

42, 3

Азәрбајчан ССР  
Елмләр Академијасы  
Академия наук  
Азербайджанской ССР

ISSN 0002-3078

# МӘ'РУЗӘЛӘР ДОКЛАДЫ

●  
ЧИЛД  
XLII  
ТОМ



1986

16

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 установленные решением 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 ВИНИТИ.

6. В конце статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполняло 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 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 глянцево-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)

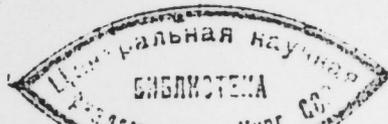
АЗƏРБАЙҘАН ССР ԵԼՄԼՔՐ ԱԿԱԴԵՄԻՅԱՏՅԻ  
АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

# МƏ'РУЗƏԼƏР ԴՕԿԼԱԴՅԻ

ԴՕՄ ԽԼԻ ԿԻԼԴ

№ 3

«ԵԼՄ» ՆՁՏՐԻԼԼԱԿՆԵՐ—ԻՆԴԱԿԵԼԵՍՏՎՈ «ԵԼՄ»,  
ԵԿԿԻ—1986—ԵԿԿԸ



**ПРИБЛИЖЕНИЕ СОБОЛЕВСКИХ КЛАССОВ ФУНКЦИЙ  
СУММАМИ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ФУНКЦИЙ МЕНЬШЕГО ЧИСЛА  
ПЕРЕМЕННЫХ И КВАЗИПОПЕРЕЧНИКИ**

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

Приближение индивидуальной функции многих переменных суммами произведений функций меньшего числа переменных представляет известный интерес и этому вопросу посвящен ряд работ [1—4]. Настоящая работа посвящена приближению соболевских классов функций  $W_p^r$  многообразием  $G^n$  функций, представляющим суммы произведений функций меньшего числа переменных. Кроме этого, в работе рассматривается задача, называемая нами задачей о  $n$ -квази-поперечнике классов  $W_p^r$  в пространстве  $L_p$  и одно обобщение задачи о приближении многообразием  $G_n$ . Мы рассмотрим два типа квази-поперечников: колмогоровский и александровский. Задача о вычислении этих квазипоперечников непосредственным образом примыкает к задачам о вычислении хорошо известных колмогоровских и александровских  $n$ -поперечников. Впервые вычисления колмогоровских и александровских поперечников одномерных классов  $W_1^r$  в пространстве  $L_p$  были даны в работах А. Н. Колмогорова [5], С. Б. Стечкина [6], В. М. Тихомирова [7,8], М. Стесина [9]. Подробная библиография о вычислении указанных поперечников приведена в работе В. М. Тихомирова [8].

Введем определение. Пусть  $\Omega = [0,1] \times [0,1]$  — единичный квадрат на плоскости. Рассмотрим банахово пространство  $L_p = L_p(\Omega)$  функций  $f = f(x_1, x_2)$ , определенных на  $\Omega$  с нормой

$$\|f\|_p = \left( \int_{\Omega} |f(x)|^p dx \right)^{1/p} \quad (1 \leq p < \infty).$$

Обозначим через  $G^n$  многообразие всех функций из  $L_p$ , представляемых в виде суммы  $n$  слагаемых, каждое из которых есть произведение функций одной переменной, т. е.

$$G^n = \left\{ g(x_1, x_2) \mid g(x_1, x_2) = \sum_{k=1}^n \varphi_k(x_1) \psi_k(x_2), \varphi_k, \psi_k \in L_p \right\}$$

Назовем отклонением компакта  $K$  от многообразия  $G^n$  в пространстве  $L_p$  следующее выражение

$$E(K, G^n, L_p) = \sup_{f \in K} \inf_{g \in G^n} \|f - g\|_p \quad (1)$$

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

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

Рассмотрим два обобщения задачи (1)

1. Пусть  $F(\alpha_1, \dots, \alpha_n, \beta_1, \dots, \beta_n)$  — непрерывная функция из  $R^{2n}$  в  $R$ . Обозначим через  $\Gamma_n(F)$  следующее многообразие функций

$$\Gamma_n(F) = \{F(\varphi_1(x), \dots, \varphi_n(x), \psi_1(y), \dots, \psi_n(y)), \\ \varphi_i, \psi_i \in L_p[0, 1], i = 1, \dots, n\}.$$

Пусть  $\Lambda_n(F)$  есть совокупность всех непрерывных отображений  $L_p$  в  $L_p$   $\Gamma_n(F)$ . Назовем александровским  $n$ -квазипоперечником компакта  $K$  в пространстве  $L_p$  величину

$$A_n(K, L_p) = \inf_F \inf_{\lambda \in \Lambda_n(F)} \sup_{f \in K} \|f - \lambda f\|_p \quad (2)$$

2. Назовем колмогоровским  $n$ -квазипоперечником компакта  $K$  в пространстве  $L_p$  выражение

$$P_n(K, L_p) = \inf_{\substack{\varphi_1(x_1), \dots, \varphi_n(x_1) \\ \psi_1(x_2), \dots, \psi_n(x_2)}} \sup_{f \in K} \inf_{\substack{a_1(x_1), \dots, a_n(x_1) \\ b_1(x_2), \dots, b_n(x_2)}} \left\| f(x_1, x_2) - \sum_{i=1}^n [a_i(x_1) \psi_i(x_2) + b_i(x_2) \varphi_i(x_1)] \right\|, \quad (3)$$

где нижние грани берутся по всем функциям одной переменной соответственно  $\varphi_i, \psi_i$  и  $a_i, b_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) из пространства  $L_p$ . В случае, когда функции  $\varphi_i(x_1), \psi_i(x_2)$  фиксированы, выражение

$$\sum_{i=1}^n [a_i(x_1) \psi_i(x_2) + b_i(x_2) \varphi_i(x_1)]$$

будем называть квазиполиномом по системе функций  $\{\varphi_i, \psi_i, i = 1, \dots, n\}$

Пусть  $r$  — натуральное число,  $1 \leq r \leq \infty$ . Обозначим через  $W_p^r = W_p^r(\Omega)$  — соболевский класс функций  $f$  на  $\Omega$ , удовлетворяющих неравенствам  $\|f\|_p \leq 1$  и

$$\|f\|_{W_p^r} = \sum_{r_1+r_2=r} \|f^{(r_1, r_2)}\|_p < 1,$$

где суммирование ведется по всем неотрицательным целочисленным векторам  $(r_1, r_2)$ , для которых  $r_1 + r_2 = r$ ,

$$f^{(r_1, r_2)} = \frac{\partial^{r_1+r_2} f}{\partial x_1^{r_1} \partial x_2^{r_2}}.$$

В настоящей работе мы вычисляем величины (1), (2) и (3) для компакта  $K = W_p^r$ . Вместе с этим выясняется, что асимптотической наилучшей функцией в задаче (2), т. е. функцией, реализующей асимптотически  $\inf_F$  в задаче (2) является функция

$$F(\alpha_1, \dots, \alpha_n, \beta_1, \dots, \beta_n) = \alpha_1 \beta_1 + \dots + \alpha_n \beta_n.$$

Оценки для величины (1), (2), (3) асимптотически совпадают. Из доказательства этих оценок следует, что асимптотически наилучшим аппаратом приближения в задачах (2) и (3) является множество сумм произведений функций меньшего числа переменных и оно дает такое же приближение, что и множество квазиполиномов.

Для двух последовательностей  $a_n, b_n, n = 0, 1, \dots$ , соотношение

$a_n \asymp b_n$  означает, что для некоторых  $c_1$  и  $c_2$  и всех  $n$  выполняются неравенства  $c_1 \leq a_n/b_n \leq c_2$ .

Теорема 1. Имеет место соотношение

$$E(W_p^r, G^n) \asymp n^{-r}.$$

Теорема 2. Для колмогоровского  $n$ -квазипоперечника класса  $W_p^r$  в пространстве  $L_p$  имеет место асимптотика

$$P_n(W_p^r, L_p) \asymp n^{-r}.$$

Теорема 3. Для александровского  $n$ -квазипоперечника класса  $W_p^r$  в пространстве  $L_p$  имеет место асимптотика

$$A_n(W_p^r, L_p) \asymp n^{-r}.$$

В заключение отметим, что для некоторых значений  $p$  и  $q$  вычислена также величина

$$E_n(W_p^r, G^n, L_q) = \sup_{f \in W_p^r} \inf_{g \in G^n} \|f - g\|_q$$

и соответствующие поперечники.

Автор благодарит В. Е. Майорова за подробные обсуждения.

#### Литература

1. Шура-Бура М. Р. — Вычислительная математика, 2, 1957, 3—19.
2. Mitchell S. A. and Pinkus. — J. approx. Theory, 24, 1978, 51—77.
3. Поспелов В. В. — Препринт. ИПМ АН СССР, № 32, 1978, 1—75.
4. Бабаев М.—Б. А. В трудах международной конференции: Конструктивная теория функций.—София, 14—21, 1983.
5. Колмогоров А. Н. — Ann. of Math., 37, 1936, 107—110.
6. Стечкин С. Б. — УМН, 9, № 1, 1954, 133—134.
7. Тихомиров В. М. — УМН, 15, № 3, 1960, 81—120.
8. Тихомиров В. М. Некоторые вопросы теории приближений.—М., 1976, 9.
9. Стецин М. И. — Докл. АН СССР, 220, 1974, № 6, 38—41.

Институт математики и механики АН АзССР

Поступило 17. X 1984

М. Б. Э. Бабаев

#### СОБОЛЕВ СИНИФЛЭРИНИН ДЭЈИШЭНЛЭРИНИН САЈЫ АЗ ОЛАН ФУНКЦИЈАЛАРЫН ҺАСИЛЛЭРИ ЧЭМЛЭРИ ИЛЭ ЈАХЫНЛАШМАСЫ ВЭ КВАЗИМЭСАФЭЛЭР

Мәгаләдә Соболев синифлэринин дэјишэнлэринин сајы аз олан функцијаларын һасиллэри чэмлэри илэ јахынлашмасы өјрәнилир. Бундан башга, Колмогоров вэ Александров типли квазимэсафэлэр тәјин едилмиш вэ һесаблинмишдыр.

М.-В. А. Babayev

#### APPROXIMATION OF SOBOLEV CLASSES OF FUNCTIONS BY THE SUMS OF PRODUCTS OF FUNCTIONS BY FEWER NUMBER OF VARIABLES AND QUASI-WIDTHS

This article is devoted to the approximation of Sobolev class of functions by some variety representing the sum of products of functions of fewer number of variables. Further 2 types of quasi-widths were introduced and estimated: Kolmogorov and Alexandrov ones.

А. М. РУБИНОВ, А. А. ЯГУБОВ

ПРОСТРАНСТВА МНОЖЕСТВ ЗВЕЗДНЫХ В СМЫСЛЕ КОНУСА

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

В данной работе изучаются звездные на конусе множества и их калибровочные функции. Вводится в рассмотрение пространство звездных множеств и указываются некоторые его свойства.

1. Пусть  $X$  — банахово пространство,  $K$  — замкнутый, телесный конус в  $X$ , т. е.  $\lambda K \subset K$  при всех  $\lambda \geq 0$ ,  $\text{Int } K \neq \emptyset$  (здесь и ниже символ  $\text{Int } \Omega$  обозначает внутренность множества  $\Omega$ ). Рассмотрим  $K$  как самостоятельное топологическое пространство с топологией, индуцированной из  $X$ .

Определение. Подмножество  $X$  конуса  $K$  назовем звездным в смысле  $K$ , если оно замкнуто, содержит ноль как внутреннюю точку топологического пространства  $K$  и каждый луч  $L_x = \{\lambda x : \lambda \geq 0\}$  пересекает границу  $\Omega$  (в  $K$ ) не более, чем в одной точке. В частности,  $\Omega$  звездно в смысле  $X$ , если оно замкнуто,  $0 \in \text{Int } \Omega$  и пересечение каждого луча  $L_x$  ( $x \in X$ ) с границей  $\Omega$  состоит не более, чем из одной точки. (В [4] подобные множества названы лучеобразными). Отметим, что звездное в смысле  $K$  множество звездно относительно нуля: если  $x \in \Omega$ , то и  $\lambda x \in \Omega$  при  $\lambda \in [0, 1]$ .

Предложение 1. Множество  $\Omega$  звездно в смысле  $K$ , тогда и только тогда, когда  $\Omega = K \cap \tilde{\Omega}$ , где  $\tilde{\Omega}$  — некоторое звездное в смысле  $X$  множество.

Функция  $|\cdot|$ , определенная равенством

$$|x| = |x|_K = \text{Inf} \{ \lambda > 0 : x \in \lambda \Omega \} \quad (x \in K)$$

называется калибром (калибровочной функцией Минковского) множества  $\Omega$ .

Теорема 1. Пусть  $h$  — функционал, определенный на  $K$ . Следующие утверждения эквивалентны:

а) функционал  $h$  положительно однороден, неотрицателен, непрерывен;

б)  $h$  совпадает с калибром звездного множества  $\Omega$ ; при этом  $\Omega = \{x \in K : h(x) \leq 1\}$ .

Обозначим совокупность всех звездных подмножеств пространства  $K$  через  $S_K$ , совокупность всех неотрицательных, непрерывных, положительно однородных функций, определенных на  $K$ , через  $F_K$ .

Предложение 2. Отображение  $\Psi : S_K \rightarrow F_K$ , сопоставляющее каждому звездному множеству его калибр, является биекцией. Множество  $F_K$  представляет собой конус в пространстве  $C_0(K)$  всех не-

прерывных положительно однородных функций, определенных на  $K$ . Упорядочим  $F_K$  естественным образом:

$$f_1 \geq f_2 \Leftrightarrow f_1(x) \geq f_2(x) \text{ при всех } x \in K.$$

В совокупности  $S_K$  всех звездных подмножеств конуса  $K$  отношение порядка  $\geq$  введем по антивключению:  $\Omega_1 \geq \Omega_2$ , если  $\Omega_1 \subset \Omega_2$ . Из определения калибра непосредственно следует, что биекция  $\Psi$  является изоморфизмом упорядоченных множеств  $S_K$  и  $F_K$ ; иными словами соотношения  $\Omega_1 \subset \Omega_2$  и  $|x|_1 \geq |x|_2$  для всех  $x$  эквивалентны (здесь  $|\cdot|_i$  — калибр множества  $\Omega_i$ ).

В совокупности  $F_K$  введены естественным образом алгебраические операции сложения и умножения на неотрицательное число. С помощью изоморфизма  $\Psi$  введем соответствующие операции в совокупности  $S_K$ . Пусть  $\Omega \in S_K$ ,  $\lambda \geq 0$ . Инверсным произведением множества  $\Omega$  на число  $\lambda$ , назовем множество  $\lambda \odot \Omega$ , калибр которого  $|\cdot|$  удовлетворяет условию  $|\cdot| = \lambda |\cdot|_2$ , где  $|\cdot|_2$  — калибр множества  $\Omega$ . Инверсной суммой звездных множеств  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  назовем множество  $\Omega_1 \oplus \Omega_2$ , калибр которого  $|\cdot|$  удовлетворяет условию  $|\cdot| = |\cdot|_1 + |\cdot|_2$ , где  $|\cdot|_i$  — калибр множества  $\Omega_i$  ( $i = 1, 2$ ).

Предложение 3. Имеют место следующие равенства:

$$1. \lambda \odot \Omega = \frac{1}{\lambda} \Omega \quad (\lambda > 0), \quad 2. \Omega_1 \oplus \Omega_2 = \text{Cl} \sum_{0 < \alpha < 1} [\alpha \Omega_1 \cap (1 - \alpha) \Omega_2]$$

(через  $\text{Cl } \Omega$  обозначено замыкание множества  $\Omega$ ; по определению

$$0 \cdot \Omega = \bigcap_{\lambda > 0} \lambda \Omega).$$

Замечание 1. Роль нуля по сложению в „полулинейном пространстве“  $S_K$  играет весь конус  $K$  (калибр  $K$  совпадает с тождественным нулем). В то же время  $K$  наименьший элемент упорядоченного множества  $S_K$ .

2. Рассмотрим множество  $S_K^2$  пар  $(U_1, U_2)$ , где  $U_i \in S_K$ . Введем в  $S_K^2$  операции инверсного сложения  $\oplus$  и инверсного умножения на число  $\odot$ , отношения предпорядка  $\geq$  и эквивалентности  $\sim$ ; положив

$$(U_1, U_2) \oplus (V_1, V_2) = (U_1 \oplus V_1, U_2 \oplus V_2)$$

$$\lambda \odot (U_1, U_2) = \begin{cases} (\lambda \odot U_1, \lambda \odot U_2) & \text{если } \lambda \geq 0 \\ (|\lambda| \odot U_2, |\lambda| \odot U_1) & \text{если } \lambda < 0 \end{cases}$$

$$(U_1, U_2) \geq (V_1, V_2) \Leftrightarrow U_1 \oplus V_2 \geq U_2 \oplus V_1$$

$$(U_1, U_2) \sim (V_1, V_2) \Leftrightarrow U_1 \oplus V_2 = V_1 \oplus U_2$$

Факторизуем множество  $S_K^2$  по отношению эквивалентности  $\sim$ , т. е. рассмотрим совокупность  $T_K$  всех классов эквивалентных пар. Нетрудно показать, что каждый элемент  $T_K$  представим в виде разности двух элементов из  $S_K$ , т. е.  $T_K$  является наименьшим векторным упорядоченным пространством, содержащим  $S_K$ . В связи с этим и по аналогии с пространством выпуклых множеств (см., например, [1]), будем называть  $S_K$  пространством звездных множеств. Элемент пространства  $T_K$ , содержащий пару  $(U_1, U_2)$  обозначим символом  $[U_1, U_2]$ .

Каждой паре  $(U_1, U_2) \in T_K$  поставим в соответствие положительно однородную функцию  $f = |\cdot|_1 - |\cdot|_2$ , где  $|\cdot|_i$  — калибр  $U_i$ . Понятно, что

две пары приводят в одной и той же функции, тогда и только тогда, когда они эквиваленты. Таким образом, каждому элементу  $[U_1, U_2] \in T_K$  отвечает функция  $f = |\cdot|_1 - |\cdot|_2 \in C_0(K)$ . Наоборот, представляя непрерывную положительно однородную функцию  $f$  различным образом в виде  $f = f_1 - f_2$ , где  $f_i \in F_K$ , получим, что каждому элементу пространства  $C_0(K)$  отвечает класс эквивалентных пар  $[U_1, U_2]$ , где

$$U_i = \{x \in K : f_i(x) \leq 1\} \quad (i = 1, 2).$$

Отождествляя звездное множество  $U$  с элементом  $[U, K] \in T_K$ , получим, что отображение

$$[U_1, U_2] \rightarrow |\cdot|_1 - |\cdot|_2$$

является распространением биекции  $\Psi: S_K \rightarrow F_K$ , сопоставляющей звездному множеству его калибр, до биекции  $T_K \rightarrow C_0(K)$ . Будем обозначать эту биекцию той же буквой  $\Psi$  и называть ее естественным изоморфизмом. Понятно, что  $\Psi$  сохраняет алгебраические операции и отношение порядка. Отсюда следует, что  $T_K$  и  $C_0(K)$  можно рассматривать как различные реализации одного и того же векторного упорядоченного пространства.

Естественная норма в пространстве  $C_0(K)$  определяется равенством  $\|f\| = \sup_{x \in K} \frac{|f(x)|}{|x|}$ . Записывая ее в виде  $\|f\| = \inf \{\lambda > 0 : -\lambda|x| \leq f(x) \leq \lambda|x|, x \in K\}$  и привлекая изоморфизмом  $\Psi$ , определим в  $T_K$  норму, положив для  $\alpha = [U_1, U_2] \in T_K$

$$|\alpha| = \inf \{\lambda > 0 : U_1 \supset U_2 \oplus \lambda \odot B_K, U_2 \supset U_1 \oplus \lambda \odot B_K\},$$

где  $B_K$  — пересечение единичного шара пространства  $X$  с конусом. Для звездного множества  $U$  положим  $|U| = |[U, K]|$ , откуда следует, что

$$|U| = \inf \{\lambda > 0 : \lambda U \supset B_K\} = \inf \{\lambda > 0 : U \supset \lambda \odot B_K\}.$$

Норма пространства звездных множеств индуцирует в совокупности  $S_K$  метрику: если  $U_1, U_2 \in S_K$ , то  $\rho(U_1, U_2) = |[U_1, U_2]|$ . Представляет интерес сравнить эту метрику с известной метрикой Хаусдорфа  $\rho_H$  (см., например, [2]). Мы рассмотрим лишь простейшую ситуацию. Пусть  $0 < \nu_1 < \nu_2$  и  $\Omega_K = \{\xi \in S_K : \nu_1 B_K \subset \xi \subset \nu_2 B_K\}$ , где  $K$  — телесный конус в конечномерном пространстве. Нетрудно проверить, что метрическое пространство  $(\Omega_K, \rho)$  не компактно, в то время как пространство  $(\Omega_K, \rho_H)$ , согласно известной теореме В. Бляшке [2], компактно. Таким образом, топологии, индуцированные на  $\Omega_K$  метриками  $\rho$  и  $\rho_H$ , различны.

Предложение 4. Пусть  $K$  — конус в конечномерном пространстве. Топология, индуцированная на  $\Omega_K$  из пространства звездных множеств, сильнее топологии, индуцированной метрикой Хаусдорфа.

3. Звездные множества находят применение в разных вопросах анализа. Мы опишем лишь одно из таких применений.

Пусть  $K$  — телесных замкнутый конус в банаховом пространстве  $X$ ; причем  $K$  регулярен, т. е.  $K = \text{cl int } K$ . Будем говорить, что функционал  $q$ , определенный на  $X$ , выделяет конус  $K$ , если он положительно однороден, непрерывен и  $\text{Int } K = \{x \in X : q(x) < 0\}$ . Это определение навеяно родственной конструкцией в книге [3], где предполагалось, что конус  $K$  — выпуклый, а в определении выделяющего

функционала требовалась сублинейность. Заметим, что если  $q$  — выделяющий функционал, то  $K = \{x \in X : q(x) \leq 0\}$ .

Предложение 5. Пусть функционал  $q$  выделяет конус  $K$ . Тогда  $q(x) = |x|_{V_1} - |x|_{V_2}$ ,  $(x \in X)$ , где  $V_1 = \{x \in X : q(x) \leq 1\}$ ;  $V_2 = \{x \in X : q(x) \geq -1\}$ . (Множества  $V_1$  и  $V_2$  звездны в смысле  $X$ ). Укажем, как расположен конус  $K$  по отношению к множествам  $V_1$  и  $V_2$ :

1)  $K = \{x \in X : \lambda x \in V_1, \forall \lambda > 0\}$  (иными словами,  $K$  состоит из всех лучей, содержащихся в  $V_1$ )

2) Луч  $L_x = \{\lambda x : \lambda \geq 0\}$  не содержится в  $V_2$  при  $\text{int } K$

3)  $\text{fr } K \subset V_2$  (здесь  $\text{fr } K$  — граница конуса  $K$ ).

Теорема 2. Пусть конус  $K$  и звездные в смысле  $X$  множества  $V_1$  и  $V_2$  таковы, что выполнены условия 1) — 3). Тогда функционал  $q: x \rightarrow |x|_{V_1} - |x|_{V_2}$  выделяет конус  $K$ .

Замечание 2. В условиях теоремы  $q(x) = |x|_{V_1}$ , если  $x \notin K$ ,  $q(x) = -|x|_{V_2}$ , если  $x \in K$ .

Замечание 3. Если в условиях теоремы множества  $V_1$  и  $x \setminus V_2$  выпуклы, то функционал  $q$  сублинеен и следовательно,  $q$  выделяет конус  $K$  в смысле книги [3].

Замечание 4. Из предложения 5 и теоремы 2 следует, что функционал  $q$  выделяет конус  $K$ , тогда и только тогда, когда он является образом при биекции  $\Psi$  элемента  $\alpha$  пространства звездных множеств, содержащего пару  $(V_1, V_2)$ , для которой выполнены условия 1) — 3).

#### Литература

1. Демьянов В. Ф., Рубинов А. М. Элементы квазидифференциального исчисления. В кн.: Негладкие задачи теории оптимизации и управления. (Под ред. В. Ф. Демьянова. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1982, с. 5—127. 2. Хадвигер Г. Лекции об объеме, площади поверхности и изопериметрии. — М.: Наука, 1966, — 416 с. 3. Красносельский М. А., Бурд В. Ш., Колесов Ю. С. Нелинейные почти периодические колебания. — М.: Наука, 1970, — 352 с. 4. Bragard Leopold. Ensembles étoilés et irradiés dans un espace vectoriel topologique. — Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1969, 37, № 5—8, 276—283.

Институт социально-экономических проблем АН СССР (Ленинград)  
Институт математики и механики  
АН АзССР

Поступило 3. IX 1984

А. М. Рубинов, Э. И. Ягубов

#### КОНУС МЭНАДА УЛДУЗВАРИ ЧОХЛУГЛАР ФЭЗАСЫ

Мәгаләдә конусда улдузвари чохлуглар вә оларын калибр функциялары өйрәнлиләр. Ејни заманда улдузвари чохлугларын хәссәләри дә кәстәрилләр.

A. M. Rubinov, A. A. Yagubov

#### THE SPACES OF STAR-SHAPED SETS IN THE SENSE OF CONE

In this article the star-shaped sets on the cone and their gauge functions are investigated. The space of the star-shaped sets is also introduced for consideration, and some of its features are distinguished.

УДК 634. 8: 624. 012. 35—216. 6

Акад. АН АзССР Ф. Г. МАКСУДОВ, Ф. А. ИСКЕНДЕРЗАДЕ, Г. М. ДЖАФАРОВ,  
Т. М. АБДУЛЛАЕВА, А. М. БАЛАГЕЗОВ, А. И. СЕЙФУЛЛАЕВ, М. С. КАЗЫМОВИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ И ТЕХНОЛОГИИ  
ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИИ С ИЗВЕСТНЯКОВЫМ  
НАПОЛНИТЕЛЕМ

В связи с энергетическим кризисом и ограниченностью природного органического сырья в настоящее время в зарубежной практике получило широкое развитие производство и потребление композиции на основе термопластов, где наполнение имеет целью не только экономию, но и применение неорганического наполнителя из отходов производства и природных ресурсов как средство для улучшения качества и создания новых прогрессивных материалов.

Директивные планы развития промышленности требуют создания новых композиционных материалов с заданным сочетанием свойств, в первую очередь, с повышенной прочностью, жесткостью и модулем упругости, а также с пониженным тепловым расширением, минимальной себестоимостью и т. п. Все изложенное достигают созданием наполненных композиций.

Термопластические полимеры, такие как поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен и полипропилен сами по себе обладают свойствами, удовлетворяющими различным требованиям, поэтому долгое время они использовались, в основном, в ненаполненном виде. Однако возросшая потребность практики строительства за последнее время вызвала необходимость широкого и эффективного использования термопластических материалов и их наполнения. Поэтому проблема использования отходов промышленности и природных запасов наполнителя представляется актуальной.

Целью настоящей работы является создание на базе полиэтилена эффективной композиции норпласта с широким применением известнякового наполнителя, производимого из отходов камнепиления месторождений известняков-ракушечников Апшеронского полуострова. Он доступный и обходится очень дешево.

Известняковый наполнитель с большим сырьевым запасом в республике (45—50 млн. м<sup>3</sup>) может производиться непосредственно на территории карьеров. В процессе использования он не выделяет в окружающую среду токсичных веществ и при непосредственном контакте не оказывает вредного влияния на организм человека, поэтому работа с ним не требует особых мер предосторожности, кроме общепринятых при работе с порошками. При нагревании, в процессе переработки до 150°C, известняковый наполнитель не выделяет в воздух летучих продуктов.

Высокая тонкость помола способствует росту степени активации

поверхности зерна известнякового наполнителя, сильно изменяет его адгезийное взаимодействие с полимером, в целом способствующее повышению прочности композиции, особенно на разрыв. Следовательно, наличие повышенной степени адгезии упрочняющего известнякового наполнителя с полимером в системе, помимо роста прочности на разрыв также способствует росту модуля упругости и трещиностойкости норпласта, резко снижая при этом его относительное удлинение, что несколько не снижает конструктивных качеств норпласта.

К особенностям известнякового наполнителя относится также незначительность его коэффициента термического расширения ( $1,6 \times 10^{-4} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ ) с базовым полиэтиленом ( $2,0 \times 10^{-4} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ ) при охлаждении системы, исключаяющим на границе раздела образование перенапряжения, что в будущем может явиться очагом трещинообразования и разрушения системы.

Исследование влияния тонкомолотого виброактивированного известнякового наполнителя на физико-механические свойства норпласта проводилось совместно с НПО «Норпласт» на образцах, изготовленных из лабораторных опытных замесов, где использован ПЭСД, выпускаемый П/О «Оргсинтез» (г. Сумгаит).

Результаты испытаний этих образцов показали, что при содержании в композиции известнякового наполнителя соответственно 0; 28,3; 38,15 и 47,5 масс. %; плотность норпласта соответственно составляет: 0,96; 1,14; 1,22 и 1,33 г/см<sup>3</sup>.

При этом совсем обратное наблюдалось со свойствами удлинения. А именно: с ростом содержания в смеси наполнителя 0; 28,3; 38,15 и 47,5 масс. % величины деформации удлинения при разрыве, как следовало ожидать, уменьшались, составляя соответственно 69,3; 38,6; 22,4 и 18,8%.

Такое же положение имело место и с полиэтиленом высокой плотности «ПЭВП», выпускаемым Гурьевским заводом, где с ростом содержания известнякового наполнителя с 0 до 38,6 масс. % плотность композиции увеличивалась с 0,954 до 1,24 г/см<sup>3</sup> и резкое снижение деформации относительного удлинения при разрыве, составляло от 250 до 6,8—10%.

Следует отметить, что эти качества во многом зависят от однородности наполненного полимера—норпласта. Ввиду высокой вязкости полиэтиленового расплава большую трудность вызывает его хорошее диспергирование с известняковым наполнителем. Поэтому практическая однородность наполнения достигалась, когда основные оба компонента в процессе изготовления поставлялись в порошковом виде. Образование в структуре норпласта воздушных пузырьков, во многом вызванное грубостью помола, отрицательно сказывается на его прочностных качествах, с которыми необходимо считаться.

Согласно изложенному, для исследования упрочняющих свойств тонкомолотого виброактивированного известнякового наполнителя на прочность норпласта в лабораторных условиях были изготовлены образцы лопаточек (режим отливки их производится при температуре формы по зонам цилиндра  $T_{\text{ф}} - 80^\circ\text{C}$ ;  $T_1 - 140^\circ\text{C}$ ;  $T_2 - 150^\circ\text{C}$  и  $T_3 - 160^\circ\text{C}$ ) из композиции, содержащей 0; 38,6 и 48,2 масс. % известнякового наполни-

УДК 634. 8: 624. 012. 35—216. 6

Акад. АН АзССР Ф. Г. МАКСУДОВ, Ф. А. ИСКЕНДЕРЗАДЕ, Г. М. ДЖАФАРОВ,  
Т. М. АБДУЛЛАЕВА, А. М. БАЛАГЕЗОВ, А. И. СЕЙФУЛЛАЕВ, М. С. КАЗЫМОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИИ С ИЗВЕСТНЯКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

В связи с энергетическим кризисом и ограниченностью природного органического сырья в настоящее время в зарубежной практике получило широкое развитие производство и потребление композиции на основе термопластов, где наполнение имеет целью не только экономию, но и применение неорганического наполнителя из отходов производства и природных ресурсов как средство для улучшения качества и создания новых прогрессивных материалов.

Директивные планы развития промышленности требуют создания новых композиционных материалов с заданным сочетанием свойств, в первую очередь, с повышенной прочностью, жесткостью и модулем упругости, а также с пониженным тепловым расширением, минимальной себестоимостью и т. п. Все изложенное достигают созданием наполненных композиций.

Термопластические полимеры, такие как поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен и полипропилен сами по себе обладают свойствами, удовлетворяющими различным требованиям, поэтому долгое время они использовались, в основном, в ненаполненном виде. Однако возросшая потребность практики строительства за последнее время вызвала необходимость широкого и эффективного использования термопластических материалов и их наполнения. Поэтому проблема использования отходов промышленности и природных запасов наполнителя представляется актуальной.

Целью настоящей работы является создание на базе полиэтилена эффективной композиции норпласта с широким применением известнякового наполнителя, производимого из отходов камнепиления месторождений известняков-ракушечников Апшеронского полуострова. Он доступный и обходится очень дешево.

Известняковый наполнитель с большим сырьевым запасом в республике (45—50 млн. м<sup>3</sup>) может производиться непосредственно на территории карьеров. В процессе использования он не выделяет в окружающую среду токсичных веществ и при непосредственном контакте не оказывает вредного влияния на организм человека, поэтому работа с ним не требует особых мер предосторожности, кроме общепринятых при работе с порошками. При нагревании, в процессе переработки до 150°C, известняковый наполнитель не выделяет в воздух летучих продуктов.

Высокая тонкость помола способствует росту степени активации

поверхности зерна известнякового наполнителя, сильно изменяет его адгезийное взаимодействие с полимером, в целом способствующее повышению прочности композиции, особенно на разрыв. Следовательно, наличие повышенной степени адгезии упрочняющего известнякового наполнителя с полимером в системе, помимо роста прочности на разрыв также способствует росту модуля упругости и трещиностойкости норпласта, резко снижая при этом его относительное удлинение, что несколько не снижает конструктивных качеств норпласта.

К особенностям известнякового наполнителя относится также незначительность его коэффициента термического расширения ( $1,6 \times 10^{-4} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ ) с базовым полиэтиленом ( $2,0 \times 10^{-4} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ ) при охлаждении системы, исключаяющим на границе раздела образование перенапряжения, что в будущем может явиться очагом трещинообразования и разрушения системы.

Исследование влияния тонкомолотого виброактивированного известнякового наполнителя на физико-механические свойства норпласта проводилось совместно с НПО «Норпласт» на образцах, изготовленных из лабораторных опытных замесов, где использован ПЭСД, выпускаемый П/О «Оргсинтез» (г. Сумгаит).

Результаты испытаний этих образцов показали, что при содержании в композиции известнякового наполнителя соответственно 0; 28,3; 38,15 и 47,5 масс. %; плотность норпласта соответственно составляет: 0,96; 1,14; 1,22 и 1,33 г/см<sup>3</sup>.

При этом совсем обратное наблюдалось со свойствами удлинения. А именно: с ростом содержания в смеси наполнителя 0; 28,3; 38,15 и 47,5 масс. % величины деформации удлинения при разрыве, как следовало ожидать, уменьшались, составляя соответственно 69,3; 38,6; 22,4 и 18,8%.

Такое же положение имело место и с полиэтиленом высокой плотности «ПЭВП», выпускаемым Гурьевским заводом, где с ростом содержания известнякового наполнителя с 0 до 38,6 масс. % плотность композиции увеличивалась с 0,954 до 1,24 г/см<sup>3</sup> и резкое снижение деформации относительного удлинения при разрыве, составляло от 250 до 6,8—10%.

Следует отметить, что эти качества во многом зависят от однородности наполненного полимера—норпласта. Ввиду высокой вязкости полиэтиленового расплава большую трудность вызывает его хорошее диспергирование с известняковым наполнителем. Поэтому практическая однородность наполнения достигалась, когда основные оба компонента в процессе изготовления поставлялись в порошковом виде. Образование в структуре норпласта воздушных пузырьков, во многом вызванное грубостью помола, отрицательно сказывается на его прочностных качествах, с которыми необходимо считаться.

Согласно изложенному, для исследования упрочняющих свойств тонкомолотого виброактивированного известнякового наполнителя на прочность норпласта в лабораторных условиях были изготовлены образцы лопаточек (режим отливки их производится при температуре формы по зонам цилиндра  $T_{\text{ф}} - 80^\circ\text{C}$ ;  $T_1 - 140^\circ\text{C}$ ;  $T_2 - 150^\circ\text{C}$  и  $T_3 - 160^\circ\text{C}$ ) из композиции, содержащей 0; 38,6 и 48,2 масс. % известнякового наполни-

теля и порошкового ПЭВП Гурьевского завода (с индексом расплава 7,0г/10 мин по ГОСТ 21008—075).

Результаты испытания этих образцов показали, что механическая прочность норпласта до определенного предела возрастает пропорционально содержанию и степени дисперсности известнякового наполнителя, а именно: с ростом содержания наполнителя от 0 до 38,6 масс.%, прочность при разрыве нарастает от 180 до максимума—268 кгс/см<sup>2</sup>, далее она постепенно убывает. При достижении содержания известнякового наполнителя 48,2 масс.%, прочность композиции снижается до 196 кгс/см<sup>2</sup> (таблица).

Показатели	Показатели испытания
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,38
Показатели текучести расплава при 210 °С, 5 кгс, г/10 мин	6,16
Разрушающее напряжение при осевом растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	196
Относительное удлинение при разрыве, %	5,8
Ударная вязкость, кдж/м <sup>2</sup>	14,1
Внешний вид	Гранулы светлого цвета

Дальнейший рост содержания известнякового наполнителя в смеси композиции, помимо снижения ее прочности, отрицательно сказывается на плотности композиции. А именно: ввиду недостаточности в смеси расплавленного полиэтилена, покрывающего тонким слоем поверхность зерен наполнителя, структура композиции становится хрупкой и пористой, обладающей высокими тепло-и звукоизоляционными свойствами, в которых имеется большая нужда в нашей республике. Из-за незавершенности проводимых исследований эти свойства здесь не приводятся.

К сожалению, такой интенсивный рост прочности при изготовлении смеси с гранулированным полиэтиленом не наблюдается, т. к. гранулы при расплаве не обеспечивают достаточной однородности и однородности смеси.

На Сальянском заводе пластмасс из приведенной композиции, где содержание известнякового наполнителя составляло 38,2 масс.%, способами экструзии и литья изготовлены опытные образцы безнапорных труб различного диаметра и назначения, различные детали машин, шайбы, а также изделия бытовой химии и ширпотреба, ныне широко выпускаемые из полиэтилена.

Результаты испытания изготовленных из норпласта опытных образцов, а также визуальные их осмотры показали, что разработанная композиция во многих областях практики вполне может заменить дорогой и дефицитный полиэтилен.

Небезынтересно отметить, что производство из отходов камнепильных пористых заполнителей высокопрочных бетонов (1) и танкомолотого (размер частиц менее 6—8 мк) виброактивированного известнякового наполнителя норпласта может быть осуществлено в одном общем технологическом потоке. А именно, на площадке отвала, где сосредоточены отходы камнепильных, устанавливается известная дробильно-сортировочная установка «СМ—37», комплексно производящая процессы

дробления отхода и фракционирования дробленых крупных и мелких пористых заполнителей бетона, а также фракции размерами менее 0,14 мм, после сушки поступающие в бункеры помольных машин.

Здесь, в качестве последних, издавна на практике пользуются шаровыми и вибрационными мельницами, но, поскольку наполнение термопласта производится методом полимеризации на поверхности известнякового наполнителя, качество произведенной композиции, безусловно, зависит от степени активации поверхности зерен наполнителя. Поэтому здесь в качестве помольных агрегатов рационально пользоваться также и дезинтегратором.

В результате проведенных экспериментальных исследований приходим к выводу, что технологические отходы камнепильных месторождений известняков-ракушечников после соответствующего помола-активирования вполне пригодны для наполнения термопластов, а производство целесообразно наладить непосредственно на месторождениях и поставлять потребителям в многослойных бумажных мешках с влажностью не более 0,1—0,5 масс.%

Здесь, помимо рационального использования энергетических ресурсов республики в расширении производства полимерных продуктов, достигается еще и возможность полной реализации ее промышленных отходов, способствующая превращению разработки месторождений в безотходное производство.

Высокопрочную конструкционную композицию производят из полиэтилена высокой плотности, поставляемого в виде порошка, что обеспечивает достаточную однородность и однородность ее. Помимо высокой прочности и водонепроницаемости норпласт обладает также высоким диэлектрическим свойством, гвоздимостью, а также хорошо пилится.

#### Литература

Балагезов А. М. Легкие и облегченные бетоны на заполнителях из отходов обработки пористых известняков Апшеронских карьеров. Автореф. дисс... канд. физ.-матем. наук. — М. НИИЖБ, 1980.

Институт математики и механики  
АН АзССР и АзНИИ

Поступило 1. VII 1984

Ф. Г. Максудов, Ф. Э. Искандэрзаде, Н. М. Чэфаров, Т. М. Абдуллаева,  
А. М. Балагезов, Э. И. Сеффуллаев, М. С. Казымов

#### ЭҲӘНК ДАШЫ ИЛӘ ДОЛДУРУЛМУШ КОМПОЗИСИЯНЫН БӘЗИ ХАССӘЛӘРИНИН ТӘДҒИГИ ВӘ ҲАЗЫРЛАНМА ТЕХНОЛОКИЈАСЫ

Мәғаләдә һарын эһәнк дашы илә долдурулмуш полиэтилен композисиянын һазырланма технолокијасындан вә композисиянын бәзи хассәләринин тәдғигиндән бәһс едиләр.

Мәғаләдә еһин заманда композисиянын бору, гургу элементләри, болт, шайба, ведрә вә саир чох ишләдилән малларын һазырланмасында јарарлы олмасындан вә онун иғтисадн эһәмијәтиндән данышылар.

F. G. Maksudov, F. A. Iskenderzade, G. M. Dzhalarov, T. M. Abdullayeva,  
A. M. Balagezov, A. I. Seifullayev, M. S. Kazimov

### INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES AND TECHNOLOGY OF COMPOSITION PRODUCTION WITH LIME-FILLER

The technology of composition production made of filled polyethylene with finely-ground vibroactivated lime-filler and the results of investigation of its distinctive properties are considered in the article.

Production experiment on the base of compositions of products (pipes of various purposes, carrying elements of construction, bolts, washers, various capacities and others) and their technico-economical effectiveness in the national economy of republic are shown.

АЗЭРБАЙЖАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МЭ'РУЗЭЛЭРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 3

1986

УДК 539,2:537,531:511,5:513,423,8

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Акад. АН АзССР Э. Ю. САЛАЕВ, М. О. ГОДЖАЕВ, Г. Л. БЕЛЕНЬКИЙ,  
Л. Н. АЛНЕВА

### АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe И InSe

Особенности кристаллического строения слоистых полупроводников приводят к необычным свойствам их поверхности, приготовленной в результате скола.

Полупроводниковые соединения селенида галлия и индия кристаллизуются в структуре, каждый слой которой вдоль гексагональной оси последовательно упакован плоскостями Se—Ga—Ga—Se.

Механическое скалывание приводит к образованию зеркальной естественной поверхности, расположенной перпендикулярно оси высокой симметрии. Изучение фотоответа с такой поверхности [1—3] показало, что в GaSe и InSe фототок не спадает при увеличении энергии кванта в область энергий, превышающих порог собственного поглощения. В отличие от большинства полупроводников, в данном случае во всем исследованном спектральном диапазоне при энергии возбуждающего кванта  $h\nu_{\text{возб}} > E_g$  ( $E_g$ —ширина запрещенной зоны) наблюдается плато в зависимости величины фототока  $I_{\text{ф}}$  от энергии возбуждения ( $h\nu_{\text{возб}}$ ), а при  $h\nu_{\text{и}} \geq 4\text{эВ}$ —заметный рост фототока, обусловленный двухэлектронным фотоэффектом (2). Описанные данные указывали на низкие значения скорости поверхностной рекомбинации неравновесных носителей в селенидах галлия и индия (1—3). Большое, такое же как в объеме, время жизни носителей на поверхности свидетельствовало о высокой стехиометричности поверхности кристалла, отсутствии большого числа адсорбированных атомов и дефектов упаковки.

С целью получения количественной информации о количественном составе разноориентированных поверхностей селенида галлия и индия в настоящей работе методом Оже-спектроскопии устанавливается распределение концентрации адсорбентов ( $O$ ,  $C$ ) по глубине кристалла, демонстрируется необычный характер расположения основных образующих кристалла атомов вблизи его поверхности, приготовленной скалыванием.

На рис. 1 представлены панорамы Оже-спектров, зарегистрированных от различных граней кристалла селенида индия: от граней, содержащих ( $\parallel C$ ) и не содержащих ( $\perp C$ ) гексагональную ось. На рис. 2 аналогичные спектры приведены для селенида галлия. Характерной чертой всех спектров является наличие двух сортов сторонних атомов: кислорода и углерода, причём поверхность  $\parallel C$  содержит большую концентрацию адсорбентов. Последнее обстоятельство демонстрируется значительной интенсивностью и большей шириной соответствующих структур в спектрах. Заметно также, что поверхность селенида галлия

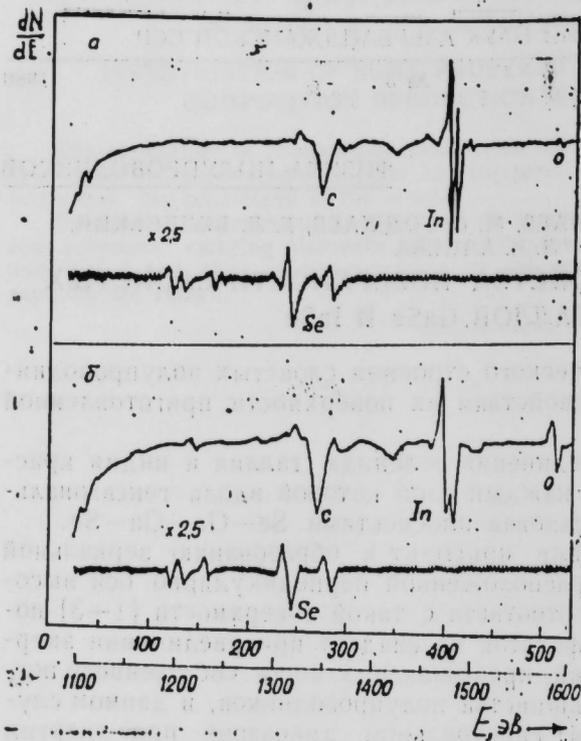


Рис. 1. Оже-спектры от поверхности InSe  $\perp$  C (а) и  $\parallel$  C (б). Спектры зарегистрированы при  $T = 300$  К в вакууме  $5 \cdot 10^{-11}$  торр без предварительной очистки поверхности

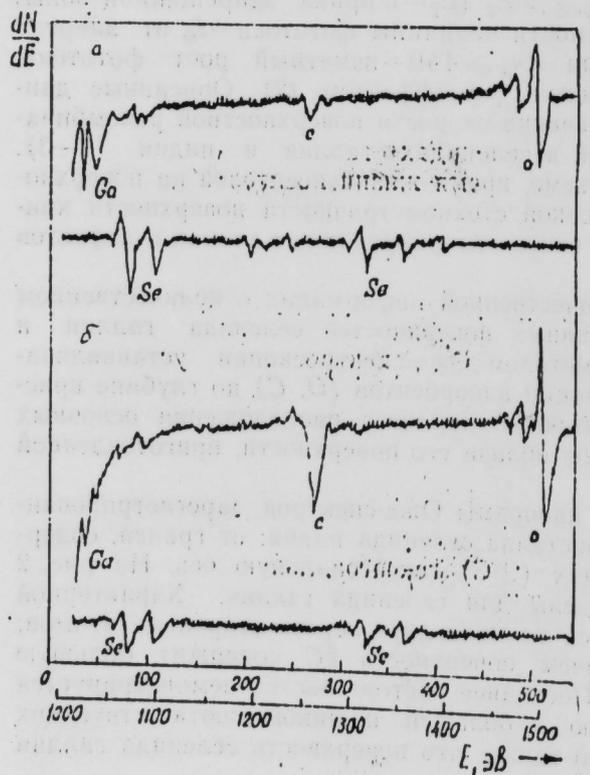


Рис. 2. Оже-спектры от поверхности GaSe  $\perp$  C (а) и  $\parallel$  C (б). Спектры зарегистрированы при  $T = 300$  К в вакууме  $5 \cdot 10^{-11}$  торр без предварительной очистки поверхности

значительнее обогащена кислородом, чем в селениде индия. Если роль атомов кислорода при формировании полупроводниковых свойств отмечалась в (4), то о влиянии атомов углерода на свойства селенидов галлия и индия ничего не известно.

Представлялось важным выяснить, как выглядит концентрационное распределение кислорода и углерода при удалении от соответствующей поверхности. Такие зависимости устанавливались при помощи техники ионного травления в высоком вакууме. Экспериментальные результаты, представленные на рис. 3 и 4, были получены следующим образом\*. В камере с давлением  $5 \cdot 10^{-11}$  торр регистрировались Оже-спектры, а затем производилось ионное травление в среде атомарно чистого аргона при вакууме  $5 \cdot 10^{-9}$  торр, затем снова регистрировались спектры Оже-эмиссии. Представленные на рис. 3 и 4 данные о распределении адсорбентов вглубь кристалла свидетельствуют о том, что на расстоянии  $\approx 10$  Å (продолжительность процесса травления 5—6 с) от поверхности скола ( $\perp$  C рис. 3а и 4а) не удается зарегистрировать сколько-нибудь заметной концентрации атомов «О» и «С», в то же время область кристалла вблизи поверхности ( $\parallel$  C) содержит следы адсорбентов в 100 раз большей толщины слоя вглубь образца.

Рассматривая всю совокупность полученных результатов в целом, следует обратить внимание по крайней мере на два основных обстоятельства:

1) толщина слоя, содержащего адсорбенты вблизи поверхности  $\perp$  C, рекордно мала, заметим для сравнения, что в GaAs, например, соответствующая толщина 2000—3000 Å [5];

2) распределение концентрации основных компонентов Ga, In, Se вглубь образца, представленное на рис. 3а, 4а, характеризуется в каждом случае своим периодом, большим для GaSe и меньшим для InSe.

Первый из указанных экспериментальных фактов не противоречит имеющимся сегодня представлениям об электронной структуре селенидов галлия и индия [6].

Согласно картине распределения электронной плотности, представленной в [6], поверхность  $\perp$  C слоистых кристаллов типа GaSe должна быть химически слабо активна из-за относительно незначительной электроотрицательности, поскольку электронная плотность локализована, в основном, внутри слоев GaSe и InSe. Перекрытия электронных плотностей, принадлежащих различным слоям, слабые—атомарно чистой поверхности этих кристаллов свойственны замкнутые связи. Надо полагать, что, как и в случае  $\text{MoS}_2$  [7], GaSe и InSe (поверхность  $\perp$  C) характеризуются физической, а не химической адсорбцией, обуславливающей «смазывающие» свойства такой поверхности. Диффузия адсорбентов вглубь образца в этом случае может быть затруднена, поверхностная рекомбинация, обусловленная ловушками и центрами рекомбинации, включающими атом адсорбента как составную часть, может оказаться незначительной. Что же касается необычного поведения концентрации основных, образующих кристалл атомов в глубине образца (вблизи поверхности  $\perp$  C), то сейчас можно лишь указать, что при приготовлении кристаллов простым скалыванием вблизи поверх-

\* Спектры зарегистрированы М. О. Годжаевым на спектрометре Escalab в Линдсбергском университете (Швеция).

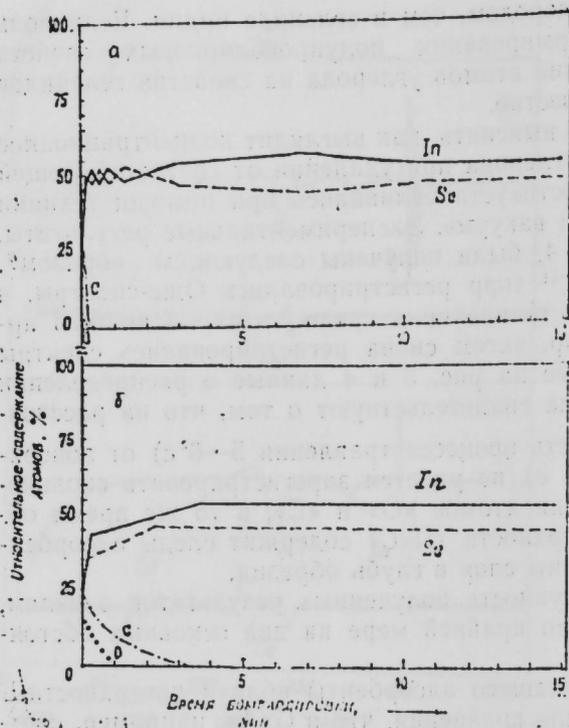


Рис. 3. Глубинные профили распределения основных компонент и адсорбентов (кислород, углерод) в InSe, от поверхности  $\perp C$  (а) и  $\parallel C$  (б). Соответствующие Оже-спектры регистрировались в среде газообразного аргона с давлением  $5 \cdot 10^{-6}$  торр. Травление осуществлялось пучком ионов аргона со скоростью  $\approx 130 \text{ \AA/мин}$

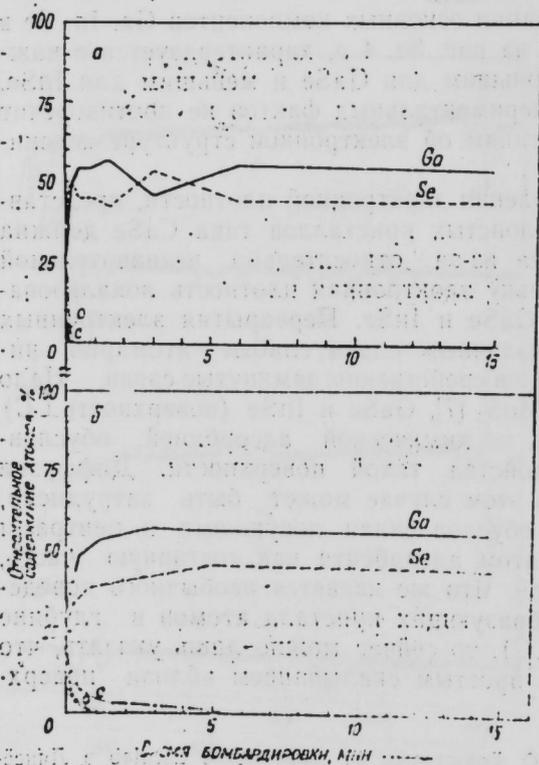


Рис. 4. Глубинные профили распределения основных компонент и адсорбентов (кислород, углерод) в GaSe, от поверхности  $\perp C$  (а) и  $\parallel C$  (б). Соответствующие Оже-спектры регистрировались в среде газообразного аргона с давлением  $5 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$  торр. Травление осуществлялось пучком ионов аргона со скоростью  $\approx 130 \text{ \AA/мин}$

ности имеют место механические напряжения, затухающие при страивании достаточно толстого слоя кристалла в высоком вакууме. В пользу такого предположения свидетельствует то обстоятельство, что при повторном скалывании вновь появлялись заметные осцилляции концентраций селена, индия и галлия, несколько различающиеся от кристалла к кристаллу.

В заключение отметим, что экспериментальные данные, обсуждаемые в настоящей работе, по нашему мнению, представляют интерес при рассмотрении важных вопросов создания металлических контактов к слоистым кристаллам, приготовления диэлектрических и полупроводниковых структур, гетеропереходов, наконец, при обсуждении природы фрикционных свойств слоистых кристаллов типа GaSe.

#### Литература

1. Беленький Г. Л., Дильбазов Т. Г., Нани Р. X., Нейман-заде И. К., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А., Мамедов Ш. С.—Изв. АН АзССР. Сер. физ.-тех. и мат. наук, 1975, 4, 47.
2. Анашина Д. Б., Бакуменко В. Л., Курбатов Л. Н., Чижко В. Ф.—ФТП, 1976, 10, 2373.
3. Беленький Г. Л., Нейман-заде И. К., Салаев Э. Ю.—ФТП, 1981, 15, 1240.
4. Беленький Г. Л., Годжаев М. Т., Нани Р. X., Салаев Э. Ю.—ФТП, 1980, 14, 2994.
5. Iliadis A.—Sol. State Commun., 1982, 44, 1513.
6. Schluter M.—Nuovo Cim., 1973, 13B, 313.
7. Williams R. H., McEvey A. J.—J. Phys. D: Appl. Phys., 1971, 4, 456.

Институт физики АН АзССР

Поступило 9. IV 1985

Е. J. Салаев, М. О. Гочаев, Г. Л. Беленки, Л. Н. Элиева

#### InSe ВӘ GaSe ЛАЙЛЫ КРИСТАЛЛАРЫНЫН СӘТҢИ АДСОРБСИЈА ХАССӘЛӘРИ

Мәгаләдә InSe вә GaSe лайлы кристалларыны Оже спектрләри тәһлил олуур. Кәс-тәриллир ки, бу кристаллар үчүн адсорбентләр оксиген вә карбондур. Бу адсорбент-ләрин тәбиц лайын сәтһиндән 10Å, гексагонал «с» охуна паралел сүн'и һазырланмыш сәтһдән исә 1000Å тәртибиндә дәринликлә јерләшдикләри илк дәфә мүшәһидә едилмиш-дир.

Е. Ю. Sалаев, М. О. Godzhaev, G. L. Belenkii, L. N. Alieva

#### THE ADSORPTION BEHAVIOUR OF THE SURFACES OF InSe AND GaSe LAYERED CRYSTALS

The results of the Auger electron spectroscopy of layered InSe and GaSe crystals are analysed. Oxygen and carbon are shown to be the basic adsorbents for these crystals. Naturally cleared surfaces of  $\sim 10 \text{ \AA}$  thickness were first observed to contain these adsorbents. The surfaces parallel to the hexagonal axis have the same adsorbents in the depth with thickness  $\sim 1000 \text{ \AA}$ .

А. Г. АБДУЛЛАЕВ, Т. Д. ИБРАГИМОВ

## ДВУХФОНОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В GaSe

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

Несомненный интерес представляет исследование двухфононных процессов в кристаллах вследствие того, что в них участвуют фононы не только из центра зоны Бриллюэна, но и из других его точек, поэтому они содержат информацию о плотности фононных состояний, которая является важнейшей характеристикой динамики колебаний решетки кристалла.

Двухфононное поглощение в GaSe исследовалось в ряде работ [1—3], но они носили формальный характер. Например, в одной из последних [3] все экспериментально наблюдаемые пики ошибочно относили к многофононному поглощению.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

В нашем распоряжении имелись образцы  $\epsilon = \text{GaSe}$ , выращенных методом Бриджмена. Плоскопараллельные пластинки для измерений в геометрии  $E \perp C$  готовились методом отслаивания толщиной 10—800 мкм, а для геометрии  $E \parallel C$  — оптической полировкой до толщины 300 мкм в предварительно помещенной в эпоксиновую смолу монокристалла.

Измерения спектров поглощения проводились на инфракрасном спектрофотометре серии 4260 фирмы «БЕКМАН» с продувкой сухим и отфильтрованным воздухом. Точность определения частот и разрешение по всей области спектра была не хуже  $1 \text{ см}^{-1}$ . Для низкотемпературных измерений применялся криостат VLT-2 фирмы «БЕКМАН» с автоматической установкой и контролем температуры.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунке изображены спектры пропускания GaSe в обеих поляризациях при комнатной (сплошная линия) и азотной (пунктирная линия) температурах. Из рисунка видно, что можно выделить два типа пиков поглощения. К первому относятся пики  $509$  и  $406 \text{ см}^{-1}$  в геометрии  $E \perp C$  и  $510$  и  $408 \text{ см}^{-1}$  в геометрии  $E \parallel C$ , у которых интенсивность увеличивается с понижением температуры. Ко второму типу относятся все остальные пики поглощения, у которых интенсивность уменьшается с понижением температуры.

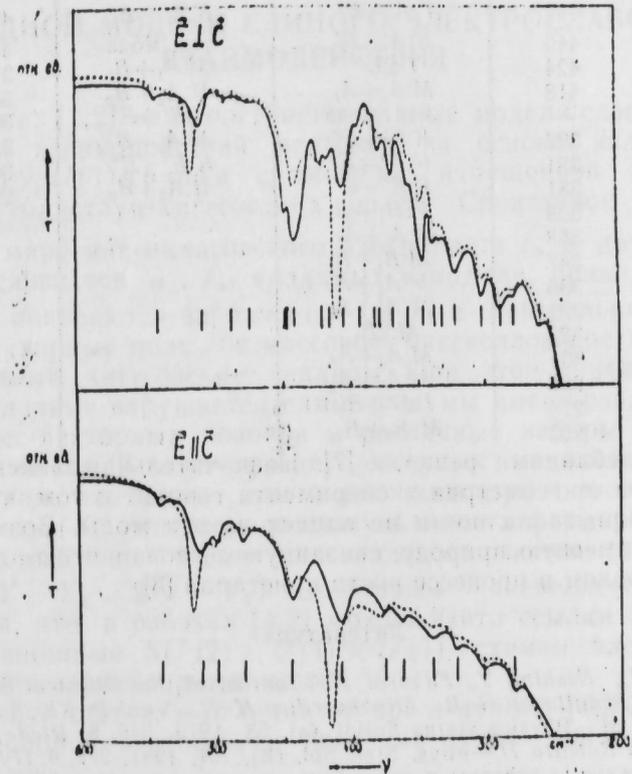
При многофононном поглощении интенсивность пропорциональна числу возбуждений фононных состояний, то есть при обертоных, комбинационных и разностных фононных оптических переходах соответственно будут справедливы [4]:

$$J = A \{ 1 + 2 [\exp (h \nu / kT) - 1]^{-1} \} \quad (1)$$

$$J = A \{ 1 + [\exp (h \nu_1 / kT) - 1]^{-1} + [\exp (h \nu_2 / kT) - 1]^{-1} \} \quad (2)$$

$$J = A \{ [\exp (h \nu_1 / kT) - 1]^{-1} - [\exp (h \nu_2 / kT) - 1]^{-1} \} \quad (3)$$

Из уравнений (1—3) видно, что при понижении температуры интенсивность должна уменьшаться, это и происходит в случае пиков второго типа. Следовательно, указанные пики относятся к монофононному поглощению. Основной вклад в интенсивность поглощения в этом слу-



Спектры пропускания GaSe

чае вносят фононы, у которых волновые векторы соответствуют так называемым критическим точкам. Критическими называются точки зоны Бриллюэна, в которых плотность фононных состояний имеет максимальное значение, что соответствует нулевому наклону дисперсионных кривых. Ранее нами показано [5], что критическими в гексагональной зоне Бриллюэна для всех колебательных ветвей являются точки на поверхности зоны с конкретным значением волнового вектора, а также центр зоны и рассчитаны методом нагруженных представлений правила отбора для двухфононных оптических переходов в них.

Возможная интерпретация экспериментальных спектров, согласно правилам отбора, дана в таблице. Частоты фононов в рассматриваемых точках зоны Бриллюэна взяты из работы [6]. Что касается пиков первого типа, то температурная зависимость их интенсивности указывает, что они соответствуют локальным модам, причем взаимодействующими с нор-

E ⊥ C			E    C		
Эксперимент	Расчёт	Интерпретация	Эксперимент	Расчёт	
541	538	M:2B <sub>1</sub>	M:A <sub>1</sub> +B <sub>1</sub>	540	539
509	—	лок. мода	лок. мода	510	—
489	490	K:A'+E'	M:A <sub>1</sub> +B <sub>1</sub>	499	499
475	475	K:B <sub>1</sub> +B <sub>1</sub>	K:A'+A''	479	479
447	449	Г:A <sub>2</sub> +E''	K:E'+E''	445	443
441	440	K:A'+E'	лок. мода	408	—
421	424	Г:2E''	M:A <sub>1</sub> +B <sub>1</sub>	375	377
417	418	M:A <sub>1</sub> +A <sub>1</sub>	M:A <sub>2</sub> +B <sub>2</sub>	362	360
406	—	лок. мода	K:E'+E''	340	342
393	392	K:E'+E''	M:A <sub>2</sub> +B <sub>1</sub>	322	321
382	381	K:A'+E''	K:E'+E''	302	302
379	381	K:E'+E'	M:A <sub>2</sub> +B <sub>2</sub>	280	278
369	368	M:B <sub>1</sub> +B <sub>1</sub>			
357	358	M:A <sub>1</sub> +A <sub>1</sub>			
346	347	M:B <sub>1</sub> +B <sub>1</sub>			
337	336	M:A <sub>1</sub> +A <sub>1</sub>			
332	329	M:A <sub>1</sub> +A <sub>1</sub>			
322	322	M:2B <sub>1</sub>			
302	301	M:A <sub>2</sub> +A <sub>2</sub>			
289	287	M:A <sub>2</sub> +A <sub>2</sub>			
277	274	Г:E'+E'			
260	262	M:B <sub>2</sub> +B <sub>2</sub>			

мальными колебаниями решетки [7]. Незначительная зависимость частот этих пиков от геометрии эксперимента говорит о том, что сильная анизотропия кристалла почти не влияет на эти моды. Возможно, что они имеют примесную природу, связанную с изовалентным замещением селена кислородом в процессе роста кристалла [8].

Литература

1. Kuroda N., Nishina Y., Futuroi T.—Journal of the Physical Society, Japan, 28, 1970, 981. 2. Abdullayev G. B., Allakhverdiyev K. R., Vani R. Kh., Salayev E. Yu. and Tagyev M. M.—Physica status Solidi (a), 53, 1979, 549. 8. Riede V., Neumann H., Levy F., and Sobotta H.—Phys. Stat. Sol. (B), 104, 1981, 277. 4. Пуле А., Мамье Ж.—П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов.—М., 1973. 5. Абдуллаев А. Г., Ибрагимов Т. Д. Препринт № 132 ИФАН АзССР.—Баку, 1985. 6. Altshul V. Ya., Vashenov V. K., Marvakov D. J., and Petukhov A. G.—Phys. Stat. Sol. (B), 98, 1980, 715. 7. Maradudin, Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections.—London, 1966. 8. Бельский Г. Л., Годжаев М. О., Нани Р. X., Салаев Э. Ю.—ФТП, т. 14, 1980, вып. 12, 2394.

Институт физики АН АзССР

Поступило 18. IV 198

А. Г. Абдуллаев, Т. Д. Ибрагимов

GaSe-дә икки фононлу удулма

GaSe-нин инфрақызылы удулмасынын спектрларынын икки фонон сәһәсиндә тәдқиғанын нәтичәләри вә оларын музакираси верилір.

A. G. Abdullayev, T. D. Ibragimov

TWO-PHONON ABSORPTION IN GaSe

Results and discussion of investigations of infra-red absorption spectra at the two-phonon region of GaSe are presented.

Акад. АН АзССР Н. А. ГУЛИЕВ, И. Г. ДЖАФАРОВ, Б. И. МЕХТИЕВ,  
Р. Ш. ЯХЬЯЕВ

ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ ЕДИНОГО ЭЛЕКТРОСЛАБОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1. В работах [1,2] нами построены единые модели слабого и электромагнитного взаимодействий лептонов на основе калибровочной SU(2) × U(1) × U(1)-группы симметрии, нарушенной различными сочетаниями голдстоун-хиггсовских полей. Спонтанное нарушение симметрии в мире янг-миллсовского изотриплета  $\vec{b}_\mu$  и двух максвелловских изосинглетов  $a_\mu, c_\mu$ , вводимых в модели, приводит к тому, что в теории появляются заряженные ( $W_\mu^\pm$ ) и нейтральные ( $Z_\mu, X_\mu$ ) массивные векторные поля, безмассовое максвелловское поле ( $A_\mu$ ), а также различные хиггсовские скаляры. При этом и зависимости от того, какими полями нарушается симметрия, мы имеем различные формулы для масс-векторных бозонов и различные наборы физических хиггсовских частиц. В основу вышеупомянутых моделей была положена идея о том, что так же, как и для голдстоун-хиггсовских полей некоторая часть ( $Y_1$ ) гиперзаряда изомультиплета фермионов обуславливает взаимодействие с одним максвелловским полем ( $a_\mu$ ), а другая часть ( $Y_2 = Y - Y_1 = 2\sqrt{3} - Y_1$ )—со вторым максвелловским полем ( $c_\mu$ ). Отметим, что в работах [1,2] можно найти ссылки и на другие работы, посвященные SU(2) × U(1) × U(1)-схемам электрослабого взаимодействия элементарных частиц.

В настоящей статье, в отличие от предыдущих [1,2], взаимодействие фермионов с векторными бозонами будем описывать лагранжианом

$$L = \bar{\psi} \gamma_\mu \left( g \vec{t} b_\mu - \frac{1}{2} g_1 Y a_\mu \right) \psi,$$

где  $\vec{t}$ —оператор изоспина изомультиплета  $\psi$ . Другими словами, мы предполагаем, что лептоны и кварки не взаимодействуют непосредственно с первоначальным максвелловским полем  $c_\mu$  (т. е. для фермионных изомультиплетов  $Y_2 = 0$ ).

2. Введя лептоны по минимальной схеме

$$\begin{pmatrix} \nu_e \\ e^- \end{pmatrix}_L, e_R^-$$

(предполагается e — μ — τ—универсальность теории), мы имеем следующее выражение для лагранжиана взаимодействия электрона и электронного нейтрино с векторными бозонами:

$$L(e, \nu_e) = g \sin \eta \bar{e} \gamma_\mu e A_\mu + \frac{g}{2\sqrt{2}} (\bar{e} O_\mu \nu_e W_\mu^- + h. c.) +$$

$$+ \frac{g}{4 \cos \eta} [2 \bar{e} \gamma_{\mu} (g_V + g_A \gamma_5) e + \bar{\nu}_e O_{\mu} \nu_e] Z_{\mu} +$$

$$+ \frac{g_1 \sin \gamma}{4} [2 \bar{e} \gamma_{\mu} (g'_V + g'_A \gamma_5) e - \bar{\nu}_e O_{\mu} \nu_e] X_{\mu}, \quad (1)$$

где

$$g_V = -\frac{1}{2} + 2x, \quad g_A = -g'_A = \frac{1}{3} g'_V = -\frac{1}{2}, \quad (2)$$

$\eta$  и  $\gamma$  — углы смешивания нейтральных векторных полей [1,2],  $x = \sin^2 \eta$ .  
Введя кварки  $u$  и  $d$  по схеме

$$\begin{pmatrix} u \\ d^{\theta} \end{pmatrix}_L, \quad \begin{pmatrix} c \\ s^{\theta} \end{pmatrix}_L, \quad u_R, \quad d_R^{\theta}, \quad c_R, \quad s_R^{\theta},$$

где  $d^{\theta} = d \cos \theta + s \sin \theta$ ,  $s^{\theta} = s \cos \theta - d \sin \theta$ , имеем следующее выражение для лагранжиана их взаимодействия с векторными бозонами:

$$L(u, d) = \frac{g \sin \eta}{3} (-2 \bar{u} \gamma_{\mu} u + \bar{d} \gamma_{\mu} d) A_{\mu} + \frac{g}{2 \sqrt{2}} (\bar{d} O_{\mu} u W_{\mu}^{-} +$$

$$+ \text{h. c.}) + \frac{g}{2 \cos \eta} [\bar{u} \gamma_{\mu} (G_V + G_A \gamma_5) u + \bar{d} \gamma_{\mu} (c_V + c_A \gamma_5) d] Z_{\mu} +$$

$$+ \frac{g_1 \sin \gamma}{2} [\bar{u} \gamma_{\mu} (G'_V + G'_A \gamma_5) u + \bar{d} \gamma_{\mu} (c'_V + c'_A \gamma_5) d] X_{\mu}, \quad (3)$$

где

$$G_V = \frac{1}{2} - \frac{4}{3} x, \quad c_V = -\frac{1}{2} + \frac{2}{3} x, \quad (4)$$

$$G_A = -c_A = \frac{3}{5} G'_V = -3c'_V = \frac{1}{5} = -c'_A = 1/2.$$

Требуя совпадения предсказаний рассматриваемой модели относительно электрослабого взаимодействия частиц и слабого взаимодействия в  $\mu$ -распаде с предсказаниями квантовой электродинамики и контактной четырехфермионной  $V-A$ -теории слабых взаимодействий заряженных токов, имеем

$$e = g \sin \eta \left( \frac{1}{e^2} = \frac{1}{g^2} + \frac{1}{g_1^2} + \frac{1}{g^2} \right)$$

$$\frac{g^2}{8m_w^2} = \frac{G}{\sqrt{2}}.$$

Эти условия приводят как и в случае теории Вайнберга—Салама [3] к

$$m_w = \frac{1}{\sin \eta} \sqrt{\frac{\pi \alpha}{G \sqrt{2}}}, \quad m_z = \frac{2}{\sin 2\eta} \sqrt{\frac{\pi \alpha}{G \sqrt{2}}}.$$

Отметим, что эти формулы отвечают случаю нарушения симметрии изосинглетом  $\Phi$  и изодублетом  $\phi$  голдстоун-хиггсовских полей [1,2]. При всем этом масса  $X$ -бозона остается неограниченной.

Рассмотрим следствие рассматриваемой модели с позиций ряда экспериментальных данных.

3. Проанализируем экспериментальные данные относительно про-

цессов упругого рассеяния нейтрино и антинейтрино на электроны  
Полные сечения процессов

$$\nu_{\mu} = e^{-} \rightarrow e^{-} + \nu_{\mu}, \quad \bar{\nu}_{\mu} + e^{-} \rightarrow e^{-} + \bar{\nu}_{\mu}, \quad (5)$$

вычисленные на основе лагранжиана  $L(e, \nu_e) + L(\nu, \nu_{\mu})$ , имеют вид

$$\sigma_{\nu, \bar{\nu}} = \sigma_0 (f_V^2 \pm f_V f_A + f_A^2) \quad (6)$$

где

$$f_V = g_V - g'_V y = -\frac{1}{2} + 2x + \frac{3}{2} y,$$

$$f_A = g_A - g'_A y = -\frac{1}{2} (1 + y), \quad y = \frac{g_1^2 \sin^2 \gamma}{4 \sqrt{2} G m_X^2}, \quad \sigma_0 = \frac{G^2 s}{3 \pi} \quad (7)$$

(пренебрегаем эффектами нелокальности). Как видно, при  $y=0$  предсказания данной модели относительно рассматриваемых процессов совпадают с предсказаниями модели Вайнберга—Салама.

Усреднение имеющихся экспериментальных данных относительно сечений процессов (5) дает [4]

$$\sigma_{\nu} = (1,53 \pm 0,18) \cdot 10^{-42} (E_{\nu}, \text{ГэВ}) \text{ см}^2,$$

$$\sigma_{\bar{\nu}} = (1,42 \pm 0,28) \cdot 10^{-42} (E_{\bar{\nu}}, \text{ГэВ}) \text{ см}^2, \quad (8)$$

где  $E_{\nu}$  и  $E_{\bar{\nu}}$  — энергии пучков нейтрино и антинейтрино о лабораторной системе.

Сравнение выражений (6), взятых при (7), с соответствующими значениями (8) приводит к следующим ограничениям на параметры  $x$  и  $y$ :  $0,17 \leq x \leq 0,29$ ,  $y \leq 0,22$ .

4. Рассмотрим эффекты нарушения четности в процессе глубоко-неупругого рассеяния поляризованного электрона на дейтоне. Эффективный лагранжиан нарушающего четность взаимодействия нейтральных токов электрона и адронов представим в следующем низкоэнергетическом виде

$$L_{ch} = \frac{G}{\sqrt{2}} \sum_q [a_q (\bar{e} \gamma_{\mu} \gamma_5 e) (\bar{q} \gamma_{\mu} q) + b_q (\bar{e} \gamma_{\mu} e) (\bar{q} \gamma_{\mu} \gamma_5 q)], \quad (9)$$

где суммирование производится по кваркам ( $q = u, d, s, c, \dots$ ). Согласно лагранжианам (1) и (3)

$$a_u = 2g_A G_V + 2g'_A G'_V y = -\frac{1}{2} + \frac{4}{3} x + \frac{5}{6} y,$$

$$a_d = 2g_A c_V + 2g'_A c'_V y = \frac{1}{2} - \frac{2}{3} x - \frac{1}{6} y,$$

$$b_u = 2g_V G_A + 2g'_V G'_A y = -\frac{1}{2} + 2x + \frac{3}{2} y,$$

$$b_d = 2g_V c_A + 2g'_V c'_A y = \frac{1}{2} - 2x - \frac{3}{2} y. \quad (10)$$

При  $y=0$  мы имеем результаты стандартной модели.

В партонной модели асимметрия, обусловленная продольной поляризацией электрона в реакции  $eD \rightarrow eX$ , имеет вид (см., например, [5]).

$$\frac{A}{Q^2} = \frac{3G}{5\sqrt{2}\pi\alpha} \left[ \left( a_u - \frac{1}{2} a_d \right) + F(t) \left( b_u - \frac{1}{2} b_d \right) \right], \quad (11)$$

где  $\zeta^2 > 0$  — квадрат передаваемого импульса, ( $E_1$  и  $E_2$  — энергия электрона до и после столкновения соответственно)

$$F(t) = [1 - (1-t)^2] / [1 + (1-t)].$$

Как видно из (11), с измерением величины  $A/Q^2$  как функции  $t$  можно определить линейные комбинации  $a_u - \frac{1}{2} a_d$  и  $b_u - \frac{1}{2} b_d$ .

Эксперименты SLAC с поляризованными электронами дают [6]:

$$a_u - \frac{1}{2} a_d = -\frac{3}{4} + \frac{5}{3} x + \frac{11}{12} y = -0,45 \pm 0,12,$$

$$b_u - \frac{1}{2} b_d = -\frac{3}{4} + 3x + \frac{9}{4} y = 0,23 \pm 0,33,$$

Отсюда можно найти ограничения на параметры  $x$  и  $y$ . Из первого соотношения следует  $x \leq 0,25$ ,  $y \leq 0,45$ , а из второго —  $x \leq 0,45$ ,  $y \leq 0,60$ . Как видно, эти ограничения совместимы с ограничениями, полученными из экспериментов по рассеянию нейтрино и антинейтрино на электроне.

#### Литература

1. Гулиев Н. А., Джафаров И. Г., Халил-заде Ф. Т. Препринт № 26 ИФАН Азерб. ССР. — Баку; 1980.
2. Guliyev N. A., Jafarov I. G., Khalil-zade F. T. Mehdiyev V. I., Yakhyayev R. Sh. — Annalen der Physik, 1984, 41, № 2, 93; Гулиев Н. А., Джафаров И. Г., Мехдиев В. И., Яхьяев Р. Ш. Препринт № 35, ИФАН Азерб. ССР. — Баку, 1981.
3. Weinberg S. — Phys. Rev. Lett., 1967, 19, № 21, p. 1264; Salam A. Proc. 8-th Nobel Symp., Stockholm, 1963, p. 376.
4. Panman J. — Preprint CERN—EP/84—150, 1984.
5. Олунь Л. Б. Лептоны и кварки. — А.: Науки, 1981.
6. Prescott C. Y. et al. — Phys. Lett., 1978, В. 77, № 3, p. 347; 1979, В. 84, № 4, p. 524.

Институт физики АН АзССР

Поступило 12. 1V 1985

Н. А. Гулиев, И. Г. Джафаров, В. И. Мехдиев, Р. Ш. Яхьяев

#### ВАНИД-ЕЛЕКТРОЭИФ ГАРШЫЛЫГЛЫ ТЭСИР МОДЕЛИ НАГГЫНДА

Мәгаләдә  $SU(2) \times U(1) \times U(1)$  — симметрия группа әсәсләниән вәнид электроэиф гаршылыглы тәсир модели ирәли сүрүләр. Модел белә бир идејаја әсәсләниәр ки, лептонлар вә кварклар илкин Максвелл сәһәләринин бири илә бирбаша гаршылыглы тәсирдә олмурлар. Мәлум тәчрүби фактларла узлашараг, модел чүтлүжүн позулмасы эффектләринин изәһ әтмәк үчүн бөјүк имканлара (стандарт моделлә мүгајисәдә) маликдир.

N. A. Guliyev, I. G. Djafarov, V. I. Mehdiyev, R. Sh. Yakhyayev

#### ON A MODEL OF UNIFIED ELECTROWEAK INTERACTION

A unified model of electroweak interaction based on the symmetry group  $SU(2) \times U(1) \times U(1)$  is proposed. The model is based on the idea that the leptons and quarks do not interact immediately with one of primary Maxwell fields. Being in agreement with the well-established experimental data, the model contains more extensive (in comparison with standard model) possibility for describing the effects of parity violation, for example, in atoms.

А. А. ГОРЧИЕВ, Р. М. РАФИЕВ, М. А. МАМЕДОВ

#### ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОНОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ В ГОРОДАХ

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

Поля фоновой концентрации вредных примесей в городах характеризует сочетание промышленного потенциала и климатических особенностей исследуемого региона. Эта концентрация является одной из основных характеристик как в расчетах суммарного загрязнения атмосферы от всех источников выброса, так и априорной информацией для оперативной интерпретации космической видеонформации с целью выделения антропогенных загрязнений атмосферы. Фон так же используется при проектировании новых, реконструировании старых предприятий, установлении их норм выбросов и оценке экологической нагрузки на окружающую природную среду [7].

В настоящей статье рассматривается метод определения фона по данным измерений уровня загрязнения воздуха в городах. Известно, что уже разработаны методы определения фона по значениям параметров логарифмически нормального закона ( $m, s$ ) или по значениям дисперсии ( $\sigma^2$ ) и средней концентрации ( $\bar{q}$ ) вредных примесей [4]. Однако, непосредственное определение  $m$  и  $s$  или  $\sigma^2$  и  $\bar{q}$  по выборке связано с предварительным расчетом на ЭВМ, которых нет в управлениях по гидрометеорологии и контролю природной среды (УГКС).

Как известно, в системе УГКС ежегодно составляется обзор о загрязнении атмосферы. В обзорах наряду с другими характеристиками загрязнения атмосферы имеются средняя ( $\bar{q}$ ) и максимальная ( $q_m$ ) концентрация вредных примесей. Используя эти характеристики загрязнения атмосферы, можно определить фоновую концентрацию вредных примесей.

Известно, что повторяемость концентрации вредных примесей при непрерывных измерениях распределена по логарифмически нормальному закону для всех примесей для любого времени осреднения [1-3; 6; 8]. Поэтому принимаем, что в исследуемых городах концентрация примесей распределяется по логарифмически нормальному закону. При этих условиях максимальная концентрация определяется по формуле [2]:

$$q_m = \frac{\bar{q}}{\sqrt{1+v^2}} \exp[z_k \sqrt{2 \ln(1+v^2)}], \quad (1)$$

где  $v = \frac{\sigma}{\bar{q}}$  — коэффициент вариации,  $z_k$  — аргумент интегральной функ-

ции нормального распределения  $\Phi(z_k)$ , которая совпадает с накопленной повторяемостью  $\Phi(z_k) = P_k$ .

В настоящее время во всех пунктах наблюдения каждый день проводятся трехразовые измерения уровня загрязнения атмосферы. Тогда за год примерно получается 1000 наблюдений, а максимальная концентрация, соответствующая 0,1 % случаев превышения, т. е. одному из тысячи, определяется по формуле:

$$q_m = \frac{\bar{q}}{\sqrt{1+v^2}} \exp [3,1 \sqrt{\ln(1+v^2)}]. \quad (2)$$

Согласно (5), за фоновую концентрацию принимаются статистически достоверная максимальная разовая концентрация, которая превышает не более чем в 5 % случаев от общего количества наблюдений, т. е.  $F(q > q_m) = 0,05$ .

При  $F = 0,05$ , определив значение  $z_k$  и подставив в формулу (1), получаем аналитическое выражение для определения  $C_\Phi$  в зависимости от  $\bar{q}$  и  $v$ :

$$C_\Phi = \frac{\bar{q}}{\sqrt{1+v^2}} \exp [1,65 \sqrt{\ln(1+v^2)}]. \quad (3)$$

С учетом решения уравнения (2) относительно  $v^2$  в уравнении (3), получаем аналитическую формулу для определения  $C_\Phi$  в зависимости от переменных  $\bar{q}$  и  $q_m$ .

После подстановки

$$\ln(1+v^2) = t^2 \quad (4)$$

уравнение (2) принимает вид:

$$t^2 - 6,2t - 2 \ln \frac{\bar{q}}{q_m} = 0. \quad (5)$$

Из корней этого уравнения необходимо подобрать тот корень, который соответствует физической сущности процесса:

$$t_{1,2} = 3,1 \pm \sqrt{9,61 + 2 \ln(\bar{q}/q_m)} \quad (6)$$

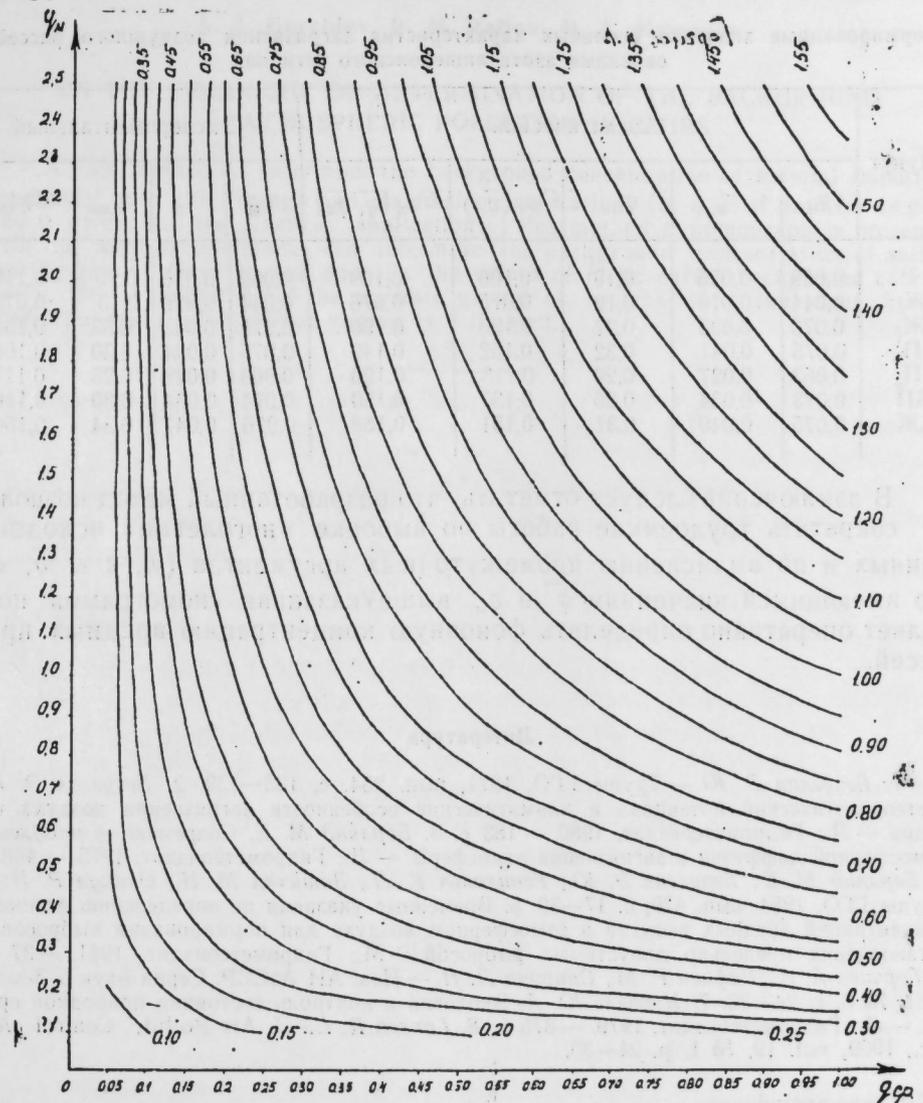
Для логарифмически нормального закона характерно, что коэффициент вариации  $v$  близок к единице.

Из работы [2, 6, 8] и приведенных нами анализов следует, что  $v$  изменяется в интервале  $(0,5 \div 2,0)$ . Тогда из (4) получается,  $t$  что изменяется в интервале  $(0,4 \div 1,27)$ . Следовательно, для определения  $C_\Phi$  нужно взять значение  $t_2$ , а формула (3) принимает следующий вид:

$$C_\Phi = \frac{\bar{q}}{\sqrt{\exp(t^2)}} \exp(1,65 t) \quad (7)$$

Для практического использования данного метода составлены алгоритмы программ на языке Фортран и табулирована фоновая концентрация вредных примесей от  $\bar{q}$  и  $q_m$ . На основе проведенных расчетов составлена номограмма (рисунок).

Надо отметить, что максимальная концентрация, определенная по формуле (2), и экспериментальная по пунктам наблюдений городов Апшеронского района хорошо согласуются. Расхождения между ними составляют 10-15 %. Таким образом, при определении  $C_\Phi$  можно использовать  $q_m$  (экспериментальный).



Номограмма для определения фоновой концентрации  $SO_2$ ,  $NO_2$  и пыли по данным  $q_{cp}$  и  $q_m$

В качестве примера в таблице приведены результаты расчета фоновой концентрации окислов азота в Апшеронском регионе. Здесь Р, Ж, П, АП и АЖ—соответственно обозначают пункты наблюдений, находящиеся в рекреационном, жилом, промышленном районах и на автомагистрали, проходящей через промышленные и жилые районы, Н-нормирование основных характеристик,  $C_{\Phi H}(\bar{q}, \sigma)$  и  $C_{\Phi H}(\bar{q}, q_m)$ —фоновые концентрации, вычисленные соответственно в зависимости от  $\bar{q}$  и  $\sigma$ ;  $\bar{q}$  и  $q_m$ , а  $C_{\Phi_{эп}}$ —фоновая концентрация, определенная экспериментально. Как видно из таблицы,  $C_{\Phi H}(\bar{q}, q_m)$  и  $C_{\Phi_{эп}}$  хорошо согласуются и расхождения между ними составляет 5—10 %.

Нормированные значения основных характеристик загрязнения воздуха бассейна окислами азота Апшеронского региона

Пункт	Аналитический					Экспериментальный			
	$\bar{q}_n$	$\sigma_n$	$q_{mn}$	$C_{фн}(\bar{q}, \sigma)$	$C_{фн}(\bar{q}, q_n)$	$q_n$	$\sigma_n$	$q_{mn}$	$C_{фэн}$
Р	0,059	0,025	0,19	0,106	0,109	0,060	0,026	0,20	0,110
Ж <sub>1</sub>	0,044	0,016	0,12	0,075	0,076	0,044	0,020	0,13	0,079
Ж <sub>2</sub>	0,070	0,035	0,27	0,136	0,150	0,071	0,043	0,33	0,152
П <sub>1</sub>	0,075	0,041	0,32	0,152	0,149	0,075	0,044	0,30	0,160
П <sub>2</sub>	0,063	0,027	0,20	0,113	0,120	0,063	0,028	0,23	0,117
АП	0,073	0,034	0,26	0,137	0,150	0,074	0,034	0,30	0,140
АЖ	0,075	0,040	0,31	0,151	0,158	0,076	0,047	0,34	0,150

В заключение следует отметить, что разработанный метод позволяет сократить трудоемкие работы по выборке многолетних исходных данных и по вычислению промежуточных аргументов ( $m$ ,  $s$  и  $\bar{q}$ ,  $\sigma$ ). По имеющимся значениям  $q$  и  $q_n$  вышеуказанная номограмма позволяет оперативно определить фоновую концентрацию вредных примесей.

## Литература

1. Безуглая Э. Ю. — Труды ГГО, 1971, вып. 254, с. 133—139.
2. Безуглая Э. Ю. Метеорологический потенциал и климатические особенности загрязнения воздуха городов. — Л.: Гидрометеоиздат, 1980. — 183 с.
3. Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. — Л.: Гидрометеоиздат, 1975. — 448 с.
4. Берлянд М. Е., Безуглая Э. Ю., Генрихович Е. Л., Зашихин М. Н., Оникул Р. И. — Труды ГГО, 1984, вып. 479, с. 17—30.
5. Временные указания по определению фоновых концентраций вредных веществ в атмосферном воздухе для нормирования выбросов и установления предельно допустимых выбросов. — М.: Гидрометеоиздат, 1981. — 37 с.
6. Горчиев А. А., Рафиев Р. М., Спирина Л. Н. — Изв. АН АзССР. Серия наук о Земле, 1981, № 3, с. 24—30.
7. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. — Л.: Гидрометеоиздат, 1979. — 375 с.
8. Larsen R. L. — J. Air Pollut. Control Assoc., 1969, vol. 19, № 1, p. 24—30.

КЕПС при президиуме  
АН Азерб. ССР

Поступило 23.V.1985

Э. Э. Горчиев, Р. М. Рафиев, М. А. Мамедов

### ШƏҺƏРЛƏРДƏ АТМОСФЕРИН ФОН ЧИРКЛƏНМƏСИННН ТƏЎНИНЦИН БИР МЕТОДУ HAГГЫНДА

Мəгалəдə зəрəрли гатышыгларын фон консентрасијасынын орта ( $\bar{q}$ ) вə максимал ( $q_m$ ) консентрасијасындан асылы олараг тəјни олунмасынын јени методу шəрһ олунур. Күкүрд газынын, азот газынын вə тозуи фон консентрасијасынын практики тəјни олунмасы үчүн верилмиш метод əсасында номограмма гурулмушдур. Азот газынын фон консентрасијасына кəрə Абшерон атмосферинин үмуми чирклəнмəсиндə ажры-ажры мənбэлəрин ролу гижмэтлəндирилмишдир.

A. A. Gorchiev, R. M. Rafiev, M. A. Mamedov

### ON THE TECHNIQUE OF DETERMINATION OF THE BACKGROUND ATMOSPHERIC POLLUTION IN CITIES

A new method to determine the background concentration of harmful impurities depending upon the average and maximal concentrations ( $\bar{q}$ ,  $q_m$ ) of harmful impurities is given. For the practical application of this method a nomograph is presented with the help of which one can determine the background concentration of sulfur-bearing gas, nitric oxide and dust. By the values of nitric oxides background concentration the contribution of the separate groups of sources into the total atmospheric pollution of Apsheron region is estimated.

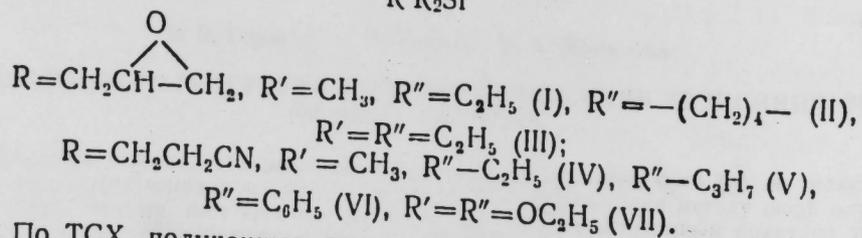
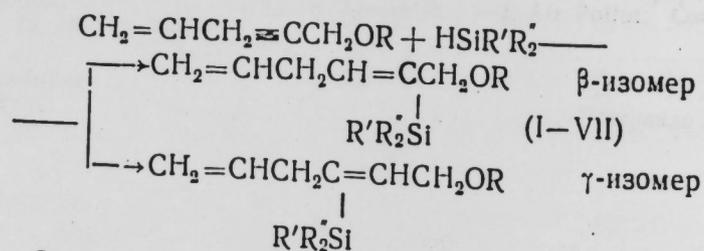
М. Г. ВЕЛНЕВ, А. М. ГАРАМАНОВ, Ф. А. КУЛИ-ЗАДЕ, чл.-корр.  
АН Аз.ССР М. М. ГУСЕЯНОВ

### ЭПОКСИ-И ЦИАНСОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ 1,4-ДИЕНЫ

Известна [1, 2] реакция гидросилилирования диметилвинилэтилсилкарбинола и его производных. Однако до сих пор не исследовано гидросилилирование аллилацетиленовых соединений в присутствии катализатора платинохлористоводородной кислоты. Продолжая ранее начатые исследования [3], в настоящей работе изучено гидросилилирование эпокси-и цианосодержащих аллилацетиленовых соединений в присутствии указанного катализатора.

С целью установления относительной реакционной способности двойной и тройной связей в реакции гидросилилирования, нами было изучено взаимодействие 1-(5-гексен-2-инилокси)-2,3-эпоксипропана и 2-(5-гексен-2-инилокси) пропионитрила с различными органогидросиланами. Как показали наши исследования, гидросилилирование аллилацетиленовой системы протекает по тройной связи. Наличие диеновой группировки в полученных соединениях подтверждается ИК-спектрами поглощения, в которых присутствуют полосы с частотами в области 1615—1620 и 1640 см<sup>-1</sup>, характерные для Si—C=C и CH<sub>2</sub>=CH-групп и отсутствуют полосы поглощения в области 1940—1970 и 2200—2260 см<sup>-1</sup>, характерные для C=C=C и C≡C связей.

Можно было ожидать образования двух изомерных продуктов присоединения, по схеме:

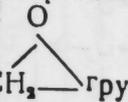


По ТСХ полученные соединения состоят из двух веществ. Следовательно гидросилилирование тройной связи протекает в двух направлениях, что проявляется и в спектрах ПМР наличием синглета и

дублета для водородных атомов у С<sup>6</sup>. Продукты гидросилилирования представляют собой смесь β- и γ-изомеров (относительно кислорода), причем, превалирующим является β-транс-изомер (разделить изомеры фракционированием не удается).

Хроматографированием над окисью алюминия 2 степени активности (длина колонки—800 мм, диаметр—21 мм) удалось выделить (I β) и (IV β)-изомеры. В ПМР-спектре соединений (I β, IV β) отсутствуют дублет при 3,85 и 4,00 м. д. для водородных атомов у С<sup>6</sup> (не удалось индивидуально выделить (I γ) и (IV γ)-изомеров).

Изомерные смеси (III β, γ) реагируют с диметиламином с образованием аминоспиртов (VIII β, γ); в ИК-спектре имеется широкая полоса при 3460 см<sup>-1</sup>, отвечающая колебаниям ассоциированного гидроксила и

отсутствует полоса при 3060 см<sup>-1</sup>, характерная для CH<sub>2</sub>— групп. Смеси (IV β, γ) вступают в диеновую конденсацию с гексахлорциклопентадиеном и 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиеном по концевой двойной связи с образованием аддуктов (IX β, γ) и (X β, γ) соответственно.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сняты на спектрометре „UR-20“ (призмы—NaCl и LiF, 700—3600 см<sup>-1</sup>), ПМР-спектры на приборе „Tesla BS-487 B“ (80 МГц) с ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

1-(2-метилдиэтилсиллил-2,5-гексадиенилокси)-2,3-эпоксипропан (I β) и 1-(3-метилдиэтилсиллил-2,5-гексадиенилокси)-2,3-эпоксипропан (I γ). Смесь, состоящую из 6 г 1-(5-гексен-2-инилокси)-2,3-эпоксипропана и 4,1 г метилдиэтилсилана кипятили 18 ч в присутствии 0,2 мл 0,1 н раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте в среде 25 мл бензола. Выделили смесь изомеров с т. кип 125—127°C (1 мм), общий выход—6,5 г (63,8 %).

С помощью препаративной хроматографии выделено соединение (I β) на колонке (1 г вещества, 200 г адсорбента, адсорбент—окись алюминия по Брокману П, нейтральный, элюент—бензол:эфир—5:1): R<sub>f</sub> 0,65, т. кип. 117—118°C (0,5 мм), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4770, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9342.

Аналогично смеси изомеров (I β, γ) получены смеси изомеров (II β, γ), (III β, γ) и из 2-(5-гексен-2-инилокси) пропионитрила и соответствующего кремнийорганического гидросилана (при мольном соотношении—1:1)—(IV β, γ—VII β, γ), свойства которых приведены в табл. 1 и 2.

Аналогично методике выделения соединения (I β) выделено соединение (IV β): R<sub>f</sub> 0,76, т. кип. 132—133°C (1 мм), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4760, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9238.

Взаимодействие смеси изомеров (III β, γ) с диметиламином), Смесь, состоящую из 5 г изомеров (III β, γ) и 10 мл 33 %-ного водного раствора диметилamina, перемешивали 36 ч при 30°C, а затем экстрагировали эфиром, сушили поташом. Перегонкой в вакууме выделили 4,6 г аминоспирта (VIII β, γ).

Взаимодействие смеси изомеров (IV β, γ) с гексахлорциклопентадиеном. Смесь 5,02 г соединений (IV β, γ) и 5,46 г гексахлорциклопентадиена нагревали в присутствии 0,03 г гидрохино-

Спектры ПМР соединений  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OR}$  и  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OR}$

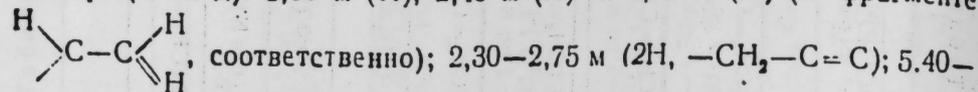
№ п.п.	Сигналы протонов, $\delta$ , м. д.					R	R'
	H <sup>1</sup> , H <sup>1'</sup>	H <sup>2</sup> , H <sup>4</sup> , H <sup>6</sup>	H <sup>3</sup> , H <sup>5</sup>	H <sup>7</sup> , H <sup>8</sup>	H <sup>9</sup> , H <sup>10</sup>		
I $\beta$ , $\gamma$	4,60—5,00 M	5,25—5,80 M	2,74 M	3,90 с, 3,85 д	3,23 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,74 м (H, CH—O), 2,33 м (2H, CH <sub>2</sub> —)	0,25—1,00 м [Si (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]	
II $\beta$ , $\gamma$	4,75—5,12 M	5,35—6,00 M	2,82 M	4,15 с, 4,05 д	3,43 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,82 м (H, CH—O), 2,52 м (2H, CH <sub>2</sub> —)	0,62 м, 1,35—1,70 м [Si (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]	
III $\beta$ , $\gamma$	4,80—5,12 M	5,40—6,00 M	2,87 M	4,10 с, 4,05 д	3,40 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,87 м (H, CH—O), 2,52 м (2H, CH <sub>2</sub> —)	0,25—1,00 м [Si (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	
IV $\beta$ , $\gamma$	4,75—5,35 M	5,45—6,00 M	2,80 M	4,06 с, 4,00 д	3,50 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,45 т (2H, CH <sub>2</sub> CN)	0,25—1,00 м [Si (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]	
V $\beta$ , $\gamma$	4,75—5,10 M	5,45—6,00 M	2,77 M	4,08 с, 4,00 д	3,50 т (2H CH <sub>2</sub> ), 2,45 т (2H, CH <sub>2</sub> CN)	0,30—1,70 м [Si (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]	
VI $\beta$ , $\gamma$	4,60—5,00 M	5,20—5,85 M	2,80 M	4,03 с, 4,00 д	3,38 т 2,25 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 3,72 м (H, CH—O), 3,10 т 1,88 т (2H, CH <sub>2</sub> CN, где Si—C <sup>1</sup> ), 2,45 м [8H, CH <sub>2</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,60 м, 7,00—7,55 м [Si (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]	
VII $\beta$ , $\gamma$	4,75—5,20 M	5,50—6,25 M	2,90 M	4,10 с, 4,15 д	3,62 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,50 т (2H, CH <sub>2</sub> CN)	1,12 т, 3,75 к [Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	
VIII $\beta$ , $\gamma$	4,70—5,05 M	5,30—6,00 M	2,78 M	4,08 с, 4,03 д	3,33 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3,72 м (H, CH—O), 3,80 уш. с (OH), 2,30 с, 2,15— 2,45 м [8H, CH <sub>2</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,25—1,00 м [Si (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	

Константы и анализы смеси изомеров (I  $\beta$ ,  $\gamma$ —X  $\beta$ ,  $\gamma$ )

№ п.п.	Выход, %	Т. кип. °С P, мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Элементный состав			ИК-спектр ( $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> )
					Найдено, %			
					С	H	Si	
I $\beta$ , $\gamma$	55	125—127 1	1,4776	0,9304	66,31 66,08	10,28 10,30	10,97 11,04	1255, 1615 (Si—C=CH), 1610, 3010, 3090 (CH <sub>2</sub> =CH) 3060 (CH <sub>2</sub> —)
II $\beta$ , $\gamma$	58,5	128—131 1	1,4986	0,9846	66,50 66,62	9,68 9,58	11,29 11,12	1260, 1620 (Si—C=CH), 1610, 3015, 3090 (CH <sub>2</sub> =CH), 3060 (CH <sub>2</sub> —)
III $\beta$ , $\gamma$	60	129—132 1	1,4798	0,9398	67,29 67,11	11,64 11,51	10,32 10,46	1250, 1615 (Si—C=CH), 1610, 3010, 3090 (CH <sub>2</sub> =CH), 3060 (CH <sub>2</sub> —)
IV $\beta$ , $\gamma$	60,3	123—126 0,5	1,4765	0,9398	67,29 66,87	8,12 8,02	11,03 11,17	1250, 1620 (Si—C=CH), 1610, 3015, 3095 (CH <sub>2</sub> =CH), 2260 (C≡N)
V $\beta$ , $\gamma$	56,6	129—133 0,5	1,4740	0,9114	68,89 68,76	10,38 10,46	10,13 10,05	1255, 1620 (Si—C=CH), 1610, 3010, 3095 (CH <sub>2</sub> =CH), 2260 (C≡N)
VI $\beta$ , $\gamma$	65	208—211 0,5	1,5640	1,0600	76,32 76,03	7,23 7,25	8,03 8,08	1255, 1610 (Si—C=CH), 1610 (CH <sub>2</sub> =CH), 2260 (C≡N).
VII $\beta$ , $\gamma$	42	139—142 0,5	1,4560	1,0103	57,62 57,47	8,71 8,68	8,59 8,96	1620 (Si—C=CH), 1610 (CH <sub>2</sub> =CH), 2260 (C≡N)
VIII $\beta$ , $\gamma$	77,8	152—154 1	1,4812	0,9234	65,39 65,12	11,20 11,25	8,83 8,96	1215, 1615 (Si—C=CH), 1610, 3015, 3090 (CH <sub>2</sub> =CH), 3160 (OH)
IX $\beta$ , $\gamma$ *	64,5	237—240 1	1,5380	1,3265	43,63 43,54	4,90 4,81	5,28 5,36	1250 (Si—C), 1610 (C=C), 2260 (C≡N)
X $\beta$ , $\gamma$ **	68	233—235 1	1,5138	1,2291	49,12 48,92	6,15 6,06	5,30 5,45	1255 (Si—C), 1612 (C=C), 2260 (C≡N)

\* \*\* Найденный хлор соответствует вычисленному.

на в запаянной ампуле в течение 30 ч при 130—135°C. Перегонкой в вакууме выделили 6,75 г (64,5 %) смеси аддуктов (IX β, γ). ПМР-спектр (δ, м. д.): 3,00 м (H), 2,40 м (H) и 1,75 м (H) (в фрагменте



5,90 м (H,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ); 4,00 с, 3,95 д (2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 3,60 т (2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 2,50 т (2H,  $-\text{CH}_2-\text{CN}$ ); 0,25—1,00 м  $[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]$ .

Аналогично получены смеси изомеров (X β, γ). ПМР-спектр

(δ, м. д.); 2,80 м (H), 2,25 м (H), 1,35 м (H) (в фрагменте  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad | \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ ,

соответственно); 3,50 с, 3,56 с  $\left(6\text{H, C} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}\right)$ ; 2,35—2,70 м (2H,

$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 5,50—6,00 м (H,  $\text{CH}=\text{C}$ ); 4,00 с, 3,95 д (2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 3,45—3,75 м (2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 2,50 т (2H,  $\text{CH}_2-\text{CN}$ ); 0,25—1,00 м  $[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]$ .

#### Литература

1. Петров А. Д., Садых-заде С. И. — Докл. АН СССР, 129, 1959, 584. 2. Султанов Р. А., Раджабов М. И., Султанова М. Ш., Тарвердиев Ш. А., Байрамов Г. К. — ЖОХ, 45; 1975, 2669. 3. Велиев М. Г., Гусейнов М. М., Калечиц Н. В., Чекрий П. С., Мамедов Э. Ш., Котова Н. Н. — Авт. свид. 1006439; Бюлл. изобр., № 11, 1983.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступило 28.XII.1983

М. И. Вәлијев, Ә. М. Гараманов, Ф. Ә. Гулузаде, М. М. Гусейнов

#### ЕПОКСИ- ВӘ СИАНТӘРКИБЛИ СИЛИСИУМУЗВИ 1,4-ДИЕНЛӘР

Тәдгигат нәтижәсиндә мүнәжән едилмишдир ки, 5-һексен-2-ин-1-олун глицидил- вә β-спанетилэфирләринин  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  иштиракы илә һидросилиләшдирилмәси үчгәт рабиғә үзрә ики истигамәтдә—β- вә γ-изомерләр гарышығынын әмәләкәлмәси илә баш верир.

M. G. Veliev, A. M. Garamanov, F. A. Kuli-zade, M. M. Guseinov

#### EPOXY- AND CYANOCONTAINING ORGANOSILICON 1,4-DIENES

It is found that hydrocilylation of glycidyl and β-cyanethyl ester of 5-hexen-2-yn-1-ol in the presence of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  proceeds through the triple bond into two directions and gives a mixture of β- and γ-isomers.

УДК 546.57.221.23.24

А. Б. АҒАЈЕВ, Л. М. МӘММӘДОВА, Г. Н. ГҮСЕЈНОВ

#### AgLn<sub>x</sub>, ТКПЛИ БИРЛӘШМӘЛӘРИН АЛЫНМАСЫ ВӘ ХАССӘЛӘРИНИН ӨЈРӘНИЛМӘСИ (x = Se, Te)

(Азәрбајчан ССР ЕА академики Г. Б. Шаһтахтински тәғдим етмишдир)

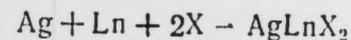
Бир сыра һалларда мүрәккәб жарымкечиричи маддәләр өз хассәләринә көрә елементар жарымкечиричиләрдән үстүнлүк тәшкил едир. Бу да онларын тәтбигини кенишләндирмәјә имкан верир.

Мәс.: галлиум-арсенид әсасында һазырланмыш диодлар фотоэлементләр, керманийум вә силисийум әсасында һазырланмыш һәмийн чиһазлардан үстүн олур [1].

Һазырда мүасир техниканын артан тәләбатына ујғун олараг јүксәк кејфијјәтли маддәләрин алынмасы жарымкечиричиләр кимјасынын әсас вәзифәләриндән биридир.

Бунуиля әлагәдар тәғдим олуна ишдә мәгсәд AgLaSe<sub>2</sub> вә AgLaTe<sub>2</sub> үчлү бирләшмәләринин синтези вә хассәләринин өјрәнилмәсидир.

Көстәрилән бирләшмәләрин синтези бирбаша үсулла стехиометрик тәркибә ујғун олараг көтүрүлмүш мигдарда елементләриндән һавасы чыхарылмыш вә леһимләнмиш кварс ампулаларда гыздырылма шәраитиндә апарылмышдыр. Синтез заманы ампулаларда ашағыдакы схемә ујғун реаксия кедир:



AgLaSe<sub>2</sub> вә AgLaTe<sub>2</sub> үчлү бирләшмәләри ампула долдурулмамышдан әввәл хром гарышығы илә, дуру флүорид, туршусу илә јағсызлашдырылдыгдан сонра дистиллә сују илә јујулмуш, бир нечә саат мүддәтиндә температуру 110—120°C олан гурудучу шкафда сахланылмышдыр.

Синтез үчүн истифадә олуна тәркиб елементләринин стехиометрик мигдарлары 0,0001 дәгигликлә чәкиләрәк ампулалара јерләшдирилди, сонра ампуллар маддә илә бирликдә  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм Hg сүтунуна гәдәр вакуумлашдырылыр вә оксикен-газ аловунда леһимләнир.

Бирләшмәләрин синтези 1050—1100°C температурда бир зоналы печә апарылмышдыр.

Синтез үчүн ишләдилән елементләрин тәминлик дәрәчәси ашағыдакы чәдвәлдә верилмишдир.

Синтез апарылан ампула һәр 1—1,5 саатдан бир гарышдырылыр. Гарышдырмагда мәгсәд реаксия сәтһинин кенишләндирилмәсидир. Бирләшмәнин синтези 1—2 саат мүддәтиндә гуртарыр.

Бундан сонра температуру тәдричән (һәр 30 дәгигәдән бир) ашағы салмагла нүмунәләр 600—700°C-дә 100 саат мүддәтиндә дәмләнилди.

Алынмыш бирләшмәләр физики-кимјәви анализин комплекс үсулары илә тәдгиг едилмишдир [2—4].

Алынған бозумтул-гара рәнкли маддәләрдир, суда вә гәләвиләрдә

Һәлл олмурлар, һавада дәјишмирләр вә нәмә давамлыдырлар, нитрат туршусунда һәлл олурлар.

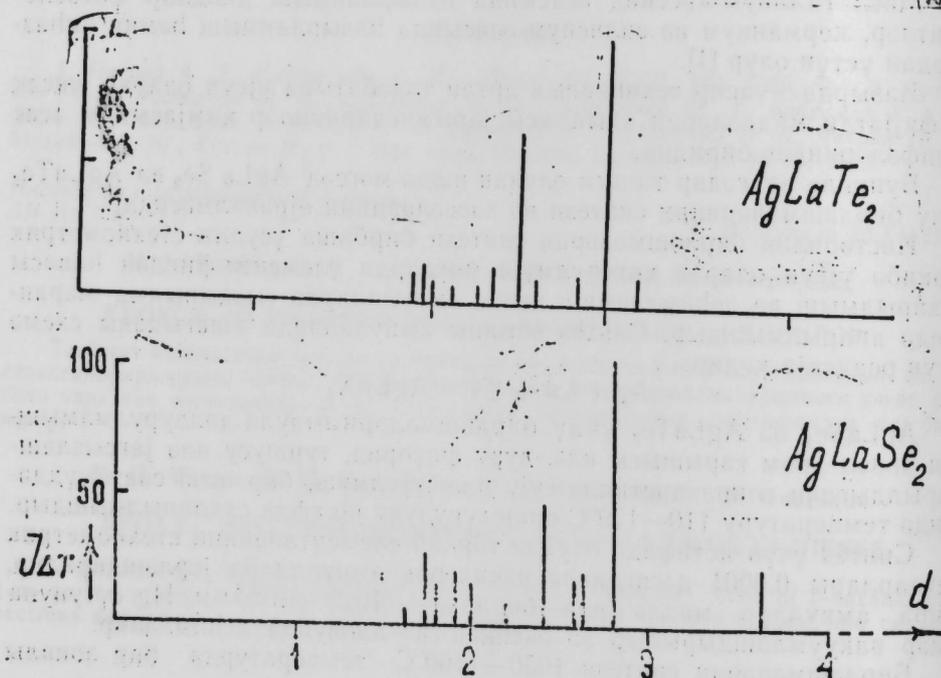
Өжрәнилән  $\text{AgLaSe}_2$  вә  $\text{AgLaTe}_2$  бирләшмәләринин ренткенографик анализи ДРОН—2,0 маркалы дифрактометрдә апарылмышдыр. Алынмыш ренткенограмлардан һәр бир мaddә үчүн атом мүстәвиләри

1-чи чәдвәл

Башлангыч мaddәләрин характеристикасы

Элемент	Маркасы	Әсас мaddәләрин %-лә мигдары
Ag	B—3	99,999
Se	B—4	99,9999
Te	B—4	99,9999

арасындакы мәсафә ( $d$ ) вә нисби интенсивлик ( $J$ ) тәјин олунмушдыр. Апарылан һесабламаларын нәтичәләри штрих диаграмлар шәклиндә верилмишдыр.



$\text{AgLaTe}_2$  вә  $\text{AgLaSe}_2$  бирләшмәләринин штрих диаграмлары.

Алынған мaddәләрин гәфәс сабитләри аналитик үсулла Буркер гәјдасы илә (3) мүәјјән едилмишдыр. һесабланмыш атом мүстәвиләринин индексләnmәси көстәрмишдыр ки, тәдгиг олунан мaddәләр ејни гурулушлу олуб кубик сингонияда кристаллашырлар. Синтез олунан мaddәләрин гәфәс сабитләри үјгүн оларак

$$a = 8,90 \text{ вә } a = 9,04 \text{ \AA} = \text{дир.}$$

Индексләмәнин анализи көстәрир ки, гәфәс һәчмдән мәркәзләшмиш гәфәсдир вә гурулуш  $\text{Th}_3\text{P}_4$  типлидир. Бу иcә алынмыш мaddәләрин индивидуал бирләшмә вә ја бәрк мәһлул олмасыны ајдынлашдырмаг вачиблијини тәләб едир.

Синтез едилмиш бирләшмәләрин сыхлыглары вә микробәркликләри өлчүлмүшдүр:

$$\text{AgLaSe}_2; d = 7,773 \text{ г/см}^3 \quad H = 234 \text{ кг/мм}^2$$

$$\text{AgLaTe}_2; d = 7,192 \text{ г/см}^3 \quad H = 384 \text{ кг/мм}^2$$

Синтез едилмиш бирләшмәләрдән хусуси һәндәси формаја салынмыш нүмунәләрин електрик кечиричилијинин температур асылылығы компенсација методу илә даими чәрәјан шәрантиндә зондларын көмәјилә (5) әдәбијатда көстәрилән кими өлчүлмүшдүр.

2-чи чәдвәл

$\text{AgLn Se}_2$  ( $\text{Te}_2$ ) бирләшмәләринин електрик кечиричилијинин температурдан асылылығы

$\text{AgLaSe}_2$		$\text{AgLaTe}_2$	
Т.к.	$\lg \sigma$ (ом·см) <sup>-1</sup>	Т.к.	$\lg \sigma$ (ом·см) <sup>-1</sup>
450	0,210	450	0,21
380	0,260	420	0,105
360	— 0,280	360	— 0,108
340	— 0,240	340	— 0,208
300	— 0,625	280	— 0,340

Електрик кечиричилији һәр ики бирләшмә үчүн 300—450 К интервалында өлчүлмүшдүр.

Електрик кечиричилијин гијмәти ашағыдакы формул илә һесабланмышдыр.

$$\sigma = \frac{J}{U} \cdot \frac{l}{S} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

Һәр ики бирләшмәнин електрик кечиричилијинин гијмәти температураун артмасы илә чоһалыр (2-чи чәдвәл)

Електрик кечиричилијин температурдан асылылығы характери һәр ики бирләшмәнин јарымкечиричи олдуғуну тәсдиг едир.

Нәтичә

1. Бирбаша ампул үсулу илә элементләрин стехиометрик мигдарларыны әритмәклә  $\text{AgLaSe}_2$  вә  $\text{AgLaTe}_2$  бирләшмәләринин синтез режими мүәјјәнләшдирилмиш, һәмнин бирләшмәләр индивидуал шәкилдә алынмыш вә гәфәс параметрләринин гијмәтләри тәјин едилмишдыр.

2. 300—450 К интервалында електрик кечиричилији температурдан асылылығы өжрәнилмиш вә һәр ики бирләшмәнин јарымкечиричи олдуғу ашкар едилмишдыр.

1. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. — М.: Наука, 1975. 2. Берг Л. Г. — Введение в тернографию. — М.: Наука, 1969. 3. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. — М.: 1961. 4. Харитонов Л. Т. Определение микротвердости. — М.: Металлургиздат, 1967. 5. Коломеец Н. Н. Измерения термоэлектродвижущей силы и удельного сопротивления в интервале температур от 20 до 1250°. Зав., 1962, т. 28, 2, с. 238—240.

С. М. Киров адына АДУ

Алынмышдыр 15. IV 1985.

А. Б. Агаев, Л. М. Мамедова, Г. Г. Гусейнов

### СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $AgLnX_2$ ( $X = Se, Te$ )

Из составных элементов, взятых в стехиометрических количествах, были синтезированы тройные соединения  $AgLaSe_2$ ,  $AgLaTe_2$ , измерены плотность, микротвердость и определены параметры кристаллической решетки полученных соединений:

$AgLaSe_2$ :  $d = 7,7731$ ;  $a = 5,75$ ;  $H = 234$ ;  $\alpha = 135$ ;

$AgLaTe_2$ :  $d = 7,192$ ;  $a = 7,124$ ;  $H = 384$ ;  $\alpha = 33$

Измерена электропроводность полученных соединений в температурном интервале 300—450°K и установлено, что электропроводность их растет с повышением температуры. Полученные соединения являются полупроводниками.

A. B. Agayev, L. M. Mamedova, G. G. Huseinov

### OBTAINING OF $AgLnX_2$ TYPE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

By the direct ampule method and melting stoichiometric quantities of the elements the synthesis regime of  $AgLaSe_2$  and  $AgLaTe_2$  compounds is established. These compounds are obtained individually and the values of their grating parameters are determined.

The temperature dependence of electric conductivity within 300—450 K interval is studied and both compounds are proved to be semiconductors.

УДК 547.898:543.544

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корр. АН АзССР М. М. МОВСУМЗАДЕ, И. М. АБДУЛЛАБЕКОВ, С. Ф. КАРАЕВ

### МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Экстракция неорганических солей является, пожалуй, одним из наиболее важных и актуальных направлений в химии и применении макроциклических комплексов. Благодаря многочисленным исследованиям по комплексообразованию и экстракции макроциклические комплексы выделены в ряд наиболее селективных экстрагентов. Макроциклические комплексы успешно используются в колоночном варианте экстракционной хроматографии [1].

Настоящее исследование показывает возможность использования макроциклических полиэфиров в тонкослойном варианте экстракционной хроматографии. Последний следует рассматривать не только как удобный аналитический метод разделения элементов, но и как метод, позволяющий моделировать экстракцию.

В качестве неподвижных фаз нами были использованы дибензо-18-краун-6, пергидродибензо-18-краун-6 и 18-краун-6. Данные по использованию последнего макроциклического эфира здесь не приводятся, так как он практически полностью вымывается в процессе хроматографирования. Для разделения использовались сульфаты лития, натрия и калия. Известно, что щелочные металлы можно разделить в виде ацетатов на силикагеле в системе этанол уксусная кислота [2], в виде полинодидных комплексов и иными методами [3]. Однако эти исследования носят исключительно аналитический характер и не могут моделировать экстракцию металлов в виде солей серной и азотной кислот. Следует подчеркнуть, что в настоящем исследовании в качестве элюента использовалась вода, а не органические растворители.

В таблице I представлены значения  $R_f$  для соответствующего катиона и макроциклического эфира, нанесенного на конкретный носитель. Полученные значения  $R_f$  в случаях использования жидкой фазы сравниваются со значениями  $R_f$ , полученными при хроматографировании на чистом носителе.

Анализ экспериментальных значений  $R_f$  показывает, что из трех использованных макроциклических эфиров наиболее подходящим для экстракционной хроматографии сульфатов щелочных металлов является пергидродибензо-18-краун-6. Хроматографическая картина в случае использования окиси алюминия ухудшается из-за образования «хвостов». В случае силикагеля хроматографическая картина наиболее четкая. Предварительная силанизация поверхности окиси алюминия приво-

Таблица 1

Величины  $R_f \times 100$  ионов щелочных металлов

Неподвижная жидкая фаза	Носитель	Катионы		
		Li	Na	K
Дибензо-18-краун-6	силикагель	0,81	0,81	0,80
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77	0,77	0,71
Пергидродибензо-18-краун-6	силикагель	0,92	0,87	0,56
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	0,71	0,22
—	силикагель	0,93	0,93	0,93
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	0,91	0,91

дит к значительному увеличению времени элюирования вследствие гидрофобизации носителя. Изменение состава элюента добавлением 5—10% этанола не приводит к устранению нежелательных «хвостов».

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные макроциклические эфиры были синтезированы по известным методикам [4]. В качестве твердых носителей использовались окись алюминия для хроматографии отечественного производства с размером частиц менее 0,1 мм и силикагель производства ЧССР с размером частиц 40/100 мк.

Для приготовления адсорбента макроциклический эфир и твердый носитель смешивались в ацетонитриле. Неподвижная фаза составляла 5% от веса носителя. Ацетонитрил удалялся ротационным испарением. Затем приготовленный адсорбент вакуумировался в течение пяти минут и просеивался.

Для хроматографирования использовались пластины размером 130×180 мм из стекла. Толщина слоя незакрепленного адсорбента составляла 0,5 мм. Хроматографирование велось в восходящем слое при соблюдении условий Штала. Перед хроматографированием через слой адсорбента элюировались дистиллированная вода и пластинки высушивались при 120°C. Для хроматографирования использовались насыщенные водные растворы сульфатов щелочных металлов. Элюирование велось дистиллированной водой. Проявление хроматограмм осуществлялось парами йода.

#### Выводы

1. Макроциклические эфиры могут быть успешно использованы в тонкослойном варианте экстракционной хроматографии для разделения сульфатов щелочных металлов.

2. Пергидродибензо-18-краун-6 в качестве неподвижной фазы позволяет с высокой эффективностью разделять сульфат калия от сульфата натрия и лития.

#### Литература

1. Smulek W., Lada W. A.—J. Radional chem., 1978, 1, 169.
2. Seiler H., Rothweiler W.—Helv. Chem. Acta, 1961, 44, 941.
3. Janauer G. E., Carrano J. D., Johnston R. C.—Microchim. Acta, 196, 61.
4. Pedersen C. J.—J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 7017.

АЗИНЕФТЕХИМ

Поступило 29. IV 1985

М. М. Мөвсүмзада, Н. М. Абдуллабајов, С. Ф. Гарајев

#### МАКРОЦИКЛИК ЭФИРЛЭР ЭКСТРАКЦИОН ХРОМАТОГРАФИЈАДА

Мәгәләдә назик тәбәғәли экстракцион хроматографияда дибензо-18-краун-6 вә пергидродибензо-18-краун-6 кими макротсиклик эфирләрин тәрпәнмәз фаза кими тәтбиғиндән бәһс едилр. Мүәјјән олунмушдур ки, пергидродибензо-18-краун-6 васитәсилә калиум сульфаты натриум сульфат вә литиум сульфат гарышығындан тәмизләмәк олар.

M. M. Movsumzadeh, I. M. Abdullabekov, S. F. Karaev

#### MACROCYCLIC POLYETHERS IN EXTRACTION CHROMATOGRAPHY

This article deals with possibility of using macrocyclic polyethers in extraction chromatography.

Dicyclohexyl-18-crown-6 as an immobile phase in thin coating variant of extraction chromatography permits to separate sulphates of alkali metals.

В. И. КРАСНОВ, Ю. М. ВОЛИН, Г. М. ОСТРОВСКИЙ

ЭФФЕКТИВНЫЙ АЛГОРИТМ РАСЧЕТА СЛОЖНЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. А. Далиным)

Точные потарелочные расчеты сложных (с несколькими вводами и выводами) ректификационных колонн имеют большое значение при проектировании новых и интенсификации действующих производств. Математическая модель сложной ректификационной колонны представляет собой большую систему нелинейных уравнений. Многие эффективные алгоритмы решения этой системы включают многократно повторяемый этап решения больших тридиагональных линейных систем, моделирующих материальные балансы [1]. Обычно для решения этих систем используется наиболее быстродействующий алгоритм—прогонка [1]. Однако с возрастанием числа тарелок в колонне решение, получаемое по этому алгоритму, может быть очень неточным [2]. В результате алгоритмы расчета ректификационных колонн медленно сходятся к решению, либо вовсе расходятся.

В работе проводится анализ причин неустойчивости прогонки при расчетах в ректификации и предлагается новый устойчивый к погрешности вычислений алгоритм, не уступающий по количеству арифметических операций прогонке. По точности решения и количеству операций новый алгоритм также превосходит модификацию прогонки, предложенную в [2] с целью уменьшения погрешности вычислений.

Для сложной ректификационной колонны уравнения покомпонентного материального баланса, записанные относительно неизвестных количеств компонентов в жидкой фазе, имеют вид [1]:

$$\begin{aligned} & - \left( 1 + S_{j,0} + \frac{S_{L0} + S_{V0}K_{j,0}}{L_0} \right) l_{j,0} + S_{j,1} l'_{j,1} = f_{j,1} \\ & l_{j,i-1} - \left( 1 + S_{j,i} + \frac{S_{Li} + S_{Vi}K_{j,i}}{L_i} \right) l_{j,i} + S_{j,i+1} l'_{j,i+1} = f_{j,i+1}; \quad i = \overline{1, N-1} \\ & l_{j,N-1} - \left( 1 + S_{j,N} + \frac{S_{LN} + S_{VN} \cdot K_{j,N}}{L_N} \right) l_{j,N} = f_{j,N}, \quad j = \overline{1, p}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $S_{j,i} = \frac{K_{j,i} \cdot V_i}{L_i}$ .

Здесь:  $j$ -номер компонента (в дальнейшем для сокращения записи мы его опустим),  $i$ -номер тарелки ( $i = 0$  соответствует дефлегматору, а  $i = N$ —кипятильнику),  $K_{j,i}$ -коэффициент фазового равновесия  $j$ -го компонента,  $S_L$ -отбор жидкости с  $i$ -ой тарелки,  $S_N$ -отбор пара с  $i$ -ой тарелки,  $l_{j,i}$ -количество  $j$ -го компонента в жидкой фазе на  $i$ -ой та-

релке,  $L_i$ -поток жидкости на  $i$ -ой тарелке,  $V_i$ -поток пара на  $i$ -ой тарелке,  $j_{j,i+1}$ -количество питания  $j$ -го компонента на  $i$ -ой тарелке. Прогонка, применяемая для решения системы (1), представляет собой вариант метода исключения Гаусса с фиксированным последовательным выбором ведущих элементов на главной диагонали. Решение системы (1) разбивается на два этапа. На первом этапе (прямой ход) вычисляют прогоночные коэффициенты  $\alpha_i$  и  $\beta_i$ , а на втором этапе (обратный ход)— $l_i$  по формулам:

$$\begin{aligned} \alpha_i &= 1 + S_{i-1} + \frac{S_{L,i-1} + S_{V,i-1} \cdot K_{i-1}}{L_{i-1}}; \quad \beta_i = f_i + \beta_{i-1}, \quad i = i_0 \rightarrow i_1 \\ & \text{(здесь } i_0 = 1, i_1 = N + 1, \alpha_0 = \beta_0 = 0) \\ \alpha_i &= S_i / \alpha_i'; \quad \beta_i = \beta_i' / \alpha_i'; \quad i = i_0 \rightarrow i_1 - 1 \\ L_N &= -\beta_{N+1}' / \alpha_{N+1}' \\ l_{i-1} &= \alpha_i l_i - \beta_i, \quad i = i_1 - 1 \rightarrow i_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Погрешность вычислений в прогонке может возникать как при вычислении прогоночных коэффициентов  $\alpha_i$  и  $\beta_i$ , так и при обратном ходе. Известно [3], что обратный ход прогонки будет устойчив, если все  $\alpha_i \leq 1$ . Достаточным, но не необходимым условием для последнего является выполнение для всех  $i$  неравенств [3]:

$$1 + S_i + \frac{S_{Li} + S_{Vi} \cdot K_i}{L_i} \geq S_{i+1} + 1, \quad (3)$$

причем хотя бы для одного  $i$  строгого. Однако (3) нарушается.

Под одной секцией колонны будем понимать ту ее часть, которая находится между двумя последовательно расположенными вводом (или отбором) и отбором (или вводом). В пределах одной секции можно приближенно считать отношение  $V_i/L_i$  постоянным, а  $K_i$  убывающей функцией от  $i$  [2]. Тогда  $S_{i+1} \geq S_i$ , а это противоречит (3), т. к.  $S_{Li} = S_{Vi} = 0$ . Несмотря на нарушение неравенств (3) нами доказано, что если все  $S_i \leq 1$ , то все  $\alpha_i \leq 1$ , и поэтому обратный ход прогонки будет устойчив. Неустойчивость возникает, когда в одной части колонны  $S_i < 1$ , а в другой  $S_i > 1$  (в этом случае часть  $\alpha_i > 1$ ). Такое поведение  $S_i$  может, например, наблюдаться у компонента с промежуточной летучестью в дистилляционной колонне, имеющей большой температурный градиент [2].

Неустойчивость обратного хода можно преодолеть, если в процессе исключения каждый раз выбирать в качестве ведущего элемента максимальный по модулю элемент в строке, что равносильно условию: все  $\alpha_i \leq 1$  [3]. Будем называть последовательный выбор ведущих элементов на главной диагонали—основным, а на побочной (над главной)—побочным. По индукции доказывается следующее предложение.

Предложение 1. Предположим, что к системе (1) применяется метод исключения Гаусса с выбором ведущего элемента по строке. Тогда:

- 1) при основном выборе ведущих элементов  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  и  $l_i$  можно вычислить по формулам прогонки (2)
- 2) формулы перехода с основного выбора ведущих элементов будут:

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \alpha_i' / S_i; \quad \beta_i = \beta_i' / S_i \\ l_i &= \alpha_i l_{i-1} + \beta_i. \end{aligned} \quad (4)$$

3) при побочном выборе ведущих элементов  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  и  $l_i$  можно вычислить по следующим рекуррентным формулам:

$$Q_i = \alpha_i' - 1; q_i = \beta_i'$$

$$Q_i = Q_{i-1} + \alpha_{i-1} \cdot \frac{S_{L_{i-1}} + S_{V_{i-1}} \cdot K_{i-1}}{L_{i-1}}$$

$$i = i_1 + 1 \rightarrow i_2 \quad (5)$$

$$q_i = q_{i-1} + f_i + \beta_{i-1} \cdot \frac{S_{L_{i-1}} + S_{V_{i-1}} \cdot K_{i-1}}{L_{i-1}}$$

$$\alpha_i = (Q_i + \alpha_{i-1})/S_i; \beta_i = (q_i + \beta_{i-1})/S_i, i = i_1 + 1 \rightarrow i_2 - 1$$

$$l_N = -(q_{N+1} + \beta_N)/S_{N+1} + \alpha_N, \text{ если } i_2 = N + 1$$

$$l_i = \alpha_i l_{i-1} + \beta_i, i = i_2 - 1 \rightarrow i_1 + 1$$

3) формулы перехода с побочного выбора ведущих элементов будут:

$$\alpha_{i_2} = S_{i_2} \cdot (l_{i_2} + \alpha_{i_2-1}); \beta_{i_2} = -(q_{i_2} + \beta_{i_2-1}) / (l_{i_2} + \alpha_{i_2-1})$$

$$l_{i_2-1} = \alpha_{i_2} l_{i_2} + \beta_{i_2}$$

$$\alpha_{i_2+1} = 1 + S_{i_2} + \frac{S_{L_{i_2}} + S_{V_{i_2}} \cdot K_{i_2}}{L_{i_2}} - \alpha_{i_2} \cdot \alpha_{i_2-1} \quad (6)$$

$$\beta_{i_2+1} = f_{i_2+1} - \beta_{i_2} - \alpha_{i_2-1} \cdot \beta_{i_2}$$

5) если внутри секции  $S_i$  не убывающая функция от  $i$ , то внутри секции при вычислениях происходит не более одного перехода с основного выбора ведущих элементов на побочный. При переходе от одной секции колонны к другой возможен переход с побочного выбора ведущих элементов на основной.

Используя обычную технику оценки погрешности [2], можно показать устойчивость формул (2, 4—6) вычисления  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  в предложении 1 и неустойчивость формул (2) в прогонке при  $i = i_1 \rightarrow i_2$ . Поэтому получаем следующий устойчивый к погрешности вычислений алгоритм решения системы (1):

1. Прямой ход. Выбирая ведущие элементы по строке, вычислить  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  по соответствующим формулам предложения 1.

2. Обратный ход. В обратном порядке, порядку выбора ведущих элементов вычислить по соответствующим формулам предложения 1.

Элементарный подсчет количества арифметических операций для прогонки и нового алгоритма показывает их практическое совпадение.

### Выводы

Предложен новый устойчивый к погрешности вычислений алгоритм решения уравнений покомпонентного материального баланса в ректификации. По количеству операций алгоритм не уступает обычно используемому, но неустойчивому алгоритму—прогонке.

Включение нового алгоритма вместо прогонки в существующие алгоритмы расчета сложных ректификационных колонн позволяет существенно повысить надежность и эффективность расчетов.

### Литература

1. Петлюк Ф. Б., Серафимов Л. А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет—М.: Химия, 1983. 2. Boston J. F., Sullivan S. L., Jr.—Canad. J. Chem. Eng., 1972, v. 50, № 5, 663. 3. Самарский А. А., Николаев Е. С. Методы решения сеточных уравнений.—М.: Наука, 1978.

Всесоюзный научно-исследовательский и технологический институт по получению и переработке низкомолекулярных олефинов (ВНИИОЛЕФИН и ОЗ)

Поступило 14. 12. 1983

В. И. Краснов, J. M. Волин, Г. М. Островски

### МҮРЭККЭБ РЕКТИФИКАСИЈА КАЛОНЛАРЫНЫН ҲЕСАБАТЫНДА ЕФФЕКТЛИН АЛГОРИТМИН ТЭТБИГИ

Ректификасија материал балансынын компонентларинин алгоритм ҳаллинин ҳесабатында аз ҳаталы, етибарлы тэзэ алгоритм прэли сүрүлүр. Тэзэ алгоритм эмэлијатларын сајына көрө, ади истифадэ олунан дајаныгсыз алгоритмлардэн керн галмыр. Тэзэ алгоритманын мүрэккэб ректификасија калонларынын алгоритмик ҳаллинде тэтбиг олунмасы ҳесабатын сэмэрэлијинини вэ эффективлијинини нэзэрэ чарпачаг дэрэчэдэ артырыр.

V. I. Krasnov, Yu. M. Volin, G. M. Ostrovsky

### AN IMPROVED ALGORITHM FOR CALCULATING COMPLEX DISTILLATION COLUMNS

A newly developed error-proof algorithm is proposed for solving the mass balance equations in distillation. The algorithm requires substantially the same number of operations as the conventional algorithm subjected to excessive round-off errors. An introduction of this algorithm into distillation column calculation algorithms results in enhancing the reliability and efficiency of the latter.

Э. Б. АМАНОВ, И. И. СИДОРЧУК, Э. А. АГАЕВА, А. Н. ШНУЛИН, Б. К. АББАСОВ, А. А. ЭФЕНДИЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ И ИХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ПМР

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

Ранее нами был предложен метод получения комплексообразующих сорбентов полимеризацией винилпиридинов, последующей частичной кватернизацией образовавшихся полимеров и сшиванием их N,N'-метилендиакриламидом (1, 2). Установлена оптимальная степень кватернизации пиридиновых функциональных групп и степень сшитости сорбентов и показано, что емкость таких сорбентов достигает 3,55 мг-экв/г, что существенно превышает емкость промышленного сорбента АН-40, также получаемого на основе 4-винилпиридина [3, 4].

В данной работе мы применили метод ПМР для исследования комплексообразующей способности сорбентов на основе частично кватернизованных винилпиридинов и их солей—поли-4-винилпиридина, поли-2-винилпиридина и поли-2,5-метилвинилпиридина. Степень кватернизации образцов находилась в пределах 22—25%. Ранее было показано, что такая степень кватернизации обеспечивает максимальную сорбционную емкость сорбентов [5, 6].

Поливинилпиридины получали полимеризацией соответствующих винилпиридинов в растворе толуола с дальнейшей кватернизацией полученных полимеров различными количествами бензилхлорида. Полученные образцы подвергали ПМР-исследованию.

Спектры исследуемых образцов приведены на рис. 1—3.

Как видно из рисунков, в ПМР-спектре поли-4-винилпиридина наблюдаются три сложных резонансных сигнала, соответствующих протонам пиридинового цикла  $\delta_{H_1} = 8,19$  и  $\delta_{H_2} = 6,56$  м. д. и метиновым и метиленовым протонам ( $\delta = 1,55$  м. д.). В кватернизованной форме все три сигнала смещаются в более слабое поле; сигнал протонов пиридинового цикла наблюдается в этом случае с химическим сдвигом  $\delta_{H_1} = 8,80$  и  $\delta_{H_2} = 7,87$  м. д.

Метиновые и метиленовые протоны в данном образце также наблюдаются в несколько более слабом поле ( $\delta = 2,25$  м. д.).

Наряду с сигналами, обусловленными протонами поли-4-винилпиридина, в спектре его кватернизованной формы наблюдаются еще два резонансных сигнала, характеризующих протоны  $CH_2Cl$ —( $\delta = 5,75$  м. д.) и ароматические протоны ( $\delta = 7,45$  м. д.) бензилхлорида.

Обращает на себя внимание тот факт, что в некватернизованном поли-4-винилпиридине протоны  $H_1$  и  $H_2$  отличаются друг от друга по экранированию. Если за меру отличия принять разность величин химических сдвигов этих сигналов, то значение  $\delta_{1,2} = 1,60$  м. д. указывает на довольно большие различия в экранировании этих протонов, что, по-видимому, обусловлено влиянием гетероатома в цикле.

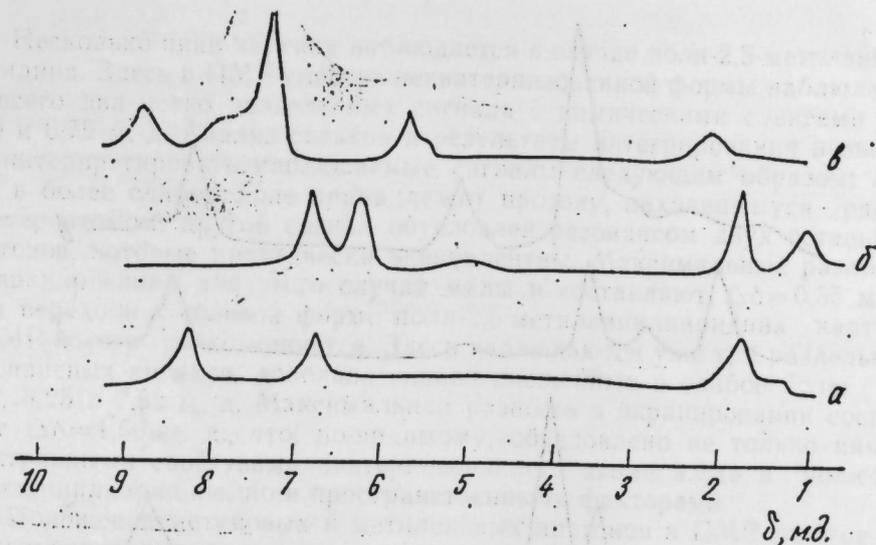


Рис. 1. ПМР-спектры поли-4-винилпиридина: а — некватернизованный образец; б — образец со степенью кватернизации 23%; в — полностью кватернизованный образец

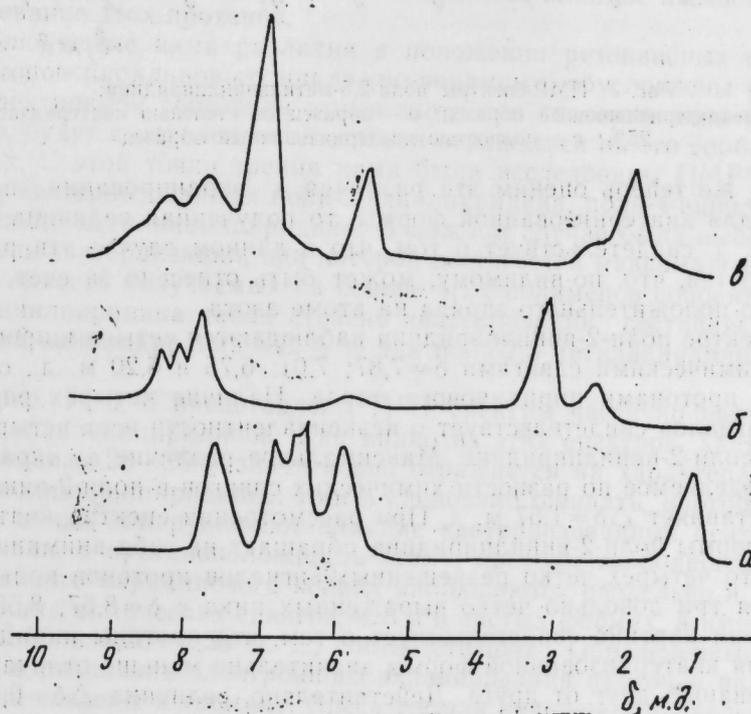


Рис. 2. ПМР-спектры поли-2-винилпиридина: а — некватернизованный образец; б — образец со степенью кватернизации 22%; в — полностью кватернизованный образец

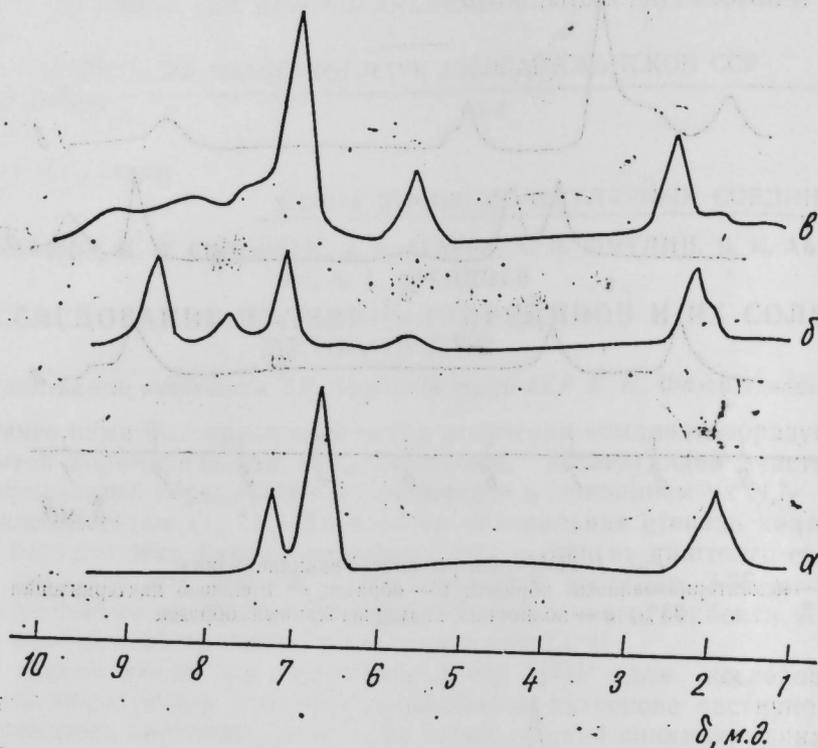


Рис. 3. ПМР-спектры поли-2,5-метилвинилпиридина:  
 а — некватернизованный образец; б — образец со степенью кватернизации 25%; в — полностью кватернизованный образец

Если же теперь оценим эти различия в экранировании протонов  $H_1$  и  $H_2$  для кватернизованной формы, то полученная величина  $\Delta\delta_{1,2} = 0,92$  м. д. свидетельствует о том, что в данном случае эти различия нивелируются, что, по-видимому, может быть отнесено за счет локализованного положительного заряда на атоме азота.

В спектре поли-2-винилпиридина наблюдаются четыре широких сигнала с химическими сдвигами  $\delta = 7,87; 7,01; 6,75$  и  $6,20$  м. д., обусловленными протонами пиридинового цикла. Наличие четырех разделяющихся сигналов свидетельствует о неэквивалентности всех четырех протонов в поли-2-винилпиридине. Максимальное различие в экранировании, определяемое по разности химических сдвигов в поли-2-винилпиридине, составляет  $\Delta\delta = 1,57$  м. д. При рассмотрении спектра кватернизованной формы поли-2-винилпиридина обращает на себя внимание факт, что вместо четырех четко разрешенных сигналов протонов кольца наблюдаются три довольно четко выраженных пика с  $\delta = 8,67; 8,53$  и  $7,85$  м. д. Такая картина свидетельствует о том, что протоны пиридинового цикла для кватернизованной формы значительно меньше отличаются по экранированию друг от друга. Действительно, величина  $\Delta\delta = 0,72$  м. д. также указывает на это.

Следует отметить, что полученные величины химических сдвигов для протонов бензольного кольца обнаруживают зависимость от положения гетероатома в бензольном кольце, в то время как положение резонансного сигнала метиленовых протонов  $CH_2Cl$  групп практически не меняется.

Несколько иная картина наблюдается в случае поли-2,5-метилвинилпиридина. Здесь в ПМР-спектре некватернизованной формы наблюдаются всего два четко разделенных сигнала с химическими сдвигами  $\delta = 7,30$  и  $6,75$  м. д. Анализ спектра и результаты интегрирования позволяют интерпретировать наблюдаемые сигналы следующим образом: сигнал в более слабом поле принадлежит протону, находящемуся рядом с гетероатомом, другой сигнал обусловлен резонансом двух остальных протонов, которые практически эквивалентны. Максимальные различия в экранировании для этого случая малы и составляют  $\Delta\delta = 0,55$  м. д. При переходе к солевой форме поли-2,5-метилвинилпиридина картина в ПМР-спектре резко меняется. Здесь наблюдаются уже три отдельных резонансных сигнала, довольно сильно смещенных в слабое поле:  $\delta = 9,88; 8,25$  и  $7,62$  м. д. Максимальная разность в экранировании составляет  $\Delta\delta = 1,56$  м. д., что, по-видимому, обусловлено не только иными электронными свойствами кватернизованного атома азота в поли-2,5-метилвинилпиридине, но и пространственными факторами.

Положение метиновых и метиленовых протонов в ПМР-спектре некватернизованных полимеров всех трех винилпиридинов практически одинаково ( $\delta = 1,50—1,55$  м. д.). При кватернизации во всех случаях этот сигнал смещается в слабое поле и наблюдается в интервале  $\delta = 2,25—2,55$  м. д. Все это указывает на то, что изменение положения гетероатома в бензольном ядре оказывает слабое влияние на электронное экранирование этих протонов.

Наблюдаемые нами различия в положении резонансных сигналов для протонов пиридинового цикла, по-видимому, обусловлены различиями в электронном состоянии атома азота при кватернизации и, следовательно, будут в определенной степени отражаться на его сорбционных свойствах. С этой точки зрения нами были исследованы ПМР-спектры частично кватернизованных поли-2-винилпиридина, поли-4-винилпиридина и поли-2,5-метилвинилпиридина. В каждом случае была выбрана такая степень кватернизации, при которой достигается максимальная сорбционная емкость получаемых на основе этих полимеров сорбентов. Для поли-4-винилпиридина такая степень кватернизации составляет 23%, для поли-2-винилпиридина — 22% и для поли-2,5-метилвинилпиридина — 25% [6].

На рис. 1—3, б представлены ПМР-спектры частично кватернизованных поливинилпиридинов. Как видно из этих спектров, кватернизация в пределах 20—25% значительно отражается на характере ПМР-спектра поливинилпиридинов. Как и следовало ожидать, протоны пиридинового цикла обнаруживают влияние кватернизованных центров. Во всех случаях, в противоположность этому, протоны свободного и кватернизованного пиридинового кольца наблюдаются отдельно и при тех же значениях химических сдвигов, что и в чистых формах, а именно при  $\delta = 1,50—1,55$  и  $2,25—2,55$  м. д., соответственно. Определенные нами значения в различных электронном экранировании протонов пиридинового цикла сведены в таблицу. Здесь же для сравнения приведены аналогичные значения для свободных и полностью кватернизованных поливинилпиридинов.

Анализ результатов, представленных в таблице, показывает, что при прочих равных условиях сорбенты на основе поли-4-винилпиридина будут обладать лучшими сорбционными свойствами по сравнению с поли-2-винилпиридином. Если же рассматривать все три исследованных нами полимера, то поли-2,5-метилвинилпиридин должен обладать наилучшими

УДК 550. 73. 553. 981

С. А. МАМЕДОВА, Г. Л. БРЕСКИНА

ВЛИЯНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ГАЗОВОЕ ДЫХАНИЕ РАСТЕНИЙ

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

В последние годы появились работы, свидетельствующие о том, что растения способствуют миграции минеральных и газообразных веществ с поверхности земли в атмосферу, причем по данным некоторых исследователей масштабы их значительны.

Авторы настоящей работы изучили углеводородные газы в продуктах дыхания растительных видов не только над нефтегазовыми, но и над другими участками.

С целью моделирования системы УВ—почва—растение, разработки теоретических основ метода авторы настоящей статьи провели серию целенаправленных экспериментальных исследований, связанных с изучением динамики выхода УВ в дыхание растений после полива водой с растворенными в ней индивидуальными УВ-компонентами, в частности, бутан-бутиленовой фракцией, выявлением влияния на дыхание растений различных концентраций одного и того же воднорастворенного газа, содержащего широкую гамму УВ (метан и его гомологи), а также специально высаженных в почву, которая на определенной глубине пропитывалась некоторым количеством нефти. Причем в последнем случае для сравнения с растением с помощью специальных ловушек изучалось «дыхание» самой почвы, обусловленное миграцией УВ-газов.

Во всех вышеперечисленных случаях растение изолировалось от внешней среды, а продукты дыхания анализировались хроматографически.

На рисунке приведена хроматограмма продуктов дыхания растения до полива и после однократного полива его водой с растворенной бутан-бутиленовой фракцией. Как видно из хроматограммы, на кр. I отсутствуют пики, соответствующие УВ ( $i-C_4H_{10}$ ;  $C_4H_{10}$ ) до полива, а после полива, с течением времени, эти пики появляются и непрерывно растут, достигая максимума ( $i-C_4H_{10}$ —19,98 (вес %);  $C_4H_{10}$ —13,18 (вес %)); затем постепенно падают, что связано, очевидно, с тем, что растения обладают высокими скоростями выделения (пропускания через себя) УВ.

Этот вывод можно отнести ко всем газам, содержащимся в почве, в том числе к углекислому газу, кислороду и др.

Существуют различные источники происхождения углекислого газа в недрах.

Распространенным и мощным источником углекислоты в осадочных

сорбционными свойствами, если не учитывать эффектов метильной группы.

Таким образом, из анализа данных ПМР следует, что сорбенты на основе поли-4-винилпиридина должны обладать лучшими сорбционными

Разность химических сдвигов ( $\Delta\delta$ ) в  $\delta$ -шкале для различных поливинилпиридинов

Образец	$\Delta\delta$ , м. д.		
	поли-2-винил-пиридин	поли-4-винил-пиридин	поли-2,5-метил-винилпиридин
Некватернизованный	1,57	1,60	0,55
Частично кватернизованный	0,50	0,58	0,45
Полностью кватернизованный	0,72	0,90	1,56

свойствами, чем сорбенты на основе поли-2-винилпиридина. Что же касается поли-2,5-метилвинилпиридина, то по данным ПМР сорбенты на его основе должны обладать наилучшими в исследуемом ряду свойствами. Однако проведенные нами исследования по сорбционным свойствам сорбентов, полученных на основе поливинилпиридинов, показали, что поли-2,5-метилвинилпиридин обладает худшими сорбционными свойствами, чем поли-4-винилпиридин [6]. По-видимому, здесь имеют место стерические препятствия, мешающие ориентации функциональных групп в макромолекулах поли-2,5-метилвинилпиридина в выгодное для комплексообразования положение.

Литература

1. Эфендиев А. А., Аманов Э. Б., Султанов Ю. М., Тезисы докладов на V Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии.—Баку, 1982 с. 7. 2. Efendiev A. A., Amanov E. B., Sultanov Yu. M., Kabanov V. A. 23rd Microsymposium "Selective Polymeric Sorbents".—Prague, 1982. 3. Салдадзе К. М., Копылова—Валова В. Д. Комплексообразующие иониты.—М.: Химия, 1980. 4. Салдадзе К. М.—В кн.: Химические активные полимеры и их применение. Л.: Химия, 1969 г. 5. Эфендиев А. А., Аманов Э. Б., Кabanov В. А. Высокомолек. соед., т. 26 Б, 1984, с. 490. 6. Аманов, Э. Б., Сидорчук И. И., Аббасова Е. К., Оруджев Д. Д., Эфендиев А. А. Азерб. хим. жур., 1985, № 6.

Институт теоретических проблем химической технологии АН АзССР

Поступило 1. VII 1985

Г. Б. Аманов, И. И. Сидорчук, Е. А. Агаева, А. Н. Шнулин, Б. К. Аббасова, А. А. Эфендиев

ПМР МЕТОДУ ИЛЭ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНЛЭРИН ВЭ ОНЛАРЫН ДУЗЛАРЫНЫН ТЭДГИГИ

4-винилпиридин, 2-винилпиридин вэ 2,5-метилвинилпиридин полимерлэри вэ онларын дузлары ПМР методу илэ тэдгиг едилмишдир. Көстэрлимшдир ки, 4-винилпиридин эсасында алынмыш сорбентлэр 2-винилпиридин эсасында алынмыш сорбентлэрэ нисбэтэн жүксөк комплексе эмэләкәтирмә хәссәләринә маликдир. ПМР көстәричләринә көрә 2,5-метилвинилпиридин эсасында алынмыш сорбентлэр жүксөк комплексе эмэләкәтирмә хәссәләринә малик олмалыдыр. Мәгаләдә ПМР көстәричләрэ вэ сорбәңја габиллјјәти гаршылыгылы мұзакирә олуңур.

A. B. Amanov, I. I. Sidorchuk, E. A. Agaeva, A. N. Shnulin, B. K. Abbasova, A. A. Efendiev

H-NMR INVESTIGATION OF POLYVINYLPIRIDINES AND THEIR SALTS

Polymers of 4-vinylpyridines, 2-vinylpyridines and 2,5-methylvinylpyridines and their salts are investigated by using H-NMR method. It is shown that the sorbents on the base of 4-vinylpyridine should exhibit better complex forming properties than the sorbents on the base of 2-vinylpyridine. The best sorption properties according to H-NMR data should exhibit the sorbents on the base of 2,5-methylvinylpyridine. A correlation between H-NMR data and sorption properties of the sorbents is discussed.

отложениях является органическое вещество. Максимальное количество углекислого газа отмечается в вулканических газах и минеральных источниках, где его содержание в ряде случаев достигает 99%. К образованию углекислого газа приводят, как отмечается в [1], органические и неорганические процессы, протекающие в недрах земли. Кроме того, он может образовываться за счет атмосферной и почвенной двуокиси углерода, поступающей в осадочную толщу вместе с инфильтрационными водами. В результате миграции углекислого газа и усвоения его в водно-растворенном состоянии растениями в продуктах их «дыхания» появляется дополнительное к выделяемому в процессе фотосинтеза количество углекислого газа, причем доля его над рудными, сульфидными и другими месторождениями будет значительна. Так, содержание углекислого газа в подпочвенном воздухе в медно-никелевом месторождении Талнахского рудного узла (Норильский р-он) изменялось до 10%, а в Филлизайском полиметаллическом месторождении (Белоканский р-он АзССР) достигает 16% [2, 3].

Синхронные измерения  $CO_2$  в системе атмосфера — почва и плотности потоков углекислого газа из почвы в атмосферу, проведенные авторами [4], показали, что в условиях эксперимента концентрация углекислого газа в приземном слое воздуха в значительной степени определялась потоками, циркулирующими между почвой и атмосферой, кроме того, концентрация  $CO_2$  в атмосфере и почве подвержена резким колебаниям.

В работе [5] приведен суточный ход перепада концентрации  $CO_2$  внутри растительного покрова и в воздухе над посевом, замеренный газоанализатором, которые также подвержены резким колебаниям, иногда приводящим к зашкаливанию прибора.

Таким образом, резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что растения обладают способностью пропускать через себя и выделять в воздухе все природные газы, находящиеся в почве как в свободном, так и в водно-растворенном состоянии.

Растения способны фиксировать разницу в газовом поле, возникающую в подземной гидросфере, как в нефтегазоносных недрах (углеводородные газы), так и в недрах рудных, сульфидных и других месторождений (углекислый газ, кислород).

Способность растений аккумулировать угле-



Хроматограмма динамики выхода из растений углеводородных газов: 1 — до полива растения; 2—9 — после полива; \* — бутан-бутиленовые пики

водородные газы, содержащиеся в почве, дает возможность использовать их в качестве надежных индикаторов при поисках нефти и газа.

Кроме того, вполне вероятно, что растения, пропускающая через себя УВ, не остаются инертными по отношению к ним, они могут вовлекать УВ в процессе жизнедеятельности, т. е. в общий метаболизм. Однако это предположение требует специальных целенаправленных исследований.

#### Литература

1. Бондарев Л. Г. — Природа, 1981, № 3, с. 86.
2. Десей Дж. и Клуэ М. Природа, № 2, 1980.
3. Юрин Г. А., Стадник Е. В., Дикун А. В., Комогорова Л. Г. и др. Изв. вузов. Сер. Геология и разведка, 1983, № 5, с. 138.
4. Природные газы осадочной толщи. — М.: Недра, 1976.
5. Газовая съемка при поисках руд и геологическом картировании /Методические рекомендации. — М., 1975.
6. Дадашев А. А., Гулиев И. С., Галант Ю. Б. — Изв. АН АзССР, Сер. наук о Земле, 1982, № 1.
7. Дадашев Ф. Г., Гулиев И. С. и др. Изв. АН АзССР. Сер. наук о Земле, 1982, № 1, с. 11.
8. Гиршович Е., Кобак К. И. Исследование фотосинтетической деятельности агрофитоценоза. — В кн: Влияние метеорологических факторов на фотосинтез и тепловой режим растительного покрова. Л.: Гидрометеониздат, 1968, с. 48—62.

Институт геологии АН АзССР

Поступило 6.VI.1985

С. А. Маммадова, Г. Л. Брескина

#### КЕОКИМЈАВИ ШЭРАНТДЭ БИТКИЛЭРИН НЭФЭС МЭЪСУЛЛАРЫНА ТЭСИРИ

Мәгаләдә биткиләрин нәфәс мәһсулларынын газ тәркибинин торпаг вә торпагалты чөкүнтүләринин кеокимјәви шәрантдән асылылығынын өјрәнилмәси сәһәсиндә апарылан тәчрүби (экспериментал) ишләрин нәтичәләри өз әкәсини тапмышдыр.

Экспериментләрдән мөгсәд — биткиләрин, нефт, газ вә филлиз јатаглары ахтарышларында индикатор ролу ојнајан вә дәринликләрдән миграцијә процесиндә торпаға дүшән газ компонентләринин өзүндән кечирмәси вә атмосферә ајырмасы хүсусијјәтинин тиймәтләндирмәсиндән ибарәтдир.

Демәли, нефтли, газлы сәһәләрдә олан биткиләрин нәфәс мәһсулларында УВ газларынын, филлиз јатагларында исә  $CO_2$ -нин јүксәк гатылығы илә фәргләнир. Карбон газы мәибәләриндән асылы олараг дәринликләрдә бу фәрг даһа ајдын сечилир.

S. A. Mamedova, G. L. Breskina

#### THE EFFECT OF GEOCHEMICAL CONDITIONS ON THE PRODUCTS OF PLANTS BREATHING

The article presents the results of experiments on the study of dependence of gas content of plants breathing products on geochemical conditions in soil and subsoil deposits.

The aim of experiments is to evaluate the ability of plants to absorb and exhale gaseous components which get into soil during migration from the bowels and which are indicators while searching oil, gas and ore deposits.

It is ascertained that in the products of plants breathing within oil- and gas-bearing areas high concentrations of HC-gases are noted and above ore deposits—high concentrations of  $CO_2$ ; and depending on the sources of carbon dioxides in the bowels this difference will be distinct.

А. Н. МАХМУДОВ, С. Н. БАГИРОВА, С. Н. НИЯЗОВА

**МИНЕРАЛЫ ВИСМУТА И СЕЛЕНА В РУДАХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ЧАСТИ  
ЮЖНОГО СКЛОНА БОЛЬШОГО КАВКАЗА**

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

В пределах азербайджанской части Южного склона Большого Кавказа имеется ряд полиметаллических и колчеданно-полиметаллических месторождений, которые объединены в Белокано-Закатальский рудный район. Последний характеризуется блоковым строением и в тектоническом отношении является горст-поднятием, ограниченным с севера Бежитинским, а с юга—Закатало-Ковдагским грабеном-прогибом. Последний в южных предгорьях мегаструктуры вдоль Заггинского глубинного разлома граничит с Белокано-Вандамской складчато-глыбовой зоной (антиклинорием).

Филизчайское, Кацдагское, Катехское, Жихихское, Сагаторское, Чедерское и другие месторождения и множество рудопроявлений Белокано-Закатальского рудного района открыты в шестидесятых годах. Аналогичная Кызыл-Деринская группа месторождений и рудопроявлений была в те же годы обнаружена в системе Ахтычайского глубинного разлома на Северном склоне Большого Кавказа в пределах Дагестана. Эти месторождения, составляющие в целом Белокано-Шекинскую металлогеническую зону, простираются из Азербайджана в Дагестан.

Белокано-Закатальский рудный район представляет собой поперечный структурный блок, к которому приурочены промышленные медно-пирротиновые и колчеданно-полиметаллическое месторождения.

Химический состав висмутита и селеновисмутита

Месторождение	№ образца	№ анализа	Содержание,			
			Bi	Pb	Sb	Cu
Жихихское	83	1	81,5	—	—	—
		2	81,7	—	—	—
	84	3	81,2	—	—	—
		4, 5	81,4 72,3	4,1	0,31	0,2
Чедерское	90	6	72,5	4,0	0,30	—

Примечание. Анализы выполнены микрозондом MS-46 «Камека» в лаборато-

Минеральный состав руд месторождений азербайджанской части Южного склона Большого Кавказа отличается исключительным своеобразием. Специфика его состоит в том, что многостадийный процесс минералообразования, протекавший длительное время в различной геологической и физико-химической обстановке, обусловил появление большого числа минералов, различных по составу и условиям формирования. Комплексом современных минералогических исследований в составе рассматриваемых месторождений по данным А. И. Махмудова (1983—1984 гг.) впервые было установлено и описано более 50 минералов. Наибольший интерес с минералогической и практической точек зрения представляют минералы гипогенного происхождения. Они характеризуются небольшим разнообразием видов, начиная от среднетемпературных и кончая низкотемпературными образованиями. Руды рассматриваемых месторождений по своему составу и текстурным особенностям являются вполне типичными представителями руд колчеданно-полиметаллической субформации обширной группы колчеданных месторождений.

В рудах месторождений азербайджанской части Южного склона Большого Кавказа встречаются разнообразные минералы, среди которых главное место занимают сульфиды Pb, Zn, Cu, Se, Bi, Te и др.

В составе полиметаллических, колчеданно-полиметаллических и медно-пирротиновых руд азербайджанской части Южного склона Большого Кавказа были обнаружены: самородный висмут, самородная медь, селенистый и серебристый галенит, теллуrowисмутит, тетрадимит, кобальтпирит и ряд минералов кобальта и никеля.

Интерес представляет открытие при детальных исследованиях в полиметаллических, колчеданно-полиметаллических и медно-пирротиновых рудах месторождений селенистых, висмутовых и теллуrowых минералов. Ниже приведено описание изученных минералов по данным А. И. Махмудова (1983—1984 гг.). Даны условия нахождения каждого минерала, парагенезис, морфологические особенности, структура. Физические свойства (цвет в отраженном свете, отражательная способность, твердость, плотность и др.)—результаты рентгенометрических исследований, спектральных и химических анализов с помощью микрозонда MS-46 французской фирмы «Камека».

Таблица 1

из месторождений Южного склона Большого Кавказа

вес. %			Коэффициенты в формуле					
Se	S	Сумма	Bi	Pb	Sb	Cu	Se	S
—	18,5	100,00	2,00	—	—	—	—	3,00
—	18,3	100,00	2,00	—	—	—	—	3,00
—	18,3	99,50	2,00	—	—	—	—	3,00
—	18,5	99,90	2,00	—	—	—	—	3,00
5,9	16,9	99,71	1,75	0,10	0,13	0,02	0,38	2,62
6,5	16,7	100,00	1,77	0,10	0,13	—	0,40	2,60

при ИГЕМ АН СССР. В анализах № 5 и 6 установлен селеновисмутит.

Самородный висмут был обнаружен в полиметаллических, колчеданно-полиметаллических и медно-пирротиновых рудах рассматриваемых месторождений. На этих месторождениях самородный висмут в сростании с висмутином и селеновисмутином приурочен к галениту, кобальтпириту, кобальтсодержащему пирротину и халькопириту. Он нередко встречается в ассоциации с электрумом, селенистым галенитом, гесситом, пиритом, кварцем и кальцитом.

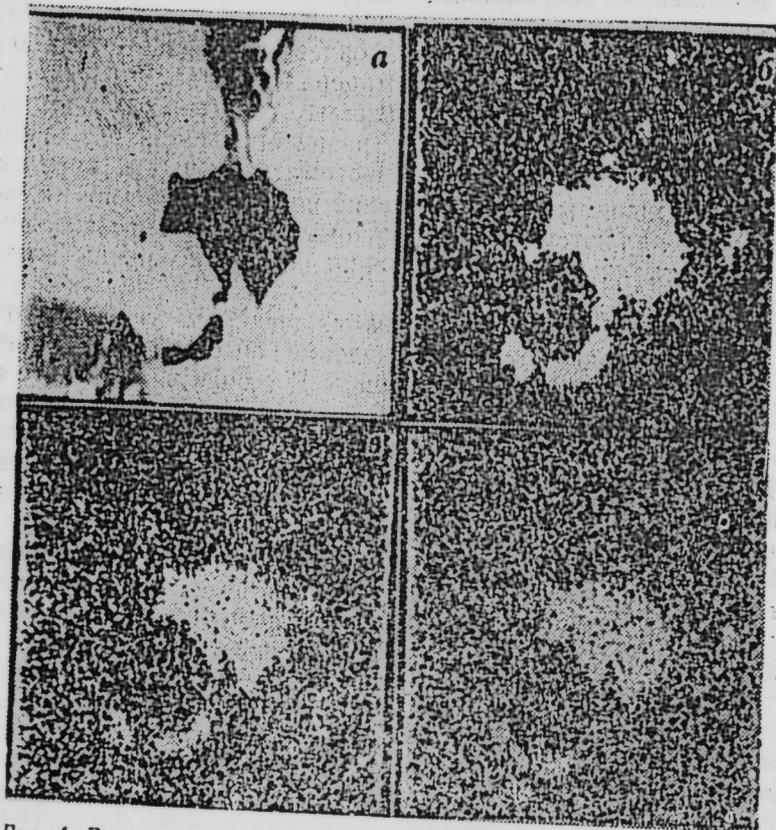


Рис. 1. Включения селеновисмутинна (а — черное) в пирротине (а — белое). Участок сканирования селеновисмутинна размером  $100 \times 100$  мкм. Жихихское кобальтоносное медно-пирротинное месторождение (обр. э — 3): а — в поглощенных электронах; б, в, г — в характеристическом рентгеновском излучении: б — BiM  $\alpha$  (белое), в — SeK  $\alpha$  (белое), г — SK  $\alpha$  (белое)

Формы выделений самородного висмута грушевидные, каплевидные, червеобразные, линзовидные. Размер выделений самородного висмута колеблется от 0,02 до 0,03 мм. Иногда в кварцевой жиле встречаются дендритообразные формы выделений самородного висмута в сростании с висмутином, селенистым висмутином, селенистым галенитом, электрумом, халькопиритом, пирротинном, пирритом, кобальтпиритом, сфалеритом и кобальтином. Размер выделений самородного висмута здесь достигает 0,05 мм.

Характеризуется следующими диагностическими признаками: розовато-желтым цветом, очень высокой отражательной способностью, что исключает его ошибочное определение, отчетливой анизотропностью.

Твердость самородного висмута находится в пределах 14—28 кгс/мм<sup>2</sup>. Нагрузка  $P = 10$  гс.

Химический состав самородного висмута изучен с помощью микрозонда MS-46 «Камека» и получена следующая кристаллохимическая формула для самородного висмута:  $Bi_{6,99}S_{0,01}$ .

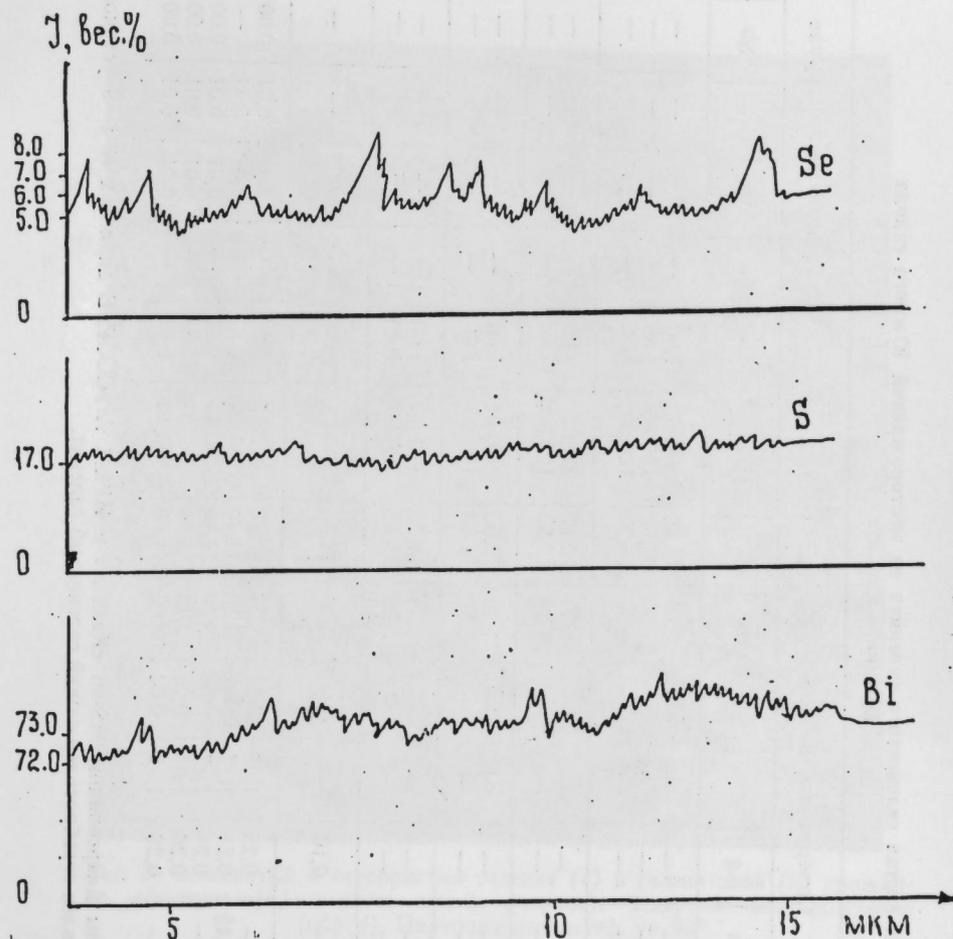


Рис. 2. Кривые распределения Bi, Se, S по профилю, проходящему через селеновисмутин. Чедерское месторождение (обр. Э—3)

В и с м у т и н. Висмутин в рудах рассматриваемых месторождений был впервые обнаружен в сростании с самородным висмутом, реже электрумом, входит в парагенезис с селенистым и серебристым галенитом, халькопиритом, реже кобальтпиритом и пирритом.

Образует неправильной формы выделения с извилистыми очертаниями в массе галенита и селенистого галенита, кобальтпирита и пиррита, округлой или овальной, иногда ксеноморфной — в халькопирите размер зерен достигает 0,1 мм.

В отраженном свете цвет висмутиина от голубого до голубовато-серого и коричневатого. Висмутин был определен по высокой отражательной способности и отчетливой анизотропии; от самородного висмута отличается голубоватым цветом.



деления висмута, селена, серы и др. по профилю, проходящему через висмутин и селеновисмутин (рис. 2).

Селенистый и серебристый галенит в рудах Чедерского, Жихихского, Сагаторского и других месторождений Южного склона Большого Кавказа является редким минералом, был впервые

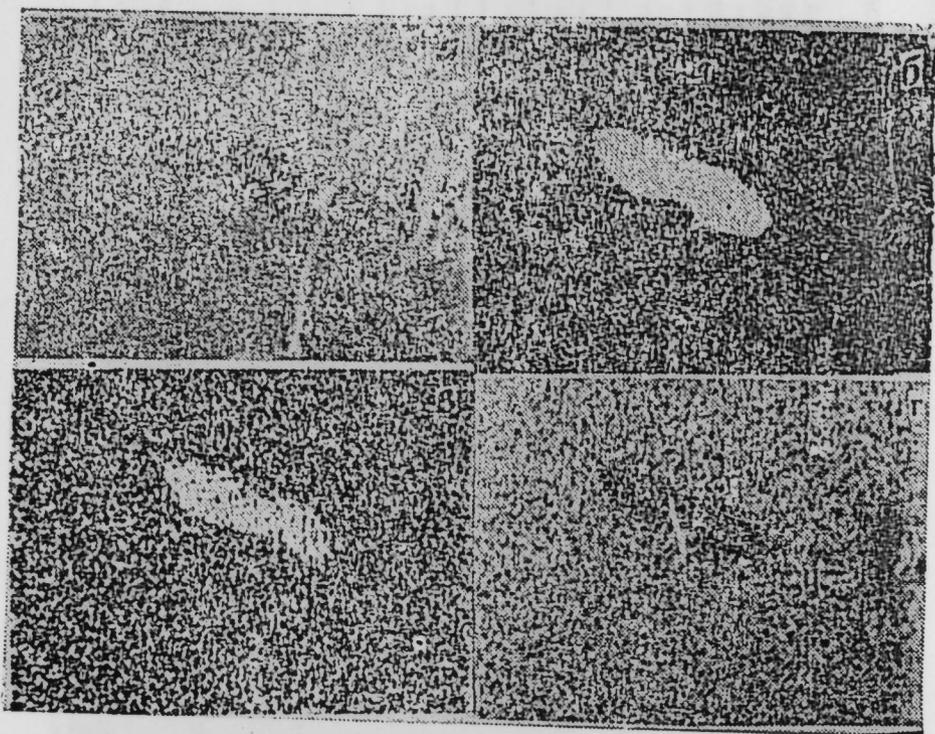


Рис. 4. Включения селенистого галенита в пирротине. Участок сканирования селенистого галенита размером  $70 \times 70$  мкм. Чедерское месторождение (обр. 4):  
а — в поглощенных электронах; б, в, г — в характеристическом рентгеновском излучении: б —  $PbM_{\alpha}$  (белое), в —  $S K_{\alpha}$  (белое), г —  $Se K_{\alpha}$  (белое)

обнаружен нами и встречается в парагенетической ассоциации с селеновисмутином, самородным висмутом, электрумом, кобальтсодержащим пирротинном, аллоклазитом, никелистым аллоклазитом, кобальтином, никелистым и сурьмянистым кобальтином, арсенопиритом, кобальтсодержащим арсенопиритом, кобальтпиритом, пирротинном, кобальтсодержащим пирротинном, халькопиритом, железистым сфалеритом и рядом перудных и гипергенных минералов. Зерна селенистого и серебристого галенита неправильной, иногда червеобразной формы размером от 0,01 до 0,1 мм. В отраженном свете кремовый: кремово-лосый (рис. 3). Слабо анизотропен.

Твердость селенистого галенита  $H=67-104$  кгс/мм<sup>2</sup>  $H_{cp}=74$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $P=20$  гс.

Травится HCl (1:1), при этом выявляется слабая зональная структура.

Химический состав галенита и селенистого галенита исследован с помощью микрозонда М-46 «Камека» (табл. 2).

С помощью микрозонда получена фотография участка сканирования размером  $100 \times 100$  мкм (рис. 4) и приведена запись кривых распределения свинца, селена и серы по профилю, проходящему через селенистый галенит (рис. 5).

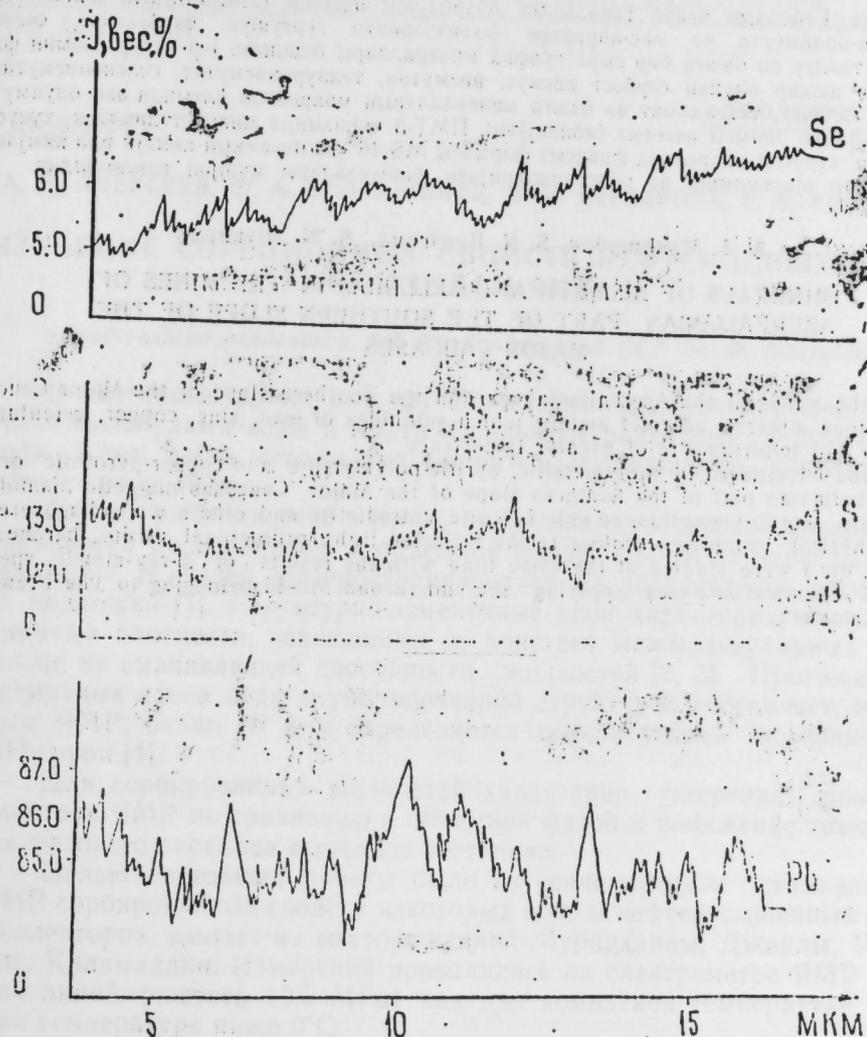


Рис. 5. Кривые распределения Pb, S и Se по профилю, проходящему через селенистый галенит. Чедерское месторождение (обр. Э-4)

#### Литература

1. Алиев Г. И. Закономерности размещения колчеданного оруденения Малого и Большого Кавказа (Азербайджанская ССР). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1981, № 2.
2. Махмудов А. И. Кобальтпирит в рудах месторождений Большого Кавказа. — В кн.: Вопросы минералогии и геохимии Азербайджана. Изд. АГУ, 1982.
3. Махмудов А. И. Геолого-структурные условия формирования и генезис кобальтового оруденения. — В кн.: Вопросы геологии месторождений полезных ископаемых Азербайджанской ССР. — М.: Недра, 1982.
4. Махмудов А. И. Минералогия кобальтовых руд. — М.: Недра, 1982.
5. Шихалибейли Э. Ш. Геологическое строение и развитие Азербайджанской части Южного склона Большого Кавказа. — Изд-во АН АзССР, 1956.

Институт геологии АН АзССР

Поступило 17.IV 1985

Ә. Н. Махмудов, С. Н. Бағырова, С. Н. Ниязова

**БӨЈҮК ГАФГАЗЫН ЧӘНУБ ГАНАДЫНЫН АЗӘРБАЈЧАН ҺИССӘСИ  
ЖАТАГЛАРЫНЫН ФИЛИЗЛӘРИНДӘ ВИСМУТ ВӘ СЕЛЕН МИНЕРАЛЛАРЫ**

Бөјүк Гафгазын чәнуб ганадынын Азәрбајчан һиссәси жатагларынын полиметал, колчедан-полиметал вә мис-пирротин филизләриндә гурғушун, синк, мис, селен, висмут, теллур вә башга бир сыра сульфид минераллары башлыча јер тутур. Һәмни филизләрдә ашкар олунан сәрбәст висмут, висмутин, теллуrowисмутит, селеновисмутин, селенли галенит, тетрадимит вә башга минералларын микроскоп алтында әкс олунмуш ишыгда рәнки, лшығы әксетмә габилјјәти, ПМТ-3 чһазында микросттликләри, хусуси чәкиләри, хусусән микрозонд франсыз фирмасы MS-46 «Камека»нын көмәји илә кимјәви тәркибләри өјрәнилмиш вә кристаллохимјәви формулалары мұәјјән едилмишдир.

A. I. Makhmudov, S. N. Bagirova, S. N. Niyazova

**MINERALS OF BISMUTH AND SELENIUM IN THE MINES OF  
AZERBAIJANIAN PART OF THE SOUTHERN SLOPE OF THE  
MAJOR CAUCASUS**

In the mines of the Azerbaijanian part of the Southern slope of the Major Caucasus various minerals are met among which sulphides of lead, zinc, copper, selenium-bismuth and tellurium are of greater importance.

In the constituent of polymetallic, pyritic-polymetallic and copper-pyrotinic ores of Azerbaijanian part of the Southern slope of the Major Caucasus nuggetic bismuth, bismuthin, seleno-bismuthin, selenic halenite, tetradimite and others were discovered. Their physical properties (colour in the reflected light, reflectional ability, hardness, density, etc.) were studied at the same time with the results of X-ray-metric, spectral and chemical analyses applying the microzond MS-46 belonging to the French firm "Kameka".

АЗӘРБАЈЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ  
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР  
ТОМ XLII ЧИЛД № 3 1986

УДК 553.98

ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ

**А. Д. АЛЕКСЕЕВ, Ш. А. БАЛАКИШИЕВ, Н. Н. СЕРЕБРОВА, Е. В. УЛЬЯНОВА  
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕФТЕНОСНЫХ ПОРОД  
МЕТОДОМ ЯМР**

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

В настоящее время для изучения взаимодействия пород-коллекторов с молекулами воды и нефти используют различные физические методы, в том числе методы импульсного и стационарного ядерного магнитного резонанса.

Структура жидкостей в слоях, прилегающих к твердой поверхности, изменяется по сравнению с объемной фазой. При этом происходит деформация  $H$ -связей, распространяющаяся на значительное расстояние от подложки [1]. Структурно-измененные слои характеризуются осцилляциями плотности, зависящими от констант межмолекулярных сил, а также от смачивающей способности жидкостей [2, 3]. Протяженность граничных слоев воды с упорядоченной структурой составляет, по данным ЯМР, около  $75 \text{ \AA}$  и определяется концентрацией поверхностных  $OH$ -групп [4].

Для сорбированных жидкостей характерно уширение линий их спектров ЯМР по сравнению с объемной фазой и понижение температуры фазового перехода в твердое состояние.

Целью настоящей работы было изучение методом стационарного ЯМР сорбированных свойств некоторых водо- и нефтенасыщенных пород-коллекторов, взятых из месторождений Мурадханлы, Джарлы, Кюровадаг, Каламаддин. Измерения проводились на спектрометре ЯМР широких линий (частота  $19,5 \text{ МГц}$ ) как при комнатной температуре, так и при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ .

Спектры ЯМР сорбированных жидкостей несут в себе информацию об энергии связи молекул сорбата с поверхностью минералов, величине барьера заторможенного вращения и временах корреляций молекул [5].

Насыщение образцов парами воды проводилось по методике, описанной в работе [6], в течение 6 ч. Пропитка нефтью производилась путем дозированного смачивания с последующей выдержкой в течение суток для лучшего проникновения в поровый объем.

На рис. 1 приведены кривые зависимости ширины линий ЯМР  $\Delta H$  от влажности (1а) и содержания нефти (1б), снятые при комнатной температуре.

Как видно из графиков, зависимость  $\Delta H$  от влажности  $W$  носит нелинейный характер. При малых степенях заполнения порового пространства горных пород наибольшая ширина линии, а следовательно, и наиболее сильная связь молекул воды с подложкой, наблюдается в глинах, наименьшая — в мергеле. Кроме того, зависимость  $\Delta H$  от влажност-

ли в глине и аргиллите носит одинаковый характер, объясняющийся, по-видимому, тем, что аргиллит — это высокометаморфизованная глина, в которой произошла перестройка структуры. При повышении влажности ширина линии стабилизируется. В глине это происходит при влажности 5,7%, поскольку поровый объем в ней велик (до 30%), а в аргиллите

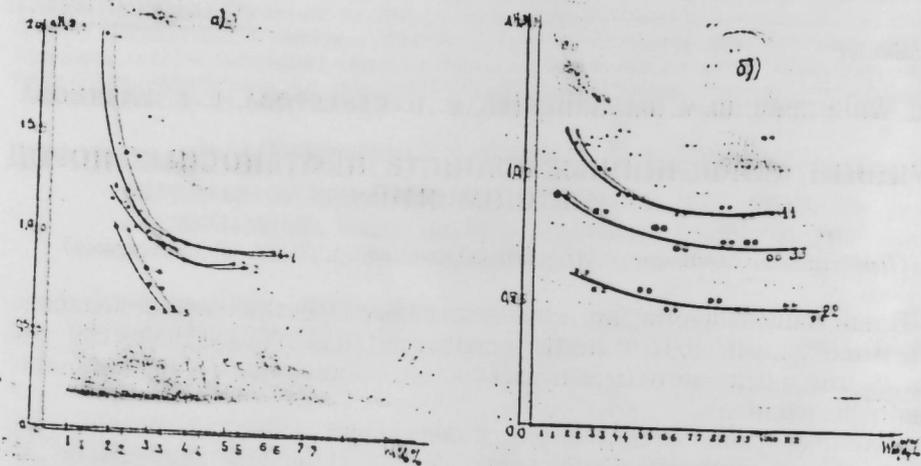


Рис. 1. Зависимость ширины линии ЯМР  $\Delta H$  от количества воды (а) и нефти (б) в породах при различных температурах (1 — глина, 2 — аргиллит, 3 — мергель)

лите поровый объем которого составляет 20%, такая стабилизация наблюдается уже при влажности 33,7%. В мергеле при той же влажности более содержится воды при влажности 33% и  $\Delta H$  не стабилизируется. Поровый объем в мергеле меньше, чем в аргиллите, поэтому и влажность его меньше. При повышении влажности пород путем простого смачивания подвижность молекул  $H_2O$  возрастает, а температура фазового перехода в твердое состояние понижается с 0°C, что свидетельствует о различии объемной фазы.

Свойства нефти по адочным породам носит несколько иной характер. Как видно из рис. 1 б, ширина линии ЯМР с увеличением содержания нефти в породах увеличивается. Это связано с тем, что в породах с большим содержанием нефти поровый объем больше, а следовательно, и подвижность молекул  $H_2O$  возрастает, а температура фазового перехода в твердое состояние понижается с 0°C, что свидетельствует о различии объемной фазы.

На рис. 2 приводятся результаты измерений температурной зависимости  $\Delta H$  для воды, нефти и водонефтяной смеси в глине и аргиллите. Как видно из рис. 2 а, кривые весьма близки между собой, хотя в аргиллите молекулы воды в твердом состоянии и тесно соседствуют, и в аргиллите — наоборот. Начиная от области  $-25^\circ C$ . При температуре  $-25^\circ C$  затормаживается трансляционное движение молекул в твердом состоянии от поверхности, а затем начинается структурное. Потенциальный барьер заторможенного вращения молекул  $H_2O$  в глине составляет 8,0 ккал/моль, а в аргиллите — 7,4 ккал/моль,

что свидетельствует об их более низкой энергии связи с поверхностью глины.

На рис. 2 б приведены температурные зависимости  $\Delta H$  нефти в глине и аргиллите. Нефть в глине сохраняет подвижность до более низких температур, чем в аргиллите, причем потенциальный барьер заторможенного вращения ее молекул в глине составляет всего  $\sim 5,5$  ккал/

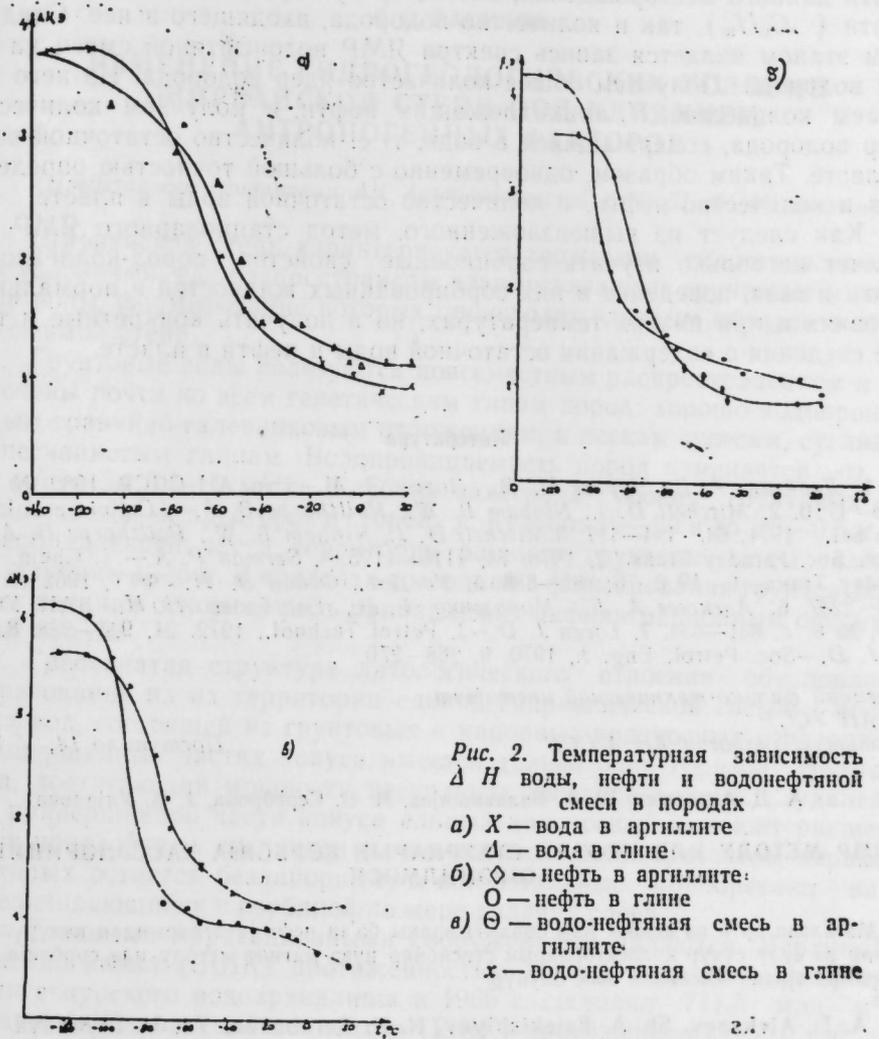


Рис. 2. Температурная зависимость  $\Delta H$  воды, нефти и водонефтяной смеси в породах

- а) X — вода в аргиллите
- Δ — вода в глине
- б) ◇ — нефть в аргиллите
- — нефть в глине
- в) ⊖ — водо-нефтяная смесь в аргиллите
- x — водо-нефтяная смесь в глине

моль, а в аргиллите — 7,3 ккал/моль. Переход в твердое состояние водонефтяной смеси в аргиллите происходит более резко и при более низкой температуре, чем в глине (рис. 2 в).

Была предпринята попытка разделить водонефтяную смесь при низких температурах, чтобы определить содержание остаточной воды в пласте. Однако, как видно из рис. 2, температуры перехода в твердое состояние как молекул  $H_2O$ , так и молекул нефти весьма близки между собой. Поэтому определить количество нефти и остаточной воды в пласте по низкотемпературным спектрам ЯМР не представляется возможным.

Вместо этого можно предложить следующий метод. При комнатной температуре производится запись спектра ЯМР водонефтяной смеси, содержащейся в образце породы, на ядрах углерода  $C^{13}$ . Интегральная интенсивность линии ЯМР образца сравнивается с интегральной интенсивностью линии ЯМР эталона с известным содержанием  $C^{13}$ . Поскольку известны естественная распространенность  $C^{13}$  и химсостав нефти данного месторождения, можно сразу определить как количество нефти ( $C_n H_m$ ), так и количество водорода, входящего в нее. Следующим этапом является запись спектра ЯМР водонефтяной смеси на ядрах водорода. Получаем общее количество ядер водорода. Из него вычитаем количество  $H$ , принадлежащих нефти, и получаем количество ядер водорода, содержащихся в воде, т. е. количество остаточной воды в пласте. Таким образом, одновременно с большой точностью определяется и количество нефти, и количество остаточной воды в пласте.

Как следует из вышесказанного, метод стационарного ЯМР позволяет не только изучать сорбционные свойства пород-коллекторов нефти и газа, поведение в них сорбированных жидкостей в нормальных условиях и при низких температурах, но и получать конкретные и точные сведения о содержании остаточной воды и нефти в пласте.

#### Литература

1. Дерягин А. В., Чураев Н. В., Зорин З. М. — Изв. АН СССР. 1982, № 8; с 1698—1710.
2. Mitchell D. J., Ninham B. W., Pailthorpe B. A. — J. Colloid and Interface Sci., 1974, 64, 194—197.
3. Mitchell D. J., Ninham B. W., Pailthorpe B. A. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, 1978, 74, 1116—1125.
4. Sermon P. A. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 1970, 76, 885—888.
5. Уо Дж., Федин Э. И. — ФТТ, 1962, № 4, с 2233—2237.
6. Алексеев А. Л., Морозенко Е. В., Сереброва Н. Н. — ДАН УССР 1979, № 8, с. 631—634.
7. Loren J. D. — J. Petrol. Technol., 1972, 24, 923—928.
8. Loren J. D. — Soc. Petrol. Eng. J., 1970, 9, 268—276.

Донецкий физико-технический институт  
АН УССР

Институт геологии АН АзССР

Поступило 14. V 1984

А. Д. Алексеев, Ш. А. Балакишиев, Н. Н. Сереброва, Я. В. Улянова

#### НМР МЕТОДУ ИЛЭ НЕФТЛИ СУХУРЛАРЫН СОРБСИЈА ХАССЭЛЭРИНИН ӨЖРЭНИЛМЭСИ

Мәгаләдә орта вә ашағы Күр овалығындакы бә'зи нефт јатагларындан кәтүрүлмүш нефтли вә сулу сухур коллекторлары стасионар нүвә магнит методу илә сорбсија хассәләринин өжрәнилмәсиндән бәһс олуңур.

A. D. Alexeev, Sh. A. Balakishiyev, N. N. Serebrova, Ye. V. Ulyanova

#### STUDY OF SORPTIONAL FEATURES OF OIL-BEARING ROCKS BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD

The aim of this article is to study by stationary nuclear magnetic resonance method sorptional features of some water- and oil-saturated rock collectors taken from Muradhanly, Djarly, Kurovdag and Kalamaddin deposits and lower and middle Kurinskaaya trough.

С. О. РАСУЛОВ

#### ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ШИРВАНСКОЙ СТЕПИ ПОД ВЛИЯНИЕМ АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ

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

Ширванская степь характеризуется сложными гидрогеологическими условиями, где распространены взаимосвязанные грунтовые и напорные воды, формирование которых происходит главным образом в пределах самой степи.

Грунтовые воды пользуются повсеместным распространением и приурочены почти ко всем генетическим типам пород: хорошо водопроницаемым гравийно-галечниковым отложениям, к пескам супесям, суглинкам и песчанистым глинам. Водопроницаемость пород изменяется от 5—10 м/сут до 0,1—1 м/сут. Глубина залегания уровня грунтовых вод уменьшается от предгорья в сторону р. Куры от 10—20 и до 1,0—0,5 м. На преобладающей части территории равнины грунтовые воды залегают на глубине 1—5 м. В пределах последней в формировании грунтовых вод в их питании основная роль принадлежит инфильтрационным оросительным водам.

Гребенчатая структура литологического строения обуславливает образование на их территории единой гидравлической системы подземных вод, состоящей из грунтовых и напорных водоносных горизонтов. В привершинных частях конуса имеется только один горизонт грунтовых вод, достигающий мощности нескольких десятков метров. С удалением от привершинной части конуса единый водоносный горизонт расщепляется прослойками суглинков и глины на несколько горизонтов, первый из которых остается безнапорным, а все остальные приобретают напор, увеличивающийся с глубиной по мере падения слоев.

Главными ирригационными сооружениями являются Верхне-Ширванский канал (ВШК) протяженностью 123 км, водозабор которого из Мингечаурского водохранилища в 1965 г. составил 711,5 млн м<sup>3</sup>, и Главный Ширванский коллектор (ГШК) протяженностью 210 км.

В настоящее время в пределах Ширванской степи благодаря хозяйственной деятельности человека режим грунтовых вод в зависимости от ирригационно-хозяйственных условий территории находится в разных последовательных стадиях.

I стадия — с развитием орошения в условиях слабой и плохой естественной дренированности земель с повышением уровня грунтовых вод за счет вылова легкорастворимых солей из почвогрунтов зоны аэрации увеличивается величина общей минерализации грунтовых вод. В указанной стадии с ростом минерализации грунтовых вод увеличивается значение соотношения  $\frac{Cl}{SO_4}$  в водах, а в почвогрунтах зоны аэрации, наоборот,

рот, уменьшается значение этой величины. Сезонный внутригодовой режим вод на этой стадии характеризуется слабовыраженными значениями экстремумов уровня и минерализации грунтовых вод, иногда до полного отсутствия от трендовой кривой.

Во II стадии продолжающиеся орошение и промывка зоны аэрации приводят к наступлению периода, когда концентрация солей в инфильтрационных водах становится меньше текущей минерализации грунтовых вод. Описываемая стадия наступает в период, когда наиболее легко растворимые соли вымываются из зоны аэрации и в их фильтрующей воде наблюдается тенденция к уменьшению соотношения  $\frac{Cl}{SO_4}$ .

Сезонные экстремумы уровня и минерализации грунтовых вод характеризуются небольшими амплитудами.

В дальнейшем с приближением уровня грунтовых вод к дневной поверхности в зависимости от аридности климата степени дренированности и засоленности земель меняется направленность гидрохимического процесса, т. е. наступает III стадия. За счет выпаривания повышается минерализация грунтовых вод и увеличивается значение соотношения  $\frac{Cl}{SO_4}$  в почвогрунтах зоны аэрации. Именно на этой стадии изменяется характер составляющих сезонного и многолетнего режима грунтовых вод.

Трендовые кривые уровня и минерализации грунтовых вод имеют циклическую форму многолетнего режима с четкими сезонными изменениями, обусловленными колебаниями результирующего питания грунтовых вод и расходами их на испарение и транспирацию. Режим содержания почвогрунтов зоны аэрации в сезонном разрезе в общем коррелируется с режимом минерализации грунтовых вод, а в многолетнем, постепенно приобретаая цикличность, обычно имеет вырожденную тенденцию к соленакоплению. В результате развивается «вторичное» засоление земель.

В условиях с удовлетворительной естественной дренированностью этот процесс может не протекать, так как в этих условиях размеры стабилизирующей минерализации грунтовых вод меньше «критической» для засоления. Однако, как показывают данные режимных наблюдений в скважинах, расположенных в условиях работы дренажных систем, этот процесс имеет различные степени интенсивности, зависящие от эффективности работы дренажных систем. При наиболее удовлетворительной работе дренажных систем уровень и минерализация грунтовых вод стабилизируются в годовом разрезе, а сезонный режим, имея различные ясно выраженные амплитуды, компенсируется дренажем и суммарным испарением, причем роль первого превосходит вторую (испарения).

В случаях недостаточно эффективной работы дренажа, хотя в первые годы и наблюдается некоторое снижение уровня и минерализации грунтовых вод, в дальнейшем этот процесс замедляется, а в сезонном режиме в минерализации грунтовых вод прослеживается некоторый рост после вегетационного периода в зоне аэрации и при вымыве солей в грунтовых водах.

На основании приведенных выше данных можно констатировать, что по многолетним данным гидрогеологические условия Ширванской степи (глубина залегания уровня, химический состав и минерализация

грунтовых вод) претерпевают заметные и ощутимые изменения, охватывающие почти 80—85% всей территории Ширванской степи.

Под влиянием искусственных режимобразующих факторов на преобладающей части территории степи имеет место аккумуляция грунтовых вод — пополнение их запасов за счет инфильтрации поверхностных поливных вод из массивов орошения и фильтрационных потерь из ирригационных систем. Процессе аккумуляции интенсифицируется во время зимних оратов, промывок почв и усиливается за счет атмосферных осадков, выпадающих в зимний период, в течение которого практически отсутствует испарение влаги с поверхности почвы. Процессе аккумуляции в свою очередь влечет за собой ухудшение мелниоративного состояния земель.

Предотвращение вышеназванных нежелательных явлений требует применения безотлагательных эффективных мероприятий: урегулирования водоподдачи на массивы орошения путем применения наиболее рациональных и новейших методов полива, воздержания от сверхнормативного чрезмерного полива земель, реконструкции ирригационных систем и увеличения их КПД, расширения коллекторно-дренажных сетей на участках со слабой естественной дренированностью земель и регулярного очищения их водоприемной части от заиления и засорения.

#### Литература

1. Волобуев В. Р. О критическом уровне грунтовых вод, засоляющих почву. — ДАН АзССР, 1966, № 3.
2. Исрафилов Г. Ю. Об изменении глубины залегания и гидрогеологического потока грунтовых вод Кура-Араксинской низменности за последние 30—35 лет. — Уч. зап. АГУ, 1965, № 1.
3. Расулов Г. О. К вопросу влияния орошения на режим уровня подземных вод Ширванской степи. — ДАН АзССР, 1969, № 4.
4. Расулов Г. О. К вопросу формирования подземных вод Ширванской степи. — В сб.: Гидрогеология и инженерная геология аридной зоны СССР, 1966, № 6.

А.И.С.

Поступило 17. III 1982

Г. О. Расулов

#### АНТРОПОГЕН АМИЛЛОРНИИ ТӘСИРИ НӘТИЖӘСИНДӘ ШИРВАН ДУЗУ ГИДРОГЕОЛОЖИ ШƏРАИТИНИ ДӘЛИШМӘСИ

Мағаллада Ширван дузу Җералты суларының режиминә анд ма'ауматларын үмуми-ландирләмәни вә сон 50 йл аразидә анаралли ирригасија индәри нәтижәсиндә гидрогеоложи шәрәитини дәлишмәсиндәки таһунауғуналуғлар мурәҗәи едиәмәлидир.

Г. О. Расулов

#### THE CHANGE OF HYDROGEOLOGICAL CONDITIONS OF SHIRVAN STEPPE UNDER THE INFLUENCE OF ANTHROPOGEN FACTORS

Materials on underground water regime of Shirvan steppe are generalized in the article. Regularity in the change of hydrogeological conditions, occurred under the influence of irrigational-economic activity for the last 50 years, is ascertained.

Акад. АН АзССР А. Д. СУЛТАНОВ, З. Я. КРАВЧИНСКИЙ

### КАРБОНАТНОСТЬ ПЕСЧАНО-АЛЕВРИТОВЫХ ПОРОД ПРОДУКТИВНОЙ ТОЛЩИ-КРАСНОЦВЕТА ЮЖНО-КАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

Терригенные породы-коллекторы состоят преимущественно из двух основных частей—обломочной и цементирующей, а также некоторого количества примесей. Различие структур и вещественного состава как обломочного, так и цементирующего материала воздействует на коллекторские свойства пород.

Цементирующая часть в терригенных породах-коллекторах присутствует в различных количествах—от долей процента до 50. Минеральный состав цемента разнообразен. Наиболее распространены кальцитовый, глинистый, при этом первый существенно влияет на коллекторское свойства пород.

В настоящее время для объектов, ограниченных как по площади, так и в глубину установлены зависимости между отдельными литологическими параметрами (гранулометрический состав пород, пористость, проницаемость) и содержанием цементирующего материала в песчано-алевритовых породах.

Вместе с тем, представляет большой интерес выявление характера количественного изменения карбонатности пород в пределах крупных геотектонических регионов, отличающихся непостоянством литологической характеристики пород, резкими колебаниями глубин залегания одновозрастных отложений.

Настоящие исследования выполнены по Южно-Каспийской впадине—значительной по размерам области прогиба земной коры, протягивающейся в субширотном направлении и содержащей множество брахиантиклинальных поднятий.

Южно-Каспийский бассейн включает в себе мощный комплекс антропогеново-неогеновых и палеогеновых отложений, в том числе и среднеплиоценовые (продуктивная толща-красноцвет). Продуктивная толща (ПТ)-красноцвет—синхроничные по возрасту отложения представлены чередованием песчано-алевритовых и глинистых пород. Характер глины, в особенности минералогический состав алевро-песчаных пород в различных районах развития ПТ-красноцвета заметно отличается.

Геотектонические, фацально-литологические, термодинамические особенности ПТ-красноцвета обусловили непостоянство коллекторских свойств пород, в том числе и карбонатности.

Характеристика и особенности пространственного размещения пород-коллекторов рассматриваемого комплекса отложений изложены в исследованиях [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

При построении карт карбонатности песчано-алевритовых пород (рис. 1, 2) использованы среднеарифметические значения растворимой части песчано-алевритовых пород\*.

Карбонатность песчано-алевритовых пород рассматривается в региональном плане раздельно для верхнего и нижнего подъяруса ПТ-красноцвета (рис. 1, 2).

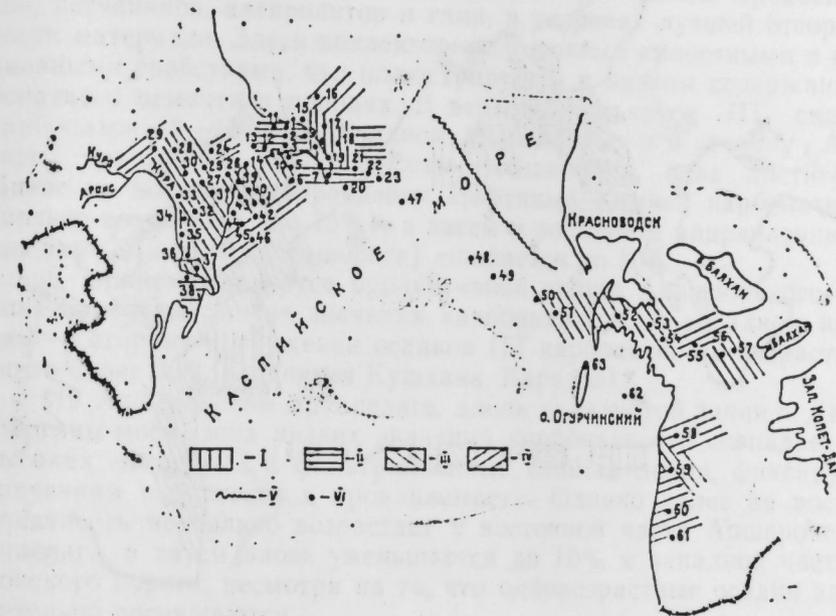


Рис. 1. Содержание глинисто-карбонатного цемента в песчано-алевритовых породах верхнего подъяруса продуктивной толщи-красноцвета Южно-Каспийской впадины: карбонатность пород, %: I—до 10; II—от 10—15; III—15—20; IV—более 20; V—границы эпиконтинентальной платформы; VI—площади с содержанием карбонатного цемента: 1—Балаханы-Сабунчи; 2—Сураханы; 3—Карачухур; 4—Зых; 5—О. Песчаный; 6—Бахар; 7—Зыря; 8—Кала; 9—Бузовны-Маштаги; 10—Бибиэйбат; 11—Би-нагады; 12—Локбатан; 13—Кергез-Кызылтеле; 14—Карадаг; 15—Мар-дакяны-море; 16—Б. Апшеронская; 17—Б. Дарвина; 18—К. Григоренко; 19—Гюргяны-море; 20—Южная; 21—О. Жилой; 22—Грязевая Сопка; 23—Нефтяные Камни; 24—Рагим; 25—Солохай; 26—Дуванный; 27—28—Котурдаг; 28—М. Харамы; 29—Падар; 30—Мишовдаг; 31—Калмас; 32—Кюрсангя; 33—Кюровдаг; 34—Карабаглы; 35—Бабазанан; 36—Дуровдаг; 37—Хиллы; 38—Нефтчала; 39—Сангачалы-море; 40—Дуванный-море; 41—Булла; 42—Булла-море; 43—Аляты-море; 44—Хамамдаг-море; 45—О. Свиной; 46—К. Персиянина; 47—28 Апрелья; 48—Б. Ливанова; 49—Б. Губкина; 50—Б. Жданова; 51—Б. Лам; 52—Челекен; 53—Котур-Тепе; 54—Барса-Гельмес; 55—Небит-Даг; 56—Мон-Челекен; 57—Урунджук; 58—Кардашлы; 59—Камышджа; 60—Окарем; 61—Миасер; 62—Западно-Эрдеклинская; 63—Северо-Огурчинская

Продуктивная толща Нижнекуринской впадины представлена глинисто-песчаным чередованием. В северо-западной части и на северо-востоке прогиба она более глиниста. В юго-западной и центральной

\* Среднеарифметические значения карбонатности по отдельным площадям определялись из следующего количества анализов. По верхнему подъярусу ПТ-красноцвета, например, о. Песчаный—170, Локбатан—56, Карадаг—14, Нефтяные Камни—65 Кала—46 и др. а по нижнему подъярусу—Би-нагады—234, Аташкя—58, Бибиэйбат—270 и др.

частях разрез ПТ обогащен песчаным материалом. Это непостоянство литофациального состава пород хорошо иллюстрируется содержанием глинисто-карбонатного цемента в песчано-алевритовых породах.

В верхнем подъярусе продуктивной толщи наибольшие значения карбонатности (20% и более) в северо-западном (Падар) и в северо-

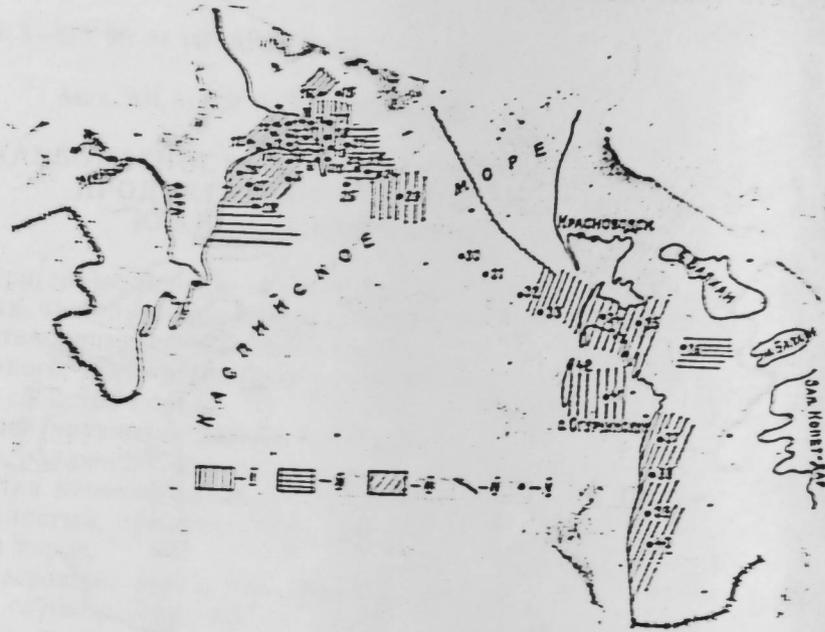


Рис. 1. Содержание глинисто-карбонатного цемента в песчано-алевритовых породах верхнего подъяруса продуктивной толщи красноцвета Южно-Кавказской впадины карбонатность пород, %: I—до 10; II—10—15; III—более 15; IV—граница западнокавказской платформы; V—площадь с содержанием карбонатного цемента: 1—Балаханы-Сабунчи-Рамизы; 2—Сурацканы; 3—Карацукур-Зых; 4—о. Песчаный; 5—Бахар; 6—Зыра; 7—Кали; 8—Бузовны-Маштага; 9—Базагады; 10—Сулутеде; 11—Локбатин; 12—Кушканы; 13—Карадаг; 14—Мардакянское море; 15—Б. Цорручи; 16—Б. Апшеронский; 17—Б. Дарвина; 18—Артема Северная; 19—Артема Южная; 20—Гюргяны-море; 21—К. Григоренко; 22—С. Жидой; 23—Гризовая Сова; 24—Нефтяные Камни; 25—Южная; 26—Сангиль-море; 27—Дуванский-море; 28—Була-море; 29—28 Ад-рели; 30—Б. Ливанова; 31—Б. Губали; 32—Б. Жданова; 33—Б. Лам; 34—Челенек; 35—Котур-тепе; 36—Небат-Даг; 37—Кардашлы; 38—Крышкычки; 39—Ондрак; 40—Мласер; 41—Западно-Эрдэмлякская; 42—Северо-Огурчакская

восточном (Ширван, Баязов) участках прогиба. В направлении на юго-запад и в центральную часть карбонатность пород уменьшается, что влечет за собой улучшение емкостных и фильтрационных свойств пород.

В Бакинском архипелаге в разрезе верхней части продуктивной толщи доминирует глинистый материал, увеличивающийся в процентном отношении в южном направлении. Соответственно этому изменяется и карбонатность пород, увеличивающаяся также в южном направлении и составляющая на поднятиях о. Свиной и К. Персиянских 20% и более.

В Кюбюкском разрезе верхнего отдела ПТ преимущественно глини-

тый, слабо дифференцирован. Между тем, при относительно небольшой глубине залегания продуктивной толщи коллекторские свойства песчано-алевритовых пород невысокие, что вызвано, наряду с прочим, высокой примесью глинисто-карбонатного цемента, достигающего 15—20%.

На Апшеронском полуострове разрез ПТ—частое чередование песков, песчаников, алевролитов и глин, в условиях лучшей отсортированности материала. Здесь коллекторы с высокими емкостными и фильтрационными свойствами, что иллюстрируется и низким содержанием карбонатного цемента в породах. В верхнем подъярусе ПТ содержание карбонатов 10—15%. В западном направлении и в сторону Апшеронского архипелага карбонатность уменьшается, едва достигая 10%. Далее на восток в направлении Нефтяных Камней карбонатность несколько возрастает (до 15%), а затем в восточном направлении (западная часть Апшеронского порога) снижается до 10%.

В нижнем подъярусе продуктивной толщи Апшеронского полуострова отмечены низкие значения карбонатности. В западном направлении—в сторону погружения осадков ПТ карбонатность возрастает, достигая более 20% (поднятия Кушхана, Карадаг).

На Апшеронском архипелаге, вдоль складчатой линии б. Дарвина—Гюргяны-море, зона низких значений карбонатности совпадает с зоной высоких емкостных и фильтрационных свойств пород, фиксируемой по значениям пористости и проницаемости. Однако далее на восток карбонатность несколько возрастает в восточной части Апшеронского архипелага, а затем вновь уменьшается до 10% в западной части Апшеронского порога, несмотря на то, что разновозрастные осадки здесь значительно погружаются.

В Челекено-Ливановской зоне поднятия красноцветные отложения—чередование глин, алевритов, песков и их сцементированных разностей. Отличительная особенность зоны—разнообразный гранулометрический состав пород и некоторое увеличение глинистого материала в составе последних.

Уменьшение роли песчаных и возрастание алевритовых частиц влечет за собой увеличение количества цементирующего материала, составляющего в верхнем красноцвете более 20%, а в нижнем—10—15%.

В Центральном Прибалханье фациальный состав пород красноцветной толщи заметно улучшается. Разрез представлен хорошо отсортированными породами—мелкозернистыми песками, алевритами в чередовании с глинистыми прослоями.

В верхнем и нижнем подъярусах красноцвета содержание глинисто-карбонатного цемента варьирует в интервале 15—20% и несколько увеличивается на поднятии Котур-Тепе (20% и более). Такое увеличение карбонатности в пределах Котур-Тепинской складки объясняется как литофациальными особенностями нижнекрасноцветных отложений, так и их глубокой погруженностью.

В Гограньдаг-Окаремском районе роль песчаных образований заметно снижается. В гранулометрическом составе пород доминирует алевритовая и глинистая фракции. А это влечет за собой увеличение количества цементирующего материала в породах до значений 20% и более в верхнекрасноцветных отложениях и более 15% в нижнем красноцвете. В направлении на юг к Чикишлярскому и Аджиябскому поднятиям карбонатность нижнекрасноцветных отложений достигает более 30%.

Оценивая характер изменения карбонатности песчано-алевритовых пород в региональном плане следует обратить внимание на данные, полученные в последние годы по Туркменскому шельфу (поднятия Северо-Огурчинское и Западно-Эрдеклинское). Песчано-алевритовые породы нижнекрасноцветных отложений Западно-Эрдеклинского поднятия характеризуются низкими значениями глинисто-карбонатной примеси до 10%, причем соответствуют они интервалам глубин более 5 тыс. м.

Таким образом, в рассматриваемом регионе выявляется пестрое распределение пород с различным содержанием цементирующего материала. Зоны повышенной карбонатности сменяются зонами более низкого значения этого параметра, при этом контуры зон имеют самое различное очертание. Чередование зон различной карбонатности песчано-алевритовых пород обусловлено фациально-литологическими особенностями — составом обломочного материала, степенью отсортированности его. Наименьшая карбонатность отвечает участкам региона, в котором породы сложены из песков, алевритов и слабо-цементированных песчаников в условиях лучшей отсортированности материала. Напротив, наибольшая карбонатность сопутствует районам, в которых породы представлены цементированными песчаниками, алевритами и глинами.

Определенное влияние на карбонатность пород оказывает глубина погружения осадков. Последняя, как правило, содействует увеличению глинисто-карбонатной примеси в породах. Свидетельством тому данные по Бакинскому архипелагу, Центральному Прибалханью, где карбонатность пород возрастает до значений 20% и более. Вместе с тем следует подчеркнуть, что отмеченная тенденция не является обязательной. Она полностью исчезает в тех районах исследуемой территории, где складываются благоприятные для уменьшения карбонатности условия, причем и в интервалах глубин более 5 тыс. м. Этому содействуют геотермические условия района. При благоприятном сочетании последнего кальцит, как продукт хемогенный, образовавшийся в стадии седиментогенеза или позже растворяется и удаляется из породы, тем самым освобождая часть порового пространства, что повышает коллекторские свойства пород.

Этим можно объяснить низкую карбонатность пород западной части Апшеронского порога и восточного шельфа Южного Каспия. Видимо, в направлении глубоководной части Южного Каспия еще более улучшатся условия для вторичного преобразования коллекторов. Между тем, благоприятное сочетание высоких коллекторских свойств пород со структурными условиями и наличие покровов будет содействовать формированию нефтегазовых залежей и их надлежит учесть при планировании и проведении поисково-разведочных работ на нефть и газ.

#### Литература

1. Алиев А. Г., Ахмедов Г. А. Коллекторы нефти и газа мезозойских и третичных отложений Азербайджана. — Баку: Азнефтеиздат, 1958, с. 298.
2. Ализаде А. А., Ахмедов Г. А., Аванесов В. Т. Каталог коллекторских свойств продуктивной толщи Азербайджана. — Баку: Элм, 1972, с. 246.
3. Закономерности размещения залежей нефти и газа в Юго-Западной Туркмении. — М.: Недра, 1970, с. 167.
4. Каталог коллекторских свойств продуктивной толщи Азербайджана. — Баку: Элм, 1971, с. 386.
5. Маркова Л. П., Гнатюк Р. А. Коллекторские свойства плиоценовых пород Прибалханской депрессии Юго-Западного Туркменистана. — Изв. АН Туркмен. ССР, № 6, 1959.
6. Сул-

танов А. Д. Продуктивная толща западного борта Южно-Каспийской впадины. — Баку: Изд-во АН АзССР, 1949, с. 183.

7. Султанов А. Д., Горич В. А. Продуктивная толща западного борта Южно-Каспийской впадины. — Баку: Азернешр, 1963, с. 290.

Институт геологии АН АзССР

Поступило 2.X 1985

Э. Ч. Султанов, З. Г. Кравчински

#### ЧӘНУБИ ХЭЗЭР ЧӨКӘКЛИЈИНИН МӘҺСУЛДАР ГАТЫ (ГЫРМЫЗЫ ГАТ) ЧӨКҮНТҮЛЭРИНИН ГУМЛУ-АЛЕВИТЛИ СҮХУРЛАРЫНЫН КАРБОНАТЛЫЛЫҒЫ

Мәгаләдә Чәнуби Хәзәр чөкәклијинин мәһсулдар гат (Гырмызы гат) чөкүнтүләринин гумлу-килли сүхурларынын рекионал планда карбонатлылығына бахылып. Бу мәсәдлә мәһсулдар гатын (Гырмызы гатын) алт вә үст жарыммәртәбәләри ајрылыгда өјрәнилип.

Мүәјјән едилмишидир ки, мүхтәлиф тәркибли сементләшидричи материалларын сүхурларда гармагарышыг пәјланмасы фәтснәл-литоложи дәјишикликләрә сәбәб олур.

Чөкүнтүләрин рекионал јүкләнмәси дә сүхурларда киллилијин артмасына сәбәб олур. Анчаг Абшерон астанасынын Гәрб һиссәси вә Туркәннстан шелфиндә бу чөкүнтүләр 4—5 мин вә даһа дәриндә јүкләнир вә сүхурларда калснумун мигдары 10%-дән чоһ олмур.

Чәнуби Хәзәр чөкәклијиндә бу чөкүнтүләрдә карбонатлығын мигдарча пәјланмасы хусусијјәтләри дә мүәјјән едилмишидир. Абшерон астанасында вә Туркәннстанын шелфиндә ахтарыш-кәшфијјат ишләринин планлашдырылмасы заманы бу мәлүматлар нәзәр алынмалыдыр.

A. D. Sultanov, Z. Ya. Kravchinsky

#### CARBONATE CONTENT OF SANDY-ALEURITIC ROCKS OF THE PRODUCTIVE STRATUM-KRASNOTSVET OF THE SOUTH-CASPIAN DEPRESSION

Carbonate content of sandy-aleuritic rock is considered in the whole South-Caspian depression separately for the upper and lower substages of the productive stratum-krasnotsvet.

The various distribution of rocks with different content of cementing material is revealed what is due to facial-lithological characteristics of rocks.

Submergence of sediments promotes the increase of argillaceous-carbonaceous impurity in the rocks as well. But it is observed not everywhere. In the western part of Apsheronian sill and in the Turkmenian shelf, where the sediments under consideration are submerged down to the depth of 4,000—5,000 metres and more, the content of calcium doesn't exceed 10%.

The conducted analysis reveals the peculiarities of quantitative distribution of carbonate content in sandy-aleuritic rocks of the productive stratum-krasnotsvet of the South-Caspian depression. Data on the western part of the Apsheronian sill and Turkmenian shelf should be taken into consideration while preparing to and carrying out prospective works.

**РАЗВИТИЕ РАСТИТЕЛЬНОСТИ ШИРВАНИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ**

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. Абуталыбовым)

Ширванская наклонная равнина, входящая в состав Кура-Араксинской низменности, занимает 748 тыс. га площади. Из них 187,7 тыс. га используются под зимние пастбища. Здесь в основном встречаются пустынный и полупустынный типы растительности, развитие которых связано со сроками и интенсивностью вегетации основных эдификаторов фитоценозов. В карганно-полынно-эфемеровом фитоценозе эдификаторами являются полынь и карган (*Artemisia fragrans* и *Salsola dendroides*); в полынно-эфемеровом — полынь (*Artemisia fragrans*); в эфемеровом фитоценозе доминантами являются однолетний злак—овес волосистый (*Avena pilosa*) и злак-эфемеронид мятлик луковичный (*Poa bulbosa*).

По климатическому разделению Ширвань относится к Центрально-степной области с сухим субтропическим климатом [4].

Как известно, решающая роль в развитии растительности принадлежит метеорологическим факторам [1]. Не вызывает сомнений и то, что из комплекса метеорологических факторов первостепенное значение в размещении фитоценозов принадлежит температурному и световому режимам и условиям увлажнения.

Ввиду того, что развитие эфемеров и эфемеронидов начинается в осенний период, все факты излагаются не по календарному году, а по вегетационному (с сентября по август смежных лет).

Вегетационные годы (1977—1981) характеризуются определенными метеорологическими данными (табл. 1).

Условия 1977—78 и 1980—81 вегетационных лет по среднегодовому количеству осадков почти одинаковы (391,3 и 400,8 мм). По сравнению с 1978—79 вегетационным годом (269,4 мм), 1979—80 вегетационный год отличается сравнительно обильными осадками (351,7 мм). Однако, для развития растительности и для урожая решающее значение имеет не среднегодовое количество осадков, а распределение их по сезонам года и по месяцам. Так, например, урожай за 1980—81 вегетационный год, несмотря на наибольшее среднегодовое количество осадков (400,8 мм), был низким, что объясняется недостатком осадков в осенне-зимний период года.

Наиболее благоприятными для развития растительного покрова по урожайности оказались 1977—78 и 1979—80 годы. В эти годы количество осадков в течение осенне-зимнего и весеннего периодов было распределено более или менее равномерно. Менее благоприятный для развития растительного покрова 1980—81 вегетационный год отличался от

Среднемесячная температура и осадки по данным Кюрдамирской метеорологической станции

Годы	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	В среднем за год
Температура в °С													
1977—78	21,9	14,1	9,7	4,7	3,7	4,4	9,2	13,6	17,4	22,1	29,0	27,8	14,8
1978—79	23,8	16,2	6,1	5,2	3,7	5,0	9,5	13,7	19,9	23,5	28,2	27,8	15,2
1979—80	24,3	16,3	10,7	6,0	1,6	3,9	6,9	13,9	19,8	24,9	29,1	26,0	15,3
1980—81	20,8	14,5	11,0	6,9	6,0	6,4	6,6	12,4	17,9	24,5	26,2	26,3	14,9
Осадки в мм													
1977—78	20,0	85,9	21,7	32,5	21,5	31,6	19,4	11,6	83,9	38,4	3,8	18,0	391,3
1978—79	0,0	12,4	56,5	30,1	11,8	45,7	24,7	34,8	17,0	35,7	0,4	0,3	269,4
1979—80	0,3	77,0	31,6	10,7	41,2	36,1	37,0	30,3	38,2	39,3	0,0	9,6	351,7
1980—81	24,3	327	9,6	10,8	4,6	22,6	54,6	55,3	57,9	22,8	35,8	69,8	400,8

более благоприятного 1977—1978 недостаточным количеством осадков в осенне-зимний период года.

Флористический состав полупустынной и пустынной растительности Ширвани представлен почти 80 видами растений. Особенно часто здесь встречаются представители семейств сложноцветных, мятликовых и крестоцветных. Остальные семейства представлены небольшим числом видов. Ритмику развития полупустынных растений изучали по методу И. Г. Серебрякова [3].

В зависимости от климатических условий различных лет рост и развитие растительного покрова начинается в разные сроки. Ранняя вегетация отмечалась в 1977—78 и 1979—80 годы; всходы эфемеров появились в осенне-зимний период. Этому предшествовало значительное выпадение осадков в осенне-зимние периоды и установившаяся среднемесячная температура свыше 8°С, при которой начинается прорастание семян ранне-весенних эфемеров и эфемеронидов. Поздняя вегетация в 1980—81 году обусловлена недостаточным количеством осадков в осенне-зимний период, что приостановило развитие растений до конца марта — начало апреля.

Было установлено, что в зависимости от метеорологических условий с запаздыванием наступления осенней вегетации у большинства видов, растущих в полупустыне, запаздывают и их последующие фенологические фазы [2].

Первыми всходят весенние однолетники с зимне-весенней или весенней вегетацией (эфемеры): *Eremopyrum triticeum*, *Cerastium perfoliatum*, *Frophila verna*, *Torularia contortuplicata*, а вскоре за ними *Pterotheca obovata*, *Aegilops cylindrica*, *Eremopyrum orientale*. Со второй половины марта всходит раннелетник *Bromus japonicus*.

Одновременно с первыми всходами эфемеров отращают и эфемерониды: *Poa bulbosa*, *Allium tubellum* и *Gagea commutata*.

Фаза цветения у весенних однолетников и эфемеронидов наступает через 20—25 дней после начала вегетации, так как в условиях Ширвани эти растения изредка подвергаются влиянию заморозков и низких температур, замедляющих их развитие.

За годы наблюдений раннее цветение (конец февраля—начало мар-

та) отмечалось в 1980—81 году у раноцветущих эфемеров, так как зимой период не было сниженной температур. Массовое цветение при хорошем вегетационном годе падает на конец марта; иногда наблюдаются колебания в 10—15 дней в ту или другую сторону. Только у злаков время цветения сравнительно устойчиво по годам (вторая и третья декады апреля). Из-за своей немногочисленности цветущие весенние одуванчики, кроме злаков, аспекта не образовывали.

В конце апреля—начале марта цветут и плодоносят доминанты эфемеровой группировки *Aegilops cylindrica* и *Poa bulbosa*; а большинство видов растений в это время кончает свой цикл развития, желтеет и выгорает. Однако при достаточном количестве влаги в этот период, а также при наличии температур, не превышающих 30°C развитие растений-эфемеров может продолжаться до второй половины июня. Так было в 1977—78 и 1980—81 годы, когда в конце апреля прекратили вегетацию раноцветущие эфемеры, а в начале июня—злаки.

С развитием растительности меняется по сезонам года как яркость, так и покрытие. Общее покрытие осенью достигает 40—45%. В начале апреля, когда эфемеры пышно развиваются, общее покрытие достигает 79—80%. В это время образование зеленых листьев в несколько раз превосходит их отмирание.

Нужно отметить, что в связи с метеорологическими условиями в эфемеровой фитоценозе из года в год меняются доминанты, что отражается на урожайности фитоценоза. Если в 1978—79 вегетационном году здесь доминировал *Zerna rubens*, то в 1979—80 году—*Aegilops cylindrica*, а в 1977—78—*Avena pilosa*. Из этих доминантов наибольший урожай дает фитоценоз с последним. Доминанты этих фитоценозов составляют основную надземную массу травостоя и являются злаковыми эфемерами. Поэтому, для получения устойчивого урожая необходимо проводить подсевы из числа указанных доминантов, в особенности *Avena pilosa*.

В зависимости от погодных условий полкустарнички полыни и каргана начинают свою вегетацию со второй половины февраля или в конце марта—начале апреля, что также зависит от метеорологических условий. Полынь бутонизирует в августе—сентябре, а в сентябре—октябре цветет. Плодоносить полынь начинает в ноябре и может продолжать плодоношение до конца декабря. Фенология каргана сходна с фенологией полыни. В неблагоприятные годы в летний период полынь и карган сбрасывают нижние листья. При наступлении благоприятных условий, то есть осенью, с выпадением осадков, начинается отрастание побегов у каргана и отрастание побегов и образование листьев у полыни.

Обобщая вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

1. Сроки вегетации растительности Ширвани играют большую роль при формировании растительного покрова фитоценозов и повышения продуктивности пастбищ.

2. Недостаточное выпадение осадков в осенне-зимний период отрицательно сказывается на развитии полкустарничков. При достаточном увлажнении почвы в конце летнего начале осеннего сезонов происходит осеннее отрастание побегов и листьев у полыни и каргана.

3. В зависимости от метеорологических условий с запаздыванием наступления осенней вегетации у большинства видов, растущих в полупустыне, запаздывают и их последующие фенологические фазы.

4. В связи с метеорологическими условиями в эфемеровой фитоценозе из года в год меняются доминанты, которые составляют основную часть урожая пастбищ. Для получения устойчивого урожая необходимо производить подсев из числа этих доминантов.

#### Литература

1. Шенников А. П. Введение в геоботанику. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1964.
2. Меликов Р. К. Флюктуации видового состава и урожайности эфемерных фитоценозов в условиях Ширвани. — Мат. симпозиум по структуре и продуктивности пустынной растительности, ее рациональное использование и улучшение. — Алма-Ата, 1974.
3. Серебряков И. Г. О методах изучения ритмики сезонного развития растений в геоботанических стационарах. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
4. Шихлинский Э. М. Климат Азербайджана. — Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1968.

Институт ботаники  
им. В. Л. Комарова

Поступило 11. X 1983

Р. К. Меликов, Л. И. Пономаренко

#### МЕТРОЛОЖИ ШЭРАНТДЭН АСЫЛЫ ОЛАРАГ ШИРВАН БИТКИЧИЛИЖИНИ И НКИШАФЫ

Күрдәмир метроложы станциясынын мәлуматлары вә мұәллифләрини шәхси тәдқиғатларына әсәсән мұәјјән едилмишдир ки, мұхтәлиф илләрни иғлим шәрантиндән асылы олараг Ширвани јарымсәһра битки өртүјү бөјүмә вә никишафа мұхтәлиф вахтларда башлајыр. Белә ки, пәјызда битки өртүјүнүн векетасијаја башламасынын кечикмәси илә әләғәдар олараг, јарымсәһрада олан чохла нөвләрни сонраки никишаф фазалары да кечикир. Векетасијанын еркән башланмасы үчүн пәјыз-гыш дөврләриндә бол јағмурларын дүшмәси вә орта ајлыг температурун 8°C-дән јухары олмасы вачиб шәртдир. Әкс һалда векетасија кечикир. Ширвани јарымсәһра битки өртүјүнүн отлаг јеми мәһсулуунун формалашмасындаки мұһүм ролу мұәјјән едилмишдир.

R. K. Melikov, L. I. Ponomarenko

#### THE DEVELOPMENT OF VEGETABLE COVER OF SHIRVAN IN DEPENDENCE ON THE METEOROLOGICAL CONDITIONS

On the basis of the data of Kyardamir meteorological station and of the authors own investigations it is established that the growth and development of Shirvan vegetable cover begin on different dates depending on climatic conditions of different years, and for the majority of species growing in semi-desert the delaying of autumn vegetation causes the delaying of their following phenological phases. The early vegetation is preceded by the considerable fall of precipitation in autumn—winter period and the settling of average-monthly temperature over 8°C, and the tardy vegetation—by their absence. It is also established that the vegetation dates of Shirvan vegetable cover play great role in the formation of pasture forage crop.

Акад. АН АзССР И. Д. МУСТАФАЕВ, М. А. КАСУМОВ,  
В. Р. МУСАЕВ.

**НОВЫЕ КРАСИЛЬНЫЕ РАСТЕНИЯ И ИХ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КОВРОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

Для обеспечения естественными красителями коврового производства республики мы поставили перед собой задачу изучить красящие свойства видов жостера вечнозеленого и маклюры для окрашивания шерстяной, шелковой и хлопчатобумажной пряжи.

В настоящее время несправедливо не использовать в красильном производстве древесину жостера вечнозеленого и маклюры, которые содержат красящие вещества, являющиеся незаменимым природным красителем.

Жостер вечнозеленый—*Rhamnus alaternus* L., относящийся к сем. Крушиновые—*Rhamnaceae*—вечнозеленый раскидистый кустарник до 4—5 м высоты, с красноватыми ветвями. Плоды шаровидные или обратнойцевидные, незрелые—красные, а зрелые—черные с хрящеватой мякотью и 3 косточками.

Жостер вечнозеленый в Азербайджане разводится в садах и парках с озеленительной целью—Апшерон, Кура-Аракснская низменность, Куринская равнина.

Красящие свойства данного растения в СССР нами изучены впервые.

Во всех частях жостера вечнозеленого содержатся красящие вещества: эмодин— $C_{15}H_{10}O_5$ , изорафнетин— $C_{16}H_{12}O_7$ , рафнетин— $C_{16}H_{12}O_7$ , 3-трирамнозида— $C_{24}H_{42}O_{20}$  (золотисто-желтые иглы), рамнозин— $C_{14}H_{14}O_7$ , локанин— $C_{42}H_{48}O_{27}$ .

В лаборатории «Разработка технологии получения красящих веществ» при СКТБ КПМС с ОП ИНФХ АН Азерб. ССР мы провели окрашивание шерстяной пряжи водным экстрактом древесины жостера вечнозеленого. Добавляя различные протравы и изменяя процесс крашения получили разнообразную гамму цветов. Результаты представлены в табл. 1. Следует отметить, что для окрашивания шерстяной пряжи мы использовали не только древесину, но и другие части жостера, например, зрелые плоды, дающие желтый, фиолетовый, зеленый и др. цвета; незрелые—желтый, оливковый; кору—ярко-желтый, бежевый, коричневый; листья—зеленый, оливковый, табачный, бежевый и др. Используя различные протравы (алюмокалиевые квасцы, медный купорос, железный купорос, хромпик, кобальт уксуснокислый, красная кровяная соль и др.) можно получить почти все цвета спектра от желтого до коричневого и от оливково-зеленого до интенсивно синего и фиолетового.

Нами было установлено, что красящая способность экстракта дре-

Таблица 1

Окрашивание шерстяной пряжи в водном экстракте древесины жостера вечнозеленого с применением различных протрав

Протрава	Кол-во химиката, %	Крашение одновременно с солями металлов	Крашение перед протравой	Крашение после протравы
кислотная ванна				
$CH_3COOH$	2,0	табачный	табачный	табачный
Алюмокалиевые квасцы	6,0	табачный	оливковый	оливковый
Железный купорос	5,0	коричневый	коричневый	коричневый
Красная кровяная соль	5,0	то же	то же	то же
Желтая кровяная соль	5,0	зеленовато-беж.	зеленовато-беж	зеленовато-беж
Медный купорос	5,0	табачный	табачный	табачный
Медь уксуснокислая	5,0	коричневый	коричневый	коричневый
Хромпик	0,1	беж	беж	беж
Кобальт уксуснокислый	0,4	табачный	табачный	табачный
Кадмий уксуснокислый	4,0	коричневатый	коричневатый	коричневатый
Кобальт хлористый	4,0	темно-коричневый	темно-коричневый	темно-коричневый
Никель хлористый	4,0	темно-коричневый	темно-коричневый	темно-коричневый
Свинец уксуснокислый	4,0	коричневый	коричневый	коричневый
Щавелевая кислота + олово двуххлористое	1,5+0,1	табачный	табачный	табачный
Олово двуххлористое	0,1	оливково-желтый	оливково-желтый	оливково-желтый

весины жостера вечнозеленого значительна: экстракт 1 кг измельченной древесины окрашивает 20—25 кг шерсти.

Полученный нами экстракт из древесины жостера вечнозеленого при окрашивании шерстяной пряжи оказался светостойким, устойчивым к воздействию растворов щелочей, кислот, а также к сухому и мокрому трению, загазованности воздуха и т. п.

Новые цвета и оттенки, полученные из древесины жостера вечнозеленого, представляют интерес для практического использования в качестве красителя как в ковровом производстве республики, так и в пищевой промышленности.

Маклюра—*Maclura aurantica Nutt.* сем. Тутовые—дерево до 12 см высоты. Кора темно-коричневая. Листья при основании с крепкой колючкой, темно-зеленые, яйцевидные или продолговато-яйцевидные, 5—15 см длиной, 4—10 см шириной. Соплодие крупное, шаровидное, 10—15 см в диаметре, похоже на апельсин, но сильно морщинистое, желто-зеленое.

Маклюра в Азерб.ССР в культуре распространена в низменных и предгорных районах. Широко возделывается как декоративное дерево в садах и парках.

Родина—Северная Америка.

Прекрасное декоративное дерево, пригодное также для создания колючих живых изгородей. Дает ценную древесину золотистого цвета. Из древесины и корней добывается желтая краска.

Красящие свойства маклюры в литературных источниках не освещены, поэтому возникла необходимость изучения этого вопроса.

Окрашивание шерстяной пряжи водным экстрактом из древесины маклюры в нейтральной, щелочной и кислотных ваннах с предварительной или последующей протравой солями металлов или их комбинаций, с изменением красящей среды (рН) позволило получить широкую цветовую гамму (табл. 2).

Полученные цвета и оттенки шерстяной пряжи (желтый, лимонно-желтый, ярко-желтый, золотисто-желтый, зеленый, табачный и др.) оказались светостойкими, устойчивыми к кислотам, щелочам, мыльным растворам, а также атмосферным и другим физико-химическим воздействиям. Красящая способность маклюры очень велика—1 кг порошка из древесины может окрасить до 20—25 кг шерсти.

Полученные данные дают возможность рекомендовать краситель, полученный из древесины маклюры, в пищевую промышленность и в ковровое производство для окрашивания шерстяной пряжи.

Испытания на прочность окрасок проведены по инструкции В. Г. Шапошниковой (1956), а также по ГОСТу—9733—61.

Результаты испытания прочности окраски образцов шерсти, шелка, хлопчатобумажных тканей, окрашенные растительными экстрактами, таковы:

1. Выдерживание под углом 45° в течение 60—80 часов на солнце (июль, август) образцов, окрашенных экстрактами жостера вечнозеленого и маклюры, не вызвало изменений окраски.
2. Выдерживание образцов на открытом воздухе в течение 60—80 часов вызывает незначительные изменения некоторых цветов (улучшение).
3. 30-минутное нагревание образцов в растворе 5 г. марсельского

Таблица 2

Окрашивание шерстяной пряжи в водном экстракте древесины маклюры с применением различных протрав

Протрава	Кол-во химиката, %	Краснение одновременно с солями металлов	Краснение перед протравой	Краснение после протравы
СН <sub>3</sub> СООН	2,5	солоненно-желтый	солоненно-желтый	солоненно-желтый
Алюмокальневые квасцы	5,0	желтый	желтый	желтый
Железный купорос	5,0	беж	беж	беж
Железо-аммонийные квасцы	4,0	беж	беж	беж
Красная кровяная соль	4,0	зеленовато-серый	зеленовато-серый	зеленовато-серый
Желтая кровяная соль	4,0	зеленый	зеленый	зеленый
Медный купорос	5,0	табачный	табачный	табачный
Медь уксуснокислая	5,0	табачный	табачный	табачный
Хромпик	0,1	медово-цветный	медовоцветный	медовоцветный
Калий марганцевокислый	1,0	охристый	охристый	охристый
Калий азотнокислый	5,0	охристый	охристый	охристый
Кадмий уксуснокислый	5,0	бежевый	бежевый	бежевый
Никель хлористый	5,0	желтоватый	желтоватый	желтоватый
Барий хлористый	4,0	бежевый	бежевый	бежевый
Свинец уксуснокислый	4,0	ореховый	ореховый	ореховый
Щавелевая кислота	3,0	шафранно-желтый	шафранно-желтый	шафранно-желтый
Олово двуххлористое	0,2	ярко желтый	ярко желтый	ярко желтый
Щавелевая кислота + олово двуххлористое	3,0 + 0,2	золотисто-желтый	золотисто-желтый	золотисто-желтый

кислотная ванна

мыла и 3 г соды на 1 л воды при температуре 30—60°C с белой ниткой не вызвало изменений окрасок и закрашивания белой нитки.

4. Кипячение в течение 45—60 минут в том же растворе дало очень незначительные изменения некоторых окрасок. Окраска, произведенная остальными красителями, осталась без изменения (испытание к стирке).

5. 30-минутное нагревание при температуре 30—60°C в растворе 6 куб. см нашатырного спирта и 5 г поваренной соли на 1 л воды не вызвало изменений окрасок.

### Выводы

1. Окрашивание шерстяной пряжи водным экстрактом древесины жостера вечнозеленого и маклюры с добавлением различных протрав и их комбинаций и с изменением красящей среды (рН) позволило получить широкую цветовую гамму.

2. Полученные цвета и оттенки шерстяной пряжи (желтый, ярко-желтый, лимонно-желтый, табачный, зеленый, оливковый, коричневый, бежевый, охристый и др.) оказались светостойкими и устойчивыми к кислотам, щелочам, а также к сухому и мокрому трению, загазованности воздуха и т. п.

3. Красящая способность исследованных растений достаточно велика: 1 кг измельченной древесины жостера и маклюры окрашивает 20—25 кг шерсти. Они обладают большой красительной способностью.

4. Полученные данные дают возможность рекомендовать древесину жостера вечнозеленого и маклюру ковровому производству для окрашивания шерстяной пряжи и в пищевую промышленность.

Институт генетики и селекции АН Азерб. ССР

Поступило 20. V 1985

И. Д. Мустафаев, М. А. Гасымов, В. Р. Мусаев

### ЖЕНИ БОЈАГ БИТҚИЛӘРИ ВӘ ОНЛАРЫН ХАЛЧАЧЫЛЫГ ИСТЕҢСАЛЫНДА ИСТИФАДӘСИ

Мәғаләдә халчачылыг истеҗсалында тәбии бојаглара олан еһтијачы нәзәрә алараг нарынчы маклјура вә һәмншәјашыл мурдарча битқиләрннн јун ипләрдә бојама хуеу-снјјәтләрннн өјрәнмәдән бәис олунур. Апарылан елми тәдгнгат ишләрннн нәтичәснндә мүәјјән олунду ки, јун мә'мулатларын нарынчы маклјура вә һәмншәјашыл мурдарчанын одунчагларындан алынган вә күнәш шүасына, сабулла јујулмаға вә еләчә дә кнм-јәви тәснреднчләрә гаршы давамлы олан бојаг мәһлулу илә бојамаг олар.

I. D. Mustafaev, M. A. Kasumov, V. R. Musaev

### NEW DYE PLANTS AND THEIR UTILIZATION IN CARPET PRODUCTION

The article deals with the brief botanical description of two cultural species of *Maclura* L. and *Rhamnus* L. and their cultivation in Azerbaijan.

The dying of wollen yarn by water extract of *Maclura* of various mordants and changing of pH gains rich range of colours: yellow, orange, olive, green, snuff-colored, brown and others having high fastness.

### ИСТОРИЯ

С. Н. КЯНДЖАЛИЕВА

### НАЛОГООБЛОЖЕНИЕ РЕМЕСЛЕННИКОВ ТЕБРИЗА В XIX ВЕКЕ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР А. С. Сумбатзаде)

В антагонистических социально-экономических формациях налоги выступают как один из главных источников доходов государства, в нашем случае—Иранской монархии, в состав которой входила часть Азербайджана, в том числе город Тебриз. Своей основной тяжестью налоги падают на непосредственных производителей и выражают собой конкретную форму их эксплуатации. Как указывают классики марксизма-ленинизма, «с материальной стороны монархия, как и всякая другая государственная форма, обременяет рабочий класс непосредственно лишь в форме налогов. В налогах воплощено экономически выраженное существование государства» [1].

Для упорядочения налоговой системы в Иране в числе шести других, образованных в 1858 г., министерств было и министерство финансов. По указу шаха от 1863 г. сбор налогов и исполнение повинностей, дела, касающиеся государственных доходов и расходов, решались этим министерством [2].

В статье доходов особое место занимал сбор налогов с ремесленников. Ремесленники, объединенные в цехи, являлись основной производительной силой в городах (впервые на Ближнем и Среднем Востоке, в том числе в Иране и Азербайджане, ремесленное производство обложили налогами монголы) [3].

В XIX в. городские ремесленники, кроме «подымного», который взимался с семьи, платили также налог за мастерскую. В начале года *наиб* (помощник градоначальника) созывал *устабаши* (старшин) всех цехов, и по взаимному согласию назначал сумму налога с каждого цеха «в соответствии с законом, правом, разумом, обычаями и правилами государства». Раскладка налога фиксировалась в специальном документе-тумаре, который хранился у *калантара* (градоначальника). Калантар утверждал решение общего собрания всех цехов о сумме и раскладке налога на ремесленников [4].

Для определения величины налога, взимаемого с ремесленников в Тебризе в XIX в., большое значение имеет материал, выявленный в Архиве внешней политики России, в фонде «Консульство в Тебризе». В нижеприведенной таблице дана примерная раскладка ежегодного налога с ремесленных цехов в Тебризе в XIX в. [5].

Российский генеральный консул в Тебризе, ознакомившись с этой ведомостью, пришел к заключению, что она составлена «чуть ли не во времена наследника престола Аббаса Мирзы (1801—1833) и в настоя-

Таблица 1

Цех	Кол-во платящих налогов	Кол-во не платящих налог	Общая сумма обложения за год	В среднем с человека в год
1	2	3	4	5
<b>I. Кожевенное дело</b>				
Деббаги мешин (дубильщики кож)	25	нет	1600т. (таможенный сбор)	
Деббаги черм (кожевники)	31	.	346т. 8кр. 18ш.*	11т. 1кр. 18ш.
Чекмедузы (сапожники)	71	.	213т.	3т.
Ямандузы (изготовители башмаков из гужевой кожи)	14	.	168т. 4кр. 4ш.	12т. 6ш.
Кефшдузы (башмачники)	70	5	171т. 8кр.	2т. 4кр. 11ш.
Пегледузы (изготовители ремней)	11	1	33т.	3т.
Чарыкдузы (изготовители лаптей)	8	нет	22т. 6кр.	2т. 8кр. 5ш.
Сагерчы (выделяющие кожу для башмаков мулл)	1	.	12т. 2кр. 8ш.	12т. 2кр. 8ш.
Сагырдузы (башмачники для мулл)	1 лав-ка	.	26т.	26т.
<b>II. Железное дело</b>				
Мисгеры (медники)	24	нет	284т. 4кр.	11т. 8кр. 10ш.
Налбенды (кузнецы)	33	.	251т. 6кр.	7т. 6кр. 40ш.
Хеддады (железных дел мастера)	12	.	88т. 5кр.	17т. 1кр. 8ш.
Михгечеры (изготовители гвоздей)	23	.	34т. 10ш.	1т. 4кр. 16ш.
Сейяфы (сабельщики и кинжалщики)	2	12	6т. 4кр.	3т. 2кр.
Куфлегеры (слесари)	15	нет	5т. 2ш.	3кр. 6ш.
Чакусазы (ножевики)	6	"	3т. 7кр. 19ш.	6кр. 6ш.
Сефидгеры (лудильщики)	11	"	80т.	7т. 2кр. 18ш.
<b>III. меховое дело</b>				
Чохадузы (изготовители чухи)	14	"	123т. 5кр. 10ш.	8т. 8кр. 5ш.
Хездузы (скорняки)	4	"	22т. 3кр. 2ш.	5т. 4кр. 15ш.
Коллахдузы (шапочники)	88	7	297т. 2кр. 2ш.	3. 3кр. 15ш.
<b>IV. Ткацкое дело</b>				
Шербафы (шелкоткачи)	18	нет	920т. 3ш. (тамож сбор)	
Алакабенды (басонщики)	20	"	154т. 8кр. 5ш.	7т. 7кр. 8ш.
Зеринбафы (золотошвен)	не обозначено			
Джулах (изготовители шерстяной ткани)	8	нет	89т. 8кр.	11т. 1кр. 8ш.
Джурабчи (чулочники)	36	"	120т. 4ш.	3т. 3кр. 7ш.
<b>V. Глиняное дело</b>				
Кузегеры (горшочники)	7	нет	228т. 8кр.	32т. 6кр. 18ш.
Гильсазы (изготовители глиняных изделий)	6	"	14т. 2кр. 18ш.	2т. 3кр. 16ш.
Кашинезы (изготовители изразцов, кирпичей и керамики)	4	"	6т. 2кр.	1т. 5кр. 10ш.
<b>Разные</b>				
Заргары (золотых дел мастера)	18	38	47т. 1кр. 12ш.	2т. 6р. 3ш.
Хайяты (портные)	44	20	159т. 9кр.	3т. 6кр. 7ш.
Ниметмелы (изготовители войлочных подстилок)	14	нет	28т.	2т.
Паландузы (паланщики)	38	"	68т.	1т. 7кр. 18ш.
Нильчегеры (подковывающие сапоги)	6	"	179т. 7кр.	29т. 9кр. 10ш.

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Паредузы (холодный сапожник)	12	"	10т. 2кр. 14ш.	3т. 3кр. 11ш.
Зехтабы (выделяющие бараньи кишки)	5	"	43т. 8кр. (тамож.)	
Геджпезы (изготовители побелки для стен)	15	"	86т. 2кр. 10ш.	5т. 7кр. 10ш.
Ахенкпезы (изготовители извести)	11	"	32т.	2т. 7кр. 5ш.
Себбаги-альван (набойщики и красильщики)	1 лав-ка	"	60т.	60т.
Абадузы (мастера мужских накидок)	10	"	10т.	1т.
Сабунпезы (мыловары)	12	нет	114т.	9т. 5кр.
Айнесазы (зеркальщики)	2	"	5т.	2т. 5кр.
Сундуксазы (сундучники)	4	"	3т.	7кр. 10ш.
Шемсазы (свечных дел мастера)	25	"	52т.	2т. 16ш.
Итого:	796	82	6388т. 8кр. 3ш.	

\* Принятие сокращения: т. — туман, кр. — кран, ш. — шайы, денежные единицы Иранского государства в XIX в. 1 т. равен 10 руб. ассигнац.

щее время (1883) она никоим образом не может служить неопровержимым документом о количестве налогов, поступающих в шахскую казну» [6]. Консул прав относительно времени составления ведомости, но, как считает Ш. Тагиева, в исследуемый нами период налоги продолжали взимать по реестрам 30-х годов XIX в. [7]. Л. Ф. Тигранов, побывавший в 1903 г. в Южном Азербайджане, также отмечал, что со времен Аббаса Мирзы общих кадастров не производилось и назначенные тогда налоги так и застыли в своей арифметической величине [8]. Если учесть, что в начале XIX в. население Тебриза составляло 50—60 тыс., а к концу того же столетия 200—250 тыс., соответственно, число ремесленников тоже увеличилось. Но этот рост не отражался в налоговых документах, и весь излишек поступал в полную собственность сборщиков налогов, которым хорошо было известно действительное число лиц, подлежащих обложению. Тем не менее таблица дает возможность получить общему представлению как о многоотраслевом ремесленном производстве Тебриза, так и об обложении налогами ремесленников города в XIX в.

Из таблицы следует, что ежегодный доход казны в течение XIX в. от 43 ремесленных цехов в Тебризе составлял 6388 т. 8кр. 3ш.. 9 цехов кожевенного дела платили 2593 т. 7кр. 10ш., 8 цехов железного дела — 900т. 1кр. 3ш., 3 цеха мехового дела 443т. 14ш., 5 цехов ткацкого дела 1284т. 3кр. 12ш., 3 цеха глиняного дела 251т. 2кр. 18ш. и 15 разных цехов—916т. 2кр. 6ш.

Из приведенных данных следует, что самыми богатыми цехами являлись кожевенные. Так *деббаги мешин* платили 1600 т., *деббаги черм* — 346 т. 8кр. 18ш., *ямандузы* — 168 т. 4кр. 4ш.. Это объясняется тем, что Тебриз славился своим кожевенным делом. Здесь обрабатывалось сырье, привозимое со всех концов Ирана. Среди вывозимой из Тебриза ежегодно продукции кожевенного ремесла по Тифлисской дороге 100 *тай* кожи (*тай* равняется 300—1000 кг) и по Трабзонской—400 *тай* [9] была доля изделий тебризских ремесленников. *Шербафы* платили еже-

годно 920 т. Если учесть, что тебризские шелкоткачи ежегодно изготовляли 6000 тай тканей [10], значит, в ведомости отмечена только часть налога, взимаемого с шербафов.

Данные по высокодоходным цехам Тебриза позволяют заключить, что они представляли наиболее развитые отрасли ремесленного производства. Наряду с ними в городе имелись и угасавшие ремесла, в середине века составлявшие славу тебризских ремесленников. Например, золотошвейное дело, учитываемая его важность, государство не облагало золотошвей с тем, чтобы стимулировать развитие этого высокодоходного дела. Заргары и сейяфы в большинстве своем были представлены иностранными подданными, которые не облагались налогами, и они, в основном, представляли эти отрасли: меньшая их часть из подданных иранского государства платила налог. Такое положение вело к тому, что ремесло заргара и сейяфа постепенно угасало. Из 56 заргаров—38, из 14 сейяфов—12, из 64 хайятов—20 были неплатящими. Поэтому не случайно, что в ноте шахского министерства иностранных дел к российскому посланнику в Тегеране от 20 марта 1886 г. требовалось налогообложение российско-поданных ремесленников наравне с иранско-поданными [11].

Во всех 43 ремесленных цехах налог с каждого плательщика варьировал от 32 т. 6 кр. 18 ш. (кузегеры) до 1 (абадузы), «соответственно значительности его продукции и обширности помещений, занимаемых им на тебризском базаре» [12].

Таким образом, можно заключить, что в XIX в. в Тебризе имелось высоко развитое многоотраслевое ремесленное производство, которое давало казне высокие доходы. Вместе с тем данные подтверждают высокую степень эксплуатации ремесленников как со стороны государства, так и служителей фиска, и свидетельствуют, что последние обогащались за счет ремесленников, которые все больше разорялись вследствие нарастания в XIX в. процесса абсолютного обнищания непосредственных производителей.

#### Литература

1. Маркс К. и Энгельс Ф. Соч. 2-е изд., т. 4, с. 308.
2. Тагыева Ш. XIX эсрину ва XX эсрину эвваллэринде Иран кэндлилэринин вэзијјэти.—Баку, 1969, с. 31.
3. Кузнецова Н. А. Материалы к характеристике ремесленного производства в иранском городе XVIII—нач. XIX вв.—В кн.: О генезисе капитализма в странах Востока.—М., 1962, с. 346.
4. Там же, с. 342.
5. таблица составлена по материалам АВПР ф. Консульство в Тебризе, оп. 570—1, д. 939, лл. 171—176.
6. Там же, л. 161.
7. Тагыјева Ш. XIX эсрину сонуну ва XX эсрину эвваллэринде Иран кэндлилэринин вэзијјэти, с. 31—32.
8. Тигранов Л. Ф. Из общественно-экономических отношений в Персии.—Тифлис, 1905, с. 28.
9. Мохаммед Хасан-хан Сане-уд-доуле. Мератол-болдане-Насери.—Тегеран, 1294 г. х. (1877), т. 1, с. 351.
10. Там же, с. 355.
11. АВПР. ф., Консульство в Тебризе; оп. 570—1, д. 939, сб. л. 38.
12. Там же, об л. 49.

Институт востоковедения АН АЗССР

Поступило 22. V 1985

С. Н. Кэпчэлијева

#### XIX ЭСРДЭ ТЭБРИЗ СЭНЭТКАРЛАРЫНЫН ДӨВЛЭТ ВЕРКИСИНЭ ЧЭЛБ ОЛУНМАСЫ

XIX эсрдэ Иранда эсас истеһсал гүввэси олан шәһәр сәнәткарларындан алынған верки дөвләтин кәлиринини мүәјјән һиссәсини тәшкил едирди.

Мағаләдә јени архив сәһәдләри әсасында бу дөврдә Тәбриз шәһәриндә олан сәнәт вә сәнәткар сәхләри (әснафлар) һаггында мә'лумат верилмәсиндән бәһс едилир. Ајдын олур ки, сәх үсулу илә веркиләрә чәлб едилән сәнәткарлар һәһәти дөвләт, ејни заманда верки јыған мә'мурлар тәрәфиндән икигәт истисмар олунурдулар.

S. N. Gandjaliyeva

#### TAXATION OF HANDICRAFTSMEN IN TEBRIZ IN THE XIX CENTURY

In Iran in the XIX century the handicraftsmen were main productive forces. The certain part of state income were taxes of handicraftsmen. The archives materials give the new data about the handicraft shops in Tebriz in the XIX century.

Дж. Н. РУСТАМОВ

МЕЗОЛИТИЧЕСКИЕ ЖЕНСКИЕ СТАТУЭТКИ ГОБУСТАНА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР А. С. Сумбатзаде)

Гобустан богат как памятниками первобытного искусства—древними наскальными изображениями [1], так и памятниками археологии—стоянками, поселениями и памятниками захоронений разных эпох от мезолита до средних веков [2]. При археологических раскопках этих памятников найдено большое количество материалов, насчитывающих десятки тысяч.

Среди наскальных рисунков каменного века в Гобустане особое место занимают изображения людей, в том числе и женщин. «Фигуры женщины показаны стоя, с немного согнутыми вперед корпусами,... явно подчеркнуты большая грудь, объемистые ягодцы и бедра, крупные икры ног, в талии фигуры сужены. Головы небольшие, переданы в виде отростков. Руки отсутствуют» [1, 1973, с. 150].

В литературе известны палеолитические женские изображения в гравировках и многочисленные реалистические женские статуэтки [3, с. 11-22, 61-93, табл. I-XVI.] Женские фигуры на скалах Гобустана, типа изображенных в правом нижнем углу северной поверхности камня № 29 на верхней террасе горы Бейюкдаш [1, 1973, камень № 29, рис. 59-60, 62-69, 71-77], в характере построения повторяют манеры передачи стилизованных статуэток-талисманов эпохи палеолита [1, 1973, с. 150]. Указанные силуэтные женские изображения на камне № 29 А. А. Формозов сравнивает с изображениями палеолитического времени в пещерах Ла Рош, Фонтале и др. [4, 1976, с. 184].

Настоящая статья посвящена женским статуэткам, найденным при раскопках в мезолитической стоянке «Кяниза» на верхней террасе горы Бейюкдаш в Гобустане.

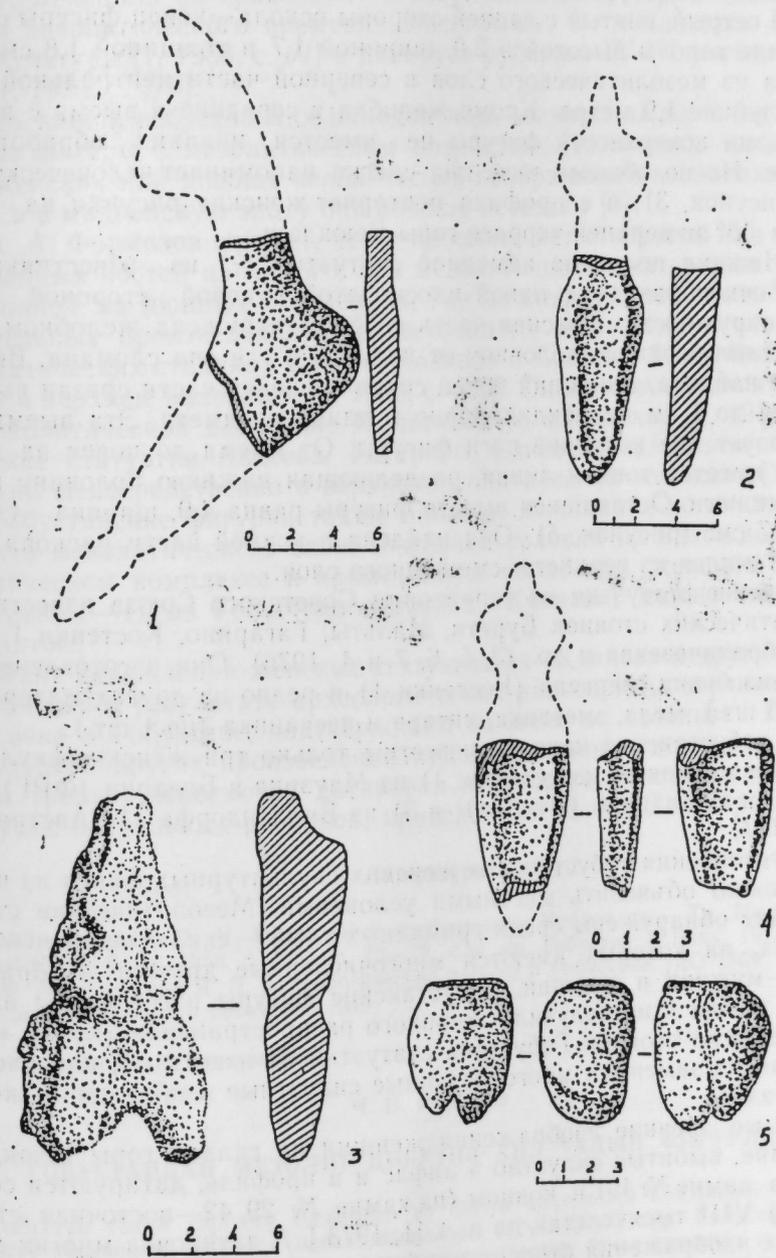
При раскопке центральной камеры стоянки «Кяниза» найдены нижеописанные (четыре в обломках и одна целая) женские скульптурные фигуры, изготовленные из местного известняка.

1. Обломок женской статуэтки. Сделана в профиль из тонкого известкового пласта толщиной 0,9-1,5 см. Данный обломок найден из мезолитического слоя в южной части центральной камеры, на глубине 1,9 м. Он является седалищной частью (ниже пояса и выше колен) женской фигуры с объемистой ягодницей и бедром. Обе плоские поверхности являются естественно обломанными, а края в профиль искусно срезаны и сглажены. Оставшаяся высота памятника равна 9,5, ширина на верхнем конце (поясе) 3, 4, на нижнем конце 5, 4, а на середине 6,7 см (рисунок, 1).

2. Нижняя половина женской статуэтки. Найдена также из мезолитического слоя в южной части центральной камеры на глубине 1,8 м.

Изготовлена из местного известняка. Поверхность памятника патинирована. Верхняя часть сломана, высота оставшейся части равна 10,1, ширина поясной части, где отлом, суживается и равна 3,0, широкая часть торца—4,4; толщина статуэтки в верхней части 2,3 см, а внизу и ширина и толщина уменьшаются (рисунок, 2).

3. Часть женской статуэтки ниже седалища со сломанным нижним концом. Изготовлена из местного известняка. Поверхность гладкая, патинирована. Оставшаяся высота равна 5,0 см. На верхнем конце



Женские статуэтки из Гобустана

ширина—3,2, толщина—1,5 см, а книзу ширина и толщина постепенно суживаются (рисунок, 4). Оба конца памятника сломаны. Она является обломком от такой же статуэтки, как и № 2, найдена из раскопанной и вынесенной земли центральной камеры.

4. Человеческая фигура на удлиненно-посковатом обломке известняка в форме трехугольника с острым верхним углом. Со стороны основания открыт большой выем, глубиной в 2, 3 см. Этот выем складывается как бы в две короткие ноги фигуры. Поясную часть фигуры окружает желобок шириной в 1,0-1,5 см, огибающий середину камня. Общая высота фигуры равна 17 см, ширина ног 7,0, толщина плеч 3,7. Верхний острый, снятый с задней стороны оскола—конец фигуры оформлен в виде головы высотой в 2,0, шириной 1,7 и толщиной 1,8 см. Найдена она из мезолитического слоя в северной части центральной камеры на глубине 1,9 метра. Кроме желобка в середине и выема с нижней стороны, на поверхности фигуры не имеется никаких обработанных участков. Но по общему виду она слегка напоминает человеческую фигуру (рисунок, 3), а с профиля повторяет женские рисунки на камне № 128 и 58<sup>6</sup> по верхней террасе горы Беюкдаш.

5. Нижняя половина каменной статуэтки (?) из известняка. По форме бочкообразная, с одной плосковатой лицевой стороной и 1/4 частью окружности. Поясная часть ее была окружена желобком, который отделял верхнюю половину от нижней, и где она сломана. Верхняя часть не найдена, а нижний конец сохранившейся части срезан выемкой глубиной до 1 см перпендикулярно к длине предмета. Эта выемка как бы образует две короткие ноги фигуры. От выема до пояса на задней стороне имеется тонкая линия, разделяющая нижнюю половину на две условные ноги. Оставшаяся высота фигуры равна 4,9, ширина—4,0, толщина 3,7 см. (рисунок, 5). Она найдена в южной части раскопа перед камерой жилья из верхнего смешанного слоя.

Женские статуэтки на территории Советского Союза известны из палеолитических стоянок Бурети, Мальты, Гагарино, Костенки 1, Авдево, Добриничевская и др. (3, 5, 6, 7 и 4, 1976). Они изготовлены в основном из бивня, мергеля (Костенки 1) и редко из других материалов: кости (3 шт.), мела, змеевика, янтаря и песчаника (по 1 шт.).

До гобустанских находок известны только три женских скульптурных изображения из известняка: 1) из Мауэрна в Боварии (ФРГ); 2) из къоцца ди Скандьяно (Италия); и 3) из Виллендорфа 11 (Австрия) (3, с. 179, 181).

Изготовление гобустанских женских скульптурных фигур из известняка можно объяснить местными условиями. Мезолитические стоянки Гобустана обнаружены среди громадных глыб — скал Апшеронского известняка, на которых имеются многочисленные древние изображения людей—мужчин и женщин. Гобустанские фигуры изготовлены из этой породы камня и не получили широкого распространения (кроме «Кяниза» из других стоянок Гобустана статуэтки не известны), наверное, потому, что их заменили многочисленные силуэтные изображения женщин на скалах.

Самые древние изображения женщин на скалах горы Беюкдаш в Гобустане, выбитые силуэтно в анфас и в профиль, датируются серединой (на камне № 49) и концом (на камне № 29, 42—восточная сторона и № 51) VIII тысячелетия до н. э. [1, 1973]. А датировка многих других женских изображений относится к более позднему—VII—III тысячелетиям до н. э. [1, 1973, женские рисунки на разных камнях].

Гобустанские женские статуэтки найдены из мезолитического культурного слоя стоянки «Кяниза» вместе с многочисленными мезолитическими материалами микролитического характера [2, 1976 и 1978], где имеются и женские силуэтные изображения, такого же типа, как и относящиеся по И. М. Джафарзаде к УП-VI тысячелетиям до н. э. К этому же времени он относит и богато украшенные в виде татуировки женское изображение на камне № 2 по нижней террасе горы Беюкдаш [1, 1973, с. 261], а менее украшенные с параллельными линиями в поясе, в виде татуировки, женских изображений на камне № 78 по верхней террасе г. Беюкдаш он сравнивает с татуированными терракотовыми статуэтками энеолитического времени, известными в комплексе Трипольской культуры [1, 1958, с. 61] и датирует рубежом IV-III тысячелетия до н. э. [1, 1973, с. 170].

До наших гобустанских находок нам неизвестны женские скульптурные фигуры с мезолитическим возрастом. По мнению многих авторов, женских или вообще человеческих изображений в палеолите очень мало, а в мадленскую эпоху они вообще исчезают [3].

А. А. Формозов считает, что в мезолите нет статуэток или орнаментированных костей из-за того, что мезолитические материалы известны в основном на дюнных поселениях, где не сохраняются кости. Нет выразительных произведений художественного творчества и в пещерных мезолитических стоянках Крыма, Кавказа и Средней Азии. Они не были там и в верхнем палеолите [4, 1969, с. 220]. Он же сомневается и в верхнепалеолитической датировке Мальтинского материала [4, 1976, с. 187]. Женские статуэтки Авдеева, Гагарино, Елисеевичи, Мальты и Буреты найдены непосредственно в верхнепалеолитических жилищах [3, с. 72—73]. Гобустанские фигурки также найдены в жилище, но из нижнего горизонта мезолитического слоя. Учитывая условия их нахождения в мезолитическом комплексе и примитивную обработку, женские статуэтки (рисунок, 1—4) из Гобустана (стоянка «Кяниза») можно датировать мезолитом.

Факт нахождения женских статуэток из «Кяниза» и другие данные, полученные в результате археологических раскопок на стоянках каменного века в Гобустане, подтверждают наличие в мезолите Гобустана статуэток и других произведений художественного творчества, в связи с чем требует пересмотра датировки некоторых женских изображений и других наскальных рисунков, приведенных И. М. Джафарзаде [1].

#### Литература

1. Джафарзаде И. М. Наскальные изображения Кобыстана. — Тр. Ин-та Истории АН АзССР. — Баку, 1958, т. XIII, с. 20—79; *Его же*, Гобустан. — Баку, 1973. 2. Мурадова Ф. М., Рустамов Д. Н. Археологические работы в Гобустане. /АО 1969. — М., 1970, с. 375; *их же*, Работы в Гобустане. /АО.

Поступило 3. V 1984

Сектор археологии и этнографии

Ч. Н. Рустамов

#### ГОБУСТАНДАН МЕЗОЛИТ ДӨВРҮНЭ АНД ГАДЫН ФИГУРЛАРЫ

Гобустан гадим гајаусту тәсвирләр вә башга археоложи абидәләрлә эпкиндир. Гајаусту тәсвирләр арасында ипсан шәкилләри хусуси јер тутур. Гобустан гајалары үзәриндәки гадын шәкилләри бир нөв палеолит дөврүнүн стилә едилмиш гадын фигурларыны андырыр. Бу бахымдан Гобустанда «Кяниза» дүшәркәсиндә мезолит дөвру тә-

бөгәсіндән тапылмыш гадын фигурлары хусуси мараг догуруп. Јерли әһәнк дашындан һазырланмыш фигурлар ғырыглар шәклиндә тапылмышдыр. һәм дә онлар гајалардакы гадын шәкилләрини тәкрат едир. Бу фигурлар дөврүнү дәгигләшдирмәк үчүн хусуси елми әһәмијјәтә маликдир.

Dj. N. Rustamov

### MESOLITHIC FEMALE STATUETTES OF GOBUSTAN

Gobustan is rich with ancient pictures on rocks and other monuments of archaeology. Among the pictures on the rock of Gobustan, the people drawings—men and women—occupy particular place. The pictures of women on the rocks of Gobustan by manner of transmission remind of stylized statuettes—talismans of the paleolithic epoch

During the excavations of the stand Kaniza in Gobustan, five female statuettes in fragments (see the plate) were discovered from the mesolithic strata. They are manufactured of local limestone and repeat the species of the ancient female pictures on the rock of Gobustan, which need to revise their ancient date.

### МҮНДӘРИЧАТ

#### Ријазийјат

- М-Б. Ә. Бабајев. Соболев синифләрини дәјишәнләрини сајы аз олан функцијадарын һасилләри чәмләри илә јахынлашмасы вә квазимәсафәләр . . . . . 3  
 А. М. Рубинов, Ә. Ә. Јагубов. Копус мәһнада улдузвари чохлулар фәзасы . . . . . 6

#### Техника

- Ф. Г. Максудов, Ф. Ә. Искәндәрзадә, һ. М. Чәфәров, Т. М. Абдуллајева, А. М. Балакәзов, Ә. И. Сејфуллајев, М. С. Қазымов. Әһәнк дашы илә долдурлуш композицијанын бәзи хәссәләрини тәдгиги вә һазырланма технологијасы . . . . . 10

#### Јарымкечиричиләр физикасы

- Е. Ј. Салајев, М. О. Гочајев, Г. Ј. Беленки, Л. И. Әлијева. InSe вә GaSe ләјлы кристалларынын сәтти адсорбсија хәссәләри . . . . . 15  
 А. Г. Абдуллајев, Т. Д. Ибраһимов. GaSe-дә ики фонолу удулма . . . . . 20

#### Нәзәри физика

- Н. А. Гулијев, И. һ. Чәфәров, Б. И. Мәһдијев, Р. Ш. Јәһјәев. Ваһид электроәнф гаршылыгы тәсир модели һаггында . . . . . 23

#### Кеофизика

- Ә. Ә. Горчијев, Р. М. Рәфијев, М. А. Мәмәдов. Шәһәрләрдә атмосферин фон чиркләнмәсини тәјинини бир методу һаггында . . . . . 27

#### Үзви кимја

- М. һ. Вәлијев, Ә. М. Гараманов, Ф. Ә. Гулузадә, М. М. һусејнов. Эпокси вә сиантәркибли силсиһүмүзвн1,4-диенләр . . . . . 32  
 А. Б. Агајев, Л. М. Мәмәдова, Г. һ. һусејнов. AgLpX<sub>2</sub> типли бирләшмәләрин алынмасы вә хәссәләрини өјрәнилмәси (X=Se, Te) . . . . . 37  
 М. М. Мөвсүмзадә, И. М. Абдуллабәјов, С. Ф. Гарајев. Макротенклик ефирләр екстракцион хроматографијада . . . . . 41

#### Кимјәви технологија

- В. И. Қаснов, Ј. М. Волин, Г. М. Островски. Мүрәккәб ректификасија кәлонларынын һесабатында еффеқтли алгоритмин тәтбиги . . . . . 44

#### Јүксәкмолекуллу бирләшмәләрин кимјасы

- Е. Б. Аманов, И. И. Сидорчук, С. А. Агајева, А. Н. Шнулин, Б. Қ. Аббасова, А. А. Әфәндијев. ПМР методу илә поливинилпиридинләрин вә онларын дузларынын тәдгиги . . . . . 48

#### Кеокимја

- С. А. Мәмәдова, Г. Л. Брескина. Кеокимјәви шәрәнтдә биткиләрин нәфәс мәһсулларына тәсир . . . . . 53

#### Минералокија

- Ә. И. Маһмудов, С. Н. Багырова, С. Н. Нијазова. Бөјүк Гафгазы чәнуб ганадынын Азәрбајчан һиссәси јатагларынын филизләриндә висмут вә селен минераллары . . . . . 56

## Нефт кеолокијасы

А. Д. Алексејев, Ш. А. Балакишијев, Н. Н. Сереброва, Ј. В. Улјанова. НМР методу ила нефтли сұхурларын сорбсија хассаларинини өжрәнилмәси . . . . . 65

## Гидрокеолокија

С. О. Рәсулов. Антропоген амилларинини тәсири нәтичәсиндә Ширван дүзү гидрокеоложи шәраитинини дәјишмәси . . . . . 69

## Литолокија

Ә. Ч. Султанов, Э. Ј. Кравчински. Чәнуби Хәзәр чөкәклијинини мәһсулдар гаты (гырмызы гат) чөкүнтүләринини гумлу-алевитли сұхурларынын карбонатлылығы . . . . . 72

## Ботаника

Р. Қ. Мәликов, Л. И. Пономаренко. Меторологи шәраитдән асылы олараг Ширван биткичилијинини инкишафы . . . . . 78

## Тәтбиги ботаника

И. Д. Мустафајев, М. Ә. Гасымов, В. Р. Мусајев. Јени бојаг биткиләри вә оларын халчачылыг истәһсалында истифадәси . . . . . 82

## Тарих

С. Н. Кәнчәлијева. XIX әсрдә Тәбриз сәнәткарларынын дәвләт веркисинә чәлб олунамасы . . . . . 87

## Археолокија

Ч. Н. Рустәмов. Гобустандан мезолит дәврүнә анд гадын фигурлары . . . . . 92

## СОДЕРЖАНИЕ

### Математика

М.-Б. А. Бабаев. Приближение соболевских классов функций суммами произведений функций меньшего числа переменных и квазиоперечники . . . . . 3  
А. М. Рубинов, А. А. Ягубов. Пространства множеств звездных в смысле конуса . . . . . 6

### Техника

Ф. Г. Максудов, Ф. А. Искендерзаде, Г. М. Джафаров, Т. М. Абдуллаева, А. М. Балагезов, А. Н. Сейфуллаев, М. С. Қазымов. Исследование некоторых свойств и технологии производства композиции с известняковым наполнителем . . . . . 10

### Физика полупроводников

Э. Ю. Салаев, М. О. Гаджиев, Г. Л. Бельский, Л. Н. Алиева. Адсорбционные свойства поверхности слоистых кристаллов и GaSe и InSe . . . . . 15  
А. Г. Абдуллаев, Т. Д. Ибрагимов. Двухфононное поглощение в GaSe . . . . . 20

### Теоретическая физика

Н. А. Гушев, И. Г. Джафаров, Б. И. Мехтиев, Р. Ш. Яхьяев. Об одной модели единого электрослабого взаимодействия . . . . . 23

### Геофизика

А. А. Горчиев, Р. М. Рафиев, М. А. Мамедов. Об одном методе определения фонового загрязнения атмосферы в городах . . . . . 27

### Органическая химия

М. Г. Велиев, А. М. Гараманов, Ф. А. Кулизаде, М. М. Гусейнов. Эпоксидные цианосодержащие кремнийорганические 1,4-диены . . . . . 32

### Неорганическая химия

А. Б. Агаев, Л. М. Мамедова, Г. Г. Гусейнов. Синтез и изучение физико-химических свойств соединений типа  $AgLnX_2$  ( $X=Se, Te$ ) . . . . . 37

### Органическая химия

М. М. Мовсумзаде, И. М. Абдуллабеков, С. Ф. Караев. Макроциклические полиэфиры в экстракционной хроматографии . . . . . 41

### Химическая технология

В. И. Краснов, Ю. М. Волин, Г. М. Островский. Эффективный алгоритм расчета сложных ректификационных колонн . . . . . 44

### Химия высокомолекулярных соединений

Э. Б. Аманов, И. И. Сидорчук, Э. А. Агаева, А. Н. Шнулин, Б. К. Аббасова, А. Э. Эфендиев. Исследование поливинилпирридинонов и их солей методом ПМР . . . . . 48

### Геохимия

С. А. Мамедова, Г. Л. Брескина. Влияние геохимических условий на газовое дыхание растений . . . . . 53

## Минералогия

А. И. Махмудов, С. Н. Багирова, С. Н. Илизова. Минералы висмута и селена в рудах месторождений азербайджанской части Южного склона Большого Кавказа . . . . . 56

## Геология нефти

А. Д. Алексеев, Ш. А. Балакишиев, Н. Н. Сереброва, Е. В. Ульянова. Изучение сорбционных свойств нефтеносных пород методом ЯМР . . . . . 65

## Гидрогеология

С. О. Расулов. Изменение гидрогеологических условий Ширванской степи под влиянием антропогенных факторов . . . . . 69

## Литология

А. Д. Султанов, Э. Я. Кравчинский. Карбонатность песчано-алевроитовых пород продуктивной толщи — красноцвета Южно-Каспийской впадины . . . . . 72

## Ботаника

Р. К. Меликов, Л. И. Пономаренко. Развитие растительности Ширвани в зависимости от метеорологических условий . . . . . 78

## Прикладная ботаника

И. Д. Мустафаев, М. А. Касумов, В. Р. Мусаев. Новые красильные растения и их использование в ковровом производстве . . . . . 82

## История

С. Н. Кянджалиева. Налогообложение ремесленников Тебриза в XIX веке . . . . . 87

## Археология

Дж. Н. Рустамов. Мезолитические женские статуэтки Гобустана . . . . . 92

Сдано в набор 14. 01. 86. Подп.  
70×100<sup>1/16</sup>. Бумага типографс  
высокая. Усл. печ. лист 8,12  
3

Издательство «Элм».  
370143 Баку-143, проспект Нарн  
Типография «Красный Восток»  
по делам издательств, полиграф

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. Занумерованные 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 (Cc; 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 е. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу (с) строчные — сверху (с.).

Следует избегать знаков типа ~ (волна), ⊙, ⊕, ⊗; □, ▢, ◇, ∇, ∆ (крышки) над и под буквами, а также знаков:

h, X, £, фф, ф, д

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, <sup>1</sup>). 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 тома, 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 русском соответственно.

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

