формальдегида, в связи с этим содержание остаточного фенола в составе продуктов реакции поликонденсации снижается почти в три раза.

Одной из важнейших особенностей модифицированных ФФ олигомеров является увеличение степени их отверждения по сравнению с немодифицированными ФФ олигомерами. Наряду со сказанным улучшается ряд эксплуатационных свойств полученных модифицированных ФФ олигомеров (табл. 2).

Так, например, модифицированный олигомер превосходит немодифицированную слюду по адгезионной прочности почти в 3 раза, твер-

Таблица 2

Эксплуатационные характеристики модифицированных и немодифицированных фенолформальдегидных олигомеров

Показатели	Немодифицированный фенолформальдегидный олигомер	Модифицированные фенолформальдегидные олигомеры						
		Кол-во модификатора, моль						
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	
Степень отверждения при $T = 140^\circ \text{ и } \tau = 5 \text{ ч}$	97,0	98,0	99,8	99,2	98,8	99,0	99,0	
Адгезионная прочность, МПа	1,97	4,48	4,75	4,68	4,69	4,65	4,65	
Твердость по Бринеллю, МПа	220	368	390	388	38,0	37,2	37,2	
Теплостойкость по Вика, °С	130,0	185,0	189,0	187,0	186,0	186,0	186,0	
Электрические свойства:	18,8	32,5	38,8	33,0	32,8	32,0	32,0	
электрическая прочность, кВ/мм	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$	
диэлектрические потери, тангенс угла	$2,5 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^{12}$	
уд. поверхностное электрическое сопротивление, ом	$2,3 \cdot 10^{13}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	
уд. объемное электрическое сопротивление, ом·см	64,90	89,8	91,1	91,1	90,0	90,5	90,5	
Ингибирующие свойства: в двухфазной системе— CH_3COOH : октан (1:1) в присутствии сероводорода— H_2S (500 мг/л)	1,20	0,54	0,3	0,3	0,28	0,29	0,29	
Степень защиты, %	2,80	9,21	11,3	10,9	9,98	10,00	10,00	
Скорость коррозии, г/м ² ·ч								
Защитный эффект, γ								

дость, по Бринелю, в 1,5 раза, теплостойкости по Вика на 55—59° и электропрочность примерно в 2 раза. Интересен тот факт, что увеличение количества модификатора в составе ФФ олигомера от 0,1 до 0,75 моль практически существенно не влияет на изменение его свойств. Это обстоятельство позволяет модифицировать ФФ олигомеры небольшими дозами модификатора. Способность модифицированных ФФ олигомеров к образованию покрытий и сохранению высоких значений диэлектрических показателей. благоприятствует применению их в качестве электронизоляционных покрытий. Преимущество применения модифицированного ФФ олигомера в качестве лаков и покрытий состоит в том, что с помощью обработки их щелочными или кислотными препаратами можно придать им антистатические специфические свойства. Это значительно расширяет границы практического применения новых олигомеров по сравнению с традиционными ФФ смолами. Кроме того, у ФФ олигомеров, модифицированных БГ, была обнаружена способность ингибировать коррозию стали в двухфазных системах [2].

Выводы

1. Синтезированы фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные бензогуанином при различных условиях реакции модификации.

2. Изучены их физико-химические, эксплуатационные характеристики и найдены оптимальные параметры получения модифицированных фенолформальдегидных олигомеров.

Литература

1. Наибова Т. М., Ризаев Р. Г., Билалов Я. М., Агакишиева М. А., Магеррамова З. Ю., Шейнин В. Е. — Азерб. хим. журн., 1983, №6, с. 80. 2. Наибова Т. М., Мамедьярова И. Ф., Кязимов А. М., Ризаев Р. Г., Абдуллаев Я. Г. Модификация полимеров. Тематический сб. научных трудов. — Баку: АЗИНефтехим им. М. Азизбекова, 1984, с. 9—12.

Азербайджанский институт нефти и химии им. М. Азизбекова

Поступило 10. XII 1985

Т. М. Наибова, Я. М. Билалов, Э. В. Рагимов, Я. Г. Абдуллаев,
М. А. Агакишиева, Р. Г. Ризаев

БЕНЗОГУАНИНЛЭ МОДИФИКАСИЈА ОЛУНМУШ ФЕНОЛФОРМАЛДЕИД ОЛИГАМЕРНИН ТЭДГИГИ

Мәгаләдә мұхтәлиф шәрантләрдә бензогуанинлэ модификасија олунмуш фенолформалдеид олигамерләри алынмыш, онларын физики-химјәви вә истисмар хәссәләри өјрәнилмишдир.

Модификасија олунмуш фенолформалдеид олигамеринин алынмасы реаксијасынын оптумал параметрләри тәјјин едилмишдир.

T. M. Naibova, Ya. M. Bilalov, A. V. Ragimov, I. G. Abdullayev,
M. A. Agakishieva, R. G. Rizayev

INVESTIGATION OF THE PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN MODIFICATION WITH THE BENZOQUANAMINE

Synthesis of the phenol-formaldehyde resins by modified benzoquanamine was carried out at different conditions. According to the results of the investigation operation characteristics were studied. Physico-chemical properties and optimal conditions of the modified phenol-formaldehyde resins were found.

УДК 57.08:553.535+549

ГЕОХИМИЯ

Х. И. МАХМУДОВ, С. А. МАМЕДОВА

ВАКУОЛИ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ И ПРОЦЕСС МИНЕРАЛИЗАЦИИ В НИХ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
Ш. Ф. Мехтиевым)

Многие вопросы генетического характера непосредственно связаны с изучением условий застывания и кристаллизации магматических расплавов различного состава, содержащих летучие компоненты. При этом в вулканических стеклах сохраняются твердые, жидкие и газообразные микровключения. Их комплексное изучение дает представление о составе глубинных магматических расплавов. В данной работе сделана попытка осветить некоторые стороны этого геологического процесса.

Приведенные материалы о составе и свойствах минералов-узников в микропорах и микроканалах вулканического стекла дополняют и расширяют существующие представления о глубинных магматических расплавах различного состава и условиях минералообразования в вулканических стеклах. Для исследования были взяты образцы из Кечалдагского месторождения Кельбаджарского района Азербайджана. Купол имеет зональное строение: липарит, трахилипарит, обсидиан, перлит. Исследования образцов проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа.

При изучении перлита на растровом электронном микроскопе были выявлены вакуоли различной формы (на рис. 1 они указаны стрелкой и обозначаются буквами «КВ»). Некоторые вакуоли напоминают сколы на кварце. Это позволяет предположить, что область вокруг рассматриваемой вакуоли частично окристаллизована по сравнению с другими участками изотропного перлита. На снимках ясно видны необычные выделения, обозначенные стрелкой и буквой «Г», которые диагностированы по методу суспензий в сочетании с микродифракцией электронов как глобулярный галлуазит (рис. 2). В суспензионном препарате найдены также частицы аморфного кремнезема (рис. 3).

Исследования липарита проведены по методу суспензий в сочетании с энергодисперсионным анализом и микродифракцией электронов. Это показало, как и следовало ожидать, что основными фазами являются Na-K-полевые шпаты (их энергодисперсионные спектры содержат Na, Si, K, Fe) или Na-Ca полевые шпаты (их энергодисперсионные спектры содержат элементы Na, Si, Ca, Fe). Из примесей обнаружены магнетит, рutil, ильменит и фаза, содержащая в своем составе Mg, Si, Fe.

Растровое изображение во вторичных электронах произвольного участка образца выявляет неровную колломорфную его поверхность.

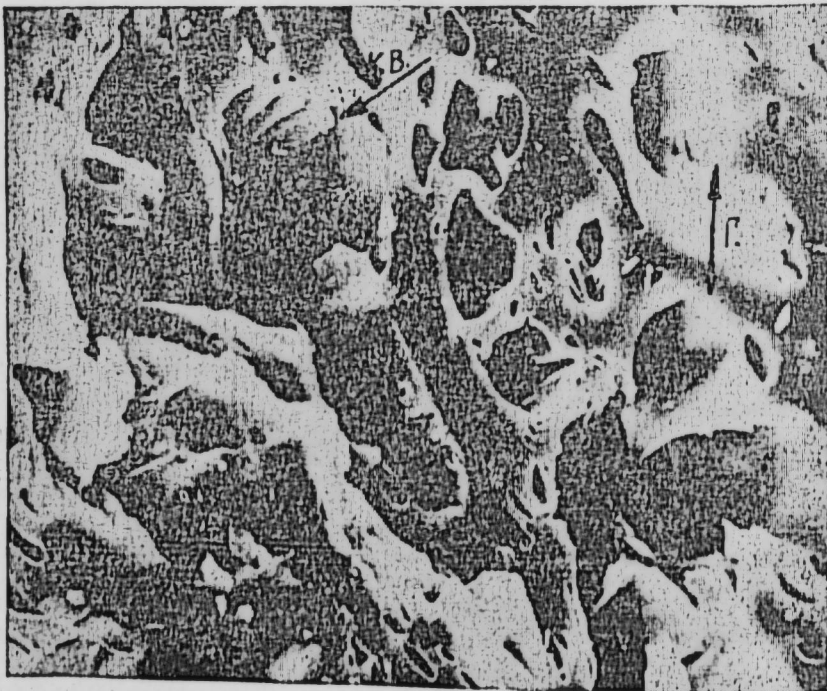
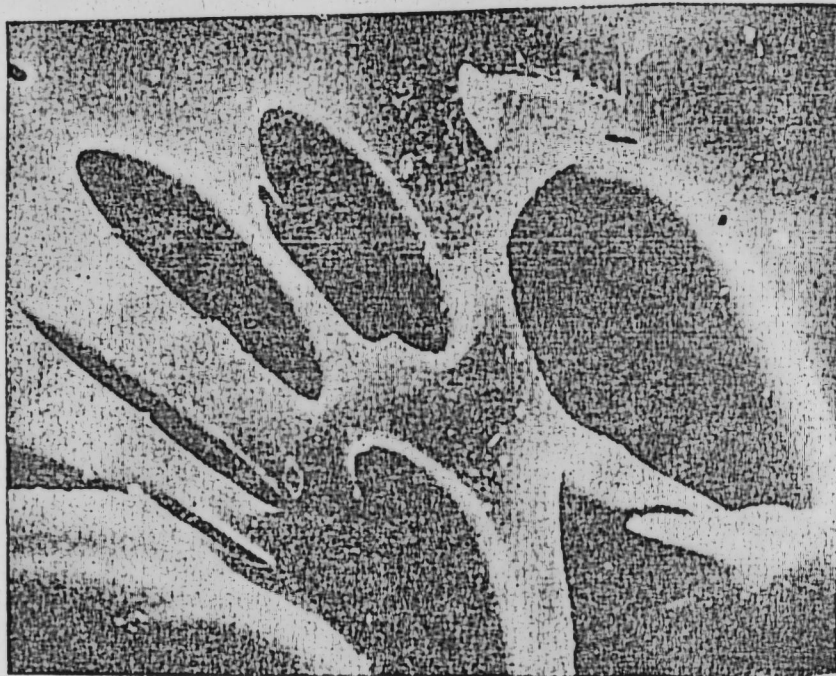


Рис. 1. Вакуоли в перлитах различной формы (ув.: а — 300; б — 600)

Энергодисперсионный спектр* участка образца содержит различные элементы (рис. 4). Вулканические стекла на сканирующей приставке и электронном микроскопе JEM-100 С в режиме вторичных электронов

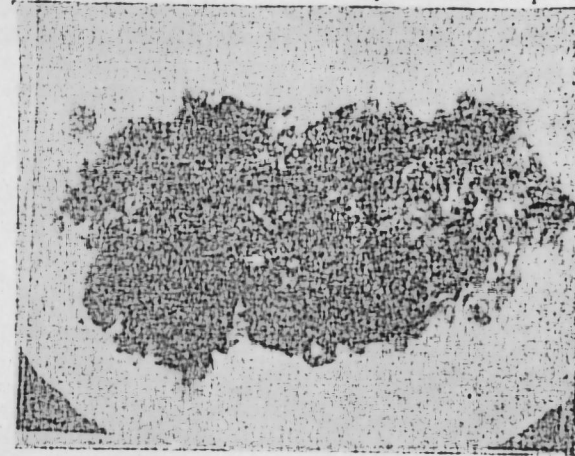


Рис. 2. Глобулярный галлуазит в перлите (ув. 30000)

выявили неровную поверхность; часто обнаруживаются вакуоли и нередко встречаются кристаллы. Снимки, полученные в характеристическом рентгеновском излучении Fe, указывают на концентрацию в таких кристаллах железа. Исследование вулканического стекла, проведенное

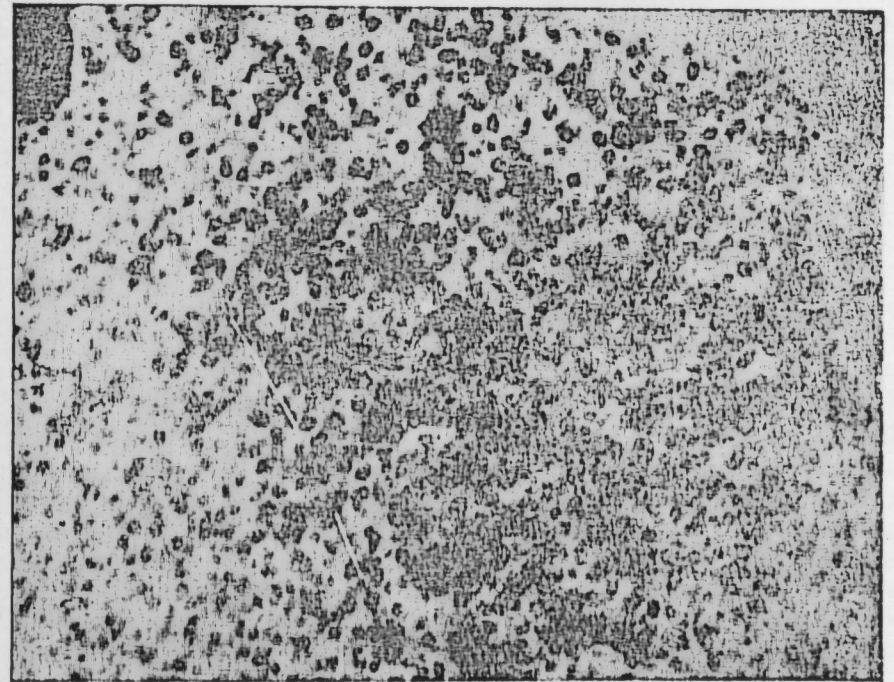


Рис. 3. Частица аморфного кремнезема в перлите (ув. 48 000)

* Энергодисперсионные спектры рентгеновского характеристического излучения получены на приставке «Кевеке-5100» и японском электронном микроскопе JEM-100 С. Пики меди на спектрах получаются от деталей прибора и к образцу не имеют отношения.

по методу суспензий в сочетании с микродифракцией электронов и энергодисперсионным анализом, показало, что Fe находится в гематите ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Кристаллы гематита (рис. 5) в суспензионном препарате находятся в тесной ассоциации с аморфным кремнеземом, чем и объяс-

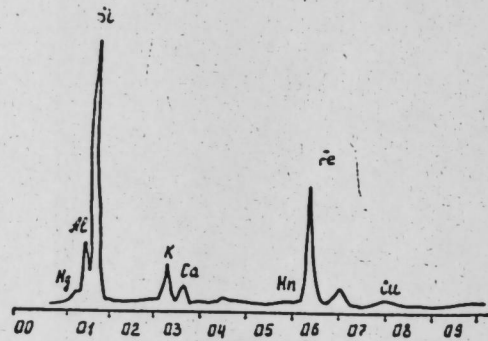


Рис. 4. Энергодисперсионный спектр участка образца перлита

няется присутствие пика Si на энергодисперсионном спектре (рис. 6). Размер пор в изученных образцах варьирует от 1 мкм до 3 мм; формы пор разные—шарообразная, эллипсоидная, кругловатая и др. Ряд пор имеет сложное строение и размерности. На поверхности вскрытых пор в электронном микроскопе обнаружены минералы-узники в эллипсоидной и сферической формах. Аналогичные явления можно встретить вбли-

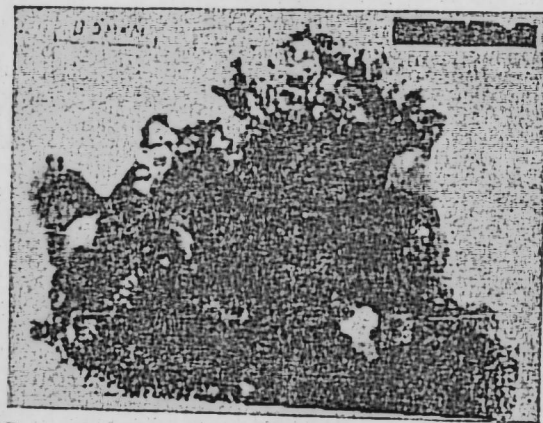


Рис. 5. Гематит в вулканических стеклах (ув. 35 000)

зи вскрытых вакуолей. Это говорит о том, что минералы-узники были выброшены на поверхность при вскрытии пор. Если поры замкнуты и в вулканических стеклах не происходит вторичного гидротермального изменения, тогда можно сказать, что твердые фазы, в том числе и элементы, образовались при конденсации минерализованного флюида и минерализация в стеклах происходила при двух этапах: высоко- и низкотемпературном. Первый этап минерализации связан непосредственно с самой первичной магмой, а последующий—с более измененными вулканическими образованиями. В результате было установлено, что содержание элементов второго этапа более повышенное (Si, Na, K), чем элементов первого этапа (Ca, Mn, Zn, Ti и др.). При резком падении давления расплава в верхней части вулкани-

ческого тела образуется высокотемпературный флюид. Эта зона вулканического тела слабо минерализована. В ней распространены из петрогенных элементов—Fe, Mn, Zn, Ti и др., летучих—Cl и S, из щелочных в основном—Si и щелочных—K, Na. Наряду с этим вулканические стекла наиболее обогащены элементами Si, K, Na.

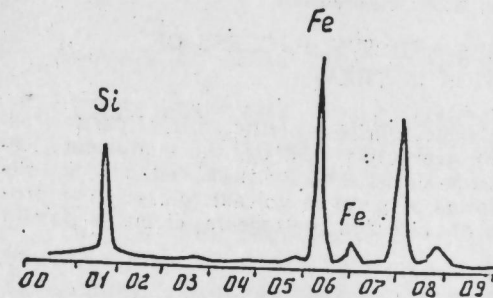


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр туфа из Кельбаджарского р-на. Не обозначенный пик относится к Si от сеточки-подложки

Для образования замкнутых микросистем с различным составом флюидной фазы, большую роль играет вязкость кислых расплавов. Концентрация летучих компонентов (Cl, S и других элементов) вблизи пор связана с тем, что при вскрытии вакуоли может произойти разбрызгивание минерализованного флюида. При этом вокруг пор образуются участки раскристаллизованной жидкости.

В заключение необходимо отметить, что материалы в приведенной работе свидетельствуют о сложности состава вулканических стекол в исследованном объекте. Твердые, жидкие и газообразные включения в порах вулканических стекол изучены недостаточно, а их детальное исследование невозможно без применения вышеуказанных прецизионных методов.

Таким образом, изучение вакуолей и их минерального состава в кислых вулканиках еще раз говорит о неоднородности строения этих пород и необходимости широкого изучения геохимических особенностей водосодержащих вулканических стекол.

Литература

1. Наседкин В. В. Петрогенезис кислых вулкаников.—М.: Наука, 1975.
2. Боярская Р. В., Доломанова Е. И., Носик Л. П., Фадюков Е. М. В сб.: Вопросы региональной и генетической минералогии.—Киев: Наукова думка, 1977.
3. Горшков А. И., Наседкин В. В., Фролова К. Е., Мохов А. В.—В кн.: Перлиты.—М.: Наука, 1981.
4. Махмудов Х. И., Кашкай Ч. М.—Изв. АН АзССР, 1982, № 4.

Институт геологии АН АзССР

Поступило 29. VII 1986

И. И. Махмудов, С. А. Маммадова

ВУЛКАН ШУШЭЛЭРИНДЭ ВАКУОЛЛАРЫН ВЭ ОНЛАРДАКЫ
МИНЕРАЛЛАШМА ПРОСЕСИНИН ӨЛРЭНИЛМЭСИ

Магаләдә Кәлбәчәр районунун Кечәлдагъ жатағындан кәтүрүлмүш вулкан шүшәләрини—перлит, туф вә липаритни «Кевекә—5100» аппараты вә JEM—100 маркалы жапон

електрон микроскопу vasitəsilə əjrənilməsi şərf olunur. Bu üsulları kəməri ilə dəfisiən temperaturun müxtəlif mərhələlərində vulkan şüşələrindəki vakuolların həvələri, onlardan mineralizasiya prosesləri, bəzi nadir və petrogen elementlərin dağılması aşkar edilmişdir.

Кт. I. Makhmudov, S. A. Mamedova

PORES IN VOLCANIC GLASSES AND THE PROCESS OF MINERALIZATION IN THEM

The article presents the study of volcanic glasses—perlite, tuff, liparite from Rechalbag deposit of Kelbadzhar region of Azerbaijan SSR by the instrument „Kevok-5100“ and Japanese electronic microscope Jem-100 C. By these methods at different stages of temperature change the forms of pores in volcanic glasses, the process of mineralization in them, distribution of rare and petrogenic elements family are revealed.

Академик АН АзССР Ф. М. БАГИР-ЗАДЕ, Ф. Р. БАБАЕВ, З. Г. АМЗОЯН

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕФТЕЙ АПШЕРОНСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ОБЛАСТИ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ БАКИНСКОГО АРХИПЕЛАГА

В связи с интенсивными темпами роста добычи и переработки нефти научный интерес к ней возрастает. Поэтому знание основных показателей нефтей, позволяющих характеризовать нефти различных стратиграфических объектов не только в пределах одного месторождения, но и сопоставлять его с другими, необходимо для решения вопроса генезиса нефти и целенаправленного поиска нефтей нужного состава [1].

По мнению многочисленных исследователей, нефть имеет органическое происхождение и, несомненно, она не является смесью всех теоретически возможных изомеров, а имеет определенный углеводородный состав, который характеризуется геохимическими и физическими особенностями в природных условиях.

Встречающиеся в недрах скопления жидких и газообразных углеводородов характеризуются в основном тремя структурными группами углеводородов: парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими. Каждая группа углеводородов имеет свою генетическую особенность. Наименьшую свободную энергию образования имеют парафиновые углеводороды, затем нафтеновые и ароматические. Количественное содержание нафтенов свидетельствует о состоянии нефти, ее большое содержание указывает, что нефть не прошла путь катагенного превращения [2].

Углеводороды также обладают разной стабильностью. Биодеградация в первую очередь подвергаются *n*-алканы, изо-алканы, затем нафтены. Ароматические углеводороды более стабильны, они не сразу подвергаются воздействию бактерий. Поэтому, учитывая бактериальное разложение нефтей, нельзя брать алканы как характеристические компоненты нефти для определения идентичности органического вещества.

Молекулы углеводородов способны перемещаться под землей, поэтому они будут переходить из областей, где имеют высокую потенциальную энергию, в области с наименьшей потенциальной энергией, т. е. способны перемещаться (мигрировать). Миграционная способность углеводородов зависит от относительных размеров молекул и их полярности. Относительные размеры этих молекул имеют следующий порядок: метан, бензол, циклогексан, *n*-парафины, сложные циклические соединения, асфальтены, а их полярность имеет обратное направление. Углеводороды состава C₆—C₇—наиболее лабильные компоненты нефти.

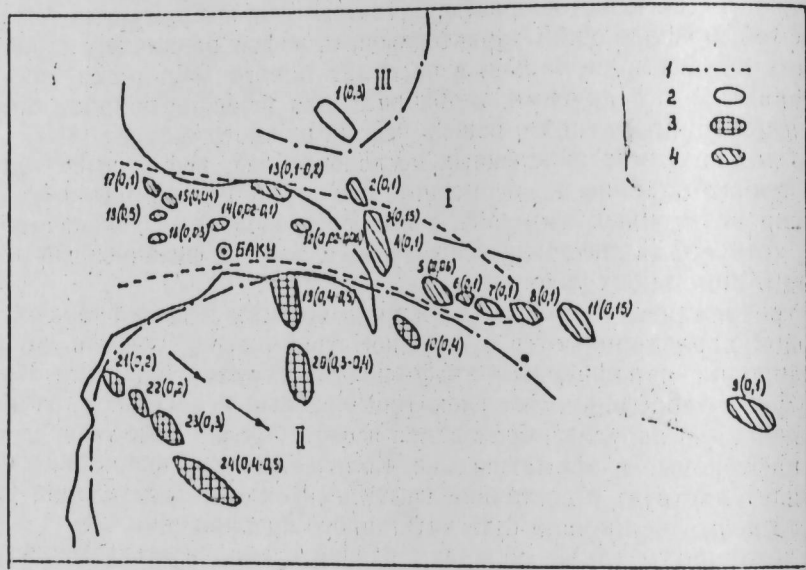
Учитывая все изложенные особенности нафтеновых и ароматических углеводородов, в частности такие важные показатели, как термический порог образования углеводородов, устойчивость к биодеградация, относительные размеры молекул и их полярность (т. е. их мигра-

ционные свойства), нами для характеристики нефтей предлагается пользоваться соотношением:

$$\frac{\Sigma \text{аромат. } C_6-C_7}{\Sigma \text{нафт. } C_6-C_7}$$

Указанное соотношение использовано для характеристики нефтей Азербайджана: Апшеронской области, охватывающей как сам Апшеронский полуостров, так и примыкающую к нему акваторию Каспийского моря и Бакинского архипелага.

В таблице приведены групповой углеводородный состав (фр. НК—150°) и ряд соотношений, используемых ранее для характеристики нефтей. Групповой углеводородный состав фракции НК—150° рассчитан идентификацией хроматограмм фракций НК—122 и 122—150°, снятых на хроматографе марки 8 МД (5 модель).



Нефтяные месторождения Апшеронской области: 1—б. Апшеронская; 2—б. Дарвина; 3—о. Артем, сев. скл.; 4—о. Артем, южн. скл.; 5—о. Жилой; 6—Ази Асланова; 7—Грязевая Сопка; 8—Нефтяные Камни; 9—б. Жданова; 10—Южная; 11—28 Апреля; 12—Кала; 13—Бузовны—Маштаги; 14—Балаханы—Сабунчи—Раманы; 15—Бинагады; 16—Сулу-Тепе; 17—Снапшор; 18—Чахнагляр; 19—Песчаный-море; 20—Бахар; месторождения Бакинского архипелага: 21—Сангачалы-море; 22—Дуванный-море; 23—о. Булла; 24—Булла-море. 1—границы распространения нефтей сходного генезиса (зоны); 2—месторожд. I зоны; 3, 4—месторожд. II и III зон.

По групповому углеводородному составу нефтей построены зоны (рисунок), откуда видны области распространения нефтей сходного состава. Нефти Азербайджана по своему составу делятся на метано-нафтовые — нефти месторождения Апшеронского и Бакинского архипелагов (Песчаный-море, Бахар, Сангачалы-море, Дуванный-море, о. Булла и Булла-море) и нафто-метановые — нефти Апшеронской области (б. Апшеронская, б. Дарвина, о. Артем (сев. и южн. складки), о. Жилой, Ази-Асланова, Грязевая Сопка, Нефтяные Камни, Бузовны—Маштаги, Балаханы—Сабунчи—Раманы, Бинагады, Сулу-Тепе, Снапшор, Чахнаг-

Месторождение	Горизонт	Глубина, м	Плотность нефти, кг/м ³	Σ арен		Групповой УВ состав		
				Σ нафт	Σ алк	М	Н	А
1	2	3	4	C ₆ —C ₇		7	8	9
1. б. Апшеронская	КС	718	908,5	0,3	0,7	16,66	80,86	2,54
2. б. Дарвина	КС	980	918,9	0,1	0,1	26,23	71,37	2,40
3. о. Артем сев. ск.	КС	552	920,0	0,15	0,1	29,09	68,37	2,54
4. о. Артем южн. ск.	ПК	904	920,0	0,1	0,05	31,40	66,45	2,15
	КС	632	914,0	0,1	0,1	36,53	60,28	3,19
5. о. Жилой	ПК	891	923,5	0,1	0,1	27,36	70,61	2,03
	ПК	749	899,0	0,06	0,1	29,63	67,51	2,86
6. Грязевая Сопка	КаС	1316	909,5	0,06	0,1	31,25	66,44	2,31
	КС	1137	916,0	0,1	0,1	31,82	65,03	3,16
7. б. Ази Асланова	ПК	1137	907,4	0,1	0,1	29,76	67,49	2,75
	КаС	1554	916,6	0,06	0,04	31,41	66,66	1,93
8. Нефтяные Камни	КаС	1809	917,0	0,1	0,1	21,42	76,45	2,13
9. б. Жданова конд. нефть	ПК	805	885,4	0,1	0,1	40,95	53,08	5,97
	СП	1340	878,8	0,1	0,1	40,76	54,34	4,88
10. Южная	КаС	1406	885,0	0,1	0,1	33,61	63,16	3,23
	УП	3293	—	0,1	0,1	35,72	59,45	4,83
11. 28 Апреля	УП	3590	—	0,1	0,1	39,05	55,87	5,06
	УП	3804	770,2	0,4	0,2	56,00	29,20	14,80
12. Кала	Х	3140	857,7	0,15	0,2	54,05	36,92	9,03
	СП	3222	867,4	0,15	0,1	52,62	36,58	10,80
13. Бузовны—Маштаги	С—Д	680	833,3	0,05	0,2	23,71	73,90	2,39
	П	964	824,6	0,03	0,1	22,77	75,19	2,04
14. Балаханы—Сабунчи—Раманы	ІУ	1093	875,0	0,03	0,1	20,20	78,17	1,63
	У	1123	880,9	0,04	0,1	20,91	77,04	2,05
15. Бинагады	НКП	1660	874,0	0,02	0,03	37,96	60,47	1,57
	КС	2011	885,1	0,02	0,04	36,80	61,08	2,12
16. Сулу-Тепе	ПК	2195	907,1	0,02	0,05	35,86	60,19	3,96
	КаС	2355	896,8	0,02	0,05	34,71	63,72	1,57
17. Снапшор	КС	821	917,7	0,1	0,1	32,89	63,78	3,33
	ПК	1892	918,0	0,2	0,1	31,59	64,46	3,95
18. Чахнагляр	VI	289	906,1	0,05	0,2	27,95	68,72	3,33
	НКП	632	916,3	0,05	0,1	27,37	69,48	3,15
19. Сангачалы-море	КС	1129	910,3	0,05	0,05	27,68	69,34	2,98
	ПК	704	920,2	0,05	0,05	32,51	64,61	2,88
20. Дуванный-море	КС	708	916,6	0,04	0,04	35,76	—	2,55
	ПК	789	913,8	0,04	0,04	34,84	62,61	2,55
21. о. Булла	КС	895	905,3	0,07	0,1	39,83	52,09	8,08
	ПК	1247	883,7	0,01	0,02	38,78	60,16	1,06
22. Булла-море	КС	339	921,3	0,1	0,1	34,61	62,65	2,74
	ПК	1529	918,8	0,15	0,3	43,20	44,58	12,22
23. Песчаный-море	VII	4406	875,2	0,2	0,3	46,23	45,19	8,58
	VII	3651	882,2	0,2	0,3	44,10	46,80	9,10
24. Булла-море Конд. нефть	VII	4212	878,2	0,3	0,5	44,60	40,30	15,10
	V	4700	770,6	0,3	0,4	49,13	43,39	7,48
25. Песчаный-море	VII	5678	779,7	0,5	0,5	51,35	36,40	12,25
	VII	6183	861,0	0,4	0,4	44,83	43,84	11,33
26. Булла-море	I	6092	810,1	0,5	0,4	53,20	36,40	10,40
	V	1987	801,0	0,3	0,3	49,50	36,86	13,64
27. Булла-море	VIII	2291	816,3	0,4	0,5	49,27	35,87	14,86
	VIII	2325	825,9	0,4	0,4	54,66	34,02	11,32
28. Булла-море	IXв	2655	829,3	0,4	0,4	43,08	39,06	17,86
	IXс	2480	828,8	0,4	0,5	48,78	35,78	15,44
29. Булла-море	IXи	2613	846,9	0,4	0,4	48,96	33,02	18,02
	IXв	2591	850,3	0,4	0,5	49,43	34,17	16,40
30. Булла-море	Xи	2738	847,7	0,4	0,5	50,40	33,06	17,54

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
24. Бахар	СП	2763	869,9	0,4	0,5	48,02	33,17	18,81	
	НКП	2964	866,0	0,5	0,6	44,44	36,44	18,72	
	ПКв	3310	872,4	0,5	0,5	46,90	34,43	18,67	
	КаС	3440	838,8	0,3	0,3	49,88	36,96	13,16	
	VI	3784	781,6	0,3	0,3	51,03	35,37	13,60	
	VII	4052	774,1	0,3	0,3	54,54	32,01	13,45	
	VIII	4035	767,6	0,3	0,3	52,29	34,93	12,78	
	IX	4324	772,9	0,3	0,3	51,74	35,66	12,60	
	Конд. нефть	Xв	4566	769,3	0,5	0,3	57,66	30,58	11,86
	Конд. нефть	Xв	1662	850,1	0,5	0,3	53,34	31,70	14,96
	Конд. нефть	XII	4461	795,5	0,3	0,3	53,40	33,38	13,22
	Конд. нефть	XII	4523	861,1	0,3	0,3	50,99	32,57	16,44
		СП	4431	802,5	0,4	0,3	51,85	33,30	14,85
		СП	4546	887,6	0,4	0,4	45,04	36,64	17,42
	НКП	4886	841,5	0,4	0,3	46,96	36,74	16,30	

ляр-суша). Интервал содержания углеводородов в нефтях первой группы следующий: метановых от 44,10 до 57,56, нафтеновых—30,58—46,80 и ароматических—7,48—18,81%, а второй группы нефтей: метановых 16,16—40,95, нафтеновых—52,09—80,80 и ароматических—1,63—8,08%.

Соотношение Σ аренов/ Σ алканов $C_6—C_7$, хотя в целом характеризует нефть согласно их углеводородному составу, однако в ряде случаев имеются отклонения. Так, например, в одном и том же месторождении Балаханы—Сабунчи—Раманы при одном групповом составе (~28% метановых, ~69% нафтеновых и ~3% ароматических) соотношение Σ аренов/ Σ алканов $C_6—C_7$ имеет сильно отличающиеся значения от 0,2 до 0,05 (VI, НКП и КС горизонты). В данном случае на величину соотношения оказала влияние биодегградация, которая вызвала диспропорцию среди алкановых углеводородов. Поскольку алканы подвергаются в первую очередь биодегградации, то они не могут быть использованы для характеристики нефтей там, где нефть подвергалась этому процессу. К тому же величина соотношения Σ аренов/ Σ алканов $C_6—C_7$ не определяет миграцию нефтей, что видно из таблицы на примере месторождений Песчаный-море и Бахар. Указанная величина скачкообразно меняется от одного горизонта к другому, в то время как величина предложенного нами соотношения Σ аренов/ Σ нафтенов $C_6—C_7$ закономерно изменяется со стратиграфической глубиной. Таким образом, подобранные углеводороды в соотношении Σ аренов/ Σ алканов $C_6—C_7$ недостаточно хорошо характеризуют нефть. Поэтому, учитывая описанное выше относительно особенностей алкановых, нафтеновых и ароматических углеводородов мы предлагаем пользоваться соотношением Σ аренов/ Σ нафтенов $C_6—C_7$, которое более точно характеризует нефть, связано с ее групповым составом, с природой органического вещества и ее превращениями в недрах и указывает на вертикальную миграцию в многопластовом месторождении.

Увеличение величины соотношения Σ аренов/ Σ нафтенов $C_6—C_7$ со стратиграфической глубиной указывает не только на вертикальную миграцию, но и на влияние температурного фактора, т. е. на катагенные превращения нефти. Описанное выше отчетливо видно на примере место-

рождений Булла-море, Песчаный-море и Бахар, где величина соотношения со стратиграфической глубиной возрастает.

Нефти из разных месторождений, имеющих близкие гипсометрические глубины, например, нефти месторождений Песчаный-море и Кала имеют различный углеводородный состав и их соотношения соответственно равны 0,4 и 0,02, т. е. первая величина превышает вторую в 20 раз. Подобная картина наблюдается и для ряда других месторождений, т. е. на величину соотношения оказывает влияние не только температурный фактор, но и сама природа исходного органического вещества.

Нефти месторождения Кала, Балаханы—Сабунчи—Раманы имеют близкий углеводородный состав с нефтями месторождения б. Дарвина, о. Артем и близкие глубины залегания, однако их данные несколько различаются, что указывает на некоторое отличие исходного органического вещества, а не на влияние биодегградации, поскольку ароматические углеводороды наиболее устойчивы к биоразрушению. Влияние температурного фактора также исключается, т. к. при этом наблюдалась бы обратная картина. Приведенные данные опять-таки свидетельствуют в пользу предлагаемого соотношения и позволяют выявить зональность в распределении нефтей сходного генезиса исследуемых месторождений.

На рисунке по данным соотношения Σ аренов/ Σ нафтенов $C_6—C_7$ и группового углеводородного состава выделены две основные зоны. В первую зону вошли нефти месторождений Апшеронской области: б. Дарвина, о. Артем (сев. и южн. складки), о. Жилой, Грязевая Сопка, Нефтяные Камни, б. Жданова, 28 Апреля-морские месторождения и Кала, Бузовны—Маштаги, Балаханы—Сабунчи—Раманы, Бинагады, Сулу-тепе, Сианшор-суша. В первой зоне пунктирной линией отмечен район со значением соотношения меньше единицы (месторождения Грязевая Сопка, Ази-Асланова, о. Жилой, Кала, Балаханы—Сабунчи—Раманы, Бинагады, Сулу-тепе, Сианшор), куда входят нефти более сходного генезиса. Величина соотношения в первой зоне не превышает 0,2. Во вторую зону вошли нефти со значением соотношения более 0,2, это нефти месторождений Апшеронского и Бакинского архипелагов: Южная, Песчаный-море, Бахар, Сагачалы-море, Дуваный-море, о. Булла, Булла-море. Учитывая особенности нефтей б. Апшеронская, все показатели которой отличаются от характерных показателей, приведенных в таблице для других нефтей, она обособлена в третью группу. Стрелкой указаны направления увеличения степени катагенного превращения нефтей. Построенная зональность для ряда нефтей Азербайджана с учетом группового состава хорошо сочетается с величиной соотношения Σ аренов/ Σ нафтенов $C_6—C_7$ и оно может быть использовано для характеристики нефтей.

Исходя из изложенного мы предлагаем для классификации нефтей пользоваться соотношением Σ аренов/ Σ нафтенов $C_6—C_7$, т. к. оно представляет возможность для определения геохимических критериев нефти с учетом ее органического происхождения и процессов, проходящих в недрах.

При этом некоторые аномальные явления и отклонения геохимических показателей, по-видимому, связаны с переформированием исследуемых залежей в результате тектонического преобразования.

На основании предлагаемого соотношения выявлена зональность в распределении нефтей сходного генезиса месторождений Апшеронской

нефтегазоносной области и Бакинского архипелага, хотя геохимическая зональность исследуемой области была нами установлена более 30 лет тому назад [1].

Литература

1. Багир-заде Ф. М. Формирование среднеплиоценовых залежей нефти и газа в экваториальной части Южно-Каспийской впадины. — Баку: Азернешр, 1969. 2. Багир-заде Ф. М., Кулиев А. Д., Амзоян Э. Г. и др. Вопросы палеобиогеохимии. — Баку, 1983.

Поступило 15. I 1987

АГУ им. С. М. Кирова

Ф. М. Багирзаде, Ф. Р. Бабаев, Э. Г. Амзоян

БАКЫ АРХИПЕЛАГЫНЫН ДЭНИЗ ЈАТАГЛАРЫНДА ВӘ АБШЕРОН НЕФТ-ГАЗЛЫ ВИЛАЈӘТИНДӘ НЕФТЛӘРИН КЕНЕТИК ХҮСУСИЈӘТЛӘРИ

Мәгаләдә нафтен вә ароматик карбоһидрокенләрин хусусијәтләрини нәзәрә алараг аренләр Σ нафтенләр C_6-C_7 нисбәтиндән истифадә етмәк тәклиф едилир. Ејни заманда кеокимјәви критерија нәзәрә алынмагла нефтин мәншәји мәсәләси арашдырылыр. Нәтичәдә Баки архипелагында вә Абшерон нефт-газлы вилајәтиндә ејни мәншәли нефтләрини пайланмасында характер-зоналарыи варлыгы гәстәрилир.

F. M. Bagir-zade, F. R. Babayev, Z. G. Amzoyan

GENETIC PECULIARITIES OF THE OILS OF THE APSHERON OIL- AND GAS-BEARING REGION AND OFF-SHORE DEPOSITS OF BAKU ARCHIPELAGO

The knowledge of the main factors of oils, which allows to describe oils from various stratigraphic objectives not only within a single oil field, but to correlate the latter with other ones, is necessary for solving the problem of genesis and purposive search for oil and gas deposits.

Taking into account the peculiarity of naphthenic and aromatic hydrocarbons the Σ arenes / Σ naphthenes C_6-C_7 relation is suggested, since it presents the possibility to define the geochemical criteria of oil based on its organic origin and the processes going on in the bowels.

On the basis of the relation suggested, the zonality in the distribution of oils of similar genesis in the deposits of the Apsheron oil- and gas-bearing region and Baku archipelago is singled out.

АЗӘРБАЈЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘ'РУЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLIII ЧИЛД

№ 6

1987

УДК 622.276.1

РАЗРАБОТКА

Чл.-корр. АН АзССР Н. Д. ТАИРОВ, А. М. КУЛИЕВ, М. Ф. ГУСЕЯНОВ

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КАПИЛЛЯРНОЕ ВЫТЕСНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЖИДКОСТИ ИЗ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

В процессах, происходящих в нефтяных пластах, в частности при движении многофазных систем по порам и трещинам нефтяного коллектора, капиллярные явления играют важную роль [1, 2, 3].

В последнее время в различных областях широко применяется ультразвуковое воздействие [4, 5]. В частности, в литературе имеются сведения о влиянии ультразвукового воздействия на капиллярный подъем жидкости в единичном капилляре. Нами было изучено влияние этого фактора на капиллярный подъем различных углеводородных жидкостей в пористой среде. Однако ультразвуковому воздействию на капиллярное вытеснение углеводородных жидкостей из пористой среды водой не уделено достаточного внимания. Учитывая изложенное, изучено влияние ультразвуковых колебаний на капиллярное вытеснение неполярной углеводородной жидкости из пористой среды водой и раствором соляной кислоты. В опытах в качестве неполярной углеводородной жидкости использован очищенный керосин (поверхностное натяжение очищенного керосина на границе с дистиллированной водой было $\sigma=47,5$ мН/м), вытесняющей фазой была дистиллированная вода, а также 7%-ный раствор соляной кислоты в этой воде.

Пористая среда создавалась из кварцевого песка в трубочке из оргстекла длиной 0,5 м и диаметром 0,025 м. На концах трубочки имелись колпачки, позволяющие подавать воду в модель пористой среды и отбирать углеводородную жидкость из модели в отсутствие внешнего гидродинамического перепада давления.

Пористость и проницаемость пористых сред были практически одинаковы как при отсутствии ультразвукового воздействия, так и в режиме ультразвукового облучения. Во всех случаях проницаемость пористой среды была 2,70 мкм², пористость—39,6%.

При изучении влияния ультразвуковых колебаний на капиллярное вытеснение в опытах использована установка УЗДН-2Т с магнитострикционным преобразователем ПМС-7 с резонансной частотой 44 кГц. В указанной установке электрические колебания, генерируемые транзисторным генератором, преобразуются магнитострикционными преобразователями излучателей в механические упругие колебания соответствующих частот, которые воздействуют на изучаемый процесс.

В опытах ось концентратора совпадала с осью модели пористой среды, поэтому ультразвуковая энергия попадала на поверхность жидкости—пористая среда перпендикулярно, т. е. исключалось наклонное воздействие ультразвуковых колебаний на исследуемую пористую среду.

Так как опыты по капиллярному вытеснению углеводородной жид-

кости из пористой среды продолжительны по времени, а озвучивание можно было (по техническим причинам) производить в пределах получаса, то при изучении влияния ультразвукового воздействия на капиллярное вытеснение пористая среда подвергалась озвучиванию через каждые полчаса.

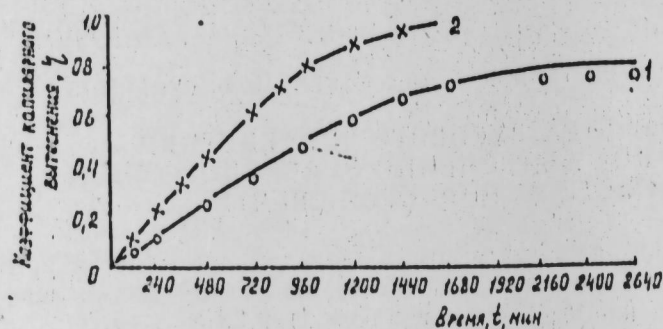


Рис. 1. Зависимость коэффициента капиллярного вытеснения керосина водой (кр. 1) и раствором HCl (кр. 2) без ультразвукового воздействия

По данным проведенных опытов построены кривые зависимости коэффициента капиллярного вытеснения углеводородной жидкости водой от времени как без ультразвукового (рис. 1), так и при наличии ультразвукового воздействия (рис. 2).

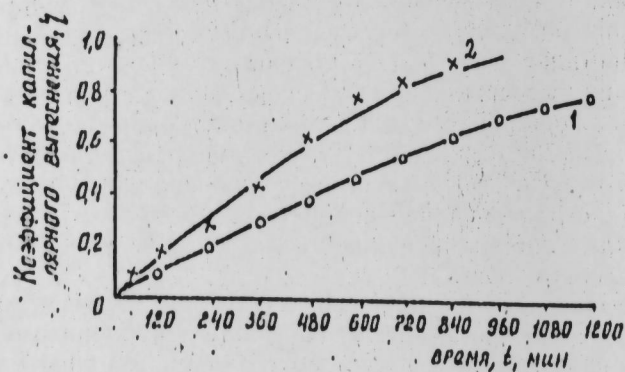


Рис. 2. Зависимость коэффициента капиллярного вытеснения керосина водой (кр. 1) и раствором HCl (кр. 2) при ультразвуковом воздействии

Из данных рис. 1 видно, что при отсутствии ультразвукового воздействия продолжительность изучаемого процесса была 20 ч, а максимальное значение коэффициента капиллярного вытеснения $\eta = 0,723$ (кр. 1).

При ультразвуковом воздействии на пласт (рис. 2) продолжительность капиллярного вытеснения углеводородной жидкости из пористой среды водой уменьшается в 1,75 раза при увеличении коэффициента капиллярного вытеснения на 3—4% (кр. 1).

При вытеснении углеводородной жидкости раствором соляной кислоты методика проведения опытов была аналогична описанной. Модель пласта насыщалась керосином, который затем вытеснялся 7%-ным раствором HCl в дистиллированной воде строго в отсутствие гидродинамического перепада давления на концах модели.

Результаты проведенных опытов в виде зависимости коэффициента капиллярного вытеснения от времени представлены также на рис. 1 и 2.

Из данных рис. 1 видно, что продолжительность капиллярного вытеснения из пористой среды керосина раствором HCl при отсутствии ультразвукового воздействия была равна 22 ч, а максимальное значение коэффициента капиллярного вытеснения равно $\eta = 0,893$ (кр. 2).

При ультразвуковом воздействии (рис. 2) продолжительность капиллярного вытеснения керосина раствором уменьшается в 1,70 раз при практически неизменном коэффициенте вытеснения (кр. 2).

Если сравнить кривые рис. 1, 2, то нетрудно будет заметить, что при ультразвуковом воздействии и без него коэффициент капиллярного вытеснения керосина раствором HCl больше, чем дистиллированной водой. В то же время можно заметить, что влияние ультразвукового воздействия на коэффициент вытеснения больше при дистиллированной воде. Так, если при вытеснении керосина дистиллированной водой время вытеснения уменьшается в 1,75 раза при ультразвуковом воздействии, то при вытеснении керосина раствором HCl — в 1,70 раза.

Коэффициент вытеснения в первом случае при воздействии возрастает на 3—4%, а во втором случае, т. е. при вытеснении раствором HCl, практически не изменяется.

Увеличение коэффициента капиллярного вытеснения керосина раствором HCl по сравнению с водой связано с улучшением смачивания поверхности раствором и разрывом пленки углеводородной жидкости на поверхности минерала.

Уменьшение времени капиллярного вытеснения неполярной углеводородной жидкости, а также увеличение коэффициента капиллярного вытеснения под воздействием ультразвуковых колебаний, по-видимому, связано с уменьшением вязкости и поверхностного натяжения под воздействием переменного акустического давления.

Вместе с тем, небольшое изменение коэффициента вытеснения с одновременным уменьшением времени вытеснения в 1,75 раза показывает, что основное влияние на показатели вытеснения оказывает изменение вязкости жидкостей.

Таким образом, из проведенных исследований видно, что ультразвуковое воздействие оказывает положительное влияние на капиллярное вытеснение углеводородных жидкостей водой и раствором соляной кислоты из пористой среды.

Литература

1. Кусаков М. М., Гиматудинов Ш. К. Капиллярное вытеснение нефти водой из естественных кернов. — Труды МНИИ им. П. М. Губкина, вып. 22, 1958. 2. Таиров Н. Д., Везиров Д. Ш., Коджаев Ш. Я., Керимова Ф. Т. — Изв. АН АзССР. Серия наук о Земле, 1970, № 5. 3. Таиров Н. Д. Влияние давления и температуры на молекулярные явления и капиллярные эффекты. Баку: Элм, 1976. 4. Артур К. Метод и средства интенсификации добычи нефти с применением ультразвука. Пат. США, 1973, 166—249, № 594663. 5. Выделение битума из битумизированного песчаника с помощью ультразвука. Экспресс-информация, НИД, 1975, № 1.

Институт проблем глубинных
нефтегазовых месторождений
АН АзССР

Поступило 18. IX 1986

Н. Ч. Таиров, А. М. Гулиев, М. Ф. Гусейнов
КАПИЛЛЯР МƏСАМƏЛИ МҮНТДƏН КАРБОНИДРОКЕН
МƏНЛУЛУНУН СЫХЫШДЫРЫЛМАСЫНА УЛТРАСƏСИН
ТƏСИРИ

Апарылан тэдгигат көстәрмишдир ки, су илэ полјар карбонидроксида вэ НСІ мөһ-
лулунун капилляр мөсамәли мүнүтдән сыхышдырмасында ултрасәсин тәсириндән сы-
хышдырма мүддәти 1,7—1,75 дөфә азалыр. Бу заман ағ нефтин су илэ сыхышдыр-
масында сыхышдырма әмсалы 3—4% артыгы һалда, ағ нефтин НСІ илэ сыхышдыр-
масында дәјишниклик алынмыр.

N. D. Tairov, A. M. Guliev, M. F. Guseynov

INFLUENCE OF ULTRA SONIC STIMULATION UPON CAPILLARY
DISPLACEMENT OF HYDROCARBON FLUID FROM POROUS MEDIUM

The authors show that in the process of the capillary displacement of a non-po-
ar hydrocarbon fluid (kerosene) with water and HCL solution from the porous me-
um the ultra sonic stimulation upon the system diminishes the time of the displa-
cement 1.7—1.75 times.

Then the displacement efficiency of kerosene with water increases to 3—4%
and the displacement efficiency of kerosene with HCL solution is practically the same.

УДК 552.52/479.24/549.623.21

МИНЕРАЛОГИЯ ГЛИН

А. Г. СЕНДОВ, М. Б. ХЕНРОВ

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА И
КАОЛИНИТА В ПОВЫШЕННЫХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ
УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
Ш. Ф. Мехтиевым)

Выяснение генезиса и эволюции глинистых минералов монтморил-
лонита и каолинита представляет определенный теоретический и прак-
тический интерес с точки зрения выяснения некоторых вопросов нефте-
газовой геологии (оценка изолирующих свойств глинистых покрышек,
петрофизических свойств коллекторов, миграция нефти и др.).

Согласно существующим мнениям [2, 3, 4 и др.], в осадочных поро-
дах с глубиной уменьшается содержание монтмориллонита в связи с
трансформацией его в ненабухающие минералы (типа серицита и хло-
рита). Указанный процесс сопровождается выделением воды и других
флюидов из глинистых пород. Это дало основание ряду исследователей
[2, 3 и др.] считать преобразование монтмориллонита в гидрослюда как
бы необходимым условием для миграции нефти из глинистых пород в
породы-коллекторы. Они полагают, что в главной фазе нефте- и газо-
образования монтмориллонит полностью преобразовывается в гидро-
слуду (или хлорит). С другой стороны, преобразование набухающих
глинистых минералов в ненабухающие оказывает заметное влияние на
изолирующие свойства покрышек.

В связи с этим хочется отметить, что большая глубина погружения
осадочных пород не является достаточным условием для трансформа-
ции глинистых минералов. Как отмечено в работах [5, 6], монтморил-
лонит, не подвергаясь заметной трансформации, сохраняется на глуби-
нах до 6 км как в глинистых, так и песчано-алевритовых породах тре-
тичного комплекса (рис. 1). В работе [6] указано на возможность сохра-
нения его (а также каолинита) в отложениях неогена Прикуринской
области и Бакинского архипелага, характеризующихся аномально вы-
соким поровым и пластовым давлениями (АВПД) на глубинах до 8 км.

Данные, накопленные за последние годы, открытие новых залежей
газоконденсата на глубинах, превышающих 6 км, сохранение монтмо-
риллонита на таких глубинах и др.—все это заставляет нас еще раз
вернуться к данному вопросу.

Наличие большого количества монтмориллонита в глинах областей
развития АВПД объясняется тем, что они неподвержены заметному
катагенезу, это связано с отсутствием здесь условий для удаления поро-
вой воды и трансформации глинистых минералов. В песчано-алеврито-
вых породах встречается также большое количество (более 60% тонко-
пелитовой фракции цемента) аутигенного монтмориллонита (рис. 1, Б).

Интересно отметить, что большинство изученных песчаников выражены, несмотря на довольно большую глубину залегания, слабосцементированными разностями. Пористость их более 20%. Этому в определенной степени способствует монтмориллонитовый глинистый цемент.

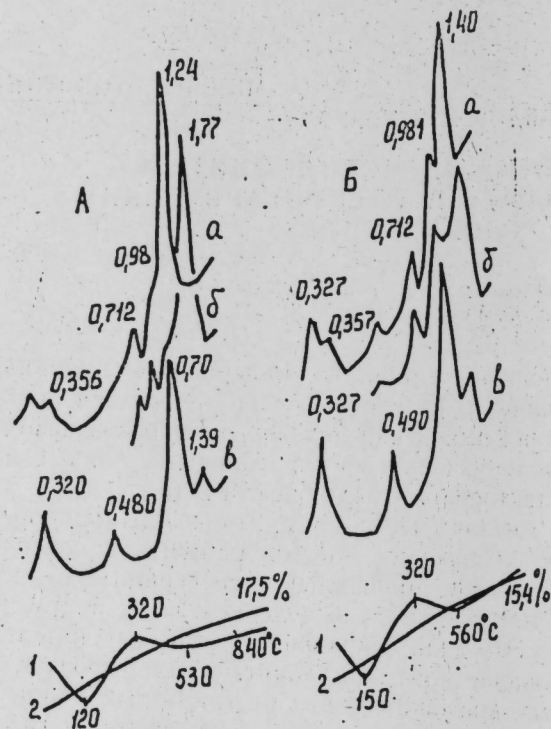


Рис. 1. Дифрактограммы и термограммы тонкопелитовой фракции глины (А) и цемента-песчаника (Б): А — Булламор, скв. 30, глубина 6016—6026 м. Б — банка Андреева, скв. 4, глубина 6218—6220 м; а — дифрактограмма воздушно-сухого образца, б — насыщенного глицерином; а — нагретого при 580°; 1 — кривая нагревания; 2 — потери веса

В газоносных песчаниках отмечается образование аутигенного каолинита, что улучшает их емкостные и фильтрационные свойства [7].

Сохранение монтмориллонита и каолинита в глинах и коллекторах, залегающих на больших глубинах, свидетельствует об отсутствии существенных катагенетических изменений пород с сохранением глинами изолирующих, а коллекторами удовлетворительных физических свойств. В связи с изложенным особый интерес представляет наличие монтмориллонита и каолинита на глубинах, превышающих 7 км в изученном нами разрезе вулканогенных пород Саатлинской сверхглубокой скважины СГ-1, выраженных андезитами, базальтами, андезито-базальтами, дацитами и их вулканокластическими разностями. С глубиной отмечается последовательная смена основных пород средними, умеренно кислыми и кислыми.

Для изученных вулканитов характерным поствулканическим процессом является зеленокаменный метаморфизм, выраженный в фоновой пропилитизации, которая охватывает в региональном плане всю вулканогенную толщу. С глубиной интенсивность метаморфического преобразования возрастает.

Состав и структурные особенности глинистых минералов впервые нами определены изучением пелитовой части вулканитов, предварительно выделенной с помощью ультразвукового диспергатора. При этом удалось установить наличие монтмориллонита в вулканитах из интервалов глубин 5303—5307 и 7170—7172 м, содержание которого составляет

более 70% пелитовой массы в первом интервале. Во втором интервале почти вся пелитовая масса представлена триоктаэдрическим монтмориллонитом. Характерные для монтмориллонита дифрактограммы, электронная микрофотография и термограмма приводятся на рис. 2, А.

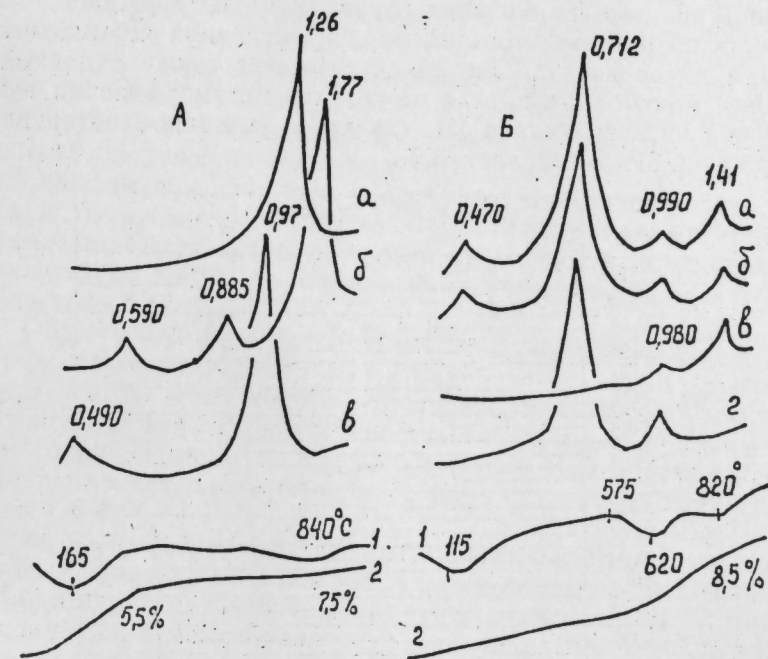


Рис. 2. Дифрактограммы, термограммы и электронные микрофотографии ($\times 18\,000$) пелитовой массы вулканитов из разреза СГ-1: А — глубина 7170—7172 м; Б — 7752—7760 м. а, б, в, 1 и 2 то же, что и на рис. 1, г — дифрактограмма образца, обработанного 10%-ным раствором соляной кислоты

Содержание каолинита в пелитовой массе вулканогенных пород из интервала глубин 5307—8029 м во многих случаях составляет 60—90% этой массы (рис. 3). Характерные для каолинита дифрактограммы, электронная микрофотография и термограммы приведены на рис. 2, Б.

Каолинит хорошо диагностируется по базальным рефлексам при 0,710—0,714; 0,355—0,357 нм и др., которые сохраняются при обработке 10%-ным раствором соляной кислоты и исчезают после прокалывания образцов при 580°C (рис. 2, Б). Разрушение его кристаллической

решетки при прокаливании отражается также в виде эндотермического эффекта на термограммах при 580—620° (рис. 2, Б).

Наличие монтмориллонита (триоктаэдрического) на глубине 7170—7172 м противоречит заключению многих исследователей [2, 3, 4 и др.] об исчезновении его на больших глубинах и подтверждает мнение о возможности сохранения этого минерала в условиях повышенных температур и давления [6]. Оно свидетельствует также о возможности образования монтмориллонита в результате метаморфизации вулканогенных пород кислого состава [1], так как в указанном интервале глубин содержание SiO₂ составляет 67%.

Интервал, м	Содержание минералов, %				
	10	30	50	70	90
5303-5307				x x	. . .
5307-5347				x x x x	.
5347-5359		x x x			Δ Δ Δ
5359-5390					x x x x
5390-5394		x x x			Δ Δ
5394-5398				x x x x	Δ
5403-5413		x x			Δ Δ
5413-5421				x x x	Δ
5421-5424		x x x			Δ Δ
5424-5433				x x x	Δ Δ
5433-5441		x x x			Δ Δ
5441-5495				x x x x	.
5495-5501		x x x			Δ
6000-6003				x x x x	
6075-6079					x x x
6148-6151					x x
6178-6183					x
6208-6212			x	
6242-6245				x
6392-6398				x x x x x	
6430-6436					x
6487-6652					x x x
6733-6736					x x x
6774-6777					x x x
6872-6877					x x
6944-6958					x x . . .
6995-7152					x x x
7170-7172					x
7172-7176					
7369-7373					x x
7420-7448					x .
7463-7468					x
7484-7439					x x
7498-7501					x
7752-7787				x x x x	
7944-7952					x x
7994-8022					x x x

1 2 3 x 4 5 Δ 6 . 7

Рис. 3. Схема распределения глинистых минералов в пелитовой массе вулканитов из интервала глубин 5303—8022 м СГ-1: 1 — монтмориллонит; 2 — гидрослюда; 3 — каолинит; 4 — хлорит; 5 — цеолит; 6 — тальк; 7 — смешанослойные образования

Мы считаем, что как монтмориллонит, так и каолинит являются вторичными минералами, возникшими по вулканитам в процессе их пропилитизации под действием различных (щелочных в первом и кислых во втором случае) гидротермальных растворов, так как нет никаких признаков, выступающих в пользу их терригенного происхождения: В частности, нет источников, которые могли бы поставлять во время извержения в бассейн почти чистый монтмориллонит или каолинит, тем более, что последний встречается во многих интервалах разреза СГ-1 (рис. 3). В пользу их аутигенной природы свидетельствует наблюдаемое в шлифах замещение полевых шпатов пелитовой массы, которая, по нашим данным, представлена указанными минералами. Это подтверждается и увеличением с глубиной интенсивности метаморфического преобразования вулканитов. В пользу аутигенности монтмориллонита свидетельствует также выраженность его триоктаэдрической структурной разности.

Образование каолинита, вероятно, связано с гидротермальным метаморфизмом с участием H₂O и CO₂.

В пользу этого говорит трещиноватость пород, обеспечивающая миграцию флюидов, приуроченность каолинита к участкам с повышенным содержанием CO₂, а также наличие H₂O, о чем свидетельствуют водопроявления, имевшие место в ряде интервалов при проводке скважины СГ-1.

Из изложенного следует, что в зонах развития аномально высоких поровых и пластовых давлений, какими являются Бакинский архипелаг и Нижнекуринская впадина, как в глинистых, так и песчано-алевритовых породах и монтмориллонит, и каолинит могут сохраняться на глубинах, вероятно, превышающих даже 9 км.

В таких зонах, как правило, глинистые породы характеризуются высокими изолирующими свойствами, а залегающие под ними коллекторы вполне удовлетворительными петрофизическими свойствами. При наличии благоприятных условий для нефтегазообразования эти коллекторы будут продуктивными, чем можно пользоваться при определении направления глубокого разведочного бурения.

Образование монтмориллонита и каолинита в вулканогенных породах разреза СГ-1, залегающих на больших глубинах, и увеличение пропилитизации с глубиной частичным замещением вулканитов глинистыми минералами свидетельствуют о том, что эти породы не являются непроницаемыми и обладают трещинной проницаемостью, благодаря чему флюиды могут мигрировать из нижезалегающих слоев земной коры по микротрещинам (возможно и макро) вулканогенных пород. На путях миграции флюидов, по-видимому, образовались глинистые минералы по вулканитам.

Литература

1. Абдуллаев Р. Н., Ализаде Х. А., Хеиров М. Б. — Литология и полезные ископаемые, 1976, № 1, с. 126—138. 2. Вассоевич Н. Б., Бурлин Ю. К., Конохов А. И., Карнюшина Е. Е. — Советская геология, 1975, № 3, с. 31—37. 3. Грим Р. Е. Минералогия глины. — М.: Иностран. лит., 1956, с. 454. 4. Прозорович Г. Э. Покрышки залежей нефти и газа. — М.: Недра, 1972, —120 с. 5. Хеиров М. Б. — Изв. АН АзССР, серия физ.-тех. и матем. наук, 1976, № 3, с. 107—112. 6. Хеиров М. Б. — Изв. АН СССР, серия геол., 1979, № 8, с. 144—151. 7. Хеиров М. Б., Давидбекова Э. А. Труды МИНХ и ГП, вып. 127. — М.: Недра, 1977, с. 98—101.

Институт геологии АН АзССР

Поступило 5. V 1985

А. Н. Сеидов, М. В. Хеиров

МОНТМОРИЛЛОНИТ ВЭ КАОЛИНИТИН ЈУКСЭК
ТЭЗЈИГ ВЭ ТЕМПЕРАТУР ШЭРАНТИНДЭ ДАЈАНЫГЛЫЛЫҒЫ

Мәгаләдә Азәрбајчанын мезо-кајнозой чөкүнтүлэри вә 1 №-ли Саатлы ифрат дәрин гујусу кәсилишинин комплекс үсулла өјрәнилмәси нәтичәсиндә монтмориллонит вә каолинит минералларынын јүксәк тәзјиг вә температур шәрантиндә дајаныглы олдуғу мү-өјјән едилмишдир. Нәмин минераллар аномал лај тәзјиги шәрантиндә 9 км. вә даһа ар-тыг дәринликләрдә сахланылырлар. Онлар јүксәк тәзјиг вә температур шәрантиндә вул-канитләрдән аутикен јолла әмәлә кәлә билирләр.

A. G. Seidov, M. V. Kheirov

ON RIGIDITY OF MONTMORILLONITE AND KAOLINITE IN THE CONDITIONS
OF HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE

The study of clay minerals of Meso-Cenozoic deposits in Azerbaijan reveals that montmorillonite and kaolinite are preserved at depths more than 7—9 km, and they both may be of allothigenous and authigenous origin.

АЗӘРБАЈЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLIII ЧИЛД

№ 6

1987

УДК (551.782)

СТРАТИГРАФИЯ

Л. Д. МАМЕДОВА

РАСЧЛЕНЕНИЕ МИОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ДОЛИНЫ Р. ТУРЖАНЧАЙ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
К. А. Ализаде)

В работах Б. П. Ясенева и А. А. Али-заде [4], В. Е. Ханна (1946), К. М. Султанова [3], С. Г. Салаева (1961), Ш. Ф. Мехтиева, А. А. Али-ева (1963) и др. имеются сведения о наличии незначительных, разрозненных выходов миоценовых отложений в долине р. Туржанчай.

Полное представление о характере разреза миоценовых отложений района долины р. Туржанчай по данным поверхностных выходов действительно составить невозможно. Сплошной разрез этих отложений в обнажениях отсутствует из-за значительной задернованности и широкого развития оползневых явлений. Выполненный нами микрофаунистический анализ образцов пород, отобранных при полевых исследованиях, показал присутствие в обнажениях караганского горизонта, а также сарматского яруса, представленного здесь нижним и средним подъярусами.

Далее приводится описание разреза миоценовых отложений по долине р. Туржанчай.

Караганский горизонт.

1. В основании разреза залегает пачка чередования серых, желтовато-бурых средне- и тонкослонистых карбонатных глин с прослоями плотных мергелей и слонистых плитчатых песчаников (до 10 см). Среди палеонтологических остатков в большом количестве кости и зубы рыб, а также *Otolithus (Romeus) corius* Chalil. Мощность—10 м.

2. Выше обнажения прерываются. На долю этого перерыва приходятся, очевидно, частично караганские и полностью конкские отложения. Пропуск составляет 60 м.

Сарматский ярус. Первые же после перерыва выходы коренных пород на поверхность по внешнему облику и по микрофаунистической характеристике обнаруживают свою принадлежность к сарматскому ярусу (нижний сармат).

Нижний Сармат

1. Серые, пепельно-серые, на поверхности желто-бурые карбонатные глины с фауной: *Nonion bogdanowiczi* Volosh., *Porosonion martkobi* (Bogd.), *umboelataformis* L. Mamed., *P. clarus* L. Mamed., *Elphidium regina* (d'Orb.), *E. angulatum* (Egger), *Astrononion* sp., a

также изобилие известковистых водорослей—*Ovulites sarmatica* Chaill., а из остракод обнаружены *Cypridels littoralis* (Brady), *Leptocythere aff. distincta* Schneider. Мощность—21 м.

2. Серые, пепельно-серые, при выветривании желто-бурые, карбонатные глины с фауной фораминифер: *Nonion bogdanowiczi* Volosh., *Porosononion martkobi* (Bogd.), *P. umboelataformis* L. Mamed., *P. clarus* L. Mamed., *Elphidium fichtellianum* (d' Orb.), *E. macellum* (Fich. et Moll), *E. aculeatum* (Orb.), *E. solebrosium* Serova, *Streblus beccarii* (Linne). Кроме того, встречены остракоды: *Trachyleberis laevis* (Schm.). *Xestoleberis lutrae* Schneider. Мощность—5 м. Мощность обнажающихся слоев нижнего сармата 26 м.

Средний сармат

1. Выше по разрезу залегают отложения, содержащие фауну нижней зоны ноннионид среднего сармата, но вместе с тем обнаруживающие в зоне контакта литологическое сходство с породами нижнего сармата. В основании среднего сармата залегает пачка чередования подобных нижнесарматским—серых, пепельно-серых, на поверхности желто-бурых карбонатных глин, в которой, однако, появляются прослойки плотного песчанистого известняка (3 м). Фауна фораминифер имеет видовой состав, характерный для нижней зоны среднего сармата: *Porosononion subgranosus subgranosus* (Egger), *P. subgranosus* (Egger) *umboelata* Gerke, *P. subgranosus* (Egger) *hyalinus* Bogd., *P. subgranosus* (Egger) *aragviensis* Djan., *P. cymosus* L. Mamed., *Elphidium regina* (d' Orb.), *E. aculeatum* (d' Orb.), *E. Jozefina* (Orb.), *E. crispum* (Linne), *E. azerbaijanicum* L. Mamed., *E. subfichtellianum* L. Mamed., *Parrellina cymosa* L. Mamed., а также присутствуют рыбные остатки: *Otolithus* (*Gobius*) *pretiosus* Prochaska, *Otolithus* (*Gobius*) *imperfectus* Pob. Мощность—7 м.

2. После небольшого перерыва в обнажениях (задернованный участок) отмечаются выходы серых, светло-серых, пепельно-серых карбонатных глин. Этот выход глин отделен от следующей глинистой пачки пластом плотного известковистого среднезернистого песчаника (40 см). В список обнаруженных фораминифер вошли: *Porosononion subgranosus subgranosus* (Egger) *umboelata* Gerke, *P. subgranosus subgranosus* (Egger) *P. subgranosus* (Egger) *hyalinus* Bogd., *Nonion bogdanowiczi* Volosh., *Elphidium regina* (d' Orb.), *E. crispum* (Linne), *E. macellum* (Fich. et Moll.), *E. aculeatum* (d' Orb.), *E. kazmakrisense* L. Mamed., *E. crispum* (Linne) *granifera* L. Mamed., *Entosolenia* sp., *Bolivina* sp., обнаружены также остатки известковистых водорослей—*Ovulites sarmatica* Chaill. Мощность—36 м.

3. Серые, темно-серые, тонкослонистые известковистые глины, приобретающие при выветривании желто-бурый цвет, с фауной фораминифер: *Porosononion subgranosus* (Egger) *umboelata* Cerke, *Nonion bogdanowiczi* Volosh. Мощность—5 м.

4. Новый крупный перерыв в разрезе 130 м.

5. Серые, темно-серые толстослонистые карбонатные глины с одним прослоем слабосцементированного песчаника (7 см). В составе фауны фораминифер широко представлены виды из семейств *Nonionidae* и *Elphididae*; подчиненную роль играют представители семейства *Millolidae*. Это положение наглядно иллюстрируется приведенным списком:

Porosononion subgranosus (Egger) *umboelata* Cerke, *P. subgranosus* (Egger) *hyalinus*; Bogd., *P. subgranosus* (Egger) *aragviensis* Djan., *P. cymosus* L. Mamed., *Biporosononion tumidus* L. Mamed., *Nonion bogdanowiczi* Volosh., *Elphidium regina* (d' Orb.), *E. crispum* (Linne), *E. aculeatum* (d' Orb.), *E. macellum* (Fich. et Moll), *E. fichtellianum* (Orb.), *E. tuberosum* L. Mamed., *E. anulatum* L. Mamed., *Quinqueloculina sarmatica* Karrer, *Q. consobrina* (d' Orb.), *Fintina tutkowskii* Bogd., а также присутствуют рыбные остатки: *Otolithus* (*Gadidarum*) *minusculus* Schubert, *Otolithus* (*Gobius*) *pretiosus* Proch., *Otolithus* (*Gobius*) *imperfectus* Pobed. Из остракод оказались *Cypridels littoralis* (Brady), *Loxosconcha raparunctillata* Vorosh. Мощность—8 м.

6. Серые, темно-серые, почти черные, слонистые, местами песчанистые, карбонатные глины чередуются с маломощными прослоями среднезернистых песчаников, редко достигающих 6 см. В глинах найдена следующая фауна фораминифер: *Porosononion subgranosus* (Egger) *umboelata* Cerke, *Nonion bogdanowiczi* Volosh., *Elphidium macellum* (Fich. et Moll.), *Bolivina* sp., *Discorbis* sp., *Entosolenia karreri* Bogd. Кроме того, встречены *Otolithus* (*Gadidarum*) *aff. minusculus* Schub. и обильное количество остатков известковистых водорослей—*Ovulites sarmatica* Chaill. Мощность—11 м.

7. Серые, темно-серые толстослонистые карбонатные глины с тонкими (до 2 см) прослоями доломита. Явно преобладает фауна фораминифер семейства *Millolidae* и значительно меньше представителей семейства *Nonionidae*: *Porosononion subgranosus* (Egger) *umboelata* Cerke, *Nonion bogdanowiczi* Volosh., *Biporosononion tumidus* L. Mamed., *Articulina problema* Bogd., *A. aff. paradoxalis* Bogd., *Quinqueloculina voloshinovae* (Bogd.), *Q. angustioris* (Bogd.), *Wiesnerella plana* Bogd., *Nodobacularella* sp., *Dogielina kaptarenko* Bogd. et Didkov., *Entosolenia cubanica* Bogd., *E. Irma* Bogd., *E. karreri* Bogd., *Discorbis* sp., *Melonis zaglensis* L. Mam. Характерно обилие остатков известковистых водорослей—*Ovulites sarmatica* Chaill. Мощность—10 м.

8. Чередование серых, темно-серых несколько песчанистых глин с часто встречающимися маломощными пластинами среднемелкозернистых песчаников. Разрез пачки завершается тремя прослоями доломита, мощностью по 15—20 см. Обнаружены лишь представители *Nonion bogdanowiczi* Volosh. и остатки известковистых водорослей—*Ovulites sarmatica* Chaill. Мощность—19 м.

9. Чередование серых, темно-серых песчанистых карбонатных глин с тонкими пропластками желто-бурого песка и серого среднезернистого песчаника. Из фауны фораминифер присутствуют: *Porosononion subgranosus* (Egger) *umboelata* Cerke, *Nonion bogdanowiczi* Volosh., *Elphidium regina* (d' Orb.), *E. crispum* (Linne) *granifera* L. Mamed. Обильно встречается *Ovulites sarmatica* Chaill. Мощность—29 м.

10. Серые, темно-серые, среднеслонистые, песчанистые карбонатные глины с редкими прослоями известковистых песчаников (до 6 см) и одним пластом доломитизированного мергеля (15 см). Микрофаунистическое исследование глин показало наличие здесь *Porosononion martkobi* (Bogd.), *P. subgranosus* (Egger) *umboelata* Cerke, *P. tenglensis* L. Mamed., *Nonion bogdanowiczi* Volosh., *Elphidium regina* (d' Orb.), *E. macellum* (Fich. et Moll), *E. crispum*, (Linne) *granifera* L. Mamed., *E. azerbaijanicum* L. Mamed., *E. kazmakrisense* L. Mamed., *Entosolenia Irma* Bogd. Мощность—20 м.

11. Серые, темно-серые слабопесчанистые слонстые карбонатные глины, на поверхность приобретающие желто-бурый цвет. Глины расчленены средне-мелкозернистыми карбонатами песчаниками. Пачка характеризуется следующим списком фауны фораминифер: *Pogonopion subgranosus* (Egger) *umboelata* Gerke, *Nonion bogdanowiczi* Voloshipova, *Elphidium azerbaijanicum* L. Mamed, а также остатками известковистых водорослей—*Ovulites sarmatica* Chalil. Мощность—12 м.

Мощность нижней зоны среднего сармата с учетом перерыва в разрезе 287 м. Выше разрез покрыт наносом. Общая мощность описанного разреза миоценовых отложений 383 м.

Итак, с учетом изложенного фактического материала следует отметить, что миоценовые отложения по р. Туржанчай расчленены нами на караганский горизонт, нижний и средний сармат, что значительно уточняет стратиграфическую схему северо-восточного Азербайджана.

Литература

1. Али-заде А. А. Сармат Азербайджана. — М.: Недра, 1974. 2. Победина В. М., Ворошилова А. Г., Рыбина О. И. и др. Справочник по микрофауне Азербайджана. — Баку: Азнефтгиздат, 1956. 3. Султанов К. М. Стратиграфия и фауна верхнего миоцена Восточного Азербайджана. — Баку: Изд-во АН АзССР, 1953. 4. Яснев Б. П., Али-заде А. А. Труды Азнефтеразведки, вып. 16. — Баку, 1936.

Институт геологии АН АзССР

Поступило 14. III 1986

Л. Ч. Маммадова

ТУРЖАНЧАЙ ДЭРЭСИ МИОСЕН ЧӨКҮНТҮЛЭРИНИН БӨЛКҮСҮ

Мәгалә Туржанчай дәрәси боюнча јайылмыш миосен јашлы чөкүнтүләрин микрофауна эсасында караган горизонтуна, алт вә орта сармат јарыммәртәбәләринә бөлүнмәсинә һәср олунмушдур.

Азәрбајҗанын шимал-шәрг һиссәси үчүн стратиграфик схемини дәгигләшдирилмәсиндә бу бөлкүнүн бөјүк әһәмийәти вардыр.

L. D. Mamedova

SEQUENCE OF MIOCENE DEPOSITS IN THE TURDJANCHAI RIVER VALLEY

The data on stratigraphy of the Miocene deposits obtained in the results of Turdjanchai river valley sequence study are cited in the article.

On the basis of the Miocene deposits microfauna study the deposits are separated into Karagan horizon, Lower and Middle Sarmatian. The Middle Sarmatian deposits contain abundant fauna of foraminifera on the basis of which the zone of Nonion is distinguished.

УДК 612. 819.91

ФИЗИОЛОГИЯ ЖИВОТНЫХ

Чл.-корр. АН АзССР Ш. К. ТАГИЕВ, С. Н. ЧУГУНОВА

ПРОЕКЦИИ ВИСЦЕРОМОТОРНОГО ЯДРА БЛУЖДАЮЩЕГО НЕРВА В ГАБЕНУЛЯРНЫЙ ГАНГЛИЙ ПРОМЕЖУТОЧНОГО МОЗГА БЕСХВОСТЫХ АМФИБИЙ

Эпиталамус, представленный габенулярными ядрами, принадлежит к древнейшей системе мозга позвоночных, развитие которой на ранних этапах филогенеза было вызвано необходимостью увязки активности различных чувствительных зон переднего и среднего мозга — светочувствительного пинеального органа и обоняния с соматосенсорными бульбоспинальными центрами, обеспечивающими перемещение в пространстве [8—10].

Система блуждающего нерва (БН) возникла почти одновременно с габенулярными ядрами [4, 8, 14] и было бы естественно предполагать о связи габенулярных ядер [ГЯ] с парасимпатическими структурами. Однако характер этой связи и роль системы вагуса в их взаимоотношениях по настоящее время не известны. Согласно представлениям, сложившимся на основании немногих данных в литературе, и результатов наших исследований о проекциях ядер БН в разные отделы мозга лягушек, мозг амфибий представляет критический этап в преобразованиях системы блуждающего нерва в связи с переходом парасимпатической нервной системы от функций локального корректирования местных изменений к общесистемным функциям. Но в литературе отсутствуют сведения, касающиеся взаимоотношений первичного корреляционного центра орального отдела с висцеральными центрами каудальных стволовых структур. В настоящей статье представлены факты о проекциях висцеромоторного ядра (ВЯ) блуждающего нерва в габенулярные ядра промежуточного мозга амфибий.

Методика. Исследования проведены на 7 ненаркотизированных лягушках (*Rana ridibunda*) весом от 35 до 50 г, жестко фиксированных в специальной камере, удерживающей животное в неподвижном состоянии в естественной для него позе. Регистрация вызванных потенциалов осуществлялась по общепринятой методике записи ВП, подробно описанной в ряде опубликованных статей. Раздражение ВЯ производилось биполярным нихромовым электродом одиночными импульсами прямоугольного тока напряжением 7—10 В 0,5 мс. Отведение монополярное, диаметр кончика отводящего электрода 50—70 мкм. Исследовались ВП в габенулярных ядрах ростромедиальной части промежуточного мозга. Идентификация зон отведения осуществлялась после гистологической обработки мозга по атласу [16].

Результаты исследований. На раздражение висцеромоторного ядра в габенулярных ядрах регистрируются коротколатентные висцеральные вызванные потенциалы (в. ВП) сложной формы — с ран-

ним и поздним, первичным негативным (ПНК) и вторичным негативным (ВНК) компонентами. Висцеральные ВП в отведениях от поверхности ростромедиальной области промежуточного мозга (рис. 1, 2) впервые появляются при достижении раздражающим электродом (РЭ) верхней границы диффузного ядра вагуса — уровня 1200 мкм при вертикальных смещениях электрода по ходу расположения ядра вагуса в продолговатом мозге. Потенциалы на ипсилатеральное раздражение пороговой силы 7 В 0,5 мс низкоамплитудны, последующее раздражение в интервале 1 мин не всегда сопровождается ответной реакцией. Первичная позитивность, обычно предшествующая ПНК, при раздражении поверхностных структур ядра вагуса не выражена. Амплитуда негативной волны ПНК порядка 25—30 мкв, длительность 1—3 мс; амплитуда ВНК: +фазы 7—12 мкв при длительности 2 мс, —фазы 15—25 мкв, длительность от 13 до 30 мс. При увеличении силы раздражения до 10 В возникает мощный эффект с предваряющей высокоамплитудной электротонической реакцией. Электротоническая реакция, опережающая истинный ПНК, маскирует первичную негативность, увеличивает амплитуду позитивной волны, предшествующей ВНК. Вторичный негативный компонент осцилляторен и высокоамплитуден — достигает величины порядка 90—100 мкв (рис. 1, А). При достижении раздражающим электродом вентральной границы ядра вагуса (глубина погружения электрода 2000 мкм) при отведении от поверхности ГЯ регистрируются потенциалы с четко выраженным латентным периодом (ЛП) порядка 2—2,5 мс, со стабильным позитивно-негативным компонентом ранней реакции и низкоамплитудным вторичным негативным компонентом без выраженной позитивности перед негативной волной. Амплитуда позитивного компонента ПНК 35—60 мкв, длительность 1—1,5 мс. Параметры негативной фазы ПНК мало отличаются от параметров позитивной фазы — 40—55 мкв, 1,5—2 мс. Вторичный негативный компонент представлен одной негативной низкоамплитудной волной порядка 15—20 мкв, длительностью 13—20 мс. ЛП ВНК в среднем 8 мс.

При вертикальных смещениях ОЭ на глубину 500—600 мкм амплитудные параметры в. ВП практически не меняются. На глубине отведения 750 мкм амплитуда позитивной волны ПНК уменьшается. Последующее погружение электрода (уровень 1000 мкм) сопровождалось исчезновением ПНК, тогда как низкоамплитудный ВНК сохранялся. На глубине погружения в ГЯ 1250 мкм раздражение висцеромоторного ядра уже не вызывало никаких реакций (рис. 1, Б).

Обсуждение результатов. Полученные нами данные свидетельствуют о проекциях висцеромоторного ядра БН в габенулярный ганглий бесхвостых амфибий. Уровень 800—1000 мкм представляет нижнюю границу в. ВП в ростромедиальной области промежуточного мозга. На срезах мозга эта граница в соответствии с атласом представляет вентральный край ганглия. Отсутствие четкого ЛП у в. ВП, зарегистрированных на раздражение диффузных структур блуждающего нерва (РЭ 1000—1500 мкм), колебания латентных периодов ВНК, а также зависимость временных и амплитудных параметров ВП от силы раздражения (7 и 10 В) свидетельствуют об электротонической природе проекционного возбуждения. Стабилизация ЛП ПНК (2—2,5 мс) и ВНК (7—8 мс), общей длительности в. ВП в пределах 21—30 мс, а также по-

роговой силы раздражения на уровне 10 В связана с положением кончика ОЭ в зоне ФМА глубоких структур ганглия.

Короткий ЛП раннего компонента висцерального ВП, длительность ПНК в пределах 2,5—3 мс, стабильный ЛП негативного компонента ПНК (4—4,5 мс) позволяют отнести первичный компонент в. ВП к ло-

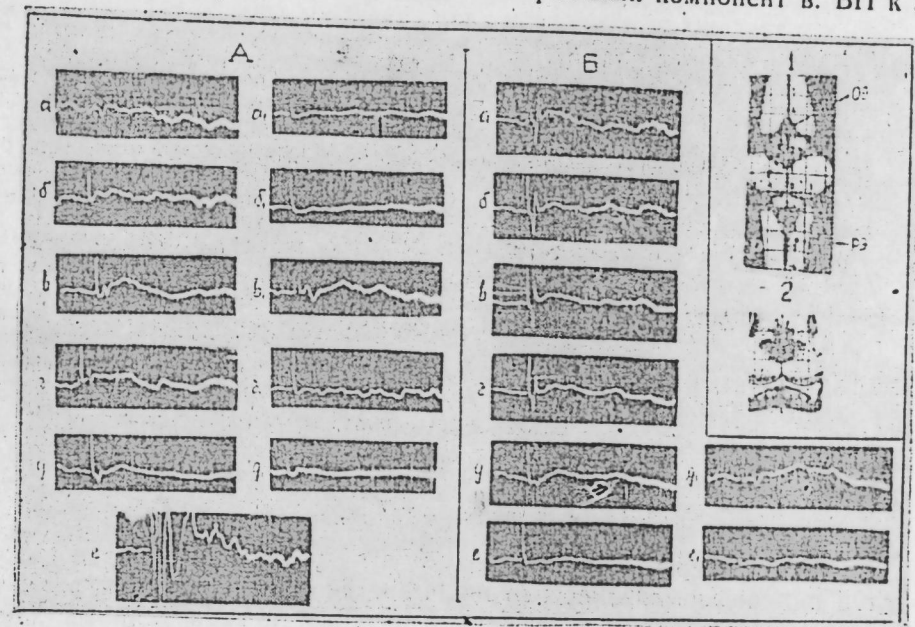


Рис. 1. Вызванные потенциалы ипсилатерального ядра габенулярного ганглия (XV 0,25:3,25) при раздражении висцеромоторного ядра БН (XV 0,5:—2,5). А — ВП при стабилизированном положении отводящего электрода на поверхности ганглия и последовательном погружении раздражающего электрода на глубины: а — 1000; б — 1200; в — 1500; г — 1750; д — 2000 мкм. Раздражение — 7 В 0,5 мс. Справа осциллограммы повторных раздражений в интервале 1—1,5 мин. Е — ВП на раздражение висцеромоторного ядра током 10 В 0,5 мс. Б — ВП при стабилизированном положении раздражающего электрода на глубине 2000 мкм и последовательном погружении отводящего электрода на глубины: а — 0; б, в, г, д, е — соответственно 250, 500, 1000, 1250 мкм. Справа повторные осциллограммы с интервалом между раздражениями 1—1,5 мин. Раздражение 10 В 0,5 мс. Калибровка: 50 мкв, 10 мс.

На рисунках представлены: 1 — общий вид мозга лягушки и положения электродов в ГЯ (ОЭ) и в ВЯ (РЭ); 2 — фронтальный срез мозга лягушек, проходящий через структуры асимметричных ядер ГГ

кальным ответам (ЛО). Укороченный латентный период развития вторичного компонента свидетельствует о развитии в. ВП в проксимальных участках дендритного ствола нейронов ганглия. Все в целом предполагает вывод о принадлежности потенциалов, зарегистрированных в габенулярных ядрах амфибий на раздражение висцеромоторного ядра БН, к филогенетически ранним типам ВП.

Висцеральные проекции в габенулярный ганглий в мозге бесхвостых амфибий подтверждают представление о переходе системы БН от функций локального корректирования к общесистемным функциям. Частным случаем этого перехода являются проекции ВЯ в габенулярный ганглий. Функциональная специфика блуждающего нерва предполагает участие ядер БН в преобразовании типов окислительных процессов в мозге животных разного филогенетического уровня и, следова-

тельно, в подготовке условий к переходу первичного орального центра, передающего информацию от передних отделов мозга на спинальные центры, в интернальное ядро с восходящими проекциями в передние отделы мозга [3, 6, 7].

Возможность такого предположения подтверждается данными ряда авторов, показавших тесную связь ядер уздечки с обонятельными струк-

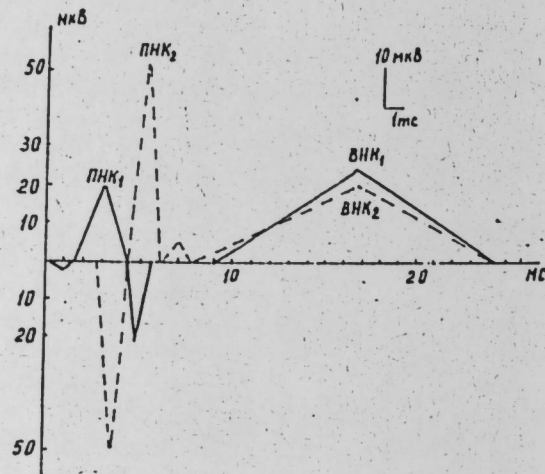


Рис. 2. График усредненного висцерального вызванного потенциала. Прямая линия — суммарный потенциал при отведении от поверхности габенулярного ганглия и раздражении околоядерных структур висцеромоторного ядра в продолговатом мозге (1000—1500 мкм). Пунктирная линия — суммарный потенциал при отведении от разных уровней интралатерального ядра габенулярного ганглия и раздражении висцеромоторного ядра на глубине 2000 мкм. Обозначения: ПНК и ВНК — первичный и вторичный негативные комплексы. Калибровка: 10 мкВ, 1 мс

турами переднего мозга, устойчивость ответов уздечки и обонятельных структур в пириформной коре по филогенетическому ряду рептилии—млекопитающие. Специфика вызванной активности габенулярных ядер в мозге млекопитающих — отсутствие потенциалов в уздечковых ядрах кошки при раздражении обонятельных луковиц, четкие ортодромные ответы в коре и обонятельной луковице при раздражении уздечки, электротонический характер ответов уздечки на раздражение обонятельной луковицы — все это свидетельствует о восходящих проекциях габенулярного ганглия в передние отделы мозга, о связи изменений во взаимоотношениях ольфакторных и уздечковых зон с уменьшением удельного веса обонятельной системы в регуляции нервных процессов в ходе эволюционных преобразований мозга. Восходящими проекциями, осуществляемыми через медуллярные полоски, авторы объясняют фугальный контроль обонятельных луковиц через уздечковую комиссуру. На основании данных о взаимодействии гетерогенных парных стимулов в мозге черепах сделан вывод об участии уздечковых ядер в корреляции возбудимости коры при больших отклонениях от оптимального уровня возбуждения [1, 2, 11—15, 17, 18].

Наши данные о проекции ядер БН в габенулярный ганглий амфибий, специфика функциональных изменений в системе БН и габенулярных ядер, могут служить подтверждением участия системы блуждающего нерва в механизмах обеспечения оптимального уровня активности в зонах проекции и, соответственно, участия в макроуровневом ревербирующем цикле, включающем габенулярные ядра в орбиту восходящих связей с обонятельной системой, гиппокампом и корой [5].

Литература

1. Белехова М. Г. Сб.: Электрофизиологические исследования ЦНС позвоночных. — Л.: Наука, 1970, с. 137—146.
2. Белехова М. Г. Сб.: Электрофизиологические исследова-

ования ЦНС позвоночных. — Л.: Наука, 1970, с. 147—153. 3. Вержбинская Н. А., Лейбсон Н. Л. — Сб.: Функциональная эволюция нервной системы. — М. — Л.: Наука, 1964, с. 41—50. 4. Карамян А. И. Эволюция конечного мозга позвоночных. — Л.: Наука, 1976, — 254 с. 5. Кратин Ю. Г. Анализ раздражителей мозгом по физико-химическим и биологическим признакам. — Л.: Наука, 1985, — 40 с. 6. Кренис Е. М., Пигарева З. Д., Четвериков Д. А., Помазанская Л. Ф. — Ж. высшей нервной деятельности, т. 2, № 1, 1964, с. 46—52. 7. Кренис Е. М. — Ж. эволюционной биохимии и физиологии, т. 12, № 6, 1976, с. 493—502. 8. Сенис Е. К. История развития нервной системы позвоночных. — М.: Медгиз, 1959, — 428 с. 9. Novikov M. — Biolog. Centralblatt, 1907, Bd., 27, p. 11. 10. Tretjakov D. — Zeitschrift f. wiss. Zoologie, 1915, Bd 113. 11. Cragg B. G. — Experim. Neurol., 1960, v. 3, p. 547—579. 12. Gamble H. J. — J. Anat., 1952, v. 80, p. 180. 13. Gamble H. J. — J. Anat., 1956, v. 90, p. 15. 14. Frontera J. A. — J. Compar. Neuro I., 1952, v. 96, p. 1—71. 15. Heier P. — Acta Anat. (Suppl.), 1948, v. 5, p. 16. Kemali H., Braitenberg V. Atlas of the frog's brain. — Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag, 1969, p. 74. 16. Kublenbeck H. — J. Compar. Neurol., 1937, v. 66, p. 23. 17. Nieuwenbuys R., Bodenheimer Tb. — J. Morphol., 1966, v. 118, p. 415.

Институт физиологии им. А. И. Караева
АН АзССР

Ш. К. Тағыјев, С. Н. Чуғунова

Поступило 14. II 1986

ГУЈРУГСУЗ АМФИБИЛЭРИН АРАЛЫГ БЕЈНИНИН ГАБЕНУЛЈАР ГАНГЛИСИНДЭ АЗАН СИНИРИН ВИССЕРОМОТОР НҮВЭСИНИН ПРОЕКЦИЈАСЫ

Мәгаләдә гурбагалар үзәриндә апарылмыш тәчрүбәләрдә азан синирин виссерал нүвәсинин аралыг бејнини ростромедиал шө'бәсиндә афферент сону көстәрилмишидир. Бу галхан проексияларын габенулар нүвәләр зонасында инкишафыны сүбүт едир. Алынмыш дәлилләрә әсәсэн тәкамүл процесиндә бејнини габыг шө'бәсини ашагы мәркәзләрдән импульсларын өтүрүлмәси јолунда биринчи орал мәркәздән ихтисәслашмыш аралыг һәлгәјә чеврилән габенулар нүвәләрини ролу һагда фикир јүрүтмәк олар.

Sh. K. Tagiev, S. N. Chugunova

PROJECTIONS OF VAGUS VISCEROMOTOR NUCLEUS INTO DIENCEPHALON GABENULAR NUCLEUS IN ACAUDATE AMPHIBIA

The afferent representation of vagus nerve nucleus in rostromedial parts of intermedial brain is shown in experiments on frogs. It testifies the development of ascending projections to n. habenularis zone. The obtained data give grounds to suggest the specificity of transformation in the process of evolutionary development of the role of n. habenularis from primary oral centre to specialized intermedial link on the way of impulse conduction from underlying centres in cortical brain areas

КЕМАЛ АЛИЕВ

ТРИ ЗНАКА: ДЕШИФРОВКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

*(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
З. М. Буниятовым)*

В раскрытии эпиграфических памятников по степени трудности дифференцируются главным образом три ситуации: письменность известна, язык неизвестен; язык известен, письменность непонятна; и, наконец, неизвестны как письменность, так и язык.¹ Именно к последней ситуации относятся все мнимые и реальные трудности первооткрывателей письменности и языка мингечаурских эпиграфических памятников².

Самый значительный по объему и количеству знаков эпиграфический памятник из Мингечаура—большая лапидарная надпись с павлинами—высечен из местного тяжеловесного сероватого туфа, имеет вертикальное отверстие. Верхняя площадь равна 78×69 см, нижняя—67×62 см, высота—40,5 см, диаметр отверстия—19 см. Бордюры, покрытый врезанными знаками, выдается на 1,5 см, ширина 7 см³. Только на одной из четырех сторон рельефно выступают два павлина, обращенные друг к другу, а между ними стилизованное дерево, увенчанное трехлепестковым бутонем гранитового цветка. Выделяются сложенные крылья, пышные хвосты и типичные для павлинов хохолки. Шеи павлинов украшены пышными лентами с орнаментом. Изображения птиц и животных имеются на близких по габариту капителях и базах V—VI вв. из Грузии. На одной из капителей (Болинси) изображены два павлина, а вместо стилизованного дерева поставлен крест⁴; на другой (Цопи)—два скачущих оленя, а за ними их преследователь—лев. Для сравнения интересна база (Пантани) с изображением летающих птиц (павлинов) с человеческими лицами, обращенными к расположенному между ними кресту⁵. К. В. Тревер упоминает в связи с мингечаурским памятником деревянную резную капитель (VII—VIII вв.) из храма на острове: на капители изображены две птицы, обращенные к дереву жизни⁶.

Большая лапидарная надпись с павлинами, по-видимому, имела 80 с лишним знаков, из которых в настоящее время в наличии 51 ясный и около 10 дефектных. Таким образом, недостает около 20 знаков. Хотя надпись имеет начало и конец, недостающие в настоящее время знаки отнюдь не способствуют дешифровке и, естественно, оставляют место для догадок и предположений. Относительно хорошо сохранились только вторая и четвертая стороны, знаки которых представляют интерес для дешифровки. Собственно вторая и четвертая стороны являются как бы эталоном для всего памятника. На второй грани 18 отчетливых знаков при одном стертом в конце, на четвертой (последней)—21 ясный, около 3 выпавших при 1 деформированном. От правильной дешифровки этих строк зависит успех раскрытия всей лапидарной надписи. При ны-

нешнем состоянии изучения большой надписи можно выделить около 30 знаков. Некоторые из этих знаков фигурируют в надписи как исключение, другие—по несколько раз. Первое же ознакомление показало, что лапидарная надпись значительно отличается от других мингечаурских надписей на керамических изделиях. Для раскрытия надписи я привлекаю последние знаки, напоминающие арабские цифры. Что бы они значили?

Аналогичные загадочные знаки отмечены и на тулове керамического подсвечника. Высота фрагмента—15,5 см, ширина первой грани—4,5 см, второй—от 2,5 до 4 см. По всему видно, что перед нами только часть большого красноватого, хорошо обожженного светильника, покрытого более светлым ангобом. По фрагменту можно определить, что светильник снабжен вертикальным отверстием, куда наливалось топливо и вставлялся фитиль. Каждая из двух граней имеет надпись, знаки которой очень хорошо сохранились, несколько небрежно выведены по сырой глине, пропорции между знаками не соблюдены. Нетрудно догадаться, что одна грань содержит самое начало одной надписи, следующая—конец другой. И первая и вторая, возможно, этимологически не связаны друг с другом, следовательно, представляют две самостоятельные надписи. Можно предположить, что надписи имелись и на нецелевых ножках и тулове. От первой надписи сохранилось всего 13 знаков и едва заметный остаток четырнадцатого. Бросаются в глаза особенность почерка, приближающегося к рукописному. Надпись на другой грани керамического фрагмента являет собой последнюю строку, состоящую из 11 хорошо просматриваемых знаков, и обрывается на 12 знаке, остаток которого виден отчетливо. Первая надпись совсем бы не отличалась от многих эпиграфических памятников, если бы тут не было двух знаков, отсутствующих в остальных. Во второй надписи бросается в глаза особенность написания двух букв: они объединены как бы в один знак. Здесь, по-видимому, сказалась более поздняя манера скорописи. Исполнение следующего знака также имеет свои особенности, выраженные очень ярко. Ножка светильника с двумя надписями по времени, пожалуй, стоит между ранними и поздними эпиграфическими памятниками Мингечаура, тяготея к первым простым формам знаков, а ко вторым—приятной манерой письма.

Эти же знаки, отмеченные уже подстрочным титлом, хорошо прослеживаются и на другом культурном памятнике Азербайджана; обожженный красноватого цвета миниатюрный терракотовый светильник, имеющий форму усеченной пирамиды (высота около 8 см, ширина граней 3—5 см). Ножки (их было четыре) светильника отломаны, он имеет вертикальное отверстие, постепенно расширяющееся кверху (диаметр 1—2 см). Все 4 грани светильника покрыты письменами. Первоначально надпись имела 52 или 53 знака, из которых 49 сохранились отлично и только 4 деформировались. Знаки образуют строки, переходящие с одной грани на другую. С точки зрения современного читателя почерк неуверенный, идентичные знаки не совсем одинаково переданы, что, по-видимому, связано с необычностью материала для письма—было, вероятно, очень неудобно выводить знаки на небольшом предмете из сырой глины. Строки относительно ровные. Надпись состоит из двух самостоятельных предложений. Первое попеременно занимает все 4 грани и имеет 29 хорошо сохранившихся или 4, или 5 дефектных знаков, второе—только три грани при наличии 18 отлично сохранившихся и

1 дефектном знаке. Предложения четко прослеживаются согласно размерам знаков и по линиям строк, переходящих с одной грани на другую. Достаточно взять в руки светильник, чтобы легко убедиться в этом. Законченные формы этого памятника очень хорошо выражают дух времени. Выведенные на всех четырех гранях знаки как бы приизаны друг к другу—это говорит о мастерстве писца. Надпись идет слева направо: писец начал с одной из граней (с середины грани) и из-за недостатка места все время переходил по горизонтали на следующие. Для начала второй фразы он использовал верхнюю свободную часть второй грани и тоже по горизонтали письма переходили с грани на грань, вплоть до завершения предложения. Это весьма существенно как для дешифровки, так и для интерпретации, ибо перед нами единственный более полно сохранившийся связный текст, у которого есть как начало, так и конец. Особенности миниатюрного терракотового светильника и знаки, запечатленные на его поверхности, говорят о связях как с более ранними, так и с более поздними памятниками мингечаурской эпиграфики. Письмо приближается к фонетической транскрипции, выделяются знаки в конце некоторых слов. Это, по-видимому, связано с падежным формантом. В чередовании знаков бросается в глаза некая закономерность, отражающая, по-видимому, взаимосвязь между гласными. Отмеченные титлом знаки должны являть собой аббревиатуры. В данной ситуации знаки миниатюрного светильника являются эталоном для раскрытия мингечаурской эпиграфики в целом.

Для наглядности приведем эти знаки:

- Б4274 (самый конец большой лапидарной надписи);
 Б42... (последние знаки на ножке фрагмента светильника);
 Б427 (конец одного из двух предложений на миниатюрном светильнике, причем под последними двумя знаками выгравирована горизонтальная черточка, что, по-нашему, соответствует титлу).

Сравнение показывает, что во-втором случае отсутствуют один или два знака, а в третьем—отлично сохранились два знака, не имеющих никакого дефекта, что важно для решения поставленной задачи. Если отбросить первую часть, состоящую из двух знаков, то согласно большой лапидарной надписи, мы получим три знака 274, явно повторяющихся на всех трех эпиграфических памятниках (в двух случаях очень броско, в одном слабо из-за дефекта памятника) и отражающих какое-то очень важное слово из лексикона того времени.

Многотрудная дешифровка, вытекающая из анализа внутренних закономерностей древней фонетической транскрипции, когда сравнивались знаки одного памятника и всего эпиграфического корпуса при выявлении аллографов и большого количества других особенностей, связанных с процессом раскрытия мингечаурского эпиграфического наследия, позволяет утверждать, что если $2=a$, $4=p$, то дальнейшая верификация знака 7 приводит к букве *m*. Таким образом, формула, приходящаяся на самый конец трех мингечаурских эпиграфических памятников и состоящая из трех знаков, обретает звучание. Если изложение соответствует реальной действительности, то раскрыты три знака, восходящих к большой лапидарной надписи, что в свою очередь должно положительно отразиться на следующих этапах дешифровки и интерпретации мингечаурских эпиграфических памятников.

Примечания

1. Фридрих И. Дешифровка забытых письменностей и языков. — М.: Изд-во Иностранной литературы, 1961, с. 111, 152 и др.
2. О попытках дешифровки и интерпретации мингечаурских надписей см. *Абрамян А. Г.* Дешифровка надписей кавказских албан. — Ереван: Изд-во МИТК, 1964—94 с.; *Климов Г. А.* К состоянию дешифровки агванской (кавказско-албанской) письменности. — Вопросы языкознания, 1967, 3, с. 68—80; *Ворошил Г.* К дешифровке албанских надписей Азербайджана. В кн.: Этимология — 1966. — М., 1968, с. 392—400; *Гукасян В.* Опыт дешифровки албанских надписей Азербайджана. — Изв. АН АзССР, серия литературы, языка и искусства, 1969, 2, с. 52—74. *Климов Г. А.* К чтению двух памятников агванской (кавказско-албанской) эпиграфики. Вопросы языкознания, 1970, 1, с. 109—112; *Климов Г. А.* Заметки по дешифровке агванской (кавказско-албанской) письменности. — Изв. АН СССР, серия литературы и языка, 1972, вып. I, т. XXXI, с. 50—54; *Муравьев С. Н.* — Три этюда о кавказско-албанской письменности. Ежегодник иберийско-кавказского языкознания, 1981, 8, с. 222—325.
3. *Ваидов Р. М.* Археологическая характеристика эпиграфических памятников Мингечаура. — Изв. АН АзССР, серия общественных наук, 1958, 4, с. 108; Он же. Мингечаур в III—VIII вв. (По материалам археологических раскопок). — Баку: Изд-во АН АзССР, 1961, с. 138—139.
4. *Аладашвили Н. А.* Монументальная скульптура Грузии. Фигурные рельефы V—XI вв. — М.: Искусство, 1977, с. 15.
5. *Аладашвили Н. А.* Монументальная скульптура, с. 18 и др.
6. *Тревер К. В.* Очерки по истории и культуре Кавказской Албании IV в. до н. э. — VII в. н. э. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 318.

Институт истории АН АзССР

Поступило 5. II 1986

К. Элиев

ҮЧ ИШАРЭ: АЧЫЛМАСЫ ВӘ ОХУНУШУ

Мәгаләдә Минкәчевирдән тапылмыш бәјүк эпиграфика абидәси үзәриндә олан јазынын ахырынчы үч нишанлары гејд едилір. Нәмин нишанлар дикәр ики графитти үзәриндә аз әксини тапмыш, арашдырма нәтијәсиндә «а»—«т»—«п» көркәмини алмыш, нәтијәдә Минкәчевир јазыларынын охунмасы үчүн әлвершли шәраит јаранмышдыр.

K. Aliev

THREE SIGNS: DECIPHERING AND INTERPRETATION

The author discovers the last signs of three inscriptions from Mingechaur.

Т. М. ДОСТИЕВ

ОДНА ИЗ ГРУПП ШТАМПОВАННОЙ КЕРАМИКИ
СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО АЗЕРБАЙДЖАНА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
З. М. Буниятовым)

Художественная штампованная керамика, будучи разновидностью простой неполивной керамики, отличается богатым высокохудожественным убранством. Эта керамика, использованная в быту населения, выполняя утилитарные функции, одновременно носила в себе большую идейно-художественную нагрузку. Изучая керамику, можно проникнуть во внутренний мир оставившего его населения, получить ценнейшую информацию о художественных и эстетических вкусах, господствующей идеологии той эпохи.

В процессе археологических раскопок на средневековых памятниках северо-восточного Азербайджана за последние годы выявлено значительное количество штампованной керамики, особенно преобладают кувшины с узким горлом. Однако до сих пор эта керамика не привлекала внимания исследователей. Между тем она представляет собой определенный интерес.

Данная работа ставит задачей на основе материалов, полученных из раскопок городища Шабран и поселения Сандыктепелэри, проанализировать технику изготовления штампованных кувшинов и характер орнаментальных мотивов.

Кувшины со штампованным орнаментом дошли до нас во фрагментарном состоянии, что сужает наши возможности более подробно охарактеризовать их. Судя по фрагментам, они имели округлое тулово, узкое горло. Ручка овальная в сечении, одним концом прикреплялась к горлу, другим — к тулову. Эти сосуды состояли из отдельно изготовленных частей: нижней и верхней, а также тулова и горловины. Нижняя часть и горловина изготовлены на гончарном кругу. Верхняя часть сосудов этой группы богато украшена рельефным орнаментом и изготовлена в специальных чашеобразных формах — калыбах. Изнутри эти калыбы имеют углубленные орнаменты, нанесенные, в основном, тремя способами. Известны калыбы, отштампованные на калыбе-монолите, калыбы с резным орнаментом и наконец калыбы, орнаментированные отдельными штампами [1, с.144].

В отличие от среднеазиатских штампованных кувшинов у всех кувшинов северо-восточного Азербайджана отштампована только плечевая часть. Следует отметить, что это явление было характерно для всего Азербайджана.

Керамика, штампованная в формах калыбах, известна еще в римский период [2, с.8]. Однако это были отдельные случаи. Штампованные

сосуды широкое распространение на Ближнем Востоке получили в IX—X вв. а в Закавказье и Средней Азии — в XI—XIII вв.

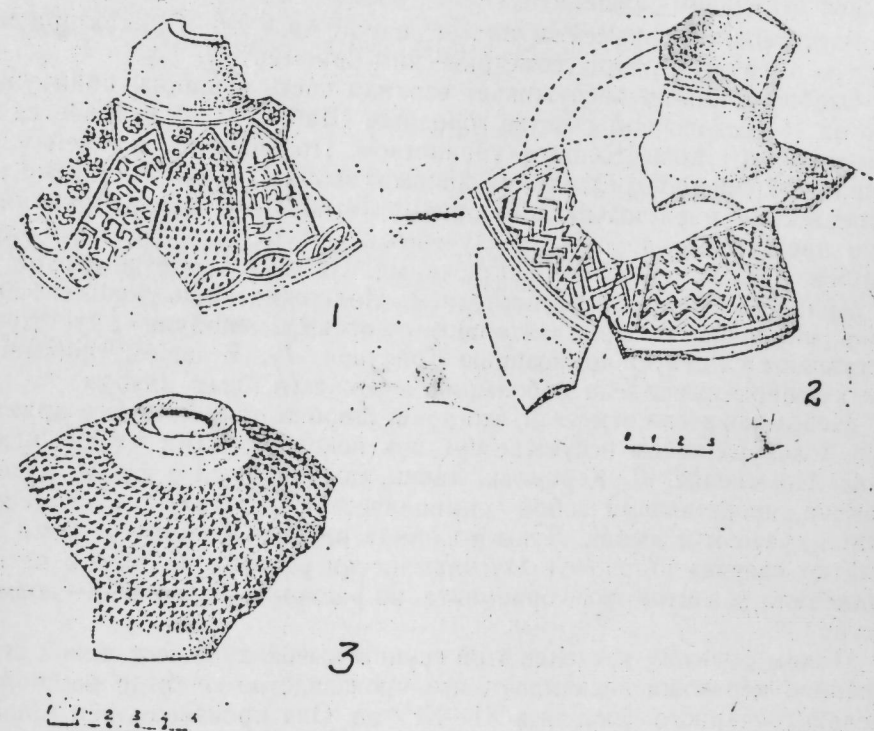
Некоторые исследователи считают, что использование калыбов упрощало процесс производства, позволяло средневековым мастерам без особых усилий изготавливать большое количество сосудов со штампованным орнаментом. На самом же деле, как справедливо отмечает Э. В. Сайко, формовка в штампах, позволяющая мастерам выиграть в скорости нанесения сложного орнамента, приводила к проигрыванию при изготовлении корпуса сосуда [3, с. 114]. Требовалась особая глина высокой пластичности, умение подогнать части и сформовать сосуды, определенное время сушки и последовательное соединение частей.

Кувшины со штампованным орнаментом, как правило, желтоглиняные, реже встречаются сероглиняные образцы.

В декоре кувшинов доминирует геометрический орнамент и это не случайно. Как известно, мусульманская религия, не допуская изображения живых существ и особенно человека, раскрыла большие возможности для пышного развития орнаментализма.

Геометрические орнаменты в целом несложные и состоят из шести или пятиконечных звезд, ромбовидных фигур, зигзагообразных и переплетенных парных линий.

Плечевая часть кувшина, найденного на V раскопном участке городища Шабран, украшена маленькими, тесно усеянными звездочками (рисунок, 1,3). Аналогичный мотив встречается в штампованной кера-



мике средневекового города Баку [4, с. 10, табл. II, 3]. Следует отметить, что орнамент в виде звезды был широко распространен не только в керамике средневекового Азербайджана, но и в прикладном искусстве

всего мусульманского Востока в целом. Этот орнамент, связанный с астральными представлениями, корнями уходит в глубокую древность. В условиях господствующего ислама такая популярность его, видимо, неразрывно связана с допущением этой религией почитания астральных светил. Подобный орнамент на керамических изделиях имел магическое значение, был оберегом от злых духов.

На штампованных кувшинах часто встречаются различные ромбы и сетки. Как правило, поле ромбов заполнялось мелкими выпуклыми точками. Близкие им мотивы известны на образцах из раскопок средневекового Баку [4, с. 15, табл. IV, I] и Шемахи [5, с. 65, табл. II, I].

Более сложным является узор из переплетенных парных линий, фон которого заполнен мелкими выпуклыми точками.

Большой интерес представляет фрагмент плечевой части узкогорлого кувшина, найденного из поселения Сандыктепелэри. Эта часть вертикальными линиями разделена на несколько секторов, украшенных зигзагообразными линиями и узорами, похожими на сетку. Упомянутые орнаментальные мотивы в секторах чередуются между собой (рисунок, 2). Аналогичный мотив известен из раскопок средневекового Баку [4, с. 17].

Небезынтересно отметить, что в отличие от других штампованных кувшинов северо-восточного Азербайджана экземпляр из Сандыктепелэри имеет розовый плотный черепок. Поверхность его слегка покрыта светлым ангобом. Видимо, это было вызвано стремлением уподобить его желтоглиняному кувшину.

Растительный орнамент в чистом виде не известен. Он, как правило, встречается в сочетании с геометрическим орнаментом.

Особое внимание заслуживает верхняя часть кувшина, обнаруженного на II раскопчном участке городища Шабран. Она отличается богатым высокохудожественным убранством. Поверхность верхней части кувшина украшена стрельчатыми арками, заполненными изящными геометрическими и растительными орнаментами. Поле одной арки украшено цветками, а другой — трехлучевыми фигурами. Следующая арка заполнена тесно усеянными звездочками. Наконец, поле четвертой арки украшено сложным переплетением. Подножие арок украшено мелкими звездочками. Орнаментальные мотивы, дополняя друг друга, составляют сложную композицию (рисунок, 1). В целом орнаментация кувшина выполнена с большим художественным вкусом.

Небезынтересно отметить, что арки, широко применяемые в архитектуре и декоративном искусстве средних веков, корнями уходят вглубь веков. По мнению Л. Керимова, «арки, появившиеся в самые древние времена, представляли собой символическое изображение Венеры — богини красоты и любви, Луны и Солнца или какого-либо из семи знаменитых светил» [6, с. 109]. Мусульманская религия не только не приостановила развитие этого орнамента, но раскрыла большие его возможности.

Таким образом, изучение этой группы высокохудожественной штампованной керамики показывает, что производство ее было важной отраслью гончарного ремесла в XI—XIV вв. Она производилась только в городах, в частности, в средневековом городе Шабран. Широкое распространение изучаемой группы штампованной керамики относится к XI—XIII вв., к периоду наивысшего политического и социально-экономического подъема страны.

Исследование штампованных кувшинов северо-восточного Азербайджана позволяет проследить тесную связь ее со штампованной керамикой средневековых городов Баку и Шемахи.

Литература

1. Гулямова Э. Штампованная керамика Хульбука. МКТ, вып. 2. — Душанбе, 1971.
2. Lane A. Early islamic pottery. — London, 1947.
3. Сайко Э. В. Техника и технология керамического производства Средней Азии в историческом развитии. — М., 1982.
4. Исмизаде О. Ш., Ибрагимов Ф. А. Художественная штампованная керамика средневекового Баку. — Баку, 1983.
5. Джидди Г. О штампованной керамике средневековой Шемахи. — Изв. АН АзССР, серия ист., филос. и право, 1974, № 4.
6. Керимов Л. Азербайджанский ковер, т. II. — Баку, 1983.

Институт истории АН АзССР

Поступило 18. II 1985

Т. М. Достиев

ШИМАЛ-ШЭРГИ АЗЭРБАЙЧАНЫН БИР ГРУП БАСМА САХСЫСЫ

Шимал-шэрги Азербайчанын басма сахсысынын хусуси группуну басма нахышлы кузэлэр тэшкил едир. Бу группун габларынын ашагы инссэси вэ богазы дулус чархында, үст инссэси исэ хусуси касашэкилли галиблэрдэ хазырланырды.

Кузэлэрин нахышланмасында башлыча рол хэндэси фигурлара мәнсубдур. Олар мүрәккәб олмайыб, алты вэ ја бешкүнчлү улдузлардан, ромб шэкилли фигурлардан, зигзаг шэкилли хәтлэрдән вэ с. ибарәтдир. Нәбатә нахышлара аз тәсадүф олунур.

Басма нахышлы сахсынын бу группунун кениш јајылмасы XI—XIII әсрләрә—өлкәнин иттисади ичтимаи, сијаси јүксәлиш дөврүнә андир.

T. M. Dostiev

ONE OF THE GROUP IN THE STAMPED POTTERY OF THE NORTH-EASTERN AZERBAIJAN

The article deals with a study of the stamped jar of north-eastern Azerbaijan. The upper parts of the jars were stamped and decorated with relief ornaments. In general the decoration is comparatively simple. Geometrical ornaments consist of stars, rhombs, zigzag lines, nets and so on. Plant ornaments do not often meet and consist of flowers.

Г. Ф. ДЖАФАРОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ДРЕВНИХ СВЯЗЯХ АЗЕРБАЙДЖАНА
СО СТРАНАМИ БЛИЖНЕГО ВОСТОКА

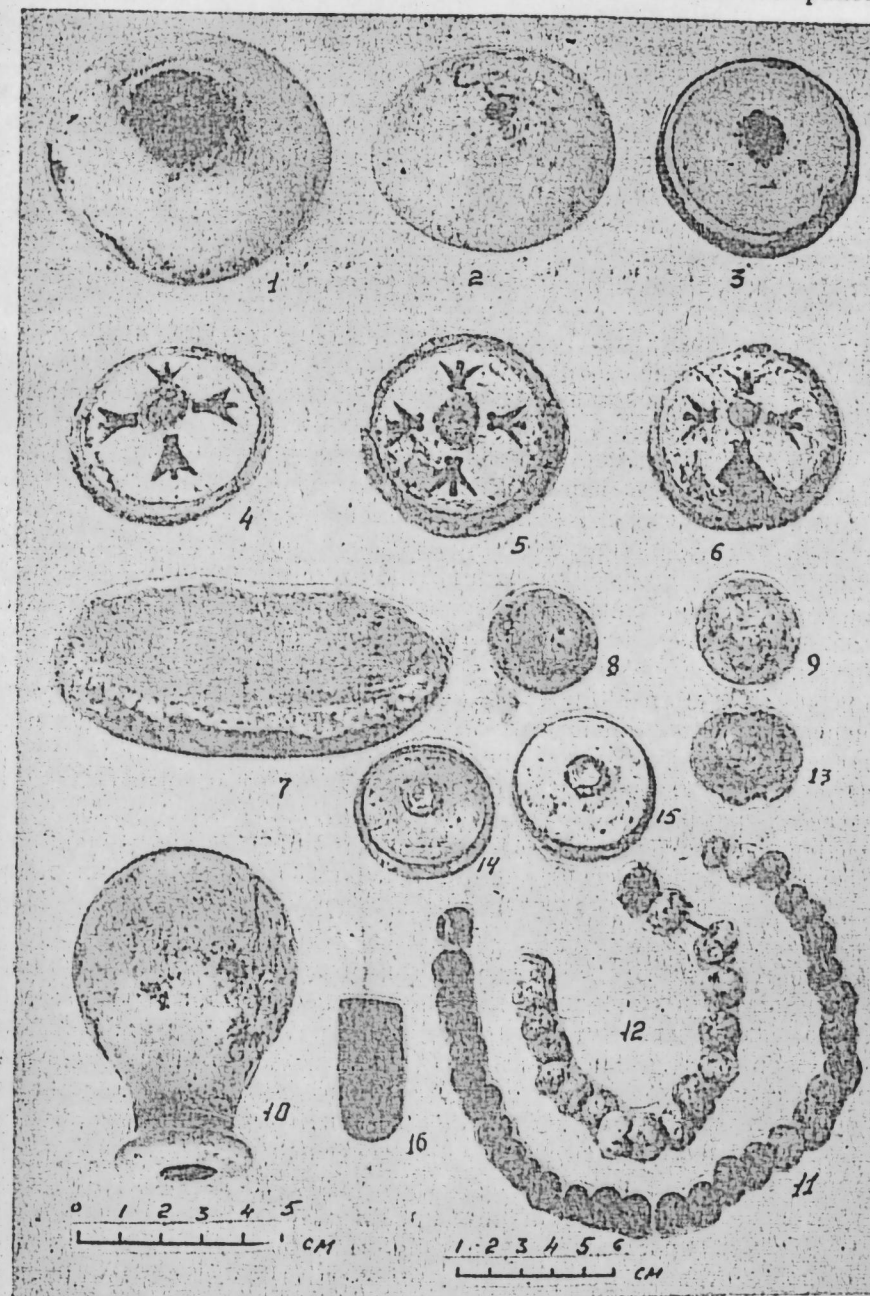
(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР
З. М. Буниятовым)

Исследованиями последних лет показано, что весь Кавказ, в том числе и Азербайджан, начиная с V—IV тыс. до н. э., имели довольно тесные контакты и сношения не только с ближайшими, но и с более отдаленными странами, и в первую очередь с цивилизованными странами Ближнего Востока. Находясь в постоянном контакте со странами древнего Востока, народы которых создали высочайшую культуру, азербайджанские племена обогатили свою яркую самобытную культуру и, что немаловажно, внесли весомую лепту в процесс формирования общечеловеческой цивилизации.

Предметами обмена служили скот, металл, шерсть и другие сырьевые материалы, а также готовые изделия и предметы роскоши—глазурованные керамические сосуды, «кинжалы переднеазиатского типа», цилиндрические печати, олово, золотые изделия, предметы из слоновой кости и перламутра, украшения из раковин различных моллюсков, стекло, пасты особого состава и т. п. О характере и масштабе связей сказано немало, есть об этом и специальное монографическое исследование¹. Поэтому, не повторяя известные суждения, укажем, что материалы, выявленные среди Борсуинского комплекса, могут служить новым доказательством этих связей.

Памятник у с. Борсуилу был исследован нами в 1982 г. В могильной камере громадного размера (32×8×4 м), перекрытой бревнами из твердых пород (арчан?) в два и три наката, между которыми сохранился толстый слой камышового настила, был захоронен вождь, вероятно, крупного племенного объединения. В захороненный мир его сопровождали девять покойников (слуги, дружинники и наложницы?), лошади с уздечками и богатыми украшениями. Несмотря на ограбление, которое было совершено еще в древности, сохранившиеся предметы и пышный погребальный обряд позволяют судить о несметном богатстве и о том высоком положении, которое занимал вождь при жизни. Могильный инвентарь состоит из различных керамических сосудов (кувшины, блюда, котел и т. д.), бронзового оружия (топоры-тесло, секира, наконечники копий и стрел), удил различных типов, орудий труда (стамески, долото), золотых изделий, предметов из слоновой кости, раковин, паст и стекла, различных украшений и т. д. Анализ всего комплекса позволяет датировать курган концом II тыс. до н. э., точнее XII—XI вв. до н. э. Подавляющее большинство этих великолепных материалов является продуктом рук местных мастеров. Совершенные по форме, со сложными композиционными элементами и богатым орнаментом эти

материалы говорят о мастерстве и умении местных ремесленников. Однако часть предметов не увязывается с местными массовыми изделиями. К числу привозных материалов относятся глазурованный керамический сосуд (фрагмент), украшения из слоновой кости и раковины



крупных моллюсков, стеклянные и пастовые бусы, стеклянные пуговицы.

Глазурованный керамический сосуд изготовлен из белой глины, расписан краской бирюзового цвета и покрыт прозрачной глазурью (табли-

ца, 7). По типологии сосуд из Борсулу идентичен аналогичным материалам из Ходжалы², Мингечаура³, Паша-тепе⁴, Верн⁵. В хронологическом плане он ближе всего к памятнику Паша-тепе (конец II тыс. до н. э.). По единодушному мнению исследователей подобные изделия являются продуктами Ассирии⁶.

Бусы изготовлены из стекла синего (бирюзового), зеленого, черного цветов, а также из стекловидной пасты серого цвета (таблица, 11, 12). Большой интерес представляют стеклянные пуговицы в виде «шляпы» (таблица, 8, 9, 13). Цветовая гамма колеблется от синевато-бирюзового до зеленого и фиолетового. По всей вероятности, стеклянные и пастовые украшения изготовлены в центрах восточного Средиземноморья. Существует обширная литература, где довольно аргументированно обосновывается мнение о главенствующей роли таких центров древнего Востока по производству подобных изделий, как Тир, Сидон, Фивы, Мемфис и др.⁷

Среди привозных материалов резко выделяются украшения из слоновой кости и раковины крупных моллюсков. По форме они выпукло-круглые, почти все экземпляры инкрустированы бронзой (таблица, 1-6), а часть предметов из этой группы инкрустирована золотом (таблица, 14, 15). Последние по размеру меньше. На некоторых из этих украшений резные орнаментальные мотивы в виде лотоса (?) (таблица, 4-6), который является характерным для материальной культуры Переднеазиатского круга. Конечно, определить точное происхождение таких материалов, как слоновая кость и раковина задача не из легких. Однако, учитывая, что слоны на Кавказе не водились, а определенная группа моллюсков, в том числе и типа борсулинских образцов в водоемах Кавказа не обитала, то очевидным представляется факт привнесения этих материалов в местную среду путем обмена и сношений. Уместно отметить, что после известных карабулагских⁸ материалов борсулинские образцы являются второй находкой предметов из слоновой кости.

Отдельные материалы из борсулинского комплекса, такие как бронзовые панцирные пластинки (таблица, 16) и мраморная булава каплевидной (или грушевидной) формы (таблица, 10) указывают на то, что в ареал распространения некоторых редких изделий входил и Азербайджан. Они широко известны из памятников Передней и Малой Азии⁹.

Суммируя эти краткие заметки надо отметить, что, как правило, привозные изделия обнаруживаются только в богатых погребениях, отличающихся от остальных сложной конструкцией и пышным погребальным обрядом. Мода на импорт практиковалась только в среде «верхнего слоя» населения. Это и естественно, так как по социальному и имущественному положению только племенной верхушке было под силу почти наравне вести обмен и быть в контакте со своими могучими восточными соседями.

Картографирование места находок привозных изделий в Азербайджане, а также прослеживание ареала распространения аналогичных материалов в странах Востока позволили наметить некоторые пути сообщения древних связей. Среди них особо выделялись долины главных водных артерий Азербайджана—Аракс и Кура, а также юго-западное побережье Каспийского моря¹⁰. Кроме этого, через Азербайджан проходило много путей, связывающих более северные области с югом.

Примечания

1. Джафаров Г. Ф. Связи Азербайджана со странами Передней Азии в эпоху поздней бронзы и раннего железа (по археологическим материалам Азербайджана). — Баку, 1984.
2. Кушнарера К. Х. Археологические раскопки в 1954 г. в окрестностях с. Ходжалы. — МИА, № 67, 1959, с. 381, 383.
3. Асланов Г. М., Ваидов Р. М., Ионе Г. И. Древний Мингечаур. — Баку, 1959, с. 98, 112, 114, 116.
4. Спицын А. А. Археологические исследования Э. Реслера в Елизаветпольской губернии в 1901 г. — Изв. ИАК, вып. 16, СПб., 1905, с. 2—5.
5. Morgan J. de. Mission scientifique en Perse. — Paris, 1896, vol. IV, p. 105.
6. Джафаров Г. Ф. Ук. соч., с. 23—29: См. там же список литературы относительно распространения глазурованных сосудов.
7. Крупнов Е. И. Древняя история Северного Кавказа. — М., 1960, с. 352—353.
8. Ивановский А. А. По Закавказью. МАК, вып. VI—М., 1911, с. 161—163.
9. Хлопин И. Н. Юго-западная Туркмения в эпоху поздней бронзы. — Л., 1983, с. 24; Пицхелаури К. Н. Восточная Грузия в конце бронзового века. — Тбилиси, 1979, с. 100, 101; см. также в библиографии.
10. Джафаров Г. Ф. Ук. соч., с. 65—71.

Сектор археологии и этнографии
Института истории АН АзССР

Г. Ф. Чэфаров

Поступило 4. III 1985

АЗЕРБАЙДЖАНЫН ЈАХЫН ШӘРГ ӨЛКӘЛӘРИ ИЛӘ ГӘДИМ ӘЛАГӘЛӘРИНӘ АИД ЈЕНИ ДӘЛИЛЛӘР

Мәгаләдә Азербайджанын гәдим тәјфаларынын әтраф аләмлә, биринчи нөвбәдә Јахын Шәрглә мәдәни-иғтисади әлагәләрини ишыгландыран јени археоложи материаллар аראшдырылдыр. Бу материаллар 1982-чи илдә Мирбәшир районунун Борсулу кәнди јахынлыгында тәдгиг олуна е. ә. XII—XI әсрләрә аид курганда ашкар едилмишдир. Гәдим Шәрглә әлагәләри әкс етдирән материаллар ширли габдан, шүшә вә хүсуси тәркиб-лан пастадан һазырланмыш мунчуг вә дүјмәләрдән, фил сүмүјү вә балыгулагларындан олан бәзәк әшјаларындан, зиреһ һиссәләри вә мәрмәр топпуздан ибарәттир.

Тәдгигатлар кәстәрир ки, кәтирилмә материаллара бир гајда оларг варлы абидә-ләрдә тәсадүф олуноур. Демәли, харичи әшјалара мејиллик јалныз тәјфанын варлы үз-ләри арасында јајылмышдыр.

Шүбһәсиз гәдим Шәрг өлкәләри илә әлагәләрдә чај вадиләри боју салынмыш јол-лар, һәмчинини Хәзәр дәннзинини гәрб саһили зонасы бөјүк рол ојнамышдыр.

G. F. Djafarov

ABOUT THE NEW FACTS OF AZERBAIJAN ANCIENT DEALS WITH THE NEAR-EAST COUNTRIES

In the article the new archaeological materials are ascertained, which concentrate cultural and economical deals of ancient Azerbaijan tribes with the Near-East countries. These materials were found in the village of Borsunlu of Mirbashtir region in 1982, in the barrow belonging to the XII—XI centuries B. C.

The materials showing the deals with the ancient East are enamelled plates, beads and buttons, which are prepared from special clay, glass, ivory, cockle-shell ornaments and armoured parts.

The investigations show that these materials are met only in rich oil relics. So the interest to foreign materials had been only among the members of rich families. There is no doubt that for the deals with the Near East countries the rides along the valley of the rivers and the west part of the Caspian sea play a great role.

МҮНДӘРИЧАТ	
Риәзијјат	
<i>Р. М. Әлијев.</i> Квадратур дүстурлар үчүн бә'зи экстремал мәсәләләр	3
Кибернетика	
<i>Т. М. Абасов.</i> Јәһәрвари нөгтәләрни ахтарылмасы мәсәләсиндә икилик	8
Механика	
<i>Р. Ј. Әмәнзадә, М. Н. Гачыјева, Ле Нгок тјан.</i> Маје илә долу деформасијаланан гурашыг боруда далғанын јайылмасы	13
Јарымкечиричиләр физикасы	
<i>Н. Ч. Нүсәјнов, В. Ә. Әлијев, Е. Ф. Бағырзадә, М. М. Гоҗајев, Л. Ә. Исмајылзадә.</i> $Fl(GaSe_2)$ (JnS_2) икигат изовалент әвәзолунма кристалларынын фотоелектрик хассәләри	17
<i>М. Н. Шаһтахтински, Ә. Н. Мәммәдов, М. Ә. Рамазанов, М. М. Гулијев, М. Ә. Гурбанов, Н. Н. Әлијев.</i> Термик ишләнмә вә полјаризасија үсулунун композисијанын пјезоелектрик хассәләринә тә'сири	21
Астрофизика	
<i>З. Ф. Сејидов, П. И. Сејидова.</i> Аг чыртданлар вә политропалар	25
Үзви кимја	
<i>Р. М. Шамхалов, М. А. Шаһкәлдијев, В. В. Горјачев.</i> Алкилләшмә реаксијаларында протон туршуларын иштиракында «Актив алкилләшдиричи формаларын» тәбнәти һаггында	29
<i>А. М. Мустафајев, М. М. Нүсәјнов, А. Б. Имамәлијев.</i> Тәркибиндә чохла бром олан тсиклопентадиенләрин диен синтезиндә өзләрини апармасы. IX, 5,5-диметокситетрабромтсиклопентадиенинин феңлакрилатлар илә диен конденсасијасы реаксијасынын тәдгиги	33
<i>К. М. Рустәмов, Р. А. Султанов, Г. А. Сарыјев, Р. И. Мәммәдова, М. Ш. Султанова.</i> Битсиклик сыранын силсиһумитрилләри	39
Гејри-үзви кимја	
<i>П. Н. Рустәмов, С. Ј. Әсәдова, М. Р. Әлләзов, А. А. Мөвсүмзадә.</i> CO_2Sn_2 вә теллурун гаршылыгы тә'сири	43
Үзви-кимја	
<i>А. Ј. Талал, И. Г. Әлијев, Р. М. Бағыров, З. М. Рзајев.</i> Јени хлор вә галајузви дикарбоксилатларда мессбауер еффеҗти	47
Јарымкечиричиләр физикасы	
<i>Т. М. Наибова, Ј. М. Билалов, Ә. В. Рәһимов, Ј. Н. Абдуллајев, М. А. Агакишијев, Р. Н. Ризајев.</i> Бензогуанаминлә модификасија олунмуш фенолформалдеһид олигамериини тәдгиги	52
Кеокимја	
<i>Н. И. Маһмудов, С. А. Мәммәдова.</i> Вулкан шүшәләриндә вакуолларын вә онлардакы минераллашма процессини өјрәнилмәси	57

Кимја вә нефт кеокимјасы	
<i>Ф. М. Бағырзадә, Ф. Р. Бабајев, З. Г. Амзојан.</i> Бақы архипелагынын дәннз ја-тагларында вә Абшерон нефт-газлы вилајәтиндә нефтләрин кенетик хүсусијәтләри	63
<i>Н. Ч. Таһиров, А. М. Гулијев, М. Ф. Нүсәјнов.</i> Капилјар мәсамәли мүнһдәи карбоһидрокен мәһлулунын сыхышдырылмасына ултрасәси тә'сири	69
<i>А. Н. Сејидов, М. Б. Хејиров.</i> Монтмориллонит вә каолинитни јүксәк тәзјиг вә температур шәрантиндә дајаныглылығы	73
Стратиграфија	
<i>Л. Ч. Мәммәдова.</i> Туржанчај дәрәси мносен чөкүнтүләрини бөлкүсү	79
Һејван физиолокијасы	
<i>Ш. К. Тағыјев, С. Н. Чуғунова.</i> Гујругсуз амфибиләрин аралыг бејинни га-бенулјар ганглисиндә азан синириин виссеромотор нүвәсини пројексијасы	83
Тарих	
<i>К. Әлијев.</i> Үч ишарә: ачылмасы вә охунушу	88
Археолокија	
<i>Т. М. Достийев.</i> Шимал-шәрғи Азәрбајчанын бир груп басма сахсысы	92
<i>Н. Ф. Чәфәров.</i> Азәрбајчанын јахын шәрғ өлкәләри илә гәдим әлагәләринә анд јени дәлилләр	96

СОДЕРЖАНИЕ

Математика

Р. М. Алиев. Некоторые экстремальные задачи для квадратурных формул 3

Кибернетика

Т. М. Абасов. Двойственность в задачах отыскания седловых точек 8

Механика

Р. Ю. Амензаде, М. Г. Гаджиева, Ле Нгок Тьян. Волны в составной деформируемой трубке, содержащей жидкость 13

Физика полупроводников

Г. Д. Гусейнов, В. А. Алиев, Э. Ф. Багирзаде, М. М. Годжаев, Л. А. Исмаилзаде. Фотоэлектрические свойства монокристаллов двойного изовалентного замещения $Tl(GaSe_2)_x(InS_2)_{1-x}$ 17

М. Г. Шахтагинский, А. И. Мамедов, М. А. Рамазанов, М. М. Кулиев, М. А. Курбанов, Н. Н. Алиев. Влияние термообработки и способа поляризации на пьезоэлектрические свойства композиции 21

Астрофизика

З. Ф. Сеидов, П. И. Сеидова. Белые карлики и политропы 25

Органическая химия

М. А. Шахгельдиев, Р. М. Шамхалов, В. В. Горячев. О природе «активных алкилирующих форм» в реакциях аквилирования в присутствии протонных кислот 29

А. М. Мустафаев, М. М. Гусейнов, А. Б. Имамалиев. Полибромциклопентадиены в реакции диенового синтеза 33

К. М. Рустамов, Р. А. Султанов, Г. А. Сариев, Р. И. Мамедова, М. Ш. Султанова. Кремнийнитрилы бициклического ряда 39

Неорганическая химия

П. Г. Рустамов, С. Ю. Асадова, М. Р. Аллазов, А. А. Мовсум-заде. Взаимодействие Co_3Sn_2 с теллуrom 43

Химическая физика

А. Я. Талал, И. Г. Алиев, Р. М. Багиров, Э. М. Рзаев. Эффект Мессбауэра в новых хлор- и оловоорганических дикарбоксилатах 47

Химия полимеров

Т. М. Наибова, Я. М. Билалов, А. В. Рагимов, Я. Г. Абдуллаев, М. А. Агакишиева, Р. Г. Ризаев. Исследование модификации фенолформальдегидных олигомеров бензогуанимином 52

Геохимия

Х. И. Махмудов, С. А. Мамедова. Вакуоли в вулканических стеклах и процесс минерализации в них 57

Химия и геохимия нефти

Ф. М. Багир-заде, Ф. Р. Бабаев, З. Г. Амзоян. Генетические особенности нефтей Апшеронской нефтегазоносности области и месторождений Бакинского архипелага 63

Разработка

Н. Д. Таиров, А. М. Кулиев, М. Ф. Гусейнов. Влияние ультразвукового воздействия на капиллярное вытеснение углеводородной жидкости из пористой среды 69

Минералогия глин

А. Г. Сеидов, М. Б. Хеиров. Об устойчивости монтмориллонита и каолинита в повышенных термобарических условиях 73

Стратиграфия

Л. Д. Мамедова. Расчленение миоценовых отложений долины р. Туржанчай 79

Физиология животных

Ш. К. Тагиев, С. Н. Чугунова. Проекция висцеромоторного ядра блуждающего в габенулярный ганглий промежуточного мозга бесхвостых амфибий 83

История

К. Алиев. Три знака: дешифровка и интерпретация 88

Археология

Т. М. Достиев. Одна из групп штампованной керамики северо-восточного Азербайджана 92

Г. Ф. Джафаров. Новые данные о древних связях Азербайджана со странами Ближнего Востока 96

Сдано в набор 22. 06. 87. Подписано к печати 20. 11. 87. ФГ 15976. Формат 70×100/16. Бумага типографская № 1. Гарнитура шрифта литературная. Печать высокая. Усл. печ. лист 8,45. Усл. кр.-отт. 8,45. Уч.-изд. лист 7,4. Тираж 600. Заказ 718. Цена 70 коп.

Издательство «Элм».

370143 Баку-143, проспект Нариманова, 31, Академгородок,
Главное здание.

Типография «Красный Восток» Государственного комитета
Азербайджанской ССР по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли. Баку, ул. Ази Асланова, 80.

9. Текст статьи печатается на белой бумаге через два интервала на одной стороне листа стандартного размера, с полями с левой стороны (не более 28 строк на одной странице по 58—60 знаков в строке). В тексте нельзя делать рукописные вставки и вклейки.

Статьи, напечатанные на портативной машинке, не принимаются.

10. Текст статьи должен быть изложен кратко, тщательно отредактирован и подписан авторами в печать. В математических статьях желательно избегать доказательств теорем, лемм и т. п. При использовании в тексте сокращенных названий (кроме общепринятых) необходимо давать их расшифровку.

11. Математические и химические формулы и символы в тексте должны быть вписаны четко. Следует избегать громоздких обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо радикалов, а также exp. Заномерованные формулы обязательно включаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края строки. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки. Подстрочные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом, дугами сверху и снизу:

R^n, r_n

Греческие буквы нужно обводить (в кружок) красным карандашом. Буквы готического шрифта и рукописные в рукописях не использовать, векторные величины — подчеркивать черным, буквы латинского рукописного шрифта следует отметить на полях (например, H рукоп.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского алфавита, имеющие сходное начертание (Ca; Kk; Pp; Oo; Ss; Uu; Vv; и т. д.), буквы I(i) и J(j) букву I и римскую единицу I, а также арабскую цифру 1 и римскую I', (вертикальная черта), I и штрих в индексах, I (латинское эль) и e. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу (C), а строчные — сверху (c).

Следует избегать знаков типа ~ (волна), \odot , \oplus , \otimes ; \square | \square | \diamond , \vee \wedge

(крышки) над и под буквами, а также знаков:

h \times ϵ , ϕ ϕ , ϕ , δ

Латинские названия вписываются на машинке.

Слова «теорема», «лемма», «следствие», «определение», «замечание» и т. п. следует подчеркивать штриховой чертой, а текст утверждений типа теорем—волнистой чертой (исключая математические символы).

При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться международной системы единиц СИ.

12. При описании методики исследования следует ограничиваться оригинальной ее частью. При элементном анализе приводить только усредненные данные.

13. Необходимо тщательно проверить написание местных географических названий.

14. Цитируемая литература проводится общим списком на отдельной странице: ссылки в тексте даются порядковым номером в круглых скобках над строкой (например, ¹). Список литературы оформляется следующим образом:

для книг: инициалы и фамилии авторов, полное название книги, место и год издания;

для журнальных статей: инициалы и фамилия авторов, название журнала, номер том и номер выпуска, страница и год издания.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

15. Все статьи должны иметь резюме на английском языке, кроме того, статьи, написанные на русском и азербайджанском языках, должны иметь резюме на азербайджанском и на русском соответственно.

Публикация статьи в «Докладах» не препятствует напечатанию расширенного ее варианта в другом периодическом издании.

70 гэл.
қоп.

Индекс
76355