

М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, А. М. Кочарян

### Влияние температуры на электропроводность концентрированных растворов гидроокисей и карбонатов натрия и калия

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры от 25 до 85,1°C на электропроводность концентрированных растворов гидроокисей и карбонатов натрия и калия.

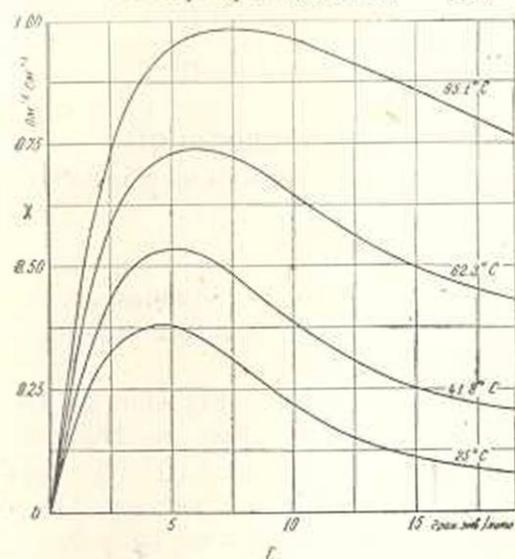
В статье [1] нами были приведены результаты изучения электропроводности этих же растворов при 25°C. Измерение электропроводности производилось в аппарате, описанном в статье [1]. Измерение электропроводности концентрированных щелочных растворов при высоких температурах несколько труднее, чем при 25°C: наблюдается некоторое колебание в измеряемом сопротивлении. Емкость же сосуда после продолжительного его использования не меняется. Надо отметить, что платинирование платинового электрода положительно влияет на производство опытов.

В табл. 1, 2, 3, 4 даются интерполяционные значения удельной электропроводности концентрированных растворов NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Эти значения средние, являющиеся результатом целого ряда опытов, и определены с точностью в 2% при 25° и в 3—5% при высоких температурах.

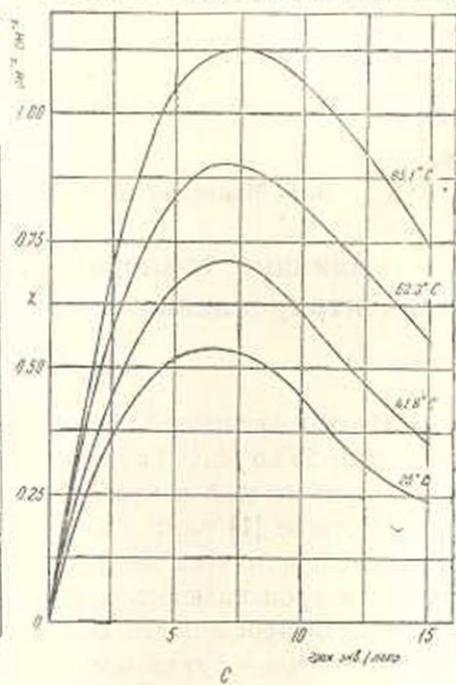
При измерении электропроводности растворов NaOH и KOH введена поправка с учетом незначительного содержания в них карбонатов. В случае же растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> поправка на гидролиз не введена. Плотности исследуемых растворов вычислены на основании литературных данных или же определены при помощи капиллярного пикнометра [2]. На фиг. 1, 2, 3 и 4 представлены результаты определений удельной электропроводности концентрированных растворов NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температурах 25, 41,8, 62,3 и 85,1°C. Из фиг. 1 видно, что при высоких температурах максимум электропроводности получается расплывчатый для растворов NaOH и повышение концентрации при температуре 85,1°C мало влияет на электропроводность, что не наблюдается для растворов KOH. Можно отметить, что при высоких температурах происходит смещение максимума электропроводности в сторону больших концентраций для растворов NaOH и KOH.

Интересным является изменение разницы эквивалентных электропроводностей катионов (а также анионов) по мере изменения температуры и концентрации растворов.

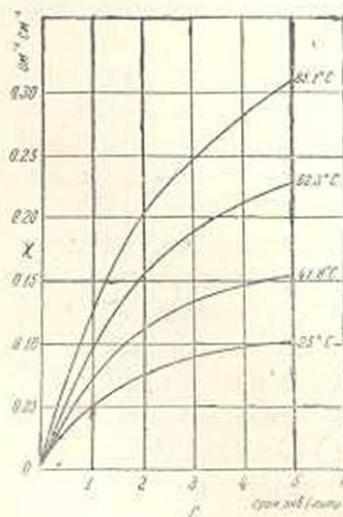
В таблице 5 обобщены некоторые данные разниц эквивалентных электропроводностей для



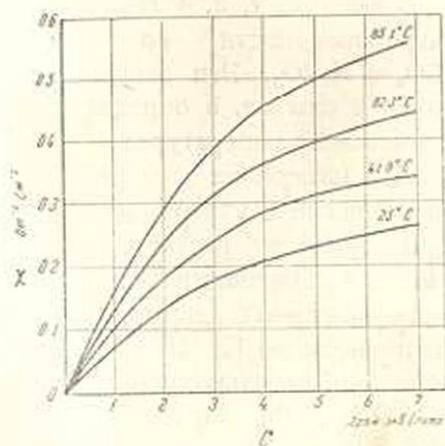
Фиг. 1. Удельная электропроводность растворов NaOH.



Фиг. 2. Удельная электропроводность KOH.



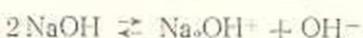
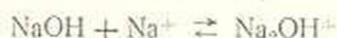
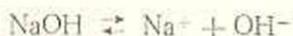
Фиг. 3. Удельная электропроводность  $N_2CO_3$ .



Фиг. 4. Удельная электропроводность  $K_2CO_3$ .

растворов различных концентраций и температур 25 и 85,1°C. Из таблицы 5 видно, что чем выше концентрация и температура раствора, тем эта разница меньше, но для 15 Н растворов NaOH и KOH при 85,1°C ионные электропроводности  $Na^+$  выше, чем  $K^+$ . Это может быть объяснено тем, что с повышением концентрации и темпе-

ратуры раствора эффективные размеры  $N^+$  и  $K^+$  одни и те же, в результате зависимости их от степени гидратации. Несмотря на то, что это явление вполне вероятно и изменение эффективного размера катиона играет большую роль, все же нам кажется, что механизм электропроводности концентрированных растворов  $NaOH$  и  $KOH$  (выше 5—7 N) при температурах выше  $60^\circ C$  может быть наилучшим образом объяснено теорией Гротгуса; по всей вероятности, комплексные ионы  $Na_2OH^+$  и  $K_2OH^+$  могут играть определенную роль в механизме электропроводности. При этом образование ионных пар может быть представлено согласно следующей схеме диссоциации и ассоциации:



Что же касается механизма электропроводности, то по теории Гротгуса можно предполагать, что происходит следующий процесс.

Таблица 1

Удельная электропроводность  $NaOH$ 

N	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
19	0,084	0,154	0,212	0,307	0,438	0,558	0,784
18	0,038	0,157	0,216	0,311	0,444	0,565	0,791
17	0,094	0,176	0,232	0,334	0,467	0,590	0,817
16	0,102	0,188	0,246	0,349	0,484	0,603	0,835
15	0,112	0,201	0,261	0,366	0,505	0,628	0,854
14	0,124	0,217	0,280	0,386	0,530	0,650	0,876
13	0,440	0,235	0,301	0,408	0,556	0,676	0,894
12	0,160	0,256	0,324	0,436	0,586	0,702	0,919
11	0,188	0,285	0,351	0,470	0,618	0,730	0,944
10	0,220	0,317	0,386	0,510	0,656	0,763	0,966
9	0,266	0,356	0,426	0,550	0,690	0,800	0,982
8	0,298	0,400	0,474	0,588	0,716	0,832	0,980
7	0,332	0,433	0,510	0,618	0,736	0,852	0,990
6	0,364	0,464	0,530	0,634	0,744	0,862	0,978
5	0,385	0,478	0,538	0,635	0,740	0,846	0,948
4	0,385	0,468	0,526	0,612	0,714	0,807	0,896
3	0,352	0,438	0,492	0,560	0,634	0,718	0,812
2	0,296	0,344	0,382	0,436	0,502	0,554	0,606
1	0,184	0,220	0,242	0,268	0,300	0,328	0,344
0,5	0,100	0,120	0,132	0,148	0,167	0,180	0,197

Таблица 2

Удельная электропроводность  $Na_2CO_3$ 

N	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
5	0,102	0,134	0,156	0,190	0,232	0,264	0,314
4	0,101	0,134	0,150	0,180	0,218	0,244	0,288
3	0,096	0,122	0,140	0,166	0,196	0,222	0,256
2	0,080	0,102	0,118	0,136	0,160	0,185	0,208
1	0,052	0,066	0,076	0,085	0,100	0,115	0,129
0,5	0,032	0,038	0,042	0,050	0,058	0,066	0,074

Таблица 3

## Удельная электропроводность КОН

N	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
15	0,250	0,320	0,325	0,425	0,550	0,650	0,745
14	0,270	0,355	0,402	0,480	0,632	0,725	0,850
13	0,302	0,400	0,450	0,540	0,660	0,755	0,887
12	0,350	0,455	0,505	0,607	0,725	0,815	0,952
11	0,400	0,505	0,570	0,670	0,775	0,870	1,012
10	0,455	0,552	0,625	0,715	0,820	0,920	1,067
9	0,500	0,590	0,670	0,760	0,862	0,960	1,105
8	0,530	0,622	0,702	0,785	0,895	0,992	1,130
7	0,545	0,640	0,713	0,795	0,910	0,995	1,130
6	0,545	0,632	0,705	0,780	0,895	0,975	1,112
5	0,525	0,605	0,672	0,740	0,840	0,930	1,070
4	0,485	0,550	0,612	0,670	0,765	0,850	0,975
3	0,415	0,470	0,522	0,562	0,650	0,722	0,805
2	0,320	0,370	0,395	0,417	0,480	0,520	0,595
1	0,192	0,225	0,245	0,262	0,295	0,330	0,370
0,5	0,112	0,130	0,150	0,160	0,205	0,202	0,212

Таблица 4

Удельная электропроводность K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

N	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
7	0,250	0,310	0,302	0,390	0,452	0,496	0,566
6	0,250	0,303	0,334	0,350	0,432	0,478	0,543
5	0,242	0,290	0,325	0,362	0,403	0,456	0,518
4	0,220	0,264	0,292	0,325	0,372	0,412	0,467
3	0,184	0,223	0,248	0,278	0,320	0,352	0,404
2	0,140	0,170	0,188	0,212	0,242	0,270	0,316
1	0,080	0,036	0,108	0,120	0,138	0,156	0,180
0,5	0,045	0,054	0,060	0,069	0,078	0,090	0,100

Таблица 5

## Ионные электропроводности щелочных растворов

$\lambda_{K^+} - \lambda_{Na^+}$					
C	$\lambda_{KOH} - \lambda_{NaOH}$		C	$\lambda_{1/2, K_2CO_3} - \lambda_{1/2, Na_2CO_3}$	
	25°C	85,1°C		25°C	85,1°C
15	9	-3	5	28	21
13	12	0	4	29	45
11	20	5	3	30	50
9	27	16	2	22	54
6	37	22	1	24	51
4	25	20	0,5	23	52
1	22	26			
0,5	24	30			

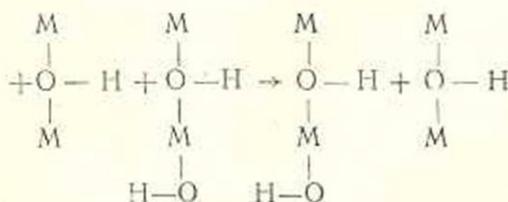
$$\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{1/2 \text{CO}_3^{2-}}$$

C	$\lambda_{\text{NaOH}} - \lambda_{1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3}$		C	$\lambda_{\text{KOH}} - \lambda_{1/2 \text{K}_2\text{CO}_3}$	
	25°C	85,1°C		25°C	85,1°C
5	57	107	7	42	80
4	70	152	6	50	95
3	85	185	5	58	110
2	100	199	4	66	127
1	124	215	3	77	134
0,5	136	240	2	90	139
			1	112	190
			0,5	134	224

Таблица 6

Энергии активации электропроводности растворов NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для интервала температур от 25 до 50 °C\*

N	NaOH	KOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
19	9,800	—	—	—
17	9,500	—	—	—
15	8,900	4,200	—	—
13	8,000	3,900	—	—
12	7,500	3,600	—	—
10	6,300	2,800	—	—
88	5,300	2,500	—	—
7	4,700	2,450	—	3,300
6	4,200	2,400	—	3,100
5	3,700	2,350	4,300	2,950
4	3,100	2,300	4,000	2,900
3	2,800	2,250	3,800	2,850
2	2,500	2,200	3,600	2,800
1	2,300	2,150	3,500	2,700
0,5	2,200	2,100	3,400	2,600



Если предполагаемый механизм имеет место, то электропроводности NaOH и KOH не будут зависеть от природы катионов.

Для выяснения состояния растворов и изменения их структуры в зависимости от температуры и концентрации надо воспользоваться тем же методом, который применяется к другим процессам, идущим

\* Величина A для растворов NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> слабее, чем 6H, равна от 8 × 10<sup>3</sup> до 2 × 10<sup>4</sup>, а для раствора NaOH концентрацией 19H, равна 10<sup>6</sup>.

со скоростью, возрастающей с увеличением температуры, т. е. расчетами энергий активации.

Электропроводность электролитов, независимо от их механизма, можно представить в виде движения ионов из одного уравновешенного положения в другое. Движущиеся силы обладают определенной энергией активации, т. е.

$$\lambda = A \cdot e^{-E/RT},$$

где  $A$  — характеристический структурный фактор,

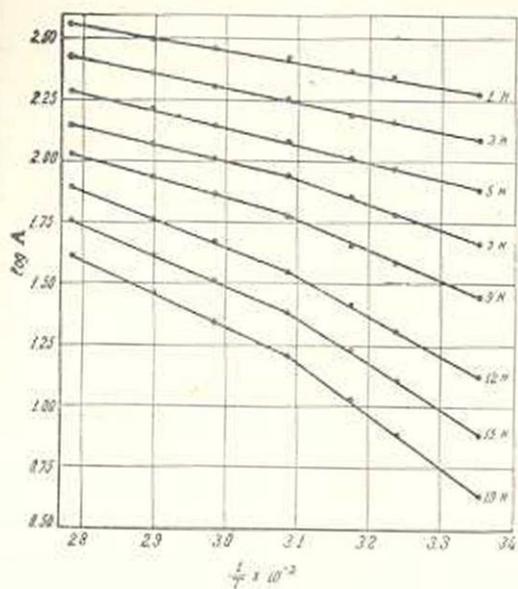
$E$  — энергия активации электропроводности.

На фиг. 5, 6, 7 и 8 даются кривые зависимости  $\log \lambda$  от  $\frac{1}{T}$ , откуда видно, что  $E$  и  $A$  — величины, не вполне постоянные и зависят от температуры. Однако вполне возможно вычислить энергию активации электропроводности и величину  $A$  для определенного интервала температур. Из фиг. 5 видно, что можно вывести прямолинейную зависимость между  $\log \lambda$  и  $\frac{1}{T}$  для 5—19 Н растворов NaOH при температуре от 25 до 50°C и от 50 до 85,1°C, для растворов KOH концентрацией ниже, чем 5 Н, а также для 0,5—10 Н растворов KOH при широком интервале от 25 до 85,1°C.

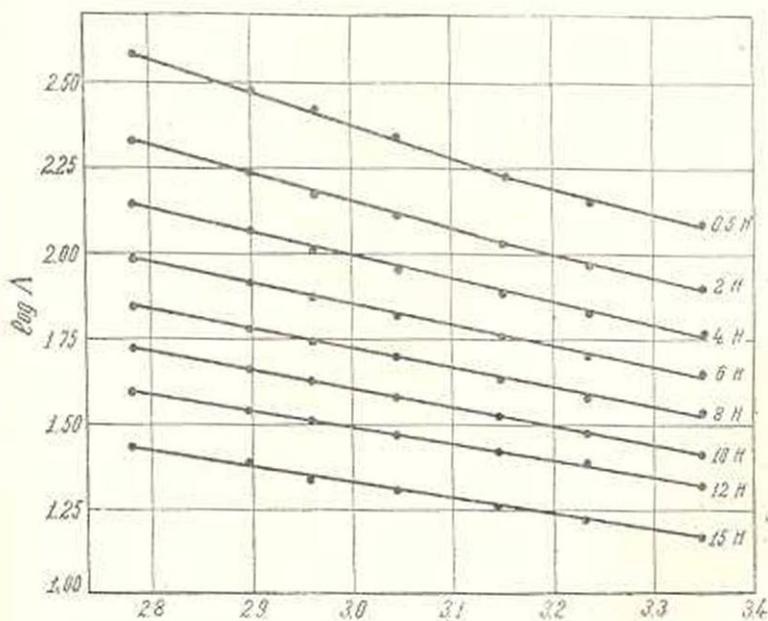
Растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  дают также приблизительно прямолинейную зависимость между  $\log \lambda$  и  $\frac{1}{T}$ , для интервала температур от 25 до 85,1°C. В таблице 6 даются энергии активации электропроводности растворов NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  для интервала температур от 25 до 50°C. Как видно из таблицы, энергия активации в случае концентрированных щелочных растворов в два раза больше для NaOH, чем для KOH и одинакова в случае разбавленных растворов. Надо заметить, что энергия активации электропроводности растворов NaOH концентрацией 7—19 Н для температур от 60 до 85,1°C приблизительно в  $\frac{2}{3}$  раза меньше, чем для температур от 25 до 50°C. Из сопоставления величин  $A$  видно, что при уменьшении концентрации и повышении температуры состояния растворов NaOH и KOH не различаются, при низких же температурах состояния 6—15 Н растворов NaOH и KOH различное.

На фиг. 9 представлены графики изменения  $\Delta E$  и  $\log A$  в зависимости от концентрации NaOH. Как видно из фигуры, для растворов концентраций от 4 до 13 Н существует прямолинейная зависимость между  $\log A$  или  $\Delta E$  и  $C$ .

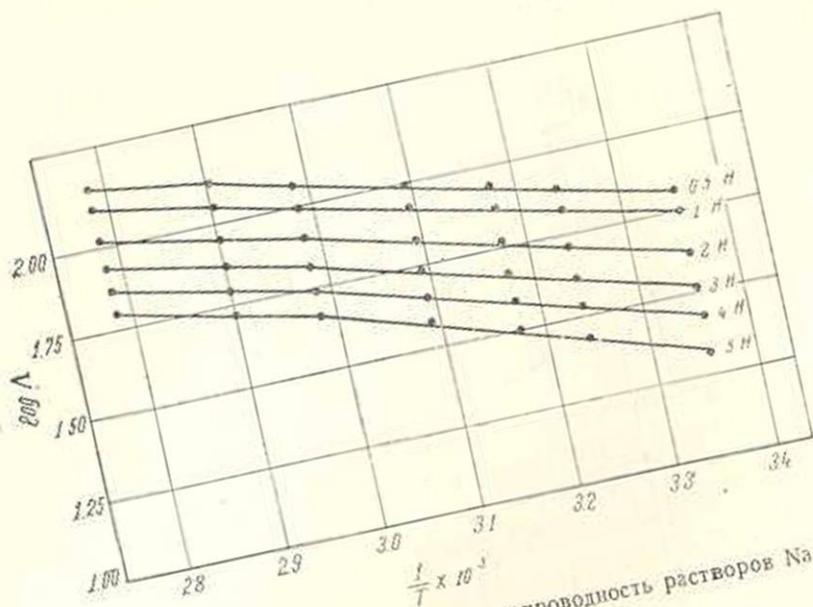
С кинетической точки зрения для растворов NaOH можно представить три структурных варианта, в зависимости от различных интервалов концентрации, а именно: 0,5—4 Н, 4—13 Н, 13—19 Н, а для растворов KOH существует только два структурных варианта, соответствующих интервалам концентраций растворов от 0,5 до 7 Н и от 7 до 15 Н.



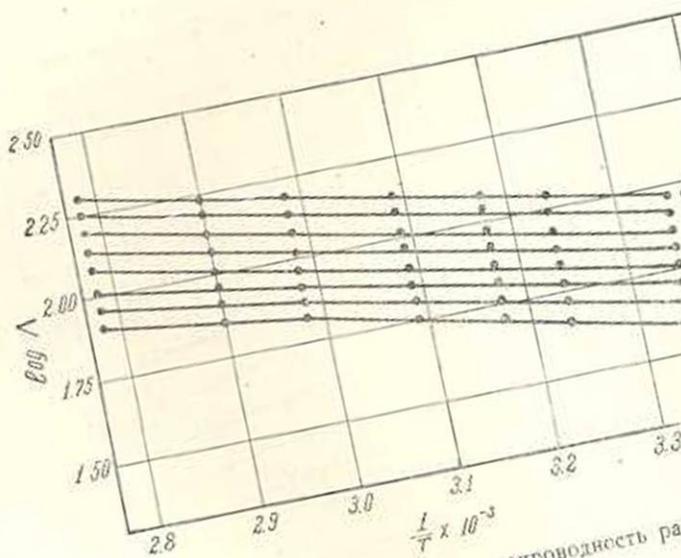
Фиг. 5. Влияние температуры на электропроводность растворов NaOH.



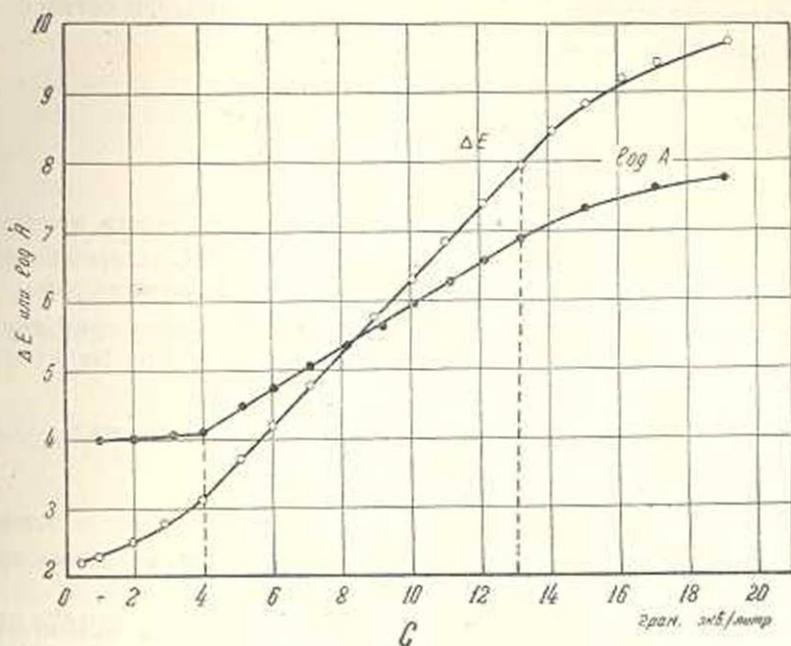
Фиг. 6. Влияние температуры на электропроводность растворов KOH.



Фиг. 7. Влияние температуры на электропроводность растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



Фиг. 8. Влияние температуры на электропроводность ра

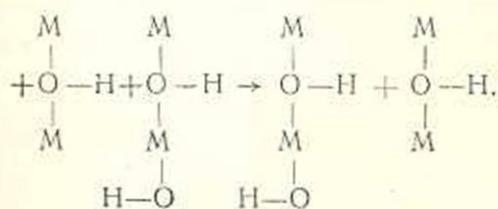


Фиг. 9. Изменение  $\Delta E$  и  $\log A$  в зависимости от концентрации  $\text{NaOH}$ .

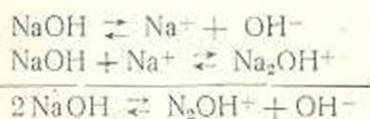
В заключение надо отметить, что, несмотря на качественный и приблизительный характер сделанных подсчетов по энергии активации концентрированных растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , полученные данные все же дают нам возможность делать выводы о состоянии концентрированных растворов. Поэтому полное и точное исследование растворов по методу электропроводности имеет важное значение для выяснения общей закономерности в области концентрированных щелочных и других растворов.

### Выводы

1. Определены удельные электропроводности концентрированных растворов гидроксидов и карбонатов натрия и калия при температурах от 25 до 85,1°С. 2. При высоких температурах скорость движения ионов натрия и калия в концентрированных растворах щелочей приблизительно одинаковы, на основе чего сделано предположение, что это явление может быть объяснено теорией Гротгуса, т. е.



Образование же ионных пар может быть представлено согласно следующей схеме диссоциации и ассоциации:



3. Вычислены энергии активации электропроводности, причем наблюдается, что для интервала температур от 25 до 50 °С энергия активации для растворов NaOH приблизительно в два раза больше, чем энергия активации для растворов KOH 6—15 Н. При повышении температуры и уменьшении концентрации состояния растворов NaOH и KOH не различаются.

Химический институт  
АН Армянской ССР

Поступило 22 X 1954

Մ. Գ. Մանվելյան, Տ. Վ. Կրմոյան, Ա. Գ. Եգանյան, Ա. Մ. Կոչարյան

ՉԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ  
ՀԻԴՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՈՒ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐԻ ԽԻՏ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻ  
ԷԼԵԿՏՐԱՉՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրվել է ջերմաստիճանի ազդեցությանը նաարիումի և կալիումի հիդրօքսիդների ու կարբոնատների խիտ լուծույթների էլեկտրահաղորդականության վրա 25—85 °С ինտերվալում և խտության լայն սահմաններում: Պարզվել է, որ NaOH-ի լուծույթների էլեկտրահաղորդականության ակտիվացման էներգիան, NaOH-ի լուծույթների համեմատությամբ, մոտավորապես երկու անգամ բարձր է: Բարձր ջերմաստիճաններում և խիտ լուծույթներում NaOH-ը և KOH-ն ունեն գրեթե միևնույն էլեկտրահաղորդականությունը, որ հեղինակները բացատրում են էլեկտրահաղորդականության՝ կրատուսի մեխանիզմով և իոնական զույգերի առաջացումով:

ЛИТЕРАТУРА

1. Манвелян М. Г., Крмоян Т. В., Еганян А. Г., Кочарян А. М. Известия АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. VIII, № 4, 1955.
2. Крмоян Т. В., Тер-Минасян Л. Е. Известия АН Армянской ССР, т. III, № 6, 1950.

А. В. Абрамян

## Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта

Сообщение I. Изучение линейного расширения расплавленного стекловидного базальта

Физико-химические свойства расплавленных, переохлажденных силикатов, особенно такие, как линейное расширение, удельный вес, вязкость, термические и механические свойства, а также показатель преломления и химическая стойкость, в зависимости от химического и кристаллического состояния являются очень важными характеристиками для выяснения геохимических процессов и процессов силикатообразования.

Установление связи между физико-химическими свойствами силикатов с их „термическим прошлым“ и средой, в которой происходят эти процессы, является очень важным потому, что, помимо геохимических процессов и процессов силикатообразования, многие другие происходят обязательно в газовых средах и при определенных термических условиях.

Изучение физико-химических свойств расплавленных и переохлажденных базальтов в зависимости от их термической обработки и газовой среды (до сих пор почти не изученных) является важным для исследования процессов перекристаллизации и для выяснения изменения их внутренней структуры для установления оптимальных условий отжига и обжига литых изделий.

Изучение термического удлинения, температуры размягчения и вязкости в интервале размягчения приобретает как научное, так и практическое значение [1—6].

Так как физико-химические свойства стекол и расплавленных стеклообразных горных пород зависят от „теплового прошлого“ расплава и от их термической обработки [7—11], нами производилось несколько детальное изучение режима плавки базальта и нагрева полученных из него образцов.

Плавка природного ереванского базальта была произведена в печах как с железным и угольным электродами в восстановительной среде, так и с двумя железными электродами, т. е. в обыкновенной воз-

душной-невосстановительной среде. Для удаления газовых пузырьков из расплавленной массы последняя выдерживалась при температуре 1300—1350° в течение 6 и более часов.

Из расплавленной массы вытягивались нити различной толщины. Нити, полученные при 1350—1250°, имели очень хорошую текучесть и вытягивались длиной 10—8 м.

Нити, вытянутые из расплава, полученного в печи с двумя железными электродами (обыкновенного плава), содержали  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  больше, чем  $\text{FeO}$ , и, наоборот, нити, вытянутые из расплава, полученного в электропечи с одним железным и одним угольным электродами (восстановленные плавы), — содержали  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  меньше, чем  $\text{FeO}$ .

Химический состав исследованных нитей из ереванского базальта приведен в таблице 1, из которой видно, что коэффициент окисляемости ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ ) для обыкновенного плава почти в 12 раз больше, чем для плава, полученного в графитовых тиглях или в печах с угольным и железным электродами.

Для измерения линейного расширения, температуры размягчения, а также вязкости базальтовых нитей, нами был применен метод Лилл [12], Зака [13] и других [14] с некоторыми изменениями (см. фиг. 1).

Таблица 1

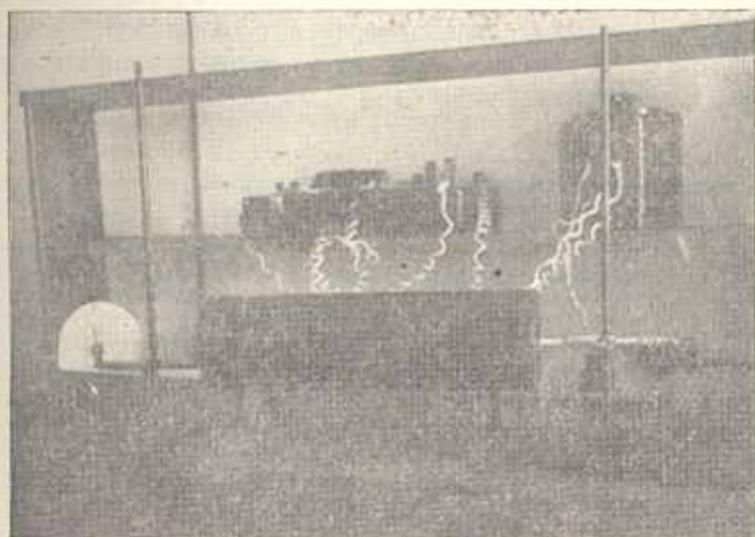
Химический состав нитей (стержней)  
из базальта в %

Составные части	Пробы, взятые из	
	восстановленной массы	невосстановленной массы
$\text{SiO}_2$	49,28	49,27
$\text{TiO}_2$	1,01	1,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,11	18,13
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,25	7,97
$\text{FeO}$	8,25	2,73
$\text{CaO}$	9,82	9,80
$\text{MgO}$	5,68	5,27
$\text{R}_2\text{O}$	5,33	5,17

Как видно из фиг. 1, вместо вертикальной трубчатой печи была применена горизонтальная трубчатая электропечь без каких-либо вспомогательных внутренних держателей.

Максимальная температура в электропечи была 850°, диаметр нагревательной трубки 25 мм, длина 30 см. Оба конца нагревательной трубки были закрыты огнеупорным каолином, за исключением отверстия в 2 мм на одном конце для выхода нитей. Один конец базальтовой нити прикреплялся к огнеупорному каолину, а другой конец пропусклся через вышеуказанное отверстие и прикреплялся к грузу с целью растяжения нити. Чтобы при растяжении горизонтальной нити под вертикальным грузом трения свести к минимуму, нами была применена вращающаяся ось на шарикоподшипнике.

Термическое линейное расширение определялось измерительным микроскопом с точностью до 0,002 мм. Регулировка температуры производилась автотрансформатором типа латр и измерялась платин-платинородиевой термопарой с точностью до 3—5°C.



Фиг. 1. Установка для определения линейного расширения стекловидного базальтового стержня.

Имея в виду небольшой температурный перепад до 15° по длине нагревательной трубки, конец спая термопары помещался на расстоянии  $\frac{1}{3}$  от «открытого» 2 мм отверстия печи и при этом относительная ошибка измеряемой температуры еще больше уменьшалась.

Для проверки режима нагрева и для определения константы установки нами было определено также термическое удлинение стержней из электролитной меди и алюминия. В таблице 2 приведены результаты этих измерений. Из таблицы видно, что применяемая методика и установка дают незначительную ошибку, 1,0—1,5%.

Таблица 2

Термическое удлинение электролитной меди и алюминия

Температура в °C	М е д ь		А л ю м и н и й	
	наши измерения $\alpha \cdot 10^7$	данные по Ландолту [15] $\alpha \cdot 10^7$	наши измерения $\alpha \cdot 10^7$	данные по Ландолту [15] $\alpha \cdot 10^7$
0—100	155	158	232	238
	152		230	
	157		236	
0—200	160	164	252	256
	162		162	

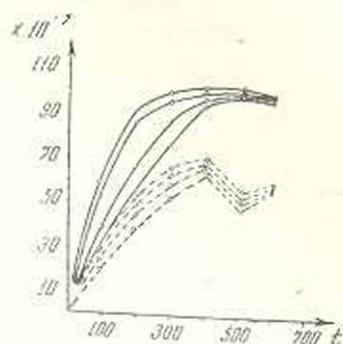
Экспериментально было найдено, что для максимального устранения мертвого хода стержней в шарикоподшипниках, равно как и для сохранения стержня в растянутом состоянии, необходимо было стержни растягивать силой от  $\frac{1}{25}$  до  $\frac{1}{30}$  его сопротивления и нагревать их со скоростью 2—3° в минуту. В таблице 3 приведены результаты влияния последовательных нагревов и охлаждений одних и тех же базальтовых стержней, вытянутых из разных расплавленных масс, на термическое расширение.

Таблица 3

Влияние последовательного нагревания и охлаждения на термическое удлинение стекловидных базальтовых стержней

Температура в °С	Нити, вытянутые из невозстановленного базальта				Нити, вытянутые из восстановленного базальта			
	1-й нагрев. $\alpha \cdot 10^7$	1-е охлажд. $\alpha \cdot 10^7$	2-й нагрев. $\alpha \cdot 10^7$	2-е охлажд. $\alpha \cdot 10^7$	1-й нагрев. $\alpha \cdot 10^7$	1-е охлажд. $\alpha \cdot 10^7$	2-й нагрев. $\alpha \cdot 10^7$	2-е охлажд. $\alpha \cdot 10^7$
0—100	30,0	54,0	40,0	53,0	20,0	34,0	27,0	30,0
100—200	54,0	92,0	63,0	85,0	38,0	52,0	45,0	50,0
200—300	72,0	97,0	85,0	89,0	52,0	65,0	57,0	62,0
300—400	92,0	99,0	94,0	97,0	62,0	68,0	65,0	65,0
400—500	96,0	98,0	97,0	97,0	47,0	50,0	54,0	47,0
500—600	98,0	94,0	97,0	97,0	57,0	58,0	57,0	57,0
620—640	—	—	—	—	—	—	—	—

На основании данных таблицы 3 составлена диаграмма (фиг. 2), где по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — термическое удлинение. Как показывает диаграмма, при первом нагревании значение термического удлинения стекловидного базальта вначале увеличивается очень быстро, а затем постепенно замедляется. При охлаждении же, наоборот, вначале усаживается медленно, а затем быстрее. При последующих нагревах и охлаждениях тех же стержней удлинение их становится более равномерным и при каждом новом цикле, нагревания — охлаждения, кривые приближаются друг к другу.



Фиг. 2. Действие нагревания и охлажд. на базальтовые нити: — для нити, вытянутой из обыкновенного расплава; ---- для нити, вытянутой из восстановленного расплава.

При нагревании стержня, взятого из расплавленной массы, богатой окисью железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), значение термического удлинения быстро увеличивается до 400°, а затем до 500° постепенно замедляется. Из кривых видно, что значение термического удлинения при нагревании стержней, вытянутых из невозстановленного обыкновенного расплава, отстает приблизительно на 100° от того же значения для стержней, вытянутых из восстановленного расплава. Для

обоих видов стержней точка и интервал размягчения остаются почти одинаковыми.

При повторном нагревании стержней из обоих расплавов кривые термического удлинения их также приближаются друг к другу. В таблице 4 приводятся значения коэффициентов линейного расширения изучаемых стержней в зависимости от температуры.

Таблица 4

Коэффициент линейного расширения стержней в зависимости от температуры (до точки размягчения)

Температура в °С	Нити, вытянутые из обыкновенного расплава				Нити, вытянутые из восстановленного расплава			
	при 1350° $\alpha \cdot 10^7$		при 1250° $\alpha \cdot 10^7$		при 1350° $\alpha \cdot 10^7$		при 1250° $\alpha \cdot 10^7$	
	1-е изм.	2-е изм.	1-е изм.	2-е изм.	1-е изм.	2-е изм.	1-е изм.	2-е изм.
0—100	30	25	20	15	20	26	15	10
100—200	60	53	32	25	42	43	22	20
200—300	88	80	45	40	56	60	34	30
300—400	96	100	60	56	66	67	40	35
400—500	95	94	83	86	48	50	44	38
500—600	84	86	73	76	56	54	39	36
600—620	130	140	120	130	130	135	95	90
620—640	220	230	200	210	200	210	130	120

На основании данных таблицы 4 составлена диаграмма (фиг. 3), где по оси абсцисс отложены температуры, а по оси ординат — коэффициенты линейного расширения.

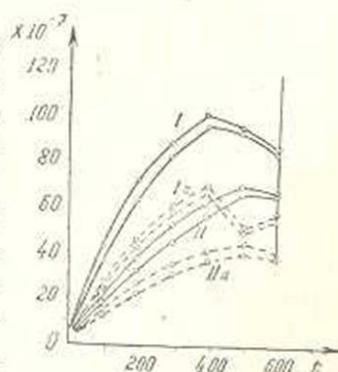
Из таблицы и диаграммы вытекает.

1. Кривые термических коэффициентов линейного расширения в зависимости от температуры, одинаковы по виду для базальтовых стержней из восстановленного и из обыкновенного расплавов.

2. Стержни, вытянутые при 1350°, имеют более высокий коэффициент линейного расширения, чем стержни, вытянутые при 1250°. Прирост коэффициента линейного расширения из плавленной массы при 1350° больше, чем при стержне, вытянутом при 1250°.

3. Стержни из невосстановленного, т. е. обыкновенного расплава, имеют более высокие коэффициенты линейного расширения, чем из восстановленного.

4. Температура ( $T_g$ ), при которой происходит переход хрупкого состояния в вязкое, для исследуемого базальта равняется 610—625°.



Фиг. 3. Линейное расширение базальтовых стекловидных штей, вытянутых:

I — из обыкновенного расплава при 1350°С; II — из обыкновенного расплава при 1250°С; Ia — из восстановленного расплава при 1350°С; IIa — из восстановленного расплава при 1250°С.

В литературе имеются неполные данные о линейном расширении горных пород и их стекловидного состояния (см. табл. 5). Этой работой нами делается попытка дополнить пробел на исследуемом нами базальте.

Таблица 5

## Коэффициент линейного расширения базальтов

Вид базальтов	По Дзели [16]	По Пирани [17]	По Гинзбергу и Семенову [18]
Стекловидный базальт	$86 \cdot 10^{-7}$	$50 \cdot 10^{-7}$	$68 \cdot 10^{-7}$
Кристаллический или фарфоровидный базальт	$116 \cdot 10^{-7}$	—	$86 \cdot 10^{-7}$

Единственными измерениями, показывающими изменения коэффициента линейного расширения базальта или диабазы в зависимости от температуры, служат измерения Ленинградского ИМСа на диабазы и работа проф. Пирани по сиракузским базальтам. В таблице 6 приведены результаты этих измерений.

Сравнивая эти данные с нашими, замечаем, что значения линейного расширения диабазов, полученные Ленинградским ИМСом, в 2—3 раза меньше наших и полученных проф. Пирани. В данных Ленинградского ИМСа не показывается точка и интервал размягчения. Нужно полагать, что эти данные относятся к кристаллической разновидности базальта. Наоборот, наши результаты схожи с результатами, полученными на сиракузских базальтах. Для обоих видов базальтов кривые линейного расширения по ходу и по приросту почти одинаковы.

Таблица 6

## Зависимость линейного расширения базальтов от температуры

Температура в °С	Измерение Ленинградского ИМСа $\alpha \cdot 10^7$	Измерение проф. Пирани $\alpha \cdot 10^7$
0—100	—	63
100—200	11,23	90
200—300	12,10	123
300—400	12,17	163
400—500	12,92	233
500—600	12,89	374
600—700	13,40	210
700—800	14,41	127
800—900	15,90	94

Из диаграмм 2 и 3 следует, что во время нагревания базальта в нем происходит изменение состава, а именно — закись железа переходит в окись, или наоборот, в зависимости от среды. Эти изменения ускоряются при точке деформации и выше.

Точка деформации переохлажденных базальтовых стержней нами определена и по методу изгиба стержня под собственным весом [19].

Нами измерена температура, при которой происходило полегание стекловидных палочек из базальта. Для этого палочки (одновременно 6 штук разной толщины), закрепленные лишь с одной стороны в огнеупорной глиняной массе на расстоянии 2—3 мм друг от друга, помещались в электрический муфель и подогревались.

В предварительных опытах было замечено, что при нагревании вначале стержни под собственным весом начинают изгибаться до угла 30—45° (в зависимости от толщины стержня), а затем происходит быстрое их полегание. В дальнейшем мы определяли температуру, при которой образуется угол в 30°.

В таблице 7 приведены результаты этих измерений.

Таблица 7

Температура деформации базальтовых стержней

Толщина стержня в мм	Длина стержня в мм	Температура деформации стержней	
		вытянуты из обыкновенного расплава	вытянуты из восстановленного расплава
0,2	62	740	720
0,5	53	750	730
0,5	61	750	735
0,8	62	755	735
1,0	43	770	740
1,0	62	775	755

Из таблицы 7 вытекает, что деформация стеклообразных базальтовых стержней зависит от толщины стержня и почти не зависит от длины в пределах указанных длин. Для восстановленных базальтовых стержней температура полегания несколько ниже, чем для невосстановленных.

В первом случае она равна в среднем 720°, а во втором — 760. Сопоставление данных Л. А. Ротинянца и Ф. Г. Арутюняна [20] с нашими, полученными путем измерения коэффициента линейного расширения базальтовых стержней, дает хорошее совпадение.

Таким образом, установлено, что для стекловидного базальта так же температура деформации на 100—150° выше, чем температура хрупкого состояния.

### З а к л ю ч е н и е

1. При нагревании и охлаждении базальтовые стекловидные стержни имеют термический гистерезис, равный 50—100°. На основании установленного термического гистерезиса можно определить время релаксации и установить условия и режим отжига базальтовых стекол.

2. Стержни, вытянутые из менее вязких расплавленных масс, имеют более высокий коэффициент линейного расширения, чем стержни из более вязкого состояния.

3. Стержни, вытянутые из восстановленной расплавленной массы, имеют больший коэффициент линейного расширения, чем стержни из обыкновенной расплавленной массы.

4. При температурах ниже точки  $T_g$  также происходят химические превращения, которые связаны с процессами окисления и восстановления и с сорбционными явлениями.

5. Наличие закисного железа в базальтовой стекломассе понижает переходные точки на несколько десятков градусов.

Химический институт  
АН Армянской ССР

Поступило 28 I 1955

### Ս. Վ. Աբրահամյան

## ՀԱՎՎԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑԱԾ ԲԱԶԱԼՏԻ ՖԻԶԻԿՈ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում I. Հալված ապակեման բազալտի գծային ընդարձակման ուսումնասիրությունը

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում բերվում է հալված և զերստեցված բազալտ-ապակու ջերմային ընդարձակման ուսումնասիրությունը: Նրա ուսումնասիրության նպատակն է հղել ցույց տալ բազալտի հալեցման և զերստեցման միջոցով ստացված ապակյա իրերի ջերմային ընդարձակման գործակիցի կախումը բազալտի ջերմային մշակումից, դադային միջավայրի ազդեցությունից (որտեղ կրատրվում է այդ ջերմային մշակումը և ուսումնասիրությունը) և այսպիսով ցույց տալ վերարյուրեղացման պրոցեսի համար անհրաժեշտ կարևոր նշանակություն ունեցող մի շարք պայմաններ:

Ուսումնասիրված է նաև բազալտների օքսիդացման աստիճանը ( $Fe_2O_3$ ;  $FeO$ -ի) ազդեցությունը բազալտների ջերմային ընդարձակման վրա: Ցույց է տրված, որ՝

1. Բազալտ-ապակի ձողերն ունեն ջերմային հիստերեզիս:

Այդ համապատասխանում է  $50-100^\circ C$ -ի:

2. Այն ձողերը, որոնք ձգվել են նվազ մածուցիկ հալվածքից, ունեն ավելի բարձր ջերմային գծային ընդարձակում:

3. Այն ձողերը, որոնք ձգվել են վերականգնված հալվածքից (այսինքն՝ որտեղ  $Fe_2O_3$ :  $FeO$ -ի հարաբերությունն ավելի փոքր է), ունեն ավելի մեծ գծային ընդարձակման գործակից, քան նրանք, որոնք ձգվել են սովորական օդի միջավայրում հալեցված մասսայից:

4. Բազալտ-ապակիներում փխրունության  $T_g$  ջերմաստիճանից ցածր և կարող են սեղի ունենալ ֆիզիկա-քիմիական և սարսկաուրային փո-

փոխություններ, եթե այդ նախապես ուղեկցում է օքսիդացման, վերակառուցման և սորբցիոն երևույթներին:

5. Երկաթ և նիթաօքսիդի առկայությունը բողբոլա առաջնամասայում իջեցնում է անցումային ջերմային կետերը մի քանի տասնյակ ջերմաստիճանով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Lebedev A. A. О полиморфизме и отжиге стекла, Ленинград, 1921.
2. Lebedeff A. A. Sur le recuit du verre d'optique, Paris, 1921.
3. Аннен А. А. Успехи химии, 21, 469, 1952.
4. Кобеко П. П. Аморфные вещества и физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел, Изд. АН ССР, М.—Л., 1952.
5. Kentaro-Takanashi. J. Soc. glass. techn. XXXVII, 115, 1953.
6. Стожаров А. И. Изменение показателя преломления стекла при высоких температурах в связи с вопросом об отжиге оптического стекла, Изд. ГОИ, Ленинград, 1928.
7. Berger E. J. glaas. techn., XIV, 55, 1930.
8. Edouard Rancker. Bull. soc. chimie de France. 8, 9, 1385, 1935.
9. Michelo-Samsoen. Annale de physique, 6, 9, 35, 1928.
10. Тамман Г. Стеклообразное состояние, Москва, 1935.
11. Littelton J. F. Bull. Am. ceram. soc. 15, 9, 1936.
12. Lillie H. R. J. Am. ceram. soc. 12, 515, 1929; 7, 592, 1931.
13. Зак А. П. Исследование вязкости и расширения в области размягчения материалов по изучению физико-химических свойств стекла, Москва, 1930.
14. English I. Turner. J. glass. techn. 187, 1920.
15. English I. J. glass. techn. 7, 25, 1928; 7, 205, 1929.
16. Дзю Р. О. Изверженные горные породы и глубины земли, М.—Л., 1935.
17. Зак А. П. Труды Ин-та стройматериалов минерального происхождения, вып. 229, Москва, 1930.
18. Гинзберг А. С. и Семенов Ф. Г. Изучение физико-технических свойств литого камня, журн. мин. сырье, 3, 1936.
19. Gelhoff G. und Thomass M. Z. f. techn. phys., 6, 260, 1926.
20. Ротиняц Л. А. и Арутюнян Ф. Г. Условия кристаллизации и температуры размягчения плавленного базальта, сб. научн. исследований трудов НИИа упол. НКТ при СНК Армении, № 1, Ереван, 1935.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. Дарбинян, А. А. Арутюнян

## О иодометрическом методе определения кадмия

В литературе описан ряд методов определения кадмия: электролитические, полярографические, серноокислый [1, 2], ферроцианидный и др. [3]. Для определения кадмия предложено много органических реактивов, как: бруцин [4], 8-оксихинолин [5], β-нафто-хинолин в присутствии иодистого калия [1], диантипирил-орто-оксихинолин-метан в присутствии бромистого калия [6], диэтил-дитиокарбамат натрия [7], диантипирил-метан [8], тиосемикарбазон-салицилальдегид [9], соль Рейнеке [10] и др. Указанные реактивы малодоступны, а методы анализа кропотливы и продолжительны. Недавно предложен иодометрический метод определения кадмия с предварительным осаждением кадмия антипирин-бромидным реактивом [11]. Метод кропотлив и требует малодоступного реактива.

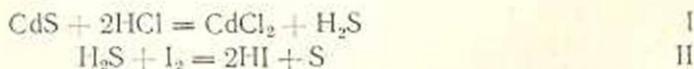
Одним из авторов настоящей статьи [12] был предложен перманганатометрический метод определения кадмия из сернистого кадмия.

В литературе имеется указание [13] о возможности иодометрического определения кадмия из сернистого кадмия. Для этого осажденный сероводородом сернистый кадмий, в присутствии соляной кислоты, обрабатывают избытком титрованного раствора иода, а избыток неореагировавшего иода титруют обратно гипосульфитом. Этот метод не нашел применения, так как полученные при этом результаты не надежны (занижены) [1, 13].

В своих исследованиях мы остановились на иодометрическом методе определения кадмия, задавшись целью выяснить причины ненадежности указанного метода и разработать более приемлемый вариант.

Заниженные результаты анализов при иодометрическом определении кадмия можно объяснить нижеследующим:

а) при обработке сернистого кадмия иодом в присутствии соляной кислоты:



заметная часть образовавшегося сероводорода (I) не успевает окисляться иодом (II) и улетучивается;

б) в зависимости от условий осаждения сероводородом, осадок сернистого кадмия легко переходит в коллоидное состояние, чем фильтрация осадка сильно затягивается или делается неполной;

в) в зависимости от условий осаждения, осадок сернистого кадмия часто не соответствует своей стехиометрической формуле —  $CdS$ .

Наши исследования показали, что для получения легкофильтруемого, неколлоидного, активного и стехиометрического состава осадка  $CdS$  требуется применение строго установленного определенного режима осаждения.

Осаждение требуемого сернистого кадмия нами осуществлялось двумя вариантами:

а) общепринятым сероводородным методом, в слабо кислой среде ( $P_n \geq 0,4$ ) при  $60-70^\circ$  и медленном, равномерном токе сероводорода;

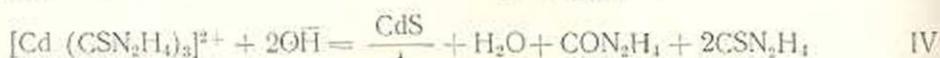
б) тиомочевинной в аммиачной (или щелочной) среде при небольшом избытке тиомочевинны и непродолжительном (3—5 мин.) кипячении. В обоих случаях получались легкофильтруемые активные, соответствующие стехиометрическому составу осадки сернистого кадмия (см. результаты анализов — таблицы 1 и 2).

Известно, что тиомочевина с многими ионами, как  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и др. образует растворимые или нерастворимые комплексные соединения. Некоторые из них применялись для аналитических целей [14].

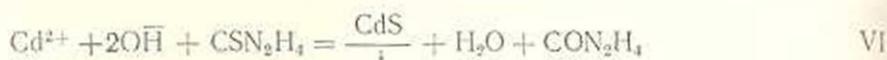
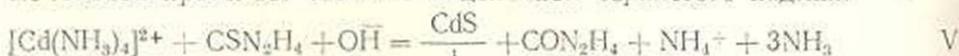
С ионом  $Cd^{2+}$  тиомочевина тоже образует комплексные соединения. В кислом растворе реакция протекает по уравнению III:



При подщелачивании раствора и кипячении растворенный в воде комплекс быстро разлагается с выделением осадка сульфида кадмия:

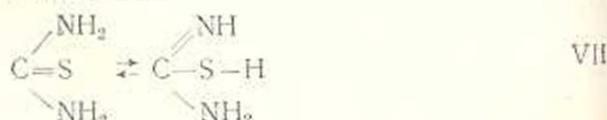


При кипячении в аммиачной или щелочной среде реакция с тиомочевинной протекает также с выделением сернистого кадмия:

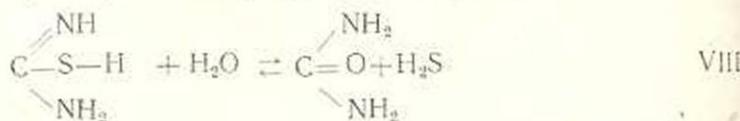


Механизм реакции осаждения сернистого кадмия тиомочевинной можно представить по нижеприведенной схеме:

тафтомерная форма тиомочевинны



в воде легко гидролизует на мочевины и сероводород:



При наличии в растворе ионов  $\text{Cd}^{2+}$  ион  $\text{S}^{2-}$  быстро связывается, образуя осадок сернистого кадмия, тем самым равновесие VIII смещается направо:



Таким образом, весь кадмий выпадает в осадок в виде сернистого кадмия. Последний после фильтрации и промывки титруют иодометрическим методом.

Как было уже указано, при иодометрическом определении кадмия (из сернистого кадмия в кислой среде) происходят некоторые потери сульфидной серы. Для предотвращения этих потерь мы пытались окисление сульфида кадмия иодом осуществить в водной суспензии сернистого кадмия без добавки соляной кислоты:



Протекание этой реакции вполне возможно, так как

$$\text{Pr CdS} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-29}$$

а концентрация  $\text{S}^{2-} = 6 \cdot 10^{-15}$ .

Большая разница в нормальных окислительных потенциалах  $\text{I}_2$  ( $E_0 = +0,546$  и  $\text{S}^{2-}$  ( $E_0 = -0,51$ )) способствует быстрому окислению сульфидной серы  $\text{CdS}$  до элементарной серы:



Проведенные нами эксперименты показали, что окисление  $\text{CdS}$  (XI) протекает достаточно полно и иодометрическое определение кадмия из свежесажженного сернистого кадмия успешно можно осуществить в водной суспензии без добавки соляной кислоты. Этим полностью устраняется потеря сероводорода, благодаря чему метод делается одним из быстрых и точных.

#### Ход анализа

*I вариант—осаждение тиомочевинной.* В широкогорлой колбе исследуемый раствор  $\text{Cd}^{2+}$  обрабатывают избытком аммиака (или подщелачивают едким натрием), нагревают, добавляют избыток насыщенного водного раствора тиомочевинной (5—15 мл) и кипятят 3—5 мин. Выпавший желтый осадок сернистого кадмия фильтруют и промывают водой (5—6 раз). Осадок вместе с фильтром переносят в колбу, где производилось осаждение, приливают определенный объем 0.1 N раст-

нора иода\*, колбу закрывают пробкой для завершения реакции (XI), оставляют на 10—20 мин., лучше в темном месте, время от времени взбалтывая ее. После завершения реакции не реагировавший иод титруют обратно 0,1 N (или более разбавленным) раствором гипосульфита натрия, добавляя к концу титрования 0,5—1 мл раствора крахмала.

II вариант—осаждение сероводородом. В ширскогорлой колбе исследуемый раствор  $Cd^{2+}$  подкисляют соляной кислотой ( $P_n \geq 0,4$ ), нагревают до 60—70° и в горячий раствор пропускают медленный ток сероводорода. Выпавший осадок на 3—5 мин. оставляют на горячей плитке, быстро фильтруют и 4—5 раз промывают водой. Далее осадок  $CdS$  обрабатывают по первому варианту.

Для выделения осадка взамен фильтрации успешно применялся метод центрифугирования. При этом отделение жидкости производилось всасыванием ее пипеткой с резиновой грушей. Осадок промывался водой (3—4 раза) и титровался нодометрически.

Таблица 1

Иодометрическое определение  $Cd^{2+}$  (осаждение  $CdS$  тиомочевинной)

Взято $Cd^{2+}$ в мг	Получено $Cd^{2+}$ в мг	О ш и б к а	
		абсолютная в мг	относительная в %/о %/о
1,47	1,44	—0,03	—2,04
1,47	1,43	—0,04	—2,72
16,90	17,00	+0,10	+0,59
16,90	16,82	—0,08	—0,47
22,60	22,80	+0,20	+0,88
22,48	22,68	+0,20	+0,89
22,48	22,40	+0,08	—0,36
22,48	22,54	+0,06	+0,27
33,72	33,77	+0,05	+0,15
67,44	67,52	+0,08	+0,08

Таблица 2

Иодометрическое определение  $Cd^{2+}$  (осаждение  $CdS$  сероводородом)

Взято $Cd^{2+}$ в мг	Получено $Cd^{2+}$ в мг	О ш и б к а	
		относительная в мг	абсолютная в %/о %/о
1,47	1,48	+0,01	+0,68
2,94	2,93	—0,01	—0,34
2,94	2,94	0,00	0,00
22,60	22,80	+0,20	+0,88
67,10	67,21	+0,11	+0,16

\* При малом содержании кадмия (1 мг и меньше) целесообразно брать более разбавленный раствор иода (0,05—0,01 N).

Приведенные результаты показывают, что иодометрическое определение кадмия, как при осаждении  $CdS$  тиомочевниной, так и при осаждении сероводородом, вполне приемлемо.

По сравнению с сероводородным вариантом тиомочевниновый вариант имеет то преимущество, что здесь не требуется работать с ядовитым сероводородом, а осадок фильтруется гораздо быстрее. В обоих случаях ошибки анализа небольшие: относительные ошибки в очень разбавленных растворах  $Cd^{2+}$  даже не достигают  $\pm 3\%$ , что для таких концентраций вполне допустимо.

Дальнейшие исследования проведены с целью применения разработанного иодометрического метода для определения кадмия в кадмий-органических комплексах.

Обычно в органических соединениях определение кадмия проводится сернокислотным методом, после многократной обработки исследуемого вещества концентрированной серной кислотой и выпаривания избытка последней [1]. Метод слишком продолжительный (хронометраж 8—12 ч.) и кропотливый.

При применении иодометрического метода определения кадмия для кадмийсодержащих органических веществ продолжительность анализа сильно сокращается (хронометраж 1,5—2 ч.), а точность анализа вполне удовлетворительная (таблица 3).

Таблица 3

Содержание кадмия в навеске в (мг)	По анализу		Состав и название комплекса
	иодометрич. метод	клас. весов. метод	
28,64	28,56	28,70	$Cd[CO(NH_2)_2]_2 Br_2$ Кадмий димочевина-бромид
33,82	33,29	34,07	$Cd[CO(NH_2)_2] Br_2$ Кадмий мономочевина-бромид
46,19	45,11	45,80	$Cd [CO (NH_2)_2] Cl_2$ Кадмий мономочевина-хлорид
26,11	26,04	25,30	$[Cd (C_5H_5N)_2]Br_2$ Кадмий дипиридин-бромид
31,98	31,42	30,58	$[Cd (C_2H_4 N_4)_2] Cl_2$ Кадмий дициандиамида-хлорид
21,43	21,36	21,54	$[Cd (C_5H_5N)_2] I_2$ Кадмий дипиридин-йодид

### Ход анализа

Навеска 0,2—0,5 г исследуемого органического вещества растворяют в 200—250 мл воды, нагревают, прибавляют избыток аммиака, нагревают до кипения и прибавляют 5—15 мл насыщенного раствора тиомочевнины. Раствор кипятят 3—5 мин., при этом кадмий полностью выпадает в виде сернокислого кадмия. Осадок отфильтровывают и промывают водой (5—6 раз). Далее с осадком поступают так, как выше.

В таблице 3 приведены результаты анализов кадмия в некоторых органических кадмиевых комплексах. Указанные в таблице комплексы кадмия были синтезированы кандидатом химических наук С. Авакяном, причем из них три впервые (кадмий димочевина-бромид, кадмий мономочевина-бромид и кадмий дициан-диамид-хлорид).

### В ы в о д ы

1. Разработан сульфидно-иодометрический метод определения кадмия, при этом осаждение сернистого кадмия проведено как тиомочевинной, так и сероводородом.

2. Метод применен для определения кадмия в ряде органических кадмиевых комплексов.

3. Относительные ошибки определения кадмия не превышают  $\pm 2-3\%$ .

Поступило 19 XI 1954

Ереванский государственный университет  
им. В. М. Молотова

### Մ. Վ. Դարբինյան, Ա. Ա. Հարությունյան

## ԿԳԳՄԻՈՒՄԻ ՅՈՒՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԵԹՈՂԻ ՄԱՍԻՆ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Գրականությունում մեզ հիշատակված է [13], որ կադմիումի որոշումը նրա սուլֆիդից հնարավոր է, եթե ադամթվային միջավայրում կադմիումի սուլֆիդը մշակում են յոդի ալկիցուկով և ալկիցուկ յոդը հեռ են ախարում նաարիումի հիպոսուլֆիդով: Ասված է, որ ստացված արդյունքները ստանդարտ են և անալիզը՝ անհուսալի:

Մենք նպատակ էինք դրել պարզել որոշման անհուսալի լինելու պատճառը և մշակել որոշման ալիլի ընդունելի մեթոդ:

Նախնական հետազոտությունները ցույց տվին, որ ցածր արդյունքներ ստանալու հիմնական պատճառը ադամթվի ազդեցությունն է լուծույթում: Ադամթվի փոխադրեցությունից անջատված ծծմբաջրածնի մի մասը չի հասցնում սեահցվել յոդի հեռ և ցնդում է: Ծծմբաջրածնի կորստից խուսափելու համար կադմիումի սուլֆիդի օքսիդացումը յոդով կատարում ենք ոչ թե ադամթվային, այլ չեղար միջավայրում: Կադմիումի սուլֆիդի նստեցումը իրականացվել է ա) թույլ թվային միջավայրում ծծմբաջրածնով և բ) հիմնային միջավայրում ( $\text{NH}_4\text{OH}$  կամ  $\text{NaOH}$ ) թեոսիդանյութով: Վերջին դեպքում թեոսիդանյութից նախ ստանում է ջրում լուծելի կոմպլեքս, որը ստացանելիս քայքայվում է, անջատելով գեղին նրստվածք՝ կադմիումի սուլֆիդ: Մեկ կամ մյուս եղանակով ստացված կադմիումի սուլֆիդը ջրային սուսպենզիայում մշակում ենք  $0,1 \text{ N } \text{I}_2$ -ի լուծույթի ալկիցուկով և ալկիցուկ յոդը հեռ ենք ախարում  $0,1 \text{ N } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ի

լուծույթով: Ստացված արդյունքները միանգամայն բավարար են (տես աղյուսակներ 1 և 2):

Հստկացված քննութան են անցվում թեոմիդանյութի և  $Cd^{2+}$  միջև տեղի ունեցող սակցիաները, առաջացած կամպլեքսների տարրալուծվելը և կազմիումի սուլֆիդի առաջացման քիմիզմը (տես 3—10 նախաարումները):

Կատարված աշխատանքի հիման վրա հանդեպ ենք հետևյալ եզրակացություններին՝

1. Մշակված է կազմիումի որոշման սուլֆիդ-յուզումեարիկ մեթոդ, ընդ որում կազմիումի սուլֆիդի նստեցումը կատարված է ա) թեոմիդանյութով և բ) ծծմբաջրածնով:

2. Մեթոդը կիրառված է կազմիում պարունակող օրգանական կամ անօրգանական մեջ կազմիումը որոշելու համար: Անալիզի արդյունքները ստացվել են միանգամայն բավարար (տես աղյուսակ 3):

3. Սուլֆիդ-յուզումեարիկ մեթոդով կազմիումի որոշման հարարևրական սխալը  $2-3\%$ -ից ավելի չէ:

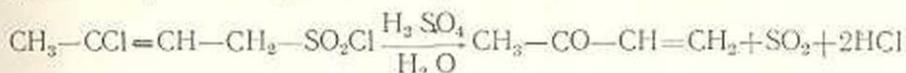
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гиллебранд В. Ф. и Лундберг Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ (1937).
2. Быков И. Е. и Стрельберг А. Г. Зав. лаб., XVII, 3, 279 и 8, 921 (1951).  
Ляшков Ю. С. Зав. лаб., XVII, 8, 909 (1951);  
Долженко Т. С. и Зданович Н. Д. Зав. лаб., XVII, 8, 931 (1951) и др.
3. Реф Ж. Х. 7089 и 9115 (1953);  
Реф Ж. Х. № 6, 20357, стр. 234 (1954).
4. Никитин Е. И. Зав. лаб. № 4, 409 (1938).  
Meurici, Z. Anal. Chem. 71, 247 (1927) и др.
5. Берг Р. Применение 8-оксихинолина в аналитической химии, ОНТИ (1937).
6. Кумов В. И. Ж. аналит. хим., VII, 5, 301 (1952).
7. Черников Ю. А. и Добкина Б. М. Зав. лаб. XV, 906 (1949); *Ortioc M. C.* 1, 1260 (1950).
8. Живописцев В. П. Зав. лаб., XVI, 1186 (1950); *Реф Ж. Х.* 7, 22153, стр. 205 (1954).
9. Химия и хим. промышленность, 12, 43 (1952).
10. Ардина А. С. Зав. лаб., VIII, 105 (1939); С. II, 822 (1937).
11. Кумов В. И. Ж. Анал. хим., IX, 4, 229 (1954).
12. Дарбинян М. В. «Научные труды» Ереванского гос. унив., том XXII, стр. 329—333 (1943).
13. Smellins. Handbuch d. Anorg. Ch. 33, Cd, 64 (1925); С. I, 310 (1916).  
Кольцгоф М. Объемный анализ, т. II, стр. 397 (1932).
14. Чугаев Л. А. Z. Allg. Anorg. Ch. 167, 35 (1918);  
Зайчиков Л. Б. Зав. лаб., XV, 9, 1025 (1949);  
Яцимирский К. Б. и Асташева А. А. Ж. Анал. хим., VII, 1, 43 (1952).  
Пилипенко А. Г. и Лисецкая Г. С. Укр. хим. журн., XIX, 1, 81 и 87 (1953); а также С. II, 1871 (1927); С. I, 1392 (1928); С. I, 2451 (1929); С. I, 773 (1929); С. II, 2344 (1929); С. I, 3451 (1935); С. II, 3413 (1935); С. II, 3262 (1936); С. II, 2113 и 2114 (1936); С. II, 822 (1937); С. I, 3422 (1939); С. I, 4508 (1939); С. I, 158 (1940) и др.

Г. Т. Есаян, Р. М. Оганесян

### Сернокислотный гидролиз $\gamma$ -хлоркротилсульфамидов и S-( $\gamma$ -хлоркротил) изотиомочевины

Ранее нами было показано [1], что при сернокислотном гидролизе  $\gamma$ -хлоркротилсульфоуксусной кислоты образуется кетосульфоуксусная кислота, а в случае ее хлорангидрида имеет место расщепление первоначально образовавшегося карбонильного соединения на метилвинилкетон, диоксид серы и хлористый водород.



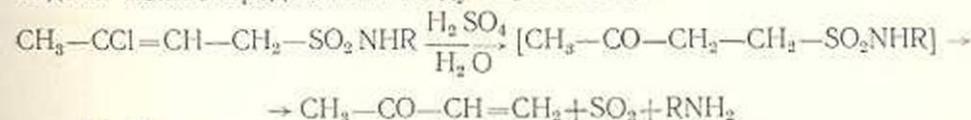
В настоящей работе показано, что аналогичное расщепление имеет место при сернокислотном гидролизе амидов  $\gamma$ -хлоркротилсульфоуксусной кислоты.

$\gamma$ -хлоркротилсульфамиды получались взаимодействием аммиака и ароматических аминов с  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлоридом:



R=H, фенил, *p*-толил, *o*- и *p*-анизил,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтил.

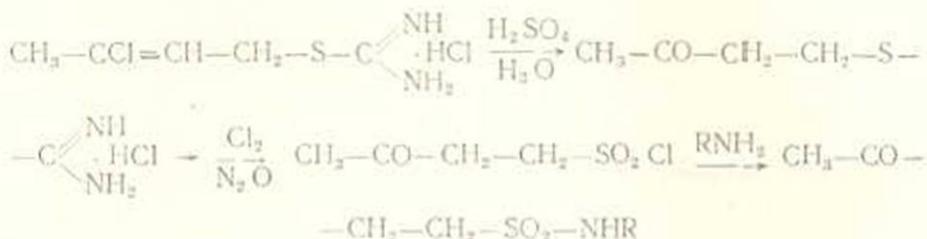
Все полученные сульфамиды описываются впервые. При сернокислотном гидролизе полученных сульфамидов установлено выделение хлористого водорода и диоксида серы. Остальные продукты расщепления были изучены на примере  $\gamma$ -хлоркротилсульфамида, *N*-фенил- и *N*- $\alpha$ -нафтил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамидов, причем установлено образование метилвинилкетона и соответствующего амина (аммиака). Таким образом, реакцию серной кислоты с  $\gamma$ -хлоркротилсульфамидами можно представить следующей схемой:



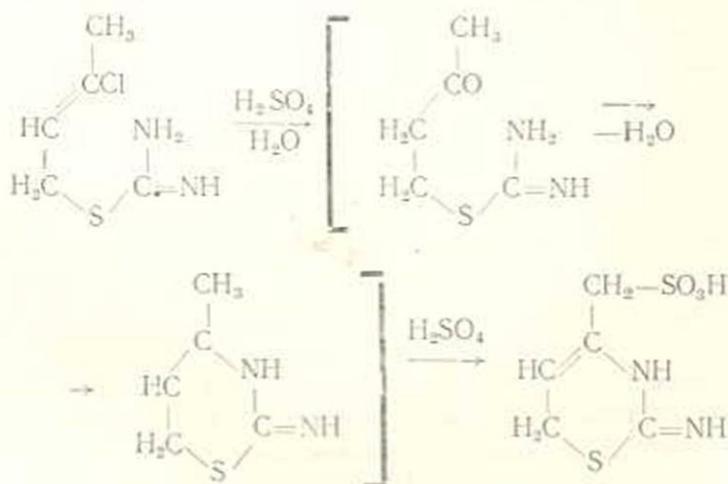
R=H, арил.

Можно было бы ожидать, что в случае менее концентрированной серной кислоты удастся выделить первичный продукт сернокислотного гидролиза — кетосульфамид, однако, на примере *N*-фенил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамида установлено, что с уменьшением концентрации серной кислоты, естественно, замедляется реакция сернокислотного гидролиза, но не меняется ее характер.

Кетосульфамиды предполагалось получить в другом путем: исходя из продукта сернокислотного гидролиза S-(γ-хлоркротил) изотиомочевинны, с дальнейшим хлорированием и присоединением аминов (аммиака):



Однако продукт сернокислотного гидролиза S-(γ-хлоркротил) изотиомочевинны по элементарному составу отличался от ожидаемого карбонильного соединения (как хлоргидрата, так и сульфанигидрата) и по свойствам не соответствовал солям S-производных изотиомочевинны. На основании элементарного состава и свойств полученного вещества можно предположить, что в данном случае аналогично реакции тиомочевинны с хлорацетальдегидом [2] имела место циклизация продукта сернокислотного гидролиза S-(γ-хлоркротил) изотиомочевинны и последующее сульфирование, с образованием внутренней соли 2-имидо-4-сульфометил-2,3-дигидро-1, 3, 6 Н тиазина:



Полученное кристаллическое вещество растворялось в водных растворах едких щелочей, аммиака, соды, поташа, гидроокиси бария, а также в концентрированных серной и соляной кислотах; не растворялось в спирте и в других обычных органических растворителях, мало растворялось в холодной воде, лучше — при нагревании. Водные растворы его не давали осадка с хлористым барием.

При нагревании с водными растворами щелочей и с серной кислотой это вещество подвергалось расщеплению. Среди продуктов расщепления была выделена тиомочевина.

Вещество окислялось бромной водой, марганцовокислым калием и азотной кислотой. В случае применения первых двух окислителей не удалось выделить индивидуальных продуктов окисления. В случае же азотной кислоты была выделена только щавелевая кислота, последняя могла бы образоваться из любого продукта сульфирования 2-имида-4-метил-2,3-дигидро-1, 3, 6 Н тиазина, но вероятнее всего из предполагаемого, так как это соединение при окислении должно было дать сульфоуксусную кислоту, а последняя легко окисляется в щавелевую кислоту в присутствии азотной кислоты [3]. С другой стороны известно, что при сульфировании серной кислотой чаще всего сульфируется метильная группа [4].

При действии 40 и 60% серной кислоты на хлористоводородную соль S( $\gamma$ -хлоркротил) изотиомочевины, реакция серникоислотного гидролиза практически не идет. При этом образуется серникоислая соль S( $\gamma$ -хлоркротил) изотиомочевины.

### Экспериментальная часть

#### Синтез сульфамидов

Исходный продукт для получения сульфамидов— $\gamma$ -хлоркротилсульфохлорид приготавливался хлорированием в водной среде продукта конденсации тиомочевины с 1,3-дихлорбутеном-2 [5].

Амид  $\gamma$ -хлоркротилсульфоуксусной кислоты получался взаимодействием  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлорида с концентрированным водным раствором аммиака. N-арилсульфамиды получались в основном по методике, указанной Косцовой [6] взаимодействием одного моля сульфохлорида с двумя молями амина в растворе бензола или эфира. После отделения хлоргидрата амина фильтрат выпаривался досуха. Полученный в остатке сырой сульфамид растворялся в 5%-ном водном растворе едкого натра и осаждался серной кислотой. В случае необходимости сульфамид перекристаллизовывался из водного спирта. Сульфамиды получались в виде мелких блестящих кристаллов, слегка окрашенных в желтый или коричневый цвет. Оптимальные условия синтеза заметно различны для отдельных сульфамидов.

*$\gamma$ -хлоркротилсульфамид.* К 120 мл водного раствора аммиака прибавлялось 12 г  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась в течение нескольких минут и оставлялась при комнатной температуре в течение суток; затем раствор выпаривался до малого объема. Осевшие кристаллы отсасывались, промывались небольшим количеством воды и сушились на воздухе. Получено 8 г сульфамида. Выход 74,1% (считая на взятый сульфохлорид), т. пл. 75—76° 0,1906 г. вещ.: 0,1588 г AgCl; 0,2624 г BaSO<sub>4</sub>; % Cl 20,63, % S 18,90 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>SNCl. Вычислено: % Cl 20,95, % S 18,88

*N-фенил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамид.* К раствору 12 г анилина в 120 мл эфира прибавлялось 12 г сульфохлорида. Реакционная смесь оставлялась полчаса при комнатной температуре, затем кипятилась

на водяной бане в течение 20 минут. Получено 7,5 г N-фенил- $\gamma$ -хлоркротил-сульфамида (выход 48,1%), т. пл. 91—92°.

0,1150 г вещ.: 0,0674 г AgCl; 0,1096 г BaSO<sub>4</sub>; % Cl 14,51, % S 13,08  
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>SNCl. Вычислено: % Cl 14,46, % S 13,03

*N*-*p*-Толлил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамид. Смесь 15,5 г *p*-толуидина, 150 мл бензола и 10 г  $\gamma$ -хлоркротилсульfoxлорида кипятилась 10 часов. Получено 5,8 г *N*-*p*-толил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамида (выход 42%), т. пл. 80—82°.

0,0726 г вещ.: 0,0394 г AgCl; 0,0640 г BaSO<sub>4</sub>; % Cl 13,42, % S 12,10  
C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>SNCl. Вычислено: % Cl 13,42, % S 12,33

*N*-*o*-анизил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамид. Смесь 33,5 г *o*-анизидина, 100 мл бензола и 25,2 г сульfoxлорида кипятилась 10 часов. Получено 15,5 г сульфамида. Выход 42,2%; после перекристаллизации т. пл. 80—85°.

0,1646 г вещ.: 0,0850 г AgCl; 0,1400 г BaSO<sub>4</sub>; % Cl 12,93, % S 11,67  
C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>SNCl. Вычислено: % Cl 12,88, % S 11,61

*N*- $\alpha$ -нафтил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамид. Смесь 10 г  $\alpha$ -нафтиламина, 100 мл бензола и 6,7 г сульfoxлорида оставалась при комнатной температуре в течение 6 часов, после чего обрабатывалась как в остальных случаях. Получено 3,4 г сульфамида (выход 32,4%), т. пл. 101—103° (после перекристаллизации из водного спирта).

0,1728 г вещ.: 0,0826 г AgCl; 0,1322 г BaSO<sub>4</sub>; % Cl 11,83, % S 10,50  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>SNCl. Вычислено: % Cl 12, % S 10,83

*N*- $\beta$ -нафтил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамид. Смесь 15 г  $\beta$ -нафтиламина, 200 мл бензола и 10 г сульfoxлорида кипятилась в течение 6 часов. Получено 2,3 г сульфамида (выход 14,6%), т. пл. 119—121°.

0,1080 г вещ.: 0,0520 г AgCl; 0,0830 г BaSO<sub>4</sub>; % Cl 11,92, % S 10,55  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>SNCl. Вычислено: % Cl 12, % S 10,83.

#### Сернокислотный гидролиз сульфамидов

*Сернокислотный гидролиз  $\gamma$ -хлоркротилсульфамида.* К 4 г  $\gamma$ -хлоркротилсульфамида прибавлялось 8 мл концентрированной серной кислоты. В начале замечалось разогревание и бурное выделение хлористого водорода и двуокиси серы (по запаху и обесцвечиванию раствора нода).

Реакционная смесь оставалась в течение полутора суток при комнатной температуре, после чего разбавлялась водой и нейтрализовывалась содой.

К нескольким мл продукта реакции прибавлялась щелочь, при этом выделялся аммиак (по запаху и реакции с хлористым водородом). Основная часть продукта реакции отгонялась. Собран погон в количестве ~ 10 мл. Погон имел острый запах метилвинилкетона. Из него получен семикарбазон с т. пл. 140—141°.

*Сернокислотный гидролиз N-фенил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамида.*

К 4 г N-фенил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамида прибавлялось 8 мл концентрированной серной кислоты; и здесь замечалось бурное выделение хлористого водорода и двуокиси серы. Реакционная смесь оставлялась в течение полутора суток, после чего разбавлялась водой, нейтрализовалась содой и экстрагировалась эфиром. Водный слой отгонялся. Погон имел острый характерный запах метилвинилкетона. Из эфирного экстракта получена фракция 90-98° (45 мм) 0,65 г. Через эфирный раствор этого продукта был пропущен ток хлористого водорода. Получен смолистый осадок, который трудно поддавался очистке. Из 0,5 г полученной фракции и 0,5 г  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлаорида получено 0,2 г сульфамида с т. пл. 90—91°. Смешанная проба с N-фенил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамидом не дала депрессии.

*Сернокислотный гидролиз N- $\alpha$ -нафтил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамида.*

К 4 г N- $\alpha$ -нафтил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамида прибавлялось 8 мл концентрированной серной кислоты. Как в остальных случаях, замечалось бурное выделение хлористого водорода и двуокиси серы. После двух суток стояния реакционная смесь обрабатывалась как описано выше. Из водного слоя путем отгонки получен погон, содержащий метилвинилкетон. Из эфирного экстракта получен остаток коричневого цвета с запахом  $\alpha$ -нафтиламина. Остаток подвергался сублимации. Полученные кристаллы плавилась при 49—50° ( $\alpha$ -нафтиламин).

Сернокислотный гидролиз остальных  $\gamma$ -хлоркротилсульфамидов проводился в аналогичных условиях. Для них были изучены только газообразные продукты реакции. Во всех случаях имела место бурная реакция в течение 10—15 минут, после чего продолжалось медленное выделение газов в течение нескольких суток. Во всех случаях водный раствор выделившихся газов имел запах двуокиси серы и обесцвечивал водный раствор иода.

*Влияние концентрации серной кислоты.* При прибавлении 40% серной кислоты к N-фенил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамиду не замечалось реакции даже при продолжительном нагревании на водяной бане. В случае 60% серной кислоты имело место очень слабое выделение хлористого водорода и двуокиси серы, только при нагревании на водяной бане. В случае 80% серной кислоты замечалось слабое выделение хлористого водорода и двуокиси серы уже на холоду. Во всех указанных случаях, после долгого стояния из реакционной смеси получена обратно основная часть непрореагировавшего N-фенил- $\gamma$ -хлоркротилсульфамида.

*Сернокислотный гидролиз S ( $\gamma$ -хлоркротил)  
изотиомочевины*

*Взаимодействие хлористоводородной соли S-( $\gamma$ -хлоркротил) изотиомочевины с концентрированной серной кислотой.* Смесь 20 г хлористоводородной соли S-( $\gamma$ -хлоркротил) изотиомочевины [5] и 40 мл концентрированной серной кислоты нагревалась

на водяной бане при 50—60° в течение 25 часов, при этом замечалось обильное выделение хлористого водорода. При разбавлении водой выпал мелкокристаллический осадок, который отфильтровывался, промывался водой и сушился на воздухе. Вес 16 г. При нагревании разлагается не плавясь. Качественная реакция на галоид отрицательная.

0,2564 г вещ.: 0,6800 г BaSO<sub>4</sub>; % S 30,50  
0,1013 г вещ.: v 13 мл; P 674; t 19°; % N 13,30

Для предполагаемого сульфотиазина — C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> вычислено: % S 30,77, % N 13,46.

*Расщепление продукта сернокислотного гидролиза.* К суспензии 5 г продукта сернокислотного гидролиза S-(γ-хлоркротил) изотиомочевинины в 50 мл воды прибавлено 40 мл 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> водного раствора едкого кали. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане несколько часов, после чего выпаривалась до суха. Остаток (вязкая полужидкая масса) промывался многократно кипящим спиртом. Спиртовый экстракт выпаривался досуха. После перекристаллизации остатка из абсолютного спирта получены бесцветные кристаллы 1,2 г с т. пл. 180—181°. Смешанная проба с тиомочевинной не дала депрессии.

Аналогичное расщепление имело место в присутствии 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> и более разбавленной серной кислоты.

*Окисление продукта сернокислотного гидролиза.* Смесь 2 г продукта сернокислотного гидролиза S-(γ-хлоркротил) изотиомочевинины и 25 мл 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> азотной кислоты нагревалась на водяной бане в течение 8 часов. Затем реакционная смесь выпаривалась на водяной бане. При охлаждении выпали кристаллы. Они промывались небольшим количеством воды и сушились на воздухе. Вес 0,3 г, т. пл. 100—101° (т. пл. дигидрата щавелевой кислоты 100,5°). Смешанная проба с щавелевой кислотой не дала депрессии.

*Взаимодействие хлористоводородной соли S-(γ-хлоркротил) изотиомочевинины с 40 и 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> серной кислотой.* Смесь 20 г хлористоводородной соли S-(γ-хлоркротил) изотиомочевинины и 40 мл 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> серной кислоты нагревалась на водяной бане в течение 25 часов. После охлаждения реакционной смеси образовалась сплошная масса бесцветных кристаллов сернокислой соли S-(γ-хлоркротил) изотиомочевинины. Вес 21 г, т. пл. 169—172° (из воды).

0,0456 г вещ.: 0,0244 г AgCl; % Cl 13,28  
0,2276 г вещ.: 0,4080 г BaSO<sub>4</sub>; % S 24,61  
C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>ClS<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено: % Cl 13,52, % S 24,38

Вещество растворяется в воде, но хуже, чем хлористоводородная соль; при взаимодействии с концентрированной серной кислотой образуется тот же продукт, как и в случае хлористоводородной соли.

## Выводы

1. Взаимодействием  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлаорида с аммиаком, анилином, *p*-толуидином, *o*- и *p*-анизидином,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламином получены соответствующие  $\gamma$ -хлоркротилсульфамиды.

2. Показано, что  $\gamma$ -хлоркротилсульфамиды в условиях реакции сернокислотного гидролиза расщепляются на метилвинилкетон, соответствующий амин (аммиак) и двуокись серы.

3. При взаимодействии хлористоводородной соли S-( $\gamma$ -хлоркротил) изотномочевины с концентрированной серной кислотой, вместо ожидаемого карбонильного соединения, образуется кристаллическое вещество, являющееся, по видимому, продуктом его дальнейшей циклизации и сульфирования.

Химический институт  
АН Армянской ССР

Поступило 28 VI 1954

## Ն. Տ. Եսայան, Ռ. Մ. Հովհաննիսյան

$\gamma$ -ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՍՈՒԼՖԱՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ S-( $\gamma$ -ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼ)-  
ԻԶՏՆՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ԾԾՄԲԱՔՔՎԱԿԱՆ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Այս առարկայի մեջ նկարագրված է  $\gamma$ -քլորկրոտիլսուլֆամիդի և նրա N-արիլ տեղակալված արտաձյալների սինթեզը,  $\gamma$ -քլորկրոտիլսուլֆոքլորիդի և ամիակի, արամատիկ ամինների (անիլին, պ-տուլուիդին, *o*- և *m*-անիլիդին,  $\alpha$ - և  $\beta$ -նաֆտիլամին) փոխադարձ ներգործության միջոցով:

Ցույց է տրված, որ ստացված սուլֆամիդների ծծմբաթթվական հիդրոլիզի ժամանակ, սկզբում գոյացած  $\beta$ -կետոսուլֆամիդները ենթարկվում են ձեղքման մետիլրիլիկետոնի, ծծումբի դիօքսիդի և համապատասխան ամինի (ամիակի):

Ուսումնասիրված է նաև S-( $\gamma$ -քլորկրոտիլ) իզոտոմիդանյութի ծծրաթթվական հիդրոլիզը: Ցույց է տրված, որ այդ սեպկայի ժամանակ սպասելի կարրոնիլային միացության փոխարեն ստացվում է բյուրեղային նյութ, որը ըստ կրկնային հանդիսանում է նրա ցիկլիզացման և սուլֆուրացման պրոդուկտը՝ 2-իմիդո-4-սուլֆոմետիլ-2,3-դիհիդրո-1, 3, 6, H տիպին:

## ЛИТЕРАТУРА

1. Есаян Г. Т., Оганесян Р. М. Изв. АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. VII, № 2, 1954.
2. Trautmann V. A. 249, 31 (1888).
3. Carius L. A. 124, 43 (1862).
4. Treibs W. Ber. 70, 85 (1937); Berlingozzi S. и Beringer F. M. I. Am. chem. Soc. 71, 2221 (1949).
5. Есаян Г. Т. и Саркисян Р. С. Изв. АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), том IV, № 5—6, 107 (1953).
6. Косцова А. Г. ЖОХ 22, 1433 (1952).

ГЕОЛОГИЯ

А. А. Габриелян

Этапы и типы структурного развития Армении  
и соответствующие формации горных пород

Введение

Складчатые области поверхности нашей планеты характеризуются сложностью и разнообразием своего геологического строения. Они расчленяются на структурные комплексы — глубинные структуры по терминологии А. В. Пейве [30], отличающиеся друг от друга по характеру и интенсивности дислокаций, по метаморфизму, а также и по формациям слагающих осадочных, эффузивных и интрузивных горных пород.

Одним из основных методов изучения истории развития структурных элементов земной коры считается формационный метод, в основе которого лежит выяснение закономерностей локализации формаций горных пород в пространстве и во времени. Следуя Н. С. Шатскому [42], В. В. Белоусову [9], А. В. Пейве [30], В. Е. Ханну [41], Л. Б. Рухину [35] и др., под названием формации мы понимаем „естественные комплексы осадочных и вулканических горных пород, отдельные члены которых парагенетически тесно связаны друг с другом в возрастном и пространственном отношениях“.

Различные типы формаций образуются в определенных геотектонических условиях и в определенных стадиях развития структурных комплексов. Геосинклинальные области, как известно, характеризуются особым комплексом формаций горных пород — флишевой, молассовой, спилито-кератофировой, яшмовой, известняковой и др., в то время как на платформах мы имеем формации, существенно отличные от геосинклинальных, а именно: глинисто-глауколитовую, карбонато-глауколитовую, пестроцветную, трапповую и др.

В краевых прогибах, являющихся переходными между геосинклиналями и платформами, развиты особые типы формаций: угленосная, соленосная и др. Внутри геосинклинальных областей распределение отдельных типов формаций строго зависит от структурных особенностей отдельных участков (геосинклиналь, геoaнтиклиналь, межгорный прогиб и пр.). Вместе с тем, разные стадии развития структурных комплексов также обуславливают формирование определенных типов формаций. Так, в начальной стадии развития геосинклинальных зон

обычно образуются терригенные и вулканогенные формации, в средней стадии развития, в эпоху максимальной трансгрессии, — карбонатная формация, а в конце цикла, в эпоху поднятия и регрессии, последовательно образуются соленосные, красноцветные и молассовые формации. Последние характерны преимущественно для внутренних и крайних впадин. Отсюда вытекает, что формация — это понятие прежде всего геотектоническое, ибо оно отражает определенные геотектонические условия времени их образования и определенные стадии развития структурных зон. Различные типы формаций характеризуются также своим вещественным составом и литолого-петрографическими особенностями пород, что обусловлено не только геотектоническими условиями, но в значительной степени и комплексом палеогеографических условий (климат, развитие организмов и т. п.). Например, развитие соленосных формаций происходит в условиях аридного, т. е. жаркого, засушливого климата, а для образования красноцветных формаций необходимым условием является чередование пустынных и аридных климатических условий с влажными. Таким образом, формация — это понятие не только геотектоническое, но и палеогеографическое, ибо в различных типах формаций горных пород мы находим отражение определенных тектонических и палеогеографических условий.

В связи с вышеизложенным возникает вопрос о стратиграфическом объеме формации. Конечно, зачастую формации не соответствуют единицам геохронологической шкалы земной коры — векам, эпохам и т. п., в связи с чем их нельзя рассматривать в качестве стратиграфических единиц, как это справедливо отмечают Б. М. Келлер [20], В. Е. Хаин и др. Однако их приуроченность к крупным стратиграфическим единицам очевидна. По примеру Армении и прилегающих районов Антикавказа, что будет видно из нижеизложенного, можно считать, что определенные сообщества горных пород-формаций все же часто укладываются в рамках крупных стратиграфических единиц — отделов, подразделов и реже ярусов. Такое размещение формаций по времени является вполне естественным, ибо геотектонические и палеогеографические условия, определяющие типы формаций горных пород, в большинстве случаев совпадают с естественно-историческими подразделениями толщ, слагающих земную кору, основанными на биостратиграфическом принципе. Изучение формаций горных пород, в смысле их закономерного развития в пространстве и во времени, имеет не только большое научное значение, но представляет также существенный практический интерес, ибо в отдельных типах геологических формаций локализованы определенные группы месторождений полезных ископаемых.

В настоящей статье мы пытаемся рассмотреть развитие главных типов формаций горных пород, слагающих территорию Армении, на фоне структурной эволюции последней.

### Этапы тектонического развития и формирование главнейших типов формаций горных пород

История тектонического развития Армении и Антикавказа в целом делится на три естественных этапа, в течение которых произошли существенные изменения в пространственном размещении глубинных структур, качественные изменения структур и обусловленное ими образование различных типов формаций. Эти этапы будут: а) докембрийский-каледонский, б) герцинский (D—T), в) альпийский (J—Q).

**Докембрийский-каледонский этап.** Наши представления об истории докембрийского-каледонского этапа развития Армении крайне ограничены ввиду малой обнаженности пород соответствующих возрастов. Последние фрагментарно выступают на дневную поверхность в Арзаканском кристаллическом массиве, в Зангезуре, в Ераносском хребте (к юго-востоку от Еревана) и обнаружены буровыми скважинами в Араратском межгорном прогибе на глубине 600—700 м. В прилегающих к Армении частях Антикавказа они обнажаются в Локском массиве и в бассейне р. Гасан-су. В Южном Зангезуре, по данным С. С. Мкртчяна [26], к докембрийскому-нижнепалеозойскому возрасту относится мощная (свыше 2 км) толща разнообразных метаморфизованных пород, представленных слюдисто-кварцитовыми сланцами, с вачками и линзами мраморов, а также эпидотизированными порфиритами с подчиненными слоями метаморфизованных туфоконгломератов и туфобрекчий, обнажающимися по левобережью реки Аракс и вдоль Хуступ-Гиратахского разлома. Толща эта интродуцирована диоритами и габбро-диоритами, также рассланцованными. Со сходными фациями метаморфические породы догерцинского возраста обнажаются и в северной части Зангезура, в бассейне р. Воротан (район сс. Татев — Сваранц), где они, как и в Южном Зангезуре, несогласно перекрываются девоном. Сравнительно более широко обнажается рассматриваемый комплекс отложений в Арзаканском кристаллическом массиве, представляющем в тектоническом отношении крупную брахиантиклинальную складку субмеридионального простирания. В сложном комплексе метаморфических пород здесь, по А. Е. Назаряну и по нашим наблюдениям, можно выделить три свиты, по видимому несогласно налегающие друг на друга.

а) Нижняя, арзаканская свита, представленная разнообразными глубоко метаморфизованными породами — лейкократовыми, ясно полосчатыми, средне- и мелкозернистыми, иногда с очковой структурой, серыми ортогнейсами и сланцами северо-восточного простирания.

б) Средняя, бжнийская свита, состоящая из мигматитов, мраморов и хлоритово-слюдистых и графитистых сланцев, мощностью до 1 км.

в) Верхняя свита, агверанская, сложена разнообразными, сравнительно слабо метаморфизованными вулканогенными образова-

ниями, в основном порфиритами, пересланвающимися с различными сланцами и мраморами.

На разных горизонтах описанного метаморфического комплекса трансгрессивно и с резким угловым несогласием ложится фаунистически охарактеризованный верхний мел. Возраст метаморфических пород Арзаканского массива, как и других районов Антикавказа, определяется путем региональных сопоставлений с докембрийскими и нижнепалеозойскими породами Дзирульского массива и Главного Кавказского хребта. Метаморфические породы Арзаканского массива прорваны мелкими интрузиями основного (габбро) и гранитоидного состава. При этом, габбровые интрузии считаются В. Н. Котляром протерозойским, а гранитоидам приписывается герцинский (карбонный) возраст, хотя для обоснования такого заключения не имеется веских данных.

Согласно нашим наблюдениям, наиболее древним является развитый в районе сел. Бжни комплекс глубоко метаморфизованных, превращенных в гнейсы полосчатых гранитов, которому условно можно приписывать докембрийский возраст. Более молодыми, вероятно каледонскими, являются габбровые интрузии, а затем лейкократовые граниты Агверана, прорывающие агверанскую свиту. Имеющиеся данные по истории догерцинского этапа Армении и других районов Антикавказа указывают на то, что этот этап развития принципиально отличается от следующих — герцинских и альпийских этапов. Отличительной особенностью рассматриваемого этапа развития является общее фациальное сходство пород данного возраста, обнажающихся в разных районах и в самых различных геотектонических условиях. Общим для всех районов и их выходов является однообразный региональный метаморфизм и чрезвычайно сильная складчатость пород. Эти показатели приводят к мысли, что в догерцинское время на территории Антикавказа существовал более или менее однообразный геосинклинальный режим, а в конце этапа, в результате складчатости и поднятия, оформилась консолидированная жесткая платформенная оболочка, которая в последующем служила субстратом герцинских и альпийских глубинных структур.

**Герцинский этап (D—T).** История герцинского этапа тектонического развития Антикавказа в настоящее время освещена гораздо более детально и обоснованно, чем догерцинского этапа. Для данного этапа на территории Антикавказа можно выделить две области, резко различающиеся по истории геологического развития. Первая охватывает северную и северо-восточную часть Антикавказа и характеризуется полным отсутствием отложений среднего и верхнего палеозоя. Другая область, расположенная к югу и юго-западу от первой, т. е. приуроченная к южному склону Антикавказа, наоборот, характеризуется мощным развитием отложений от среднего девона и до верхнего триаса включительно. Граница указанных областей проходит примерно по линии Леникан—озеро Севан—западнее Кафан—р. Аракс. Первая из ука-

занных областей в средне- и верхнепалеозойское время, несомненно, являлась областью размыта. Об этом свидетельствует полное отсутствие здесь отложений среднего и верхнего палеозоя\*, а также уменьшение мощностей палеозойских отложений второй области в северо-восточном направлении и прибрежный характер последних в районах, граничащих с описываемой областью.

Перейдем теперь к краткому анализу фаций и формаций средне- и верхнепалеозойских отложений южной зоны. Эти отложения за последние десятилетия детально изучены многими исследователями и в особенности Р. А. Аракеляном и М. С. Абрамян [2, 3], данными которых в последующем изложении мы и пользуемся. Породы этого возраста хорошо обнажаются в бассейне реки Аракс, где они слагают Урдский (Зинджирлинский) и Даралагезский хребты, а также в южной части бассейна озера Севан, в Джульфинском ущелье и в Загезурском хребте.

Наиболее древним членом разреза являются отложения среднего девона (эйфельский и живетский ярусы), представленные зоогенными (кораллово-брахиоподовыми) темно-серыми плотными массивными известняками с прослоями песчано-мергелистых пород, с максимальной обнаженной мощностью до 800 м. Выше согласно залегает верхний девон, представленный перемежающейся свитой, мощностью до 650 м, кварцитов, песчаников, глинистых и песчаных сланцев и подчиненных им известняков. В песчаниках верхнего фамена встречаются фосфориты, в виде мелких зерен, желваков и тонких пластов. Породы нижнего карбона, согласно налегающие на верхний девон, в нижней части разреза сложены, как и верхний девон, терригенными песчано-сланцевыми породами, с подчиненными пластами известняков, в верхах же разреза (визейский ярус) преобладающими становятся кораллово-фораминиферовые мергелистые известняки. Породы среднего и верхнего карбона регионально отсутствуют. Этот перерыв выражен тонким (0,3—1,5 м) слоем яркокрасного и оранжевого цвета песчаных глин с редкими мелкими гальками карбонатных пород. Это продукт длительного химического выветривания подстилающих пород, известный в литературе под названием «кора выветривания», или «лойлон».

Пермь (нижняя и верхняя) трансгрессивно, но обычно без видимого углового несогласия залегает на известняках визе и выражена исключительно в фации кораллово-фузулиновых карбонатных пород — известняков, мергелистых известняков, максимальной мощностью в 650 м. Породы нижнего и среднего триаса согласно пластуются с верхней пермью и представлены почти исключительно известняками мощностью до 1000—1200 м. Верхним членом разреза герцинского комплекса отложений является верхний триас, сложенный угленосной песчаниково-

\*Здесь, в ряде мест — Локский массив, бассейн р. Гасан-су, СВ побережье оз. Севан — юрские и верхнемеловые отложения непосредственно ложатся на догерцинский субстрат.

аргилитовой свитой с богатой флорой. Таким образом, в комплексе отложений среднего и верхнего палеозоя и триаса можно выделить следующие естественные литолого-тектонические группы пород-формаций, генетически тесно связанные с историей колебательных движений области: а) известняковая формация среднего девона, б) терригенно-фосфоритовая формация верхнего девона — нижнего карбона, в) известняковая формация перми — среднего триаса и г) угленосная формация верхнего триаса.

В истории герцинского этапа совершенно определенно выделяются два подэтапа развития. Первый из них охватывает время от среднего девона и до нижнего карбона включительно, а второй — от нижней перми до верхнего триаса. Каждый из этих подэтапов начинается опусканием и трансгрессией и завершается поднятием и регрессией. Они разделены регионально выраженным перерывом, соответствующим среднему и верхнему карбону.

Начало первого подэтапа, вероятно, относится еще к нижнему девону, о чем может свидетельствовать вскрытие буровыми скважинами отложений нижнего девона в терригенной фации (район сел. Сада-рак). В этом подэтапе намечаются три стадии развития и соответственно им образование трех формаций: нижняя терригенная формация нижнего девона, соответствующая начальной стадии развития — стадии трансгрессии, известняковая формация ( $D_2$ ), образовавшаяся в эпоху стабилизации колебательных движений, и верхняя терригенная формация ( $D_3-C_1$ ), которая соответствует стадии поднятия и регрессии. Если считать маломощный слой песчано-глинистых пород, образовавшихся в течение средне-верхнекарбонного перерыва (кора выветривания), как образование самостоятельной стадии развития, то изложенная нами схема развития для первого подэтапа будет полностью соответствовать четырем „осадочным ритмам или динамическим комплексам осадочных пород“, выделенным Н. М. Страховым [37]. При этом важно отметить, что по Н. М. Страхову эти основные динамические комплексы осадочных пород соответствуют не главным тектоническим циклам (например, герцинскому или альпийскому), а более мелким циклам, или подциклам, как это имеет место у нас в описываемой области Антикавказа.

Во втором подэтапе отмечаются две стадии развития. Первой, трансгрессивной стадии соответствует карбонатная (известняковая) формация перми-триаса, а второй стадии, стадии регрессии, — угленосная формация верхнего триаса. Естественно, возникает вопрос, в каких геотектонических условиях происходило осадконакопление в средне- и верхнепалеозойское время на южном склоне Антикавказа — в геосинклинальных или платформенных? Ответ на этот вопрос представляет большой интерес в смысле установления начала геосинклинального режима развития Антикавказа, входящего в состав альпийской геосинклинальной системы юга СССР. Точки зрения исследователей по данному вопросу расходятся.

В. В. Белоусов [9], В. Е. Хаин [41], В. Е. Хаин и Л. Н. Леонтьев [40], средне- и верхнепалеозойскую историю Антикавказа (как и Большого Кавказа) рассматривают как историю геосинклинального режима. При этом северную из указанных нами областей Антикавказа, где палеозойские отложения отсутствуют, они называют Закавказской геосинклиналью, а южную область накопления осадков, — Армянской геосинклиналью (интрагеосинклиналь, по В. В. Белоусову).

Совершенно противоположное решение вопроса мы находим у А. В. Пейве и В. М. Синицына [31]. Учитывая типы горных пород, а также характер и дислокации и степень метаморфизма, указанные исследователи приходят к выводу, что „Армянская геосинклиналь и Закавказская геосинклиналь выделены без достаточных оснований“ и что „первая из них является типичной синеклизой, а вторая антеклизой герцинского времени“.

Наши соображения по данному вопросу заключаются в следующем. Если иметь в виду типичные геосинклинали со всем комплексом характерных для них признаков, то можно придти к выводу, что герцинский этап развития Антикавказа не похож на историю геосинклинального режима. В этом отношении средне- и верхнепалеозойская история Антикавказа несравнима с историей развития типичных герцинских областей, например Урала, южного Тянь-Шаня и др. В пользу такого заключения говорят следующие факты:

1. Формации горных пород — карбонатная (битуминозная), терригенно-фосфоритовая, угленосная — по своему характеру скорее платформенные, чем геосинклинальные.

2. Породы указанных выше формаций характеризуются устойчивостью и однородностью фаций; не наблюдается обычных для геосинклинальных областей резких (в данном случае даже заметных) фациальных изменений.

3. Как область накопления осадков, так и область размыва характеризуются чрезвычайной устойчивостью, что тоже свойственно платформенному режиму. Занимаемая ими площадь и конфигурация указанных двух областей почти неизменно сохранялись в течение всего герцинского цикла, начиная от среднего девона и до триаса включительно. Устойчивостью характеризуются также области больших и меньших мощностей, разница которых и, кроме того, незначительна. Это свидетельствует об отсутствии дифференциального характера тектонических движений, свойственных геосинклинальным областям.

4. Отсутствие грубообломочных компонентов пород (конгломератов) в терригенных формациях может свидетельствовать о выровненном характере рельефа суши. Примечательно, что даже после регионально выраженного перерыва, имевшего место в среднем и верхнем карбоне, новый трансгрессивный цикл перми начинается с органогенно-известняковой формации, без заметных терригенных материалов в основании.

5. Мощность отложений также сравнительно невелика. Средняя суммарная мощность пород среднего и верхнего палеозоя (D—P) составляет около 2500 м, что несравнимо с мощностями альпийского этапа развития той же области. Для наглядности отметим, что мощность юры Антикавказа равна около 10 км, а эоцена — около 5 км.

Мощность отложений герцинского этапа рассматриваемой области лишь незначительно превосходит мощности того же цикла развития платформенных областей, например Русской платформы.

6. Слабое проявление складчатых движений в герцинское время. Породы перми согласно пластуются с триасовыми отложениями, а девонские отложения с нижнекарбовыми. В районе Джульфинского ущелья даже юра ложится на триас без видимого углового несогласия. Регионально выраженный перерыв среднего и верхнего карбона фиксируется, в основном, стратиграфическим (параллельным) несогласием, и только в сводовых частях крупных антиклинальных структур отмечается угловое несогласие между пермью и более древними отложениями. Но важно отметить, что указанное несогласие отделяет две формации друг от друга, которые литологически очень сходны. Это может свидетельствовать о том, что движения, обусловившие несогласие, не привели к переработке общей структуры и не вызвали существенных изменений физико-географических условий района, как в области осадконакопления, так и на суше.

7. Отсутствие эффузивного вулканизма в области распространения средне- и верхнепалеозойских отложений. С. С. Мкртчян [26] эффузивной фацией нижнего девона считает условно мощную (до 1 км) вулканогенную толщу (порфириты, их туфы и туфобрекчии) южного Зангезура, возраст которой, однако, нельзя считать установленным. Она трансгрессивно налегает на метаморфическую толщу кембрия-докембрия и трансгрессивно же перекрывается осадочной толщей верхнего девона. В более поздней своей работе (1953) указанный исследователь эту вулканогенную толщу относит к нижнему палеозою.

Р. А. Аракелян к девонскому возрасту относит метаморфизованную вулканогенную толщу (агверанскую свиту) Арзаканского массива. Однако стратиграфическое положение этой свиты совершенно не противоречит также выводу о ее принадлежности к нижнему палеозою. Достоверным можно считать наличие продуктов эффузивного вулканизма (порфириты и их пирокластиты) в осадочной свите верхнего девона в Зангезуре, что, вероятно, связано с формированием Севано-Зангезурского глубинного разлома, который более отчетливо вырисовывается только с начала альпийского тектонического этапа.

8. Почти полностью отсутствует и интрузивный вулканизм, что, по видимому, связано со слабым проявлением складчатых движений. Незначительно развитые интрузивные породы, связанные с отложениями рассматриваемого этапа, представлены небольшими дайками преимущественно основного состава (андезиты, габбро-диабазы, порфириты), при полном отсутствии настоящих интрузивных тел — батолитов,

лаколитов, пластовых залежей и т. п. Указанные дайковые породы прорывают отложения до нижнего карбона включительно, но ничем не перекрываются, что затрудняет определение верхнего возрастного предела их. По Р. А. Аракелян, имеется основание некоторые из этих даек считать более молодыми. Отнесение некоторыми исследователями [23] к герцинскому циклу (карбону) кислых интрузий Арзаканского кристаллического массива нельзя считать доказанным, так как эти интрузивные породы секут только агверанскую свиту, о вероятном нижнепалеозойском возрасте которой говорилось выше. По нашим соображениям они скорее всего каледонские.

9. С вышесказанным хорошо согласуется и полное отсутствие металлических полезных ископаемых в толще средне- и верхнепалеозойских отложений.

Все эти данные приводят нас к мысли, что герцинский этап развития Антикавказа, по условиям геотектонического развития, несколько напоминает „парагеосинклиналь“ В. В. Белоусова, „геосинклинали неполного развития“ В. Е. Ханна [41] и „известняковые геосинклинали первого порядка“ М. В. Муратова [27], но не тождественен с ними. Отсутствие в нашей геологической литературе унифицированной схемы деления геосинклинальных и платформенных областей по типу их развития не позволяет нам в настоящее время более утвердительно высказаться по поводу поставленного вопроса. Но мы все же склонны присоединиться к мнению А. В. Пейве и В. М. Сеницына и считать герцинский этап развития Антикавказа более близким к платформенному типу. В таком случае, можно говорить об „Армянской синеклизе“ для области накопления осадков и „Закавказской антеклизе“ для суши, как это предлагают А. В. Пейве и М. В. Сеницын. Однако по некоторым признакам — степени дислокации пород, метаморфизму и др. — данный этап развития Антикавказа все же неполностью соответствует типичному платформенному режиму; это, видимо, особый тип платформенного развития, который можно назвать „субплатформенным“.

Альпийский этап (J—Q). История альпийского этапа Антикавказа гораздо более сложная, чем герцинского. Она делится на несколько самостоятельных подэтапов или циклов, каждый из которых, так же как и подэтапы предыдущего цикла, начинается прогибанием земной коры, трансгрессией и завершается складчатостью, поднятием и регрессией. Эти циклы будут:

1) юра-неоком, 2) альб-верхний мел, 3) эоцен-нижн. миоцен, 4) средний миоцен-средний плиоцен, 5) верхний плиоцен-антропоген.

*Юра-неоком.* С нижней юры начинается новый этап геологической истории Антикавказа, отличающийся тем, что после субплатформенного режима герцинского времени он вновь вступает в стадию настоящего геосинклинального развития.

Начало рассматриваемого этапа знаменуется образованием крупного Севано-Зангезурского глубинного разлома, по которому террито-

рия Антикавказа делится на две резко отличные части: северо-восточную и юго-западную. Последние территориально почти полностью совпадают с выделенными выше двумя структурными зонами герцинского этапа, от которых, однако, они отличаются историей своего развития. В первой из указанных областей, т. е. на месте Закавказской антеклизы, устанавливается геосинклинальный режим — Антикавказская геосинклиналь, а вторая область — Армянская синеклиза, приобретает геоантиклинальный характер — Армянская геоантиклиналь. Указанному глубинному разлому мы придаем очень важное значение, так как в течение всей последующей истории альпийского этапа им определяются структурные и формационные особенности вышеотмеченных двух различно построенных геотектонических блоков Антикавказа.

Юрские образования, пользующиеся чрезвычайно широким и мощным развитием в Антикавказской геосинклинали, изучены многими исследователями, однако общая схема стратиграфического расчленения их установилась, главным образом, работами А. Т. Асланяна [4], Л. Н. Леонтьева [22] и Э. Ш. Шихалибейли [44]. Общий разрез юрских образований на северном склоне Малого Кавказа, по указанным исследователям, представляется в следующем виде. Разрез юры начинается средним лейасом, отложения которого трансгрессивно налегают на метаморфические сланцы нижнего палеозоя (Локский массив, бассейны рек Асрик-чай, Гасан-су) и выражены в терригенной фации. В основании их залегает мощный (до 200 м) горизонт базальных конгломератов и аркозовых и слюдисто-кварцевых песчаников, которые выше сменяются толщей песчано-глинистых сланцев, с редкими прослоями кварцевых порфиров, их туфов и туфобрекчий, относящейся уже к верхнему лейасу. На северном склоне хребта Мургуз максимальная мощность лейаса достигает 1000 м.

А. Т. Асланяном условно к нижнему лейасу относится свита так называемых „нижних порфиритов“ и их пирокластолитов, а также вышележащие свиты зеленовато-серых и голубовато-серых туфобрекчий андезито-дацитового и порфиритового состава и кислых эффузивов (кератофиры, кварцевые порфиры, альбитофилы и др.) и их пирокластических производных. Указанные свиты хорошо обнажаются в среднем течении реки Дебет и в бассейне р. Актев.

К среднему лейасу А. Т. Асланян относит свиту туффитов, вулканических туфов, туфопесчаников с аммонитовой фауной и диоритовых порфиритов, обнажающихся на склонах горы Лалвар, в районе Адавердского медного месторождения. В этом же районе верхний лейас (тоар-аален) трансгрессивно, но без углового несогласия, залегает на более древних отложениях и представлен, по указанному исследователю, порфиритовыми туфоконгломератами, туффитами, кварцевыми порфирами, туфопесчаниками и другими туфоосадочными образованиями.

Образования средней юры пользуются наибольшим развитием в

площадном и объемном отношениях и выражены, в основном, в вулканогенной фации. По А. Т. Асланяну, фаунистически доказан бат, средний и верхний байос, при региональном отсутствии нижнего байоса. Средний байос представлен плагиоклаз-пироксеновыми порфиритами, их туфобрекчиями, туфами и другими пирокластолитами, с прослоями нормально-осадочных морских отложений с аммонитовой фауной [4]. К верхнему байосу относится известный в литературе „горизонт кварцевых порфиров“ и их пирокластолитов, а также вышележащие плагиоклазовые порфириты, аггломератовые туфы и другие их пирокластические производные.

Батские отложения в Северной Армении имеют ограниченное распространение (в Алавердском районе) и представлены крупно- и среднезернистыми желтоватыми песчаниками небольшой мощности.

По данным Л. Н. Леонтьева [22], в районе Муровдагского хребта батские образования достигают максимальной мощности и сложены разнообразными эффузивами, их пирокластолитами и терригенными осадками.

В Зангезуре нижняя юра фаунистически пока еще не доказана. К этому возрасту условно относят нижнюю часть мощной вулканогенной толщи, относящейся, в основном, к средней юре (байос). Последняя начинается горизонтом порфиритов и их туфов и туфобрекчий (нижн. и средн. байос), который выше по разрезу сменяется свитой кварцевых порфиров и их пирокластолитов (верхний байос). По Л. Н. Леонтьеву [22], батские отложения здесь отсутствуют.

Верхнеюрские отложения, по А. Т. Асланяну, в Северной Армении имеют весьма широкое распространение и выражены всеми ее ярусами. Келловой залегает везде трансгрессивно на подстилающих вулканогенных породах средней юры и представлен, в основном, песчаниково-сланцевыми породами с небольшими прослоями вулканических пород в основании разреза. Оксфорд выражен в вулканогенной фации — порфириты, кварцевые порфиры, туфы, туфобрекчии. В виде прослоев встречаются также нормально-осадочные породы — рифовые известняки, глинистые сланцы и др. Лузитанский ярус выражен в карбонатной фации — доломиты, переслаивающиеся с известняками. Выше доломитовой свиты в Иджеванском районе залегает свита песчаных известняков, относящаяся к кимериджу. Разрез верхней юры венчается известняковой толщей титона, залегающей трансгрессивно на кимериджских и более древних отложениях юры. Это известняки оолитовые, коралловые, мшанковые, доломитизированные, отлагавшиеся, по А. Т. Асланяну, в эпиконтинентальных условиях. В южном Зангезуре, по данным А. Т. Асланяна, С. С. Мкртчяна [26] и П. Л. Епремяна, верхняя юра слагает оба крыла Кафанской брахантиклинальной складки и налегает трансгрессивно, с незначительным угловым несогласием на отложения более древних свит. Нижняя часть разреза верхней юры (оксфорд-кимеридж) сложен преимущественно вулканогенными образованиями (порфириты, туфы, туфобрекчии) с линзами и

Известия IX, № 2 — 4

прослоями осадочных пород, а верхняя — карбонатными породами титона.

В конце юры, в результате тектонических движений, происходивших в нижнем мелу, описываемая область северного и северо-восточного склонов Антикавказа испытывает сильное эпейрогенное поднятие, чем обусловлено чрезвычайно ограниченное распространение отложений неокома. К неокомскому возрасту В. П. Ренгартен относит, так называемую артаминскую свиту обломочно-вулканогенных образований, развитую в меридиональном прогибе, охватывающем бассейны рек Акстев и Тауз-чай [34]. Эта свита мощностью до 350 м, по В. П. Ренгартену, согласно залегает на титовских известняках и сложена туфопесчаниками (в низах разреза), туфобрекчиями, туфами и потоками порфиритов. Верхний предел возраста артаминской свиты, по указанному исследователю, определяется тем, что в Ноемберянском районе Северной Армении, в песчано-глинистых отложениях, налегающих на артаминскую свиту, была встречена фауна верхнебарремского-нижнеаптского возраста. Фаунистически охарактеризованные отложения неокома известны в Кафанском районе южного Зангезура, где они представлены известняками, песчаниками и конгломератами, мощностью до 200 м, и относятся к баррему. Здесь эти отложения подстилаются свитой вулканогенных пород (порфириты и туфобрекчии), относящейся В. П. Ренгартеном и П. Л. Епремьяном к валанжинскому и готериву. Эта вулканогенная свита (тапасардагская) по своему стратиграфическому положению, повидимому, соответствует артаминской свите.

Таким образом, в цикле отложений юра-неоком в Антикавказской геосинклинали можно выделить следующие формации осадочных и эффузивных пород.

1. Нижняя терригенная формация лейаса, мощностью до нескольких сотен метров, трансгрессивно залегающая на каледонском субстрате.

2. Спилито-кератофировая формация доггера. Это комплекс разнообразных вулканических пород, среди которых наиболее характерными являются спилиты, диабазы, андезитовые порфириты, кератофиры, альбитофиры, кварцевые порфиры, туфы, туфобрекчии; отдельные горизонты их характеризуются быстрой фацциальной изменчивостью. Резко подчиненное значение имеют прослои нормально-осадочных пород. Суммарная мощность пород этого комплекса огромная, свыше 4 км.

3. Терригенно-вулканогенная (вулканогенно-осадочная) формация нижнего мальма (келловей-оксфорд), мощностью до 1 км, трансгрессивно залегающая на подстилающих породах.

4. Известняковая формация верхнего мальма (лузитан-гитон), мощностью до 600 м.

5. Терригенно-вулканогенная формация неокома.

По типу осадочных и эффузивных формаций в рассматриваемом

подэтапе определенно выделяются две стадии развития: первая стадия охватывает нижнюю и среднюю юру, а верхняя—верхнюю юру и неоком. Они разделены регионально выраженной предкелловейской регрессией.

Из интрузивных формаций для первой стадии развития характерны мелкие штоки и дайки кварцевых порфиров и альбитофиоров субвулканического типа, а для второй стадии—крупные и мелкие массивы гранитоидов, кварцевые диориты, плагиограниты и др. Возраст указанных гранитоидов, широко развитых в Северной Армении (Шнох—Кохбская группа интрузий), А. Т. Асланяном [4], И. Г. Магакьяном [24] и др. определяется как досеноманский на основании того, что они прорывают вулканогенно-осадочную толщу оксфорда, а гальки их встречаются в базальном конгломерате сеномана. Однако, учитывая, что альбская история Антикавказа тесно связана с верхним мелом и что обширная верхнемеловая трансгрессия здесь начинается с альба, можно предполагать, что указанный интрузивный комплекс является доальбским, т. е. неокомским. Примечательно, что отмеченные две стадии развития довольно четко выделяются и по металлогеническим признакам. По И. Г. Магакьяну [24], для первой стадии характерны медно-колчеданные месторождения (Алаверды, Кафан)\*, а для второй—небольшие концентрации меди, полиметаллов и скарновые месторождения железа. Приведенные данные указывают на то, что по типу развития (формация горных пород, металлогения) первая из указанных стадий соответствует первичным геосинклинальным системам, а вторая стадия—вторичным геосинклинальным системам, по схеме А. В. Пейве и В. М. Сивяцина.

Совершенно противоположную картину развития мы наблюдаем в Армянской геосинклинальной зоне. Большая часть этой зоны в юрское и нижнемеловое время представляла собой область размыва. Осадконакопление в указанное время происходило только в небольшом, увислованном от герцинского этапа прогибе, вытянутом в северо-западном направлении от района Джульфинского ущелья и до Даралагезского хребта.

Здесь, в разрезе Джульфинского ущелья нижняя юра без угловато несогласия залегает на известняках триаса и представлена порфиритами, сменяющимися выше по разрезу песчаниками ааленского яруса. Выше следует свита известняков, мергелей, песчаников и глинистых сланцев средней юры, сменяющаяся по разрезу маломощными мергелями келловей [44]. К северо-западу от Нахичевани, в районе сел. Азнабюрт, и в Даралагезском хребте имеется средняя юра в фации известковистых песчаников, известняков и мергелей небольшой мощности. Максимальная мощность разреза юры в Джульфинском районе не превышает 300 м.

\* Доверхнеюрский возраст колчеданных руд установлен Р. А. Аракелином и Г. О. Пиджаком, которые в Кафавском районе нашли гальки рудоносных пород в базальном конгломерате верхней юры.

Мощность юрских отложений Армянской геоантиклинали, а также их формационные типы, не оставляют сомнения в том, что они отлагались в условиях геоантиклинального (платформенного) режима.

*Альб-верхний мел.* Начиная с верхнего мела (точнее с альба) Антикавказ вступает в новую стадию геологического развития, существенно отличающуюся от прежних этапов. В верхнем мелу происходит повсеместное погружение территории Антикавказа, обусловившее обширную трансгрессию моря, самую крупную среди всех трансгрессий на Кавказе. В результате большая часть территории его покрывается морем, и только отдельные небольшие участки, соответствующие геоантиклинальным поднятиям, в виде островков выступают над уровнем моря. Однако это погружение происходило неравномерно: отдельные участки испытывали более сильное прогибание и превратились в геосинклинальные зоны, а другие опускались меньше и приобрели характер геоантиклинальных зон. Первые из указанных зон характеризуются сравнительной полнотой разреза верхнемеловых отложений, большими мощностями, а вторые — геоантиклинали, наоборот, отличаются меньшей мощностью отложений и более частыми перерывами в разрезах.

В. П. Ренгартен [32] выделяет на Антикавказе три геосинклинальные зоны — Прикуриинскую, Присеванскую и Приараксинскую и соответственно им две геоантиклинальные зоны — Мровдаг-Мургузскую, (Сомхето-Карабахскую), расположенную между Прикуриинской — и Присеванской геосинклинальными зонами, и Агмагано-Кафанскую (Мисхано-Зангезурскую), отделяющую Присеванскую геосинклинальную зону от Приараксинской. Таким образом, если в герцинском этапе и в начальной стадии альпийского этапа (юра-неоком) на Антикавказе мы имели две глубинные структурные зоны (Армянская синеклиза и Закавказская антеклиза в герцинское время и Армянская геоантиклиналь и Антикавказская геосинклиналь в юре-неокоме), то в верхнем мелу число их резко увеличивается. Отсюда можно заключить, что верхнемеловая стадия развития знаменуется новым раскалыванием территории Антикавказа и расчленением ее на большее число глубинных структурных комплексов, чем это было в прежних этапах развития. При этом важно отметить, что большинство из вышеуказанных геосинклинальных прогибов верхнемелового времени (Присеванский, Приараксинский) зародилось и развилось на тех участках, которые до этого имели геоантиклинальный или платформенный режим. Это говорит о том, что в верхнем мелу мы имеем дело с существенной перестройкой режима геотектонического развития Антикавказа. Подобная перестройка плана структурного развития соответственно не могла не сопровождаться глубинными разломами субстрата.

Севано-Зангезурский глубинный разлом, столь четко вырисовывавшийся в юре, в верхнем мелу продолжает развиваться, ограничивая Присеванский геосинклинальный прогиб с севера. Однако в верхнем мелу образуется новая ветвь этого разлома, идущая от района

оз. Севан в юго-восточном направлении в бассейн р. Акера и тем самым обуславливает формирование крупного Акеринского верхнемелового прогиба, являющегося непосредственным юго-восточным продолжением Присеванской геосинклинальной зоны. Можно предполагать также образование крупных разломов и по южному борту Севано-Акеринского синклинория и в Приараксинском прогибе (Вединский разлом). Образованием Акеринского мелового прогиба, Алаверды — Кафанская единая зона юрского времени разделяется не две части — Кафанскую и Сомхето-Карабахскую, которые в последующих стадиях альпийского этапа развития вырисовываются, как самостоятельные геодинамические поднятия. В теле Сомхето-Карабахского поднятия также формируются поперечные, но небольшие прогибы (заливы и проливы) — Иджеванский, Мардакертский, Мартунинский, которые указанную зону расчлениют на отдельные поднятия второго порядка (Алавердское, Шамхорское, Мровдагское, Карабахское и др.).

Показательно, что вышеуказанные основные структурные элементы верхнемелового времени со сравнительно небольшими изменениями продолжают развиваться в палеогене и, в особенности, в эоцене и в значительной степени отражают современные структурные комплексы Антикавказа. Отсюда следует, что рассматриваемую стадию развития альпийского этапа можно считать как начало формирования современных тектонических комплексов Антикавказа.

Перейдем к краткому обзору фаций верхнемеловых отложений. Стратиграфия меловых отложений Антикавказа в настоящее время достаточно хорошо разработана благодаря коллективному труду кавказских геологов. Мы имеем в виду сводные работы В. П. Ренгартена [32, 33, 34], В. В. Тихомирова [39], М. М. Алиева по Азербайджану, В. Е. Ханна и Л. Н. Леонтьева, а также новые исследования А. А. Атабекяна [7, 8] и В. Л. Егояна [17, 18, 19] по мелу Армении.

Наиболее полно представлены меловые отложения в Прикуринской зоне. Здесь нижним членом разреза являются отложения среднего и верхнего альба, имеющие ограниченное распространение (Иджеванский хребет и бассейн р. Джокас) и залегающие трансгрессивно. Представлены они, по А. А. Атабекяну [7], мелководными песчаными туфогенными и мергельными породами, в которых выделяются два горизонта: нижний — туфогенные и глауконитовые песчаники и верхний — песчаные мергели. Сеноманские отложения также имеют ограниченное распространение и залегают трансгрессивно на различных горизонтах более древних свит. Это туффиты, туфонесчаники, песчаные известняки и мергели, мощностью до 60 м. По новейшим данным (А. А. Атабекян) отложения нижнего турона отсутствуют и следующий комплекс верхнемеловых отложений начинается с трансгрессивного верхнего турона, пользующегося гораздо более широким распространением, чем более древние ярусы верхнего мела. Верхний турон, коньяк и сантон представлены более или менее единым комплексом терригенно-вулканогенных образований, в котором, однако,

вулканогенные материалы преобладают. А. А. Атабекяном здесь выделяются три свиты, соответствующие верхнему турону-нижнему коньяку, верхнему коньяку-нижн. сантону и верхнему сантону. Первая из указанных свит состоит из туфогенных и полимиктовых песчаников с базальтным конгломератом в основании, а вторая — из туфов, туфобрекчий, порфиритов и туфопесчаников. Верхняя свита представлена терригенными образованиями (главным образом песчаниками), с отдельными горизонтами вулканогенных образований — мандельштейнов, аггломератовых туфов, андезитовых порфиритов и др.

Следующий комплекс отложений обнимает кампанский и маастрихтский ярусы. Этот комплекс начинается трансгрессивным кампаном, представленным свитой слоистых известняков с прослоями мергелей. В отдельных местах в нижней части свиты появляются горизонты аггломератовых туфов и туфобрекчий. Маастрихтские отложения, в основном, постепенными переходами связаны с кампанскими, но в отдельных местах они залегают трансгрессивно. Последние представлены свитой пелитоморфных, слегка песчаных известняков и мергелей.

Отложения датского яруса пользуются весьма ограниченным развитием, что обусловлено интенсивными тектоническими движениями этого времени, вызвавшими крупное и регионально выраженное поднятие всего Антикавказа.

К датскому возрасту, по В. П. Ренгартену, В. Е. Ханну и В. В. Тихомирову, относится маломощная (до 50 м) свита плотных мергелей с линзами конгломератов в основании и песчаных известняков, обнажающаяся в междуречье Ганджа-чай и Инджа-чай.

На основании вышесказанного, в верхнемеловом цикле развития Прикуринской зоны можно выделить три основные формации осадочных и эффузивных пород, соответствующих трем крупным трансгрессиям.

1. Терригенно-глауконитовая формация альб-сеномана мощностью до 500 м.

2. Терригенно-вулканогенная формация верхнего турона-нижнего сенона (в. турон-в. сантон) максимальной мощностью до 1500 м.

3. Известняковая формация кампан-маастрихта мощностью до 500 м. Эти формации отделены друг от друга перерывами, соответствующими нижнему турону и границе сантона и кампана. Внутри каждой формации тоже имеются перерывы, например, между кампаном и маастрихтом, между коньяком и сантоном, но они гораздо более второстепенные, локальные и поэтому не нарушают общего хода развития в рамках выделенных выше формационных групп отложений.

Другая область мощного развития верхнемеловых отложений — Севано-Ширакская зона (Присеванская по В. П. Ренгартену). Она протягивается с северо-запада на юго-восток от района Ширакского хребта вдоль Памбакского и Севанского хребтов к бассейну р. Тертер, где она, по В. П. Ренгартену, разветвляется тремя проги-

бами-заливами: Мардакертским, Мартунинским и Акеринским. Последние разделяются геосинклинальными выступами — Хачинчий-Акдамским и Карабахским. Время заложения самого Севано-Ширакского прогиба, по В. П. Ренгартену, относится к коньякскому веку, что доказывается трансгрессивным налеганием в ряде мест коньякских отложений на метаморфические породы древнего палеозоя. В связи с этим разрез меловых отложений здесь начинается с коньяка, при полном отсутствии нижней формации (альб-сеномана) Прикуринской зоны. Однако восточные ветви указанного прогиба — Мартунинский, Мардакертский и Акеринский прогибы, зародились раньше (в альб-сеномане), о чем свидетельствует мощное развитие отложений соответствующего возраста.

В Севано-Ширакской зоне, в толще верхнемеловых отложений, можно выделить две формации, соответствующие двум верхним формациям Прикуринской зоны:

а) терригенно-вулканогенная формация коньяк-сантона, мощностью до 1000 м. Это песчаники, конгломераты с подчиненными пачками известняков и мергелей. В бассейне р. Тертер это уже настоящая вулканогенная толща — порфириты, их туфы, туфобрекчии и др.;

б) известняковая формация флишодного характера кампан-маастрихта, мощностью от 400 до 1000 м.

В Приараксинской зоне лучший разрез меловых отложений имеется в бассейне р. Веди, детально изученный за последние годы В. Л. Егояном. Пользуясь данными В. П. Ренгартена и В. Л. Егояна, здесь можно выделить следующие формационные группы отложений:

а) терригенно-карбонатная формация сеномана — грубослоистые органогенные известняки, конгломераты, мощностью до 200 м (вединская свита по В. Л. Егояну);

б) терригенно-вулканогенная формация турон-коньяка — конгломераты, песчаники, известняки (ераносская свита), фациально замещающиеся хосровской вулканогенной свитой — порфириты, туфобрекчии и др., мощностью около 300 м;

в) известняковая формация сантон-маастрихта (бозбурунская свита), представленная известняками, мергелями и отчасти известковистыми песчаниками, мощностью 600 м;

г) терригенная формация (верхнетерригенная) датского яруса\* — (подветузская свита В. Л. Егояна) — песчаники, глины и обломочные известняки, мощностью до 300 м, пользующаяся весьма ограниченным распространением. Наличие датского яруса примерно в аналогичной фации (песчано-аргиллитовой) предполагается и в Ордубатском районе Нахичеванской АССР. Из более древних горизонтов меловых отложений в Приараксинской зоне известен только альб в песчано-мергельной фации в Даралагезе. Разрезы меловых отложений геосинклинальных зон характеризуются уменьшенными мощностями, частыми

\* Датский возраст этих отложений в последние годы микрофаунистически доказала Ю. А. Мартиросян.

перерывами, а также слабым вулканизмом. Таким образом, формационные комплексы отложений альб-верхнемелового подэтапа развития наиболее полно представлены в Прикуринской и Приараксинской зонах и менее полно развиты в Севано-Ширакской зоне, что связано с более поздним заложением последней (коньяк) по сравнению с первыми (альб).

В итоге в комплексе отложений альб-верхнемелового подэтапа развития для Антикавказа в целом достаточно отчетливо выделяются следующие четыре формации осадочных и эффузивных пород.

1. Терригенно-глауконитовая формация (альб-сеноман)
2. Терригенно-вулканогенная формация (верхн. турон-нижн. сенон).
3. Известняковая формация (верхний сенон).
4. Верхняя терригенная формация (датский ярус).

Более выдержаны по стратиграфическому объему нижняя и верхняя терригенные формации и менее устойчивы вторая и третья формации, границы которых в отдельных зонах колеблются, что обусловлено спецификой истории их тектонического развития.

Нижняя терригенная формация соответствует начальной стадии общего погружения Антикавказа, вторая — стадии наиболее сильного погружения, с чем связывается подводный вулканизм, а третья — эпохе некоторой стабилизации режима колебательных движений и максимального развития трансгрессии. Четвертая, терригенная формация соответствует эпохе регионально выраженной регрессии.

Среди интрузивных формаций рассматриваемого цикла наибольшее значение имеют ультраосновные породы — пироксениты, перидотиты, дуниты, отчасти и габбровые породы, выходы которых, в виде отдельных небольших вытянутых тел, приурочены к вышеописанному Севано-Акеринскому глубинному разлому (офиолитовый пояс Антикавказа). Возраст этих гипербазитов в настоящее время большинством исследователей определяется как предверхнесантонский [21], и внедрение их связывается со временем образования мощной нижнесантонской вулканогенной толщи. Таким образом, формация гипербазитов в общем эквивалентна терригенно-вулканогенной формации верхн. турона-нижн. сенона и соответствует, по времени внедрения, эпохе наиболее сильного погружения Антикавказа, совпадающей с эпохой заложения Севано-Акеринского прогиба. Однако имеются и гипербазиты и габбровые породы, повидимому более молодого, верхнесенонского и эоценового возраста. Габбровые интрузии в бассейне оз. Севан, в бассейне р. Веди, а также гипербазиты Ширакского хребта (к северу от Лениакана), размещены в теле верхнесенонских карбонатных пород.

Суммируя вышесказанное по альб-верхнемеловому подэтапу геологической истории Антикавказа, приходим к выводу, что это совершенно другой тип структурного развития, который предлагаем называть заложеным типом геосинклинального развития. Он характеризуется тем, что земная кора расчленяется на гораздо большее чис-

до геосинклинальных прогибов и геоантиклинальных поднятий, чем в предыдущих этапах развития, и при этом геосинклинальные прогибы развиваются по новому плану, секущему структурные зоны предыдущих этапов.

*Эоцен-нижн. миоцен.* Следующая стадия альпийского этапа развития охватывает время от эоцена и до нижнего миоцена включительно, стратиграфическая последовательность оглождений которых, в смысле фациального изменения, в общем составляет один крупный ритм. Этот ритм так же, как и вышеописанные, начинается трансгрессивной серией отложений и завершается регрессивным комплексом пород. После крупного регионального поднятия и регрессии, имевших место в датском веке и палеоцене, новое прогибание и соответственно ему — трансгрессия начинается в нижнем эоцене и достигает максимума развития в лютете. В связи с предолигоценными тектоническими движениями и обусловленными ими поднятиями в нижнем и среднем олигоцене область осадконакопления, по сравнению с эоценом, резко сокращается, а в верхнем олигоцене и нижнем миоцене происходит накопление только континентальных образований молассового типа в краевых и межгорных прогибах.

Общий план структурного развития, заложенный в верхнемеловое время, в рассматриваемую стадию не претерпевает крупных изменений. Те основные геосинклинальные прогибы и геоантиклинальные выступы, которые так отчетливо сказывались в верхнем мелу, продолжают существовать и в палеоген-нижнемиоценовую стадию и в особенности в эоцене. Однако эти структурные зоны все же подвергаются некоторой перестройке. Последняя заключается в том, что геосинклинальные зоны верхнемелового времени в эоцене расчленяются на более мелкие чащеобразные прогибы — „брахигеосинклинали“, между которыми формируются соответствующие им зоны поперечных поднятий. Так, в Приараксинской геосинклинальной зоне (Еревано-Ордубатская зона по Л. Н. Леонтьеву) в эоцене формируются Ереванский, Даралагезский и Нахичеванский прогибы, которые были разделены участками поперечных поднятий, соответственно — Карахач-Зовашенским и Даралагезским.

Указанные прогибы характеризуются сравнительной полнотой разреза палеогена с большими мощностями отложений в то время, как в зонах поперечных поднятий мы имеем резко сокращенные мощности отложений, частое выпадение из разреза отдельных горизонтов и трансгрессивное залегание отдельных ярусов. Показательно, что аналогичные изменения мощностей на этих участках наблюдаются и в средне-верхнепалеозойских отложениях [3]. Отсюда можно заключить, что указанные зоны поднятий не являются новообразованиями эоценового времени, но они были заложены еще со среднего палеозоя.

В Севано-Акеринской синклинальной зоне поперечное поднятие формируется в районе Лачина (Лачинское поперечное поднятие), ко-

торое указанную зону делит на два самостоятельных прогиба — Нижнеакеринский и Кельбаджарский. Аналогичные преобразования происходят и в Прикуринской геосинклинальной зоне.

Геоантиклинали, расположенные между геосинклинальными зонами, также не представляются целостными в структурном отношении. Каждая из них слагалась из отдельных крупных антиклинорий, чередовавшихся с синклинальными седловинами, по которым сообщались друг с другом морские водосмы соседних геосинклинальных чаш. Эти синклинальные седловины на геоантиклинальных зонах располагались по линии, совпадающей с наиболее глубоко прогнутыми частями соседних геосинклинальных зон. Отложения нижнего эоцена пользуются ограниченным распространением, что обусловлено поднятием и регрессией, имевших место в конце верхнего мела. Наиболее полный разрез их имеется в Ереванском прогибе, в бассейнах рек Гарни и Веди, где они представлены мощной (до 1500 м) свитой туфогенно-терригенного флишоида. Эта свита, названная нами гарнийской, залегает на терригенных отложениях датского яруса и покрывается нуммулитовыми отложениями среднего эоцена. Представлена она разнообразными полимиктовыми песчаниками, часто туфогенными алевролитами, аргиллитами, туффитами и, редко, порфиритами и конгломератами.

Характерной особенностью этой свиты является закономерное переслаивание различных типов пород, ритмичное чередование их, что свойственно, как известно, формациям флишевого типа. Кроме того, в гарнийской свите изобилуют различные типы пероглифов (бюглифы, механоглифы и др.), особенно хорошо развитых на нижних поверхностях пластов. Начавшееся в нижнем эоцене прогибание геосинклинальных зон достигает в среднем эоцене максимума развития, обусловившего обширную лютетскую трансгрессию — самую крупную из третичных трансгрессий на Антикавказе. В результате этого не только геосинклинальные прогибы, но и значительные части геоантиклиналей покрываются морем и только наиболее приподнятые участки последних выступают над уровнем моря в виде небольших островков.

В Севано-Ширакском геосинклинальном прогибе средний эоцен представлен мощной (до 4 км) толщей разнообразных вулканогенных образований — порфиритов, андезитовых и порфиритовых туфобрекчий, туфокогломератов, туфов, туффитов, туфосланцев, переслаивающихся с различными осадочными породами (песчаниками, глинами, известняками) с богатой фауной пуммулитов, пелеципод, гастропод, кораллов и морских ежей.

В Ереванском бассейне, средний, а также и верхний эоцен представлены формацией глинисто-песчаного туфогенного флиша, мощностью до 1000 м. В Даралагезском прогибе, как и в Нахичеванском, средний и верхний эоцен выражены в фации разнообразных вулканогенных и туфогенно-обломочных пород, переслаивающихся с нормально-осадочными породами.

Совершенно иными фациями представлены отложения средне- и

верхнеэоценового возраста в зонах геоантиклинальных поднятий, например, в Даралагезском хребте, в бассейне р. Шагап и др. В этих местах вулканогенные фации отсутствуют или почти отсутствуют и их замещают нормально-осадочные морские отложения. Так, например, в бассейне р. Шагап в отложениях среднего и верхнего эоцена выделяются две свиты: нижняя, нуммулитовая-известняковая, с базальным конгломератом в основании и верхняя — песчано-глинистая, с характерным, регионально выраженным, приуроченным к низам свиты горизонтом глауконитовых песчаников. Максимальная мощность указанных двух свит здесь не превышает 700—800 м.

В геотектоническом режиме Антикавказа очень существенные изменения происходят в конце эоцена, в связи с проявившимися в это время предолигоценными движениями [12, 29]. Однако эти движения в отдельных геотектонических зонах имели разную интенсивность и носили различный характер. Наиболее интенсивно проявились они в Севано-Ширакской геосинклинальной зоне и в прилегающих к ней частях соседних геоантиклиналей.

В результате складчатости и поднятия последняя воссоединяется с соседними геоантиклиналями и тем самым в центральной части Антикавказа формируется огромная Антикавказская геоантиклиналь.

В соответствии с геоантиклинальным вздыманием Антикавказа в олигоцене и нижнем миоцене произошло смещение геосинклинальных прогибов к югу — в Приараксинскую зону и к северу — в Куринскую депрессию. Таким образом, олигоценовую эпоху можно рассматривать, как начало возникновения современных крупных геотектонических и орографических комплексов Антикавказа — Куринского и Среднеараксинского межгорных прогибов и разделяющего их антикавказского поднятия. В этих межгорных прогибах и происходило осадконакопление в олигоцене и нижнем миоцене.

В Ереванском бассейне мы имеем следующую картину стратиграфической последовательности отложений рассматриваемых эпох. Нижний и средний олигоцен представлены мощной (до 1 км) толщей серых и коричневых слабо гипсовосных глин и желтовато-серых и желтовато-бурых, средне- и мелкозернистых полимиктовых, туфогенных песчаников с характерной шаровой и матрацевидной отдельностью. В толще встречаются также коралловые и нуммулитовые известняки в виде отдельных, сравнительно небольших линз и банок. В центральных частях бассейна эти отложения постепенными переходами связаны с верхним эоценом, а по южному борту его они трансгрессивно залегают на различных горизонтах эоцена.

Трансгрессивное падение олигодена здесь обусловлено смещением осевой части прогиба к югу, в связи с поднятием его северного крыла, примыкавшего к растущей Антикавказской геоантиклинали. Таким образом, здесь мы имеем дело с явлением „несогласного (миграционного) смещения“, по М. В. Муратову [27], широко распростра-

ненным в межгорных и краевых прогибах. Аналогичными песчано-глинистыми терригенными фациями (майкопская фация) представлены ниже- и среднеолигоценовые отложения в Даралагезе, в Ахалцхском бассейне Грузии и Кировабадском районе (Куринская депрессия) и в Нижнеакеринском прогибе (район Кубатлы). Вообще же, отложения рассматриваемой эпохи характеризуются устойчивостью и выдержанностью фаций, что свойственно всей Крымско-Кавказской области.

В Ереванском бассейне поверх песчано-глинистых отложений нижнего и среднего олигоцена, с перерывом и несогласием залегает толща отложений молассового типа, относящаяся к верхнему олигоцену-нижнему миоцену [13]. Это толща озерно-континентального происхождения пестроцветных (с преобладанием красного цвета), гипсоносных глин и рыхлых косослоистых песчаников и галечников, мощностью до 700 м.

В Нахичеванском бассейне к олигоцену относится туфогенная свита Абракуниса и, вероятно, также вышележащая красноцветная песчано-глинистая свита, залегающая в основании миоценовой соленосной толщи (1. 16). Условно к олигоцену относится также вулканогенная толща (андезиты, порфиры и их пирокластиты) восточного Даралагеза, сев. части Зангезура и бассейна р. Тергер.

Суммируя вышележащее, в рассматриваемой стадии развития можно выделить следующие основные типы формаций:

- а) флишевая формация нижнего эоцена;
- б) вулканогенно-обломочная формация среднего-верхнего эоцена, которая в зонах поперечных поднятий замещается известняковой формацией в основании разреза и терригенно-глауконитовой в верхней части его;
- в) верхняя терригенная формация нижнего-среднего олигоцена, замещающаяся в восточном Даралагезе и в Нахичеванской АССР вулканогенно-обломочной формацией;
- г) красноцветная молассовая формация верхнего олигоцена-нижнего миоцена.

Первая из указанных формаций соответствует началу погружения, вторая — эпохе максимального прогибания — трансгрессии, а третья и четвертая формации образовались соответственно в начале поднятия к концу цикла развития.

Интрузивные формации рассматриваемого времени представлены двумя разновозрастными комплексами: эоценовым и миоценовым.

1) К верхнему эоцену относятся крупные массивы гранитоидов, щелочных пород (сиениты, нефелиновые сиениты) и реже габбро крупнейшего в Закавказье Мегринского плутона, Памбакского хребта, а также сравнительно мелкие гранитоидные интрузии Севано-Ширакской зоны. Щелочные интрузии Памбака и, вероятно, также Мегринского плутона являются более молодыми, чем гранитоиды и основные интрузии. Они послескладчатые и по времени их внедрения со-

ответствуют эпохе постэоценового поднятия и растрескивания земной коры. Эти щелочные интрузии приурочены к древним разломам и расположены по швам геосинклинальных прогибов (Севано-Ширакского и Даралагезско-Ордубатского) и древних устойчивых геоантиклинальных поднятий (Арзаканское, Южно-Зангезурское). К эоценовому же возрасту (среднему эоцену) относятся пластовые залежи габбровых пород Ширакского хребта и басс. оз. Севан.

2) К миоценовому возрасту условно можно отнести гранитоидные интрузии сев. Зангезура (Сисианского района) и восточного Даралагеза, которые прорывают вулканогенный олигоцен (?) и перекрываются вулканогенной же толщей мио-плиоцена.

Переходя к общей характеристике эоцен-нижнемиоценовой стадии развития, можно отметить следующее: основные глубинные структуры (геосинклинальные прогибы и геоантиклинали), заложенные еще в верхнемеловую эпоху, с незначительными изменениями продолжают развиваться и в рассматриваемую эпоху. Резкие изменения в структурном плане происходят лишь в олигоцене, что соответствует концу цикла развития.

Исходя из этих соображений, данную стадию развития можно рассматривать как тип унаследованного развития.

*Средний миоцен - ср. плиоцен.* В среднем миоцене продолжается поднятие и рост Антикавказской геоантиклинали, в связи с чем площадь накопления осадков еще более сокращается. Вместе с тем Ереванская и Нахичеванская брахигеосинклинали испытывают дальнейшее прогибание и обособляются более отчетливо, чем раньше. В них устанавливается лагунный режим и происходит накопление мощных толщ гипсоносно-соленосных образований. В сармате намечается тенденция общего погружения южной половины Антикавказа, что вызывает новую ингрессию моря, обуславливающую расширение площадей соленосных бассейнов и их опреснение.

Ереванский миоценовый соленосный бассейн через Разданский поперечный прогиб простирается значительно на север, до бассейна оз. Севан, о чем свидетельствует нахождение сарматских отложений в Севанской котловине [25, 15, 6]. Значительно расширяется также Нахичеванский соленосный бассейн, верхнемиоценовые отложения которого по краям депрессии трансгрессивно перекрывают самые различные горизонты более древних отложений вплоть до среднего палеозоя. По всей вероятности, Ереванский и Нахичеванский бассейны в это время сообщались друг с другом через узкий и неглубокий пролив, простиравшийся в северо-западном направлении по осевой части Урискского палеозойского антиклинория. Можно полагать также связь Севанского бассейна с Куринской депрессией через Акеринский прогиб, с одной стороны, и Дилижан-Иджеванский — с другой.

В указанных бассейнах сарматские отложения представлены свитой разнообразных гипсоносно-соленосных песчано-глинистых отложе-

ний с прослоями известняков-ракушечников с богатой мактровой фауной. За пределами депрессии гипсоносно-соленосные отложения сармата, а также возможно частично и среднего миоцена, фациально замещаются вулканогенными образованиями, представленными разнообразными эффузиями и их пирокластолитами. Это, главным образом, эффузивы трахилипаритового состава, их туфы, туфобрекчии, туфопесчаники и др. породы, которые среди других верхнетретичных вулканогенных образований легко выделяются своим светлым цветом и кислым составом. Они широко распространены в Даралагезе, в бассейне оз. Севан, на Мисханском хребте и в верховьях бассейнов рек Гарни и Веди. Характер вулканогенно-обломочных пород (слоистость, отсортированность, местами хорошая окатанность и др.) свидетельствует о том, что они образовались в условиях водного бассейна, представлявшего мелководное, пресное озеро.

Об эксплозивном типе вулканической деятельности на Антикавказе в верхнемиоценовое время свидетельствует также нахождение пелловых материалов вулканических выбросов в сарматских отложениях Куринской депрессии [36].

Указанные нормально-осадочные и вулканогенные образования сармата территориально приурочены исключительно к южному и юго-западному блоку Антикавказя, который в юрское время представлял собой геосинклиналь, а в герцинском этапе, характеризовался режимом синеклизы.

Как увидим дальше, аналогичной представляется картина распространения плиоценовых и постплиоценовых вулканогенных и пресноводно-озерных образований. Это дает нам основание считать, что два крупных тектонических комплекса Антикавказя, оформившиеся с начала герцинского этапа развития, вновь сказываются в верхнем миоцене и антропогене. После сармата происходят довольно интенсивные тектонические движения, обусловившие дислокацию миоценовых отложений и регрессию. Начиная с мзотиса, Антикавказ вступает в континентальную фазу своего развития. В нижне- и среднеплиоценовое время (мзотис-век продуктивной толщи) на южном блоке Антикавказя происходит накопление мощной, свыше 500 м, толщи разнообразных вулканогенно-обломочных образований, представленных преимущественно андезитового состава туфобрекчиями и туфоконгломератами, агломератовыми туфами, с отдельными прослоями туфопесчаников, вулканических пеплов и песков, андезитовых потоков и изредка глин и мергелей. Последние отлагались преимущественно в условиях мелководного пресного озерного режима. Толща эта хорошо обнажается в Приереванском районе, где она известна под названием „Вохча-Бертской толщи“, в Даралагезе, в Гегамском и Варденинском хребтах, на Мисханском массиве и по периферии Ширакской котловины. Она же широко развита в Аджаро-Имеретинском хребте — „Годердзская свита“. В северо-западной части Араратской котловины ей соответствует молассовая серия отложений, залегающих

поверх сармата. Возраст этих молассовых образований (конгломераты, песчаники, глины и др.) А. Т. Асланяном определяется, как мзотис-понт\* [5].

Во многих районах (периферия Ширакской котловины, Мегринский район и др.) в основании этой вулканогенной толщи залегает горизонт угленосных и сланцевых образований, соответствующий по возрасту, вероятно, мзотису.

В Приереванском районе эти вулканогенно-обломочные образования (Вохчабертская толща) с угловым и эрозионным несогласием залегают на различных горизонтах более древних отложений, от верхнего сармата и до эоцена включительно [14].

Указанная толща нижне- и среднеплиоценового возраста, имеющая широкое площадное распространение по всей центральной диагональной части Антикавказа, обнаруживает в общем слабую дислоцированность и в разных частях области залегает приблизительно в одинаковых геоморфологических условиях. Это обстоятельство может свидетельствовать о слабых проявлениях складчатых движений после сарматского времени. Эквивалентные образования в Куринской депрессии представлены пресноводно-озерными континентальными отложениями (ширакская и душетская свиты, продуктивная толща Апшеронского полуострова), в которых в виде линз и прослоев встречаются широкласты. Таким образом, в отложениях среднего миоцена-среднего плиоцена достаточно четко выделяются следующие формации, в соответствии с историей тектонического развития области.

а) В Среднеараксинской депрессии, в остаточных геосинклинальных прогибах: 1) лагунная соленосно-гипсоносная формация среднего и верхнего миоцена. 2) молассовая формация мзотиса-понта.

б) В зонах же поднятий им соответствует формация вулканогенно-обломочных пород — наземная вулканогенная формация по В. Е. Ханну. В некоторых местах, главным образом в древних эоценовых синклинариях (Севано-Ширакский) и в грабенообразных трогах (Мегринский район южного Загезура) выделяется также свита угленосно-сланцевых отложений, залегающих под вулканогенно-обломочной формацией.

Интрузивные формации развиты очень слабо.

В Приереванском районе последние выражены силловой залежью базальта в соленосной толще, а в других районах — дайками преимущественно основного состава.

По типу развития рассматриваемая стадия соответствует остаточным геосинклиналям, характеризующимся, по А. В. Пейве и В. М. Сидицыну, признаками угасания геосинклинального режима.

*Верхний плиоцен-антропоген.* В верхнем плиоцене и постплиоцене Антикавказ испытывает новое эпейрогеническое поднятие [10, 11]. Однако на фоне общего сводообразного воздымания области происходят движения дифференциального харак-

тера. Последние приводят к расчленению страны на приподнятые жесткие консолидированные участки (Гегамский, Арзаканский, Арагацский, Варденинский и др. массивы) и синклинали и грабен-синклинали прогибы (Арагатская, Ширакская, Севанская и др. котловины). Указанные дифференциальные движения естественно сопровождались образованием крупных тектонических разрывов, которые приурочивались преимущественно к швам указанных растущих геосинклинальных поднятий и синклинальных чаш, а местами и к сводовым частям первых. К этим линиям глубоких тектонических расколов и были приурочены центры и трещины мощных излияний лав верхнеплиоценового и постплиоценового времени. Показательно, что эти молодые разломы, в отличие от более древних, глубинных разломов, по простиранию не совпадают с планом складчатости, а вытянуты в направлении, поперечном к складчатости.

Можно наметить следующие линии разломов:

- 1) Массив горы Арагац—Араи-дер—Атис и южный склон Гегамского хребта.
- 2) По западному склону Гегамского хребта в субмеридиональном направлении.
- 3) По верхнему и среднему течению р. Раздан.
- 4) По юго-западному и северо-западному побережью оз. Севан.
- 5) По хребту Мокрых гор.
- 6) Бассейн реки Воротан—район Джермук (Воротанский разлом).
- 7) По Ишхансарскому хребту.
- 8) По реке Майан, ограничивающей Арзаканский массив с севера.
- 9) Ряд разломов с северо-западным простиранием отмечается в южном Зангезуре, в районе Мегринского плутона.
- 10) Крупнейший разлом северо-западного простирания отмечается также в районе Арагатской котловины, по линии Веди Агамзалу—Тазгюх—Паракар.—Арагац (Амберт—Мангаш) Разлом этот, вероятно, является древним, по крайней мере доверхнемеловым, о чем свидетельствуют данные буровых скважин (резкое сокращение мощностей третичных и верхнемеловых отложений и выклинивание отдельных их горизонтов к разлому). Однако, несомненно, что он продолжает „жить“ и в антропогене, доказательством чего могут служить строгая приуроченность к этому разлому поля травертинов и месторождения арагонитов, генетически тесно связанные с действием минеральных источников. Можно допустить также, что группа постплиоценовых вулканических аппаратов южного подножья массива горы Арагац генетически тесно связана с описываемым разломом и расположена на северо-западном продолжении последнего.

В результате такого раскалывания страны (юго-западного блока Антикавказа) структура ее приобретает складчато-глыбовый характер, о чем справедливо писал еще Ф. Освальд [28]. Развитие формаций горных пород в антропогене строго соответствует структурным комплек-

сам этого времени. Выделяются два типа глубинных структур: а) наложенные мульды — Араратская, Нахичеванская, Ширакская котловины, впадина оз. Севан, Воротанский и Акеринский прогибы и б) горст-антиклинальные поднятия, которые разделяют вышеуказанные прогибы.

В структурных комплексах первого типа, в верхнем плиоцене — постплиоцене устанавливается озерный режим и происходит накопление различных пресноводных отложений — диатомиты, диатомитовые глины, туфодиатомиты (смесь вулканического стекла и диатомитов), пески, песчаники, зачастую переслаивающиеся с продуктами рыхлых вулканических выбросов (диатомитовые свиты Сисиана, басс. оз. Севан, Араратской и Ширакской котловин и др.).

Эти озерные водоемы через узкие проливы сообщались друг с другом, о чем свидетельствует большое фацимальное сходство отложений указанных мульд и, в особенности, однотипность фауны и флоры.

Этот комплекс отложений, очень характерный для антропогена Антикавказа, можно назвать диатомитовой формацией, которая генетически тесно связана с определенными физико-географическими и тектоническими условиями, создавшимися в указанное время. Главными из этих условий являются:

а) мелководный характер бассейна, способствующий пышному развитию диатомовых водорослей;

б) вулканическая деятельность, продукты которой служат источником кремнезема, необходимого для обильного развития организмов с кремнистым скелетом — диатомей. Разложение и выщелачивание продуктов вулканических извержений, в особенности кислых эффузивов, и последующее извлечение и осаждение кремнезема диатомеями, привели к образованию диатомитов и других диатомитовых осадков.

Тесная генетическая связь отложений диатомитов с процессом эффузивного вулканизма наблюдается не только в Закавказье, но и в многочисленных месторождениях диатомитов других стран (Калифорнии, Японии, Австралии, Франции, Новой Зеландии и др.). Показательно в этом отношении, что эти месторождения диатомитов приурочены, главным образом, к Альпийской геосинклинальной области и по возрасту относятся к третичному и четвертичному периодам — эпохам интенсивной вулканической деятельности;

в) большое значение в образовании диатомитовой формации имел, очевидно, и климатический фактор, о чем может свидетельствовать зональное распространение диатомитовых отложений кайнозойского возраста на поверхности земного шара.

Эквивалентом диатомитовой формации является наземно-вулканогенная формация (по В. Е. Хайну), породы которой распространены в областях поднятий, вокруг центров извержений и излияний

Основными породами этой формации являются долеритовые ба-

Известия IX, № 2—5

зальты, андезито-базальты, андезиты (Канакерское, Егвартское, Ахалкалакское, Лорийское, Ераблурское плато, массив горы Арагац, Гегамский и Варденисский хребты и др.), кислые эффузивы-липариты, дациты, трахиты и вулканогенно-обломочные породы — аггломератовые и витрокластические туфы, туфобрекчии, туфоконгломераты и др. (горская толща, акеринская свита и др.).

Указанные две формации — диатомитовая и наземно-вулканогенная — составляют естественный формационный ряд и почти во всех районах их распространения фацциальными взаимопереходами связаны друг с другом. Возраст этих формаций на основании палеоботанических и регионально-геологических данных определяется, как верхний плиоцен (акчагыл-ашшерон).

Другим формационным типом пород являются покровные галечники молассового типа, которые в виде пролювиального шлейфа окаймляют горные хребты, сложенные вышеописанными вулканогенно-обломочными образованиями миоплиоцена. К этому типу пород относятся покровные галечники Советашенского плато (Приереванский район), Айнадзорской наклонной равнины (Даралагез) и бассейнов рек Воротан, Акера, Памбак и предгорья Араратской котловины.

По возрасту они соответствуют, вероятно, верхнему ашшерону — эпохе поднятия — и являются продуктом размыва вулканогенных образований миоплиоцена, слагающих области интенсивно растущих геантиклинальных зон.

Образования собственно четвертичного возраста на Антикавказе фацциально и территориально тесно связаны с вышеописанными верхнеплиоценовыми формациями и составляют верхний член разреза последних.

Интрузивный цикл выражен очень слабо. К этому времени относятся различные дайки андезитового и андезито-базальтового состава и экструзивные купола кислых пород (дациты, трахиты, обсидианы, липариты и их переходные разновидности). К числу последних относятся массивы Артени, Атис, Спитак-сар, Илан-даг (Нахичеванская АССР), Ишхан-сар и др. Возраст их достаточно точно определяется как верхний плиоцен на том основании, что они прорывают вулканогенно-обломочную толщу миоплиоцена, а породы их служили материалом для изготовления орудий первобытным человеком (шель-ашель)\*.

Переходя к общей характеристике структурного развития верхнего плиоцена-антропогена, следует отметить, что эта стадия развития существенно отличается от всех предыдущих стадий и по своим качественным признакам не подходит к тем типам геосинклинального развития, которые выделяются разными исследователями.

Отличительными свойствами рассматриваемой стадии развития Ан-

\* С. Сардарян, Палеолит в Армении, Изд. АН Армянской ССР, 1954.

тикавказ являются континентальный режим, резко дифференциальный характер тектонических движений и обусловленная ими сейсмичность, интенсивный эффузивный вулканизм и сильно расчлененный тип рельефа. Быть может, правильно будет данный тип структурного развития назвать, следуя В. Е. Хайну [41], неогеосинклинальным, обозначающим новый этап геосинклинального развития.

Суммирование всего вышесказанного представлено в прилагаемой схеме-таблице, при этом, характерные типы месторождений, в особенности рудных, заимствованы из работы И. Г. Магакьяна (1954).

### З а к л ю ч е н и е

Приведенные выше данные позволяют следующим образом представить схему структурного развития Армении:



Краткая характеристика отдельных типов геосинклинального развития заключается в следующем:

1. Первичные геосинклинали характеризуются большой глубиной заложения, чрезвычайно интенсивным подводным вулканизмом (спилито-кератофировая формация), отсутствием или слабым развитием крупных гранитоидных массивов типа батолитов. Из интрузивных комплексов характерны альбитофиры и кварц-порфиры гиабисального типа. Этот тип геосинклинали образуется на месте антеклизы предыдущего цикла. Процесс превращения платформы в первичную геосинклиналь происходит быстро, путем обрушения определенных платформенных участков по глубинным разломам, ограничивающим геосинклинальные трюги. В связи с этим первичные геосинклинали, по морфологическому типу, обычно характеризуются в большей или меньшей степени прямолинейностью и однородностью.

2. Вторичные геосинклинали представляют следующую стадию развития первичных геосинклинадей и территориально совпадают с последними. Они характеризуются мощным развитием крупных гранитоидных интрузий, сравнительно слабым эффузивным вулканизмом и развитием терригенных и карбонатных формаций. Геосинклинальный

трог этого типа отличается большой расчлененностью на внутренние прогибы и поднятия и при этом к концу стадии процесс поднятия преобладает над опусканием.

3. Наложённые геосинклинали образуются в результате дальнейшего структурного расчленения страны, как вторичной геосинклинали, так и геоантиклинали. Важнейшая особенность геосинклиналей наложенного типа заключается в большей расчлененности области на геосинклинальные прогибы и геоантиклинальные поднятия, чем в предыдущих стадиях. При этом по плану расположения эти новые глубинные структуры не совпадают с древними, но с большим стратиграфическим перерывом пересекают их (как геосинклинали, так и геоантиклинали), иногда под большим углом.

Новые геосинклинальные прогибы образуются не только на местах прежних прогибов, но и на ранее существовавших геоантиклиналях. Таким образом, в этой стадии геосинклинального развития мы имеем дело с резкой перестройкой геотектонического плана страны.

Наложённый тип геосинклинального развития характеризуется также определенными группами формаций — офиолитовой, известняковой, терригенно-вулканогенной, мощность которых меньше по сравнению с мощностями формаций первичных геосинклиналей.

4. В стадии унаследованного геосинклинального развития, основные структурные элементы — геосинклинальные прогибы и геоантиклинальные поднятия по своим контурам в общем совпадают с таковыми предыдущего этапа.

В структурном плане в этом случае принципиальных изменений не происходит; наоборот, главные структуры унаследуют формы и контуры структур предыдущего этапа.

Комплексе отложений унаследованного типа развития четко отграничивается от более древних пород резкими фациальными различиями, регионально выраженным стратиграфическим перерывом и поверхностью трансгрессии. Отсюда вытекает, что после общего поднятия, перерыва и регрессии, имевших место в конце наложенной стадии развития, геосинклинальный режим вновь восстанавливается в стадии унаследованного развития в контурах прогибов и поднятий предыдущего цикла.

5. Остаточный тип геосинклинального развития отличается уменьшенными контурами геосинклинальных прогибов и вместе с тем, ростом площадей геоантиклинальных поднятий. В этой стадии происходит окончательное замыкание первичных геосинклинальных прогибов, часть которых превращается в межгорные или предгорные впадины. Для этого типа развития очень характерны гипсоносно-соленосные и молассовые формации, с участием пирокластолитов и отдельных лавовых потоков, а также слабый интрузивный вулканизм и складчатость типа брахиструктур.

## Ա. 2. Գարրիելյան

## ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻՆ ԶԱՐԳԱՑՄԱՆ ԷՏԱՊՆԵՐՆ ՈՒ ՏԻՊԵՐԸ ԵՎ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐԵՐԻ ՀԱՍՏԱՊԱՏԱՍԻԱՆ ՖՈՐՄԱՑԻԱՆԵՐԸ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոգիվածում բնութագրվում են Հայաստանի ապարների ֆորմացիաները, դրանց զարգացումը կապելով Անտիկոլկասի ստրուկտուրային էվոլյուցիայի հետ:

Հեղինակի կարծիքով, Հայաստանի գեոտեկտոնական զարգացումն ընթացել է հետևյալ գլխավոր ստադիաներով.

1. Միջին և վերին պալեոզոյի ընթացքում (D—p) նրա ստրուկտուրային զարգացումն արտահայտվել է պլատֆորմային տիպով (հայկական սինեկլիզա, Անդրկոլկասյան անտեկլիզա):

2. Յուրայի և սլիսոցենի միջև ընկած ժամանակաշրջանում Հայաստանում հղել է իսկական գեոսինկլինալային սեծիմ, ընդ որում, սկզբում սկզբնական գեոսինկլինալային սեծիմ, իսկ վերջում (միոցեն-սլիսոցեն)՝ ձայնորդային գեոսինկլինալային սեծիմ:

3. Անարոպոզենի ընթացքում (վերին սլիսոցեն—չորրորդական) Հայաստանը (ինչպես և ամբողջ Կովկասը) թևակոխում է իր ստրուկտուրային զարգացման նոր փուլը, որը հեղինակն առաջարկում է անվանել նեոգեոսինկլինալային էտապ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Азизбеков Ш. А. О возрасте соленосной толщи Азербайджанской части Малого Кавказа. ДАН Азербайджанской ССР, т. 7, № 6, 1951.
2. Аракелян Р. А. История геологического развития юго-западной части Армении в палеозойскую эру. Изв. АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. IV, № 2, 1951.
3. Аракелян Р. А. Палеозойские отложения Армении. Тр. конф. по вопр. регион. геол. Закавказья. Изд. АН Азербайджанской ССР, 1952.
4. Асламян А. Т. Стратиграфия юрских отложений Северной Армении. Изд. АН Армянской ССР, 1949.
5. Асламян А. Т. Новые данные по неогеновой тектонике Армении. ДАН Армянской ССР, т. XII, № 2, 1950.
6. Асламян А. Т. Основные черты послемiocеновой истории тектонического развития Армении. Сб. научн. труд. Ерев. политехн. ин-та, № 8, 1954.
7. Атабекян А. А. К стратиграфии альбских отложений бассейна р. Агстев. Изв. АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. V, № 4, 1952.
8. Атабекян А. А. К вопросу о сеномане района сел. Иджеван Армянской ССР. ДАН Армянской ССР, т. XVII, № 1, 1953.
9. Белоусов В. В. Основные вопросы геотектоники. М., 1954.
10. Варданянц Л. А. Тектоническая карта Кавказа в масштабе 1:1.000.000. Изв. АН Армянской ССР, сер. ест. наук, № 8, 1947.
11. Варданянц Л. А. Постмиоценовая история Кавказско-Черноморско-Каспийской области. Изд. АН Армянской ССР, 1948.
12. Габриелян А. А. К истории тектонического развития Армении в третичное время. ДАН СССР, т. 53, № 2, 1946.

13. Габриелян А. А. Палеоген и неоген Армении. Тр. конф. по вопр. регион. геол. Закавказья. Изд. АН Азербайджанской ССР, 1952.
14. Габриелян А. А. О возрасте и стратиграфии важнейших третичных толщ Армении. Научн. тр. Ерев. гос. ун-та, т. XXXVII, 1952.
15. Габриелян А. А., Асратян В. П. и Назарян А. Е. К стратиграфии и тектонике сарыканской толщи бассейна оз. Севан. Сб. науч. труд. Ерев. политехн. ин-та, № 8, 1954.
16. Геология Азербайджана. Петрография. Изд. АН Азербайджанской ССР, 1952.
17. Егоян В. Л. Некоторые новые данные о стратиграфии и структуре меловых отложений ераносской антиклинали (АрмССР). Изв. АН Армянской ССР, (серия ФМЕТ наук), т. V, № 1, 1952.
18. Егоян В. Л. К вопросу о вернем туроне в бассейне р. Веди (АрмССР). ДАН Армянской ССР, т. XV, № 5, 1952.
19. Егоян В. Л. Верхнемеловые отложения юго-западной части Армянской ССР. Изд. АН Армянской ССР, 1955.
20. Келлер Б. М. Стратиграфические подразделения. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1950.
21. Леонтьев Л. Н. и Хаин В. Е. Верхнемеловые гипербаазиты и офиолитовая формация на Малом Кавказе. ДАН СССР, т. 65, № 1, 1949.
22. Леонтьев Л. Н. К стратиграфии юрских отложений Северо-восточной части Малого Кавказа. Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1950.
23. Леонтьев Л. Н. и Хаин В. Е. К истории складкообразования и интрузивной деятельности на Малом Кавказе. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1951.
24. Магакьян И. Г. Магматизм и метазогения Армении. Тр. конф. по вопр. регион. геол. Закавказья. Изд. АН Азербайджанской ССР, 1952.
25. Милановский Е. Е. Новые данные о строении неогеновых и четвертичных отложений бассейна озера Севан. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1952.
26. Мкртчян С. С. Новые данные о геологическом строении южной части Армянской ССР. Изд. АН Армянской ССР, 1948.
27. Муратов М. В. Тектоника и история развития Альпийской геосинклинальной области юга Европейской части СССР и сопредельных стран. Тектоника СССР, т. II, 1949.
28. Освальд Ф. К истории тектонического развития Армянского нагорья. Зап. Кавк. отд. русск. геогр. общ., кн. 29, вып. 2, 1916.
29. Паффенгольд К. Н. Геологический очерк Армении и прилежащих частей Малого Кавказа (на армянском языке). Изд. АН Армянской ССР, 1947.
30. Пейве А. В. Типы и развитие палеозойских глубинных структур Урало-Тянь-Шаньской геосинклинальной области. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1948.
31. Пейве А. В. и Силицин В. М. Некоторые основные вопросы учения о геосинклиналях. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1950.
32. Ренгартен В. П. Новые данные по стратиграфии меловых отложений Восточного Закавказья. ДАН СССР, т. 29, № 5—6, 1940.
33. Ренгартен В. П. Задачи изучения стратиграфии меловых отложений Малого Кавказа. Тр. конф. по вопр. регион. геол. Закавказья. Изд. АН Азербайджанской ССР, 1952.
34. Ренгартен В. П. К стратиграфии меловых отложений Северной зоны Малого Кавказа. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 149, сер. геол. (№ 62), 1953.
35. Рухия Л. Б. Основы литологии. М., 1953.
36. Саркисян С. Г. и Шаповалова Г. А. Петрография майкопских и сарматских отложений Восточной Грузии и палеогеография времени их образования. Изд. АН СССР, 1952.
37. Страхов Н. М. О периодичности и необратимой эволюции осадкообразования в истории земли. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1949.
38. Страхов Н. М. К вопросу об общей теории осадочного процесса. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1950.

39. Тихомиров В. В. Малый Кавказ в верхнемеловое время. (Основные типы отложений и условия их образования). Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 123, сер. геол., № 44, 1950.
40. Хайн В. Е. и Леонтьев Л. Н. Основные этапы геотектонического развития Кавказа, ч. I—II, Б. МОИП, отд. геол., вып. 3—4, 1950.
41. Хайн В. Е. Геотектонические основы поисков нефти. Азнефтиздат, 1954.
42. Шатский Н. С. О некоторых насущных задачах геотектоники. Сов. геол., сб. 16, 1945.
43. Шатский Н. С., Косыгин Ю. А. и др. К вопросу о периодичности осадкообразования и о методе актуализма в геологии. „К вопросу о сост. науки об осад. породах“. Изд. АН СССР, 1951.
44. Шахатабейли Э. Ш. Юрские отложения Азербайджана. Тр. конф. по вopr. регион. геолог. Закавказья. Изд. АН Азербайджанской ССР, 1952.

ГИДРОЭНЕРГЕТИКА

С. Г. Саркисян

Влияние дублирующей мощности на величину аварийного резерва в гидроэнергетической системе

Современная электроэнергетическая система состоит из генерирующих установок двух типов. К одному из этих типов относятся электрические станции, режим работы которых полностью подчинен требованиям электропотребителей. К числу их относятся конденсационные электростанции и гидростанции, обладающие широкими возможностями регулирования их выработки.

Для электростанций второго типа характерно несовпадение максимально развиваемой ими мощности с максимальной потребностью системы в этой мощности.

К числу таких электростанций относятся гидростанции, вырабатывающие незарегулированную, сезонную электроэнергию, так называемые сезонные ГЭС, работающие на естественном стоке реки. Возникающий на сезонных ГЭС дефицит мощностей в маловодные периоды года может быть покрыт за счет ввода в действие дублирующих мощностей на регулирующих электростанциях системы.

Это позволяет сохранить баланс мощностей системы, уравнение которого, отнесенное к какому-то периоду времени, можно представить в виде:

$$P^* + N_{\text{рем}} + N_{\text{н.р.}} + N_{\text{ав.р.}} = N_{\text{max}} \leq N_{\text{гэс}} + N_{\text{тэс}}. \quad (1)$$

Здесь  $P^*$  — максимум суточной нагрузки системы,

$N_{\text{рем}}$  — мощность, находящаяся в данный момент в нерабочем состоянии из-за ремонта,

$N_{\text{н.р.}}$  — мощность, предназначенная для покрытия непредвиденных отклонений нагрузки системы от заданной в нормальном режиме работы,

$N_{\text{ав.р.}}$  — мощность, предназначенная для замены вышедшей аварийно из строя рабочей мощности системы,

$N_{\text{гэс}}$  — установленная мощность тепловых электростанций,

$N_{\text{тэс}}$  — установленная мощность гидростанций.

Условие наличия дублирующих мощностей для случая, представленного уравнением (1), запишется так (2):

$$N_{\text{гэс}} + N_{\text{тэс}} - N_{\text{max}} = \Delta N. \quad (2)$$

Величина  $\Delta N$  представляет дублирующую мощность.

Значит, при соблюдении условия (2) появляется дублирующая мощность, которая может быть как „связанной“ (см. ниже), так и просто избыточной и необходимой для другого периода года.

Условие бесперебойного удовлетворения электропотребителей при минимальной установленной мощности системы представляет следующее равенство:

$$N_{ГЭС} + N_{ТЭС} = N_{\max}, \quad (3)$$

что соответствует отсутствию дублирования мощностей энергосистемы.

Для обеспечения надежной работы агрегатов необходимо проведение плановых ремонтов. Эти ремонты в смешанных системах, как правило, проводятся в периоды снижения нагрузки, а в гидроэнергосистемах — в маловодные периоды. Если эти провалы нагрузки недостаточны для выполнения плана ежегодных ремонтов, прибегают к созданию ремонтного резерва, который приводит к дублированию мощности системы.

Для предотвращения перебоев энергоснабжения потребителей, вызванных аварийным выходом агрегатов из строя, в системе устанавливается аварийный резерв мощности и энергии. Этот резерв также приводит к дублированию мощностей.

Таким образом, любая мощность, превышающая в данный период по величине необходимую для покрытия максимума нагрузки системы мощность, является *дублирующей мощностью*. Наличие дублирующей мощности приводит к слабому использованию установленной мощности системы и к увеличению капиталовложений и издержек эксплуатации в ней. Поэтому величина дублирующей мощности ( $\Delta N$ ) должна быть экономически обоснована.

Исследование проблемы аварийного резерва для случая смешанной энергетической системы показало, что можно целесообразно использовать дублирующую мощность — аварийный резерв. Для этого резервные агрегаты с большим числом часов использования рекомендуется устанавливать на тепловых электростанциях, а на ГЭС, имеющей водохранилище годичного или сезонного регулирования, устанавливаются те резервные агрегаты, вероятность использования которых в году невелика [3, 4, 9].

В течение года резервные мощности имеются как на ГЭС, так и на тепловых станциях. В многоводные периоды, увеличивая нагрузку, приходящуюся на гидростанции (что возможно для приплотинных ГЭС), функции аварийного резерва переносят на тепловые станции. В маловодные периоды, наоборот, функции резервирования возлагаются на гидростанции, загружая как рабочие, так и резервные мощности ТЭС полностью.

Следовательно, в смешанной электроэнергетической системе, состоящей из гидравлических и тепловых электрических станций с преобладающим участием последних в балансе мощностей и энергии, имеет место совмещение функций, выполняемых той или иной мощ-

ностью. Имеется указание [3] на то, что при определенном сочетании гидро- и тепломощностей можно избежать дублирования их в системе.

Следует, однако, отметить, что перенос функций аварийного резерва на тепловые станции в многоводные периоды приводит к значительному пережегу топлива. Это является причиной того, что в целях надежности работы системы на тепловых электростанциях содержатся слабо загруженные тепловые агрегаты, т. е. „горячий“ резерв. Если взять, например, два тепловых агрегата типа АК-25 и АТ-25 одинаковой мощности, то при одинаковой загрузке их, скажем  $n_{\text{уст}} : n_{\text{раб}} = 0,8$ , первый расходует 0,53, а второй — 0,55 кг/квтч условного топлива. При  $n_{\text{уст}} : n_{\text{раб}} = 0,2$  первый агрегат расходует 0,61, а второй — 0,716 кг/квтч условного топлива [1]. Значит, работа тепловых агрегатов с малой загрузкой в году не экономична и простое, на первый взгляд, решение вопроса имеет существенный недостаток.

Доказано [4, 5], что при объединении энергосистем значительно увеличивается надежность энергоснабжения потребителей. Если же степень надежности энергоснабжения оставить неизменной, уменьшается величина необходимого аварийного резерва объединения. Так, например, было подсчитано [4], что если для трех крупных энергосистем, при их изолированной работе, величина аварийного резерва в каждой из них равна 12%, то при объединении их та же степень надежности получается от установки резерва, равного 6% от суммарного максимума.

Это положение дает возможность сократить долю аварийного резерва, приходящегося на тепловые электростанции, а следовательно, избежать непроизводительного расхода топлива.

Быстрый рост гидроэнергетического строительства и наличие в ряде районов страны действующих гидроэнергетических систем (Грузинская, Армянская, Кольская, Узбекская, Алтайская) выдвинули требование изучить проблему резервов и, в связи с этим, вопрос дублирующих мощностей в энергетических системах, состоящих либо целиком из гидростанций, либо с преобладающим участием последних в балансе мощностей и энергии системы.

В результате проведенных исследований [6, 8] были рекомендованы способы определения величины аварийного резерва мощности и энергии в гидроэнергетической системе. В отличие от существующих способов расчета, основанных на осредненных по мощности агрегатах, здесь учитывался тот факт, что мощность установленных в системе гидроагрегатов колеблется в значительных пределах. Поэтому предложенные способы определения величины аварийного резерва основываются на вероятностях аварийного выхода из строя различной рабочей мощности системы.

Для удобства дальнейшего изложения ниже приводятся формулы расчета величины аварийного резерва, предложенные в работе [8].

Для определения аварийного резерва в гидроэнергетической системе следует найти вероятности аварийного выхода из строя различной рабочей мощности, которые определяются по формуле

$$P_{nk}(m_k + 1) = \frac{m_k - m_k}{m_k + 1} \cdot \frac{p}{q} P_{nk}(m_k). \quad (4)$$

Начальное значение  $P_{nk}(m_k)$  определяется из выражения

$$P_0 = q^n. \quad (5)$$

Здесь:  $m$  — число агрегатов в аварии,

$n$  — число рабочих агрегатов,

$p$  — показатель аварийности (средняя продолжительность аварийного простоя одного агрегата),

$q = 1 - p$ ,

$k = 1, 2, 3, \dots$  представляет номер группы, к которой относится агрегат данной мощности.

Вероятная аварийно вышедшая из строя мощность системы, соответствующая данному значению  $P_{nk}(m_k + 1)$ , определяется по формуле

$$N_{ав} = \sum m_k N_{авk}. \quad (6)$$

Вероятная аварийная недовыработка электроэнергии, соответствующая данному значению  $N_{ав}$ , получается из выражения:

$$\Delta_{ав} = N_{ав} P_{nk}(m_k + 1) T_{ср}. \quad (7)$$

Аварийная недовыработка электроэнергии по системе в целом будет равна:

$$\Delta_{авз} = \sum N_{ав} P_{nk}(m_k + 1) T_{ср}. \quad (8)$$

Более подробно способ расчета аварийного резерва гидроэнергетической системы по формулам (4)–(8) изложен в [8].

Настоящее исследование посвящено вопросу использования сезонных мощностей гидроэнергетической системы, состоящей из высоконапорных, деривационных, регулирующих, зарегулированных и сезонных гидростанций. Здесь допущено, что некоторые сезонные гидростанции обладают бассейном суточного регулирования, расположенным в конце деривационного канала, и круглогодично осуществляют суточное регулирование в системе. Это позволяет для таких гидростанций деривационного типа четко разграничивать установленную на них мощность на базовую и пиковую.

Учитывая колебание расходов воды в реке, весь период эксплуатации ГЭС в году можно разбить на три части: период избытка воды, период гарантированной отдачи и период дефицита воды. В маловодный период часть установленной мощности сезонных ГЭС оказывается вынужденной простаивать из-за нехватки воды в реке. В ре-

в результате снижения расходов воды (при  $H = \text{const.}$ ) в реке мощность и выработка энергии сезонных ГЭС падает. Эту недовыработку должны покрыть гидростанции, обладающие годичным или многолетним регулированием. Необеспеченная водой свободная мощность ГЭС называется „связанной“ мощностью [1]. „Связанной“ является также свободная мощность, вызванная снижением напора, что имеет место для приплотинных гидростанций. „Связанные“ мощности дублируются на установках, ведущих регулирование в системе.

Указанное положение приводит к слабому использованию установленных мощностей системы и, следовательно, к увеличению издержек производства. Естественно поэтому рационально использовать „связанные“ мощности с наибольшим эффектом для гидроэнергетической системы.

Наличие или отсутствие водохранилищ в разной степени влияет на использование установленных мощностей гидростанций, причем это влияние будет тем значительнее, чем больше гидравлически зарегулирована рассматриваемая ГЭС.

Ограниченная нехваткой воды рабочая мощность сезонных ГЭС является резервом только для данной гидростанции, она может использоваться как:

1. Ремонтный резерв, дающий возможность поочередно выводить в планово-предупредительный ремонт рабочие агрегаты ГЭС (если свободная мощность равна или превышает мощность хотя-бы одного агрегата).

2. Внутростанционный аварийный резерв для замены аварийно вышедших из строя агрегатов только данной ГЭС.

Попутно надо сказать, что „связанная“ по напору мощность не может служить внутростанционным или системным резервом. Ниже речь идет только о мощности, связанной по воде.

Энергетическая эффективность „связанной“ мощности возрастает в случае, когда гидростанция обладает бассейном суточного регулирования, в особенности, если она приплотинного типа. Эта мощность, кроме случаев, перечисленных в п.п. 1 и 2, может использоваться как:

3. Нагрузочный резерв,

4. Системный аварийный резерв в течение срока, определяемого энергоемкостью бассейна суточного регулирования.

При наличии водохранилища сезонного или годичного регулирования свободная мощность на гидростанции будет иметь место: в первом случае, когда маловодный период года выходит за пределы гарантийной отдачи, и во втором случае, когда наступает маловодный год ниже расчетного. В остальных случаях рабочие мощности этих гидростанций, за исключением времени ремонтов, используются полностью.

Ясно, что аварийный резерв мощности и энергии системы должен сосредоточиваться на тех гидростанциях системы, которые имеют

возможность выделить в водохранилище необходимый для этого специальный резервный объем.

Из сказанного видно, что в течение года значительные „связанные“ мощности, могущие служить роль внутростанционного аварийного резерва, имеются на сезонных гидростанциях. В период половодья все агрегаты сезонных ГЭС, благодаря высокой обеспеченности их водой, загружаются до предела. В этот период обеспеченные мощности сезонных гидростанций вытесняют регулирующие мощности ГЭС, имеющих годовое или многолетнее регулирование.

Вытесненные регулирующие мощности могут служить в качестве ремонтного и аварийного резервов системы. При выходе из строя рабочей мощности на сезонной ГЭС в работу включается соответствующая мощность регулирующей ГЭС и этим ликвидируется нарушение нормальной работы энергосистемы. В этом случае неизбежен холостой слив воды на сезонной ГЭС, но, поскольку характерная продолжительность аварийного простоя одного агрегата не превышает 100 часов [7], то потери энергии от холостого слива воды на этих ГЭС будут небольшими\*. Для ликвидации последствий аварии на регулирующих ГЭС при полной их загрузке в системе следует установить аварийный резерв.

Таким образом, рабочие мощности как сезонных, так и регулирующих ГЭС, совмещают различные функции в системе. При указанном выше распределении функций резервирования между сезонными и регулируемыми гидроэлектрическими станциями системы исключается необходимость установления резервной мощности, рассчитанной на потребность всей системы. Сокращение резервной мощности приводит к уменьшению дублирующей мощности системы.

В качестве иллюстрации к сказанному, на фиг. 1 дан годовой график среднемесячных нагрузок и мощностей гидроэнергетической системы, показывающих, что в течение 3 месяцев (апрель — июнь) половодья сезонные гидростанции вытесняют значительную регулируемую мощность, которая может служить дополнительным резервом, обеспечивающим как надежность работы сезонных ГЭС, так и ремонт агрегатов на регулирующих ГЭС системы.

В июле — сентябре месяцах регулирующие гидростанции системы работают по вынужденному ирригационному графику. Сезонные гидростанции в эти и последующие месяцы имеют значительные связанные мощности и не нуждаются в резерве извне. В таких условиях задача сводится к определению потребной величины аварийного резерва только для регулирующих и зарегулированных ГЭС.

Последовательный ход расчета аварийного резерва гидроэнергетической системы с учетом „связанных“ мощностей следующий: по

---

\* Оценка вероятного холостого слива воды во время аварий на сезонных ГЭС может быть проведена в конкретных условиях проектирования.

формулам (4)–(8) определяются аварийная мощность и аварийная недовыработка энергии по системе в целом. Затем, по формулам (4) и (5) определяется вероятный аварийный выход из строя агрегатов только сезонных ГЭС так же, как и в случае всей системы. Определяется аварийная недовыработка энергии сезонных ГЭС по формулам (7) и (8). Здесь вместо  $T_{cp}$  — среднее число часов использования установленной мощности для всей системы в целом следует подставлять  $T_{cp}^{сез}$  — то же для сезонных гидростанций.

Учитывая, что „связанные“ мощности не требуют, дополнительно, резерва энергии и в то же время сокращают возможную аварийную недовыработку в системе, фактически недовыработанная, из-за аварий, энергия системы будет равна:

$$\Delta \mathcal{E}_{ав} = \mathcal{E}_{ав_1} - \mathcal{E}_{ав_2}^{сез} \quad (9)$$

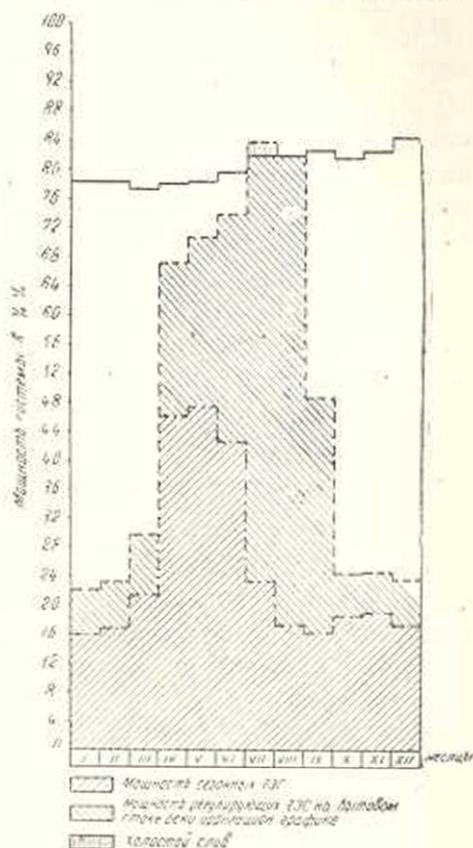
Величина  $\Delta \mathcal{E}_{ав}$  представляет собой аварийную недовыработку регулирующих и зарегулированных гидростанций при выходе из строя той или иной мощности на них.

Устанавливая резервные агрегаты, обеспеченные соответствующим резервом энергии, можно получить значительную надежность системы, которая при различной резервной мощности определится в соответствии с правилом сложения вероятностей несовместимых событий из выражений:

$$Q_0 = 1 - (P_{n(1)} + P_{n(2)} + P_{n(3)} + \dots + P_{n(m)}) = 1 - \sum_1^m P_{n(m)}$$

$$Q_{n(1)} = 1 - (P_{n(2)} + P_{n(3)} + P_{n(4)} + \dots + P_{n(m)}) = 1 - \sum_2^m P_{n(m)}$$

$$Q_{n(2)} = 1 - (P_{n(3)} + P_{n(4)} + P_{n(5)} + \dots + P_{n(m)}) = 1 - \sum_3^m P_{n(m)}$$



Фиг. 1. Годовой график среднемесячных нагрузок и рабочей мощности гидроэнергетической системы.

$$Q_{n(m)} = 1 - (P_{n(k)} + P_{n(k+1)} + \dots + P_{n(m)}) = 1 - \sum_k^m P_{n(m)}. \quad (10)$$

Каждый последующий резервный агрегат используется меньшее число часов в году, чем предыдущий, что приводит к повышению себестоимости вырабатываемой ими электроэнергии. Можно указать на такой резервный агрегат, число часов использования которого в году составит всего один-два часа. Установка таких агрегатов не может быть оправданной, поэтому следует определить величину аварийного резерва либо задавшись некоторой степенью надежности, основанной на общих соображениях, приемлемых для данной энергосистемы, либо провести энерго-экономическую оценку величины аварийного резерва по одному из существующих методов.

Если для обеспечения высокой надежности работы энергосистемы, скажем 99%, без учета «связанных» мощностей потребовалась бы резервная мощность

$$N_{рез} = N_{ав} = \sum m_k N_{авк},$$

то учет резервирующих способностей «связанных» мощностей позволяет снизить величину системного резерва, приходящегося на долю сезонных ГЭС. Для этого случая величина общесистемного резерва мощности, отнесенная к наиболее напряженному зимнему периоду года, будет равна:

$$N'_{рез} = \frac{N_{раб} - N_{сез}}{N_{раб}} \sum m_k N_{авк}. \quad (11)$$

Здесь  $N_{раб}$  — максимальная рабочая мощность системы,

$N_{сез}$  — установленная мощность сезонных ГЭС.

Выше было сказано, что часть мощности сезонных ГЭС, при наличии БСР, круглогодично используется для суточного регулирования в системе. Для надежной работы этой мощности в системе должен быть предусмотрен резерв мощности. В результате величина общесистемного аварийного резерва мощности получается несколько большей, чем по формуле (11), где исключен резерв, приходящийся на долю сезонных ГЭС. Следовательно, величина  $N_{сез}$  в формуле (11) должна быть заменена разностью  $N_{сез} - N_{сез}^{ник}$ , и выражение (11) окончательно запишется так:

$$N'_{рез} = \left( 1 - \frac{N_{сез}}{N_{раб}} + \frac{N_{сез}^{ник}}{N_{раб}} \right) \sum m_k N_{авк}. \quad (12)$$

где  $N_{сез}^{лик}$  — мощность сезонных ГЭС, участвующая в покрытии пика нагрузки системы.

Сказанное поясним примером. В расчеты принята гидроэнергетическая система, имеющая в своем составе 36 гидрогенераторов различной мощности, из коих 19 установлены на сезонных гидростанциях. Все агрегаты по мощности разбиты на три группы. Первая группа состоит из 12 агрегатов мощностью 23 мвт каждый, вторая из 11 агрегатов по 13 мвт и, наконец, третья группа — 13 агрегатов по 7 мвт. В расчетах принят показатель аварийности  $p$ , равный 0,007 годового времени [7].

Результаты расчета при  $n = 36$  даны в таблице 1, откуда видно, что если не учитывать «связанные» мощности и их влияние на вероятную недовыработку электроэнергии, то величина последней в системе составляет 15214 тыс. квтч или 0,00695 годовой выработки системы.

Таблица 1

$n$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$n-m$	$n_1-m_1$	$n_2-m_2$	$n_3-m_3$	$P_n(m)$	$N_{ав}$ мвт	$\Delta_{ав}$ мвтч
0	0	0	0	36	12	11	13	0,7733	0	0
1	1	0	0	35	11	11	13	0,0654	23	6460
	0	1	0		12	10	13	0,0599	13	3350
	0	0	1		12	11	12	0,0707	7	2130
2	2	0	0	34	10	11	13	0,00254	46	502
	0	2	0		12	9	13	0,00211	26	236
	0	0	2		12	11	11	0,00299	14	180
	1	1	0		11	10	13	0,00507	36	850
	0	1	1		12	10	12	0,00548	20	471
3	1	0	1	38	12	11	12	0,0059	30	760
	3	0	0		9	11	13	0,0000597	69	17,7
	0	3	0		12	8	13	0,0000446	39	7,5
	0	0	3		12	11	10	0,0000773	21	6,5
	2	1	0		10	10	13	0,000197	59	50,0
	2	0	1		10	11	12	0,000229	53	62,0
	1	2	0		11	9	13	0,000179	49	37,7
	1	0	2		11	11	11	0,00025	37	39,7
	0	2	1		12	9	12	0,000193	33	27,4
	0	1	2		12	10	11	0,000232	27	26,9
								0,9948516	$T_{исп}=4300$ ч.	15214,4

В таблице 2 даны вероятности аварийного выхода из строя агрегатов только сезонных ГЭС, которые были определены по формулам (4) и (5), а аварийная недовыработка — по формулам (7) и (8). Суммарная аварийная недовыработка в этом случае равна 6455 тыс. квтч. Фактическая недовыработка энергии в системе, учитывая влияние «связанных» мощностей, определится из выражения (9)

$$\Delta_{ав} = 15214 - 6455 = 8859 \text{ тыс. квтч.}$$

Пользуясь формулами (10) и данными таблицы 1, были подсчитаны надежности системы от установки различной резервной мощности

Таблица 2

$m$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$n-m$	$n_1-m_1$	$n_2-m_2$	$n_3-m_3$	$P_n(m)$	Нав мгвт	Эав мгвтч
0	0	0	0	19	4	3	12	0,8732	0	0
1	1	0	0	18	3	3	12	0,02465	23	2440
	0	1	0		4	2	12	0,0185	13	1035
	0	0	1		4	3	11	0,0738	7	2220
2	2	0	0	17	2	3	12	0,000261	46	51,6
	0	2	0		4	1	12	0,0001305	26	14,6
	0	0	2		4	3	10	0,00286	14	172,0
	1	1	0		3	2	12	0,000521	36	80,8
	0	1	1		4	2	11	0,001565	20	134,5
3	1	0	1	16	3	3	11	0,00208	30	269
	3	0	0		1	3	12	0,00000123	69	0,37
	0	3	0		4	0	12	0,00000307	39	0,05
	0	0	3		4	3	9	0,000101	21	9,1
	2	1	0		2	2	12	0,00000552	59	1,4
	2	0	1		2	3	11	0,000022	53	5,0
	1	2	0		3	1	12	0,00000367	49	0,77
	1	0	2		3	3	11	0,0000807	37	12,85
	0	2	1		4	1	11	0,00001105	33	1,57
	0	1	2		4	2	10	0,0000607	27	7,05
								0,997853		6455,66

(табл. 3). Как видно из таблицы 3, рост надежности с увеличением резервной мощности системы значительно ослабляется, что подтверждает правильность сказанного выше о величине аварийного резерва системы.

Таблица 3

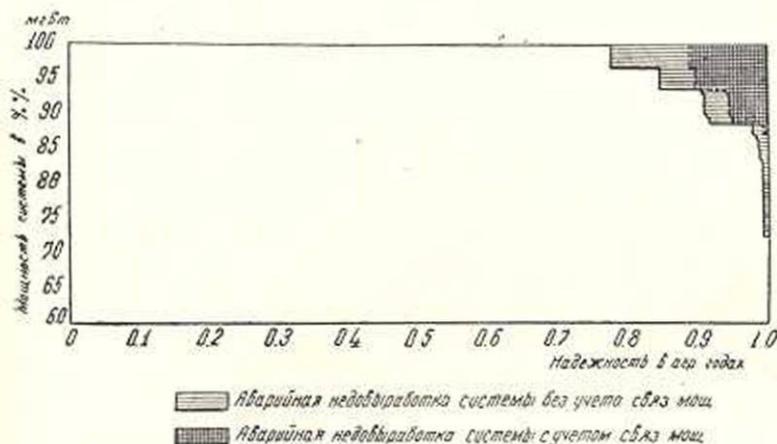
Резервная мощность в мгвт	Надежность системы	Резервная мощность в мгвт	Надежность системы
7	0,844	33	0,9862823
13	0,9039	36	0,9913523
14	0,90689	37	0,9916023
20	0,91237	39	0,9916469
21	0,9124473	46	0,9941869
23	0,9778473	49	0,9943659
26	0,9799573	53	0,9945949
27	0,9801893	59	0,9947919
30	0,9860893	69	0,9948516

По данным таблиц 2 и 3 на фиг. 2 построен график надежности системы с учетом и без учета связанных мощностей. График показывает, что надежность системы с учетом связанных мощностей оказывается выше, чем без учета их.

Задавшись некоторой надежностью энергоснабжения в системе, нетрудно определить требуемую величину резервной мощности. Допустим, необходимо обеспечить надежность покрытия нагрузки 99%. Для этого, согласно таблице 3, в системе необходимо установить

36 мвт резервной мощности. При этом не учитываются резервирующие возможности „связанных“ мощностей. Учет „связанных“ мощностей приводит к сокращению потребностей резервной мощности, которая в этом случае определяется по формуле (12):

$$N_{рез} = \left(1 - \frac{N_{сез}}{N_{раб}} + \frac{N_{сез}^{пнк}}{N_{раб}}\right) \sum m_k N_{авк} = \left(1 - \frac{215}{510} + \frac{35}{510}\right) \cdot 36 = 23 \text{ мвт.}$$



Фиг. 2. График надежности системы при авариях различной рабочей мощности.

Таблица 4

$$\frac{N_{сез}}{N_{сист}} = 0,70, \quad Q_n(m) = 99\%$$

$N_c$ мвт	95	190	245	360	455
$N_{ав}$ мвт	16,5	17,3	19,7	23,6	30,7
$\frac{N_{ав}}{N_c}$ в %	15,95	8,96	6,13	5,33	4,57

$$\frac{N_{сез}}{N_{сист}} = 0,5$$

$N_c$ мвт	65	130	175	260	325
$N_{ав}$ мвт	11,78	12,4	14,1	16,9	21,9
$\frac{N_{ав}}{N_c}$ в %	14,0	8,5	6,0	4,72	4,21

(продолжение)

Таблица 4

$$\frac{N_{\text{рез}}}{N_{\text{сист}}} = 0,20$$

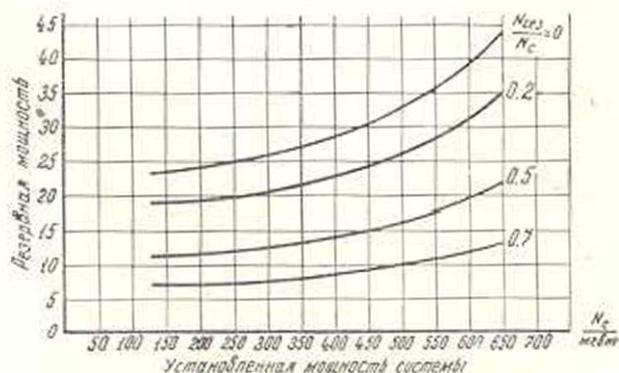
$N_c$ Мгвт	26	52	78	104	130
$N_{\text{ав}}$ Мгвт	4,71	4,95	5,62	6,75	8,76
$\frac{N_{\text{ав}}}{N_c}$ в %	—	5,1	3,45	3,06	2,63

$$\frac{N_{\text{рез}}}{N_{\text{сист}}} = 0$$

$N_c$ Мгвт	130	260	390	520	650
$N_{\text{ав}}$ Мгвт	23,56	24,78	28,16	33,75	43,88
$\frac{N_{\text{ав}}}{N_c}$ в %	81,1	9,53	7,22	6,5	6,45

Таким образом, благодаря использованию „связанных“ мощностей в рассматриваемой гидроэнергетической системе удалось значительно сократить потребный резерв мощности и энергии, что в конечном счете приводит к сокращению дублирующей мощности системы.

Для облегчения расчетов, связанных с определением величины аварийного резерва гидроэнергетической системы, целесообразно использовать график зависимости (фиг. 3).



Фиг. 3 Кривые зависимости резервных мощностей от установленной мощности системы.

В расчеты, связанные с построением этих кривых, были приняты гидроэнергетические системы, состоящие из 10, 20, 30, 40 и 50 агрегатов с установленной мощностью системы  $N_c = 130, 260, 390, 520$  и

650 мвт соответственно. Кроме того, были допущены следующие случаи: а) система не имеет в своем составе сезонные ГЭС и б) система состоит как из зарегулированных в годичном и многолетнем разрезе гидростанций, так и из сезонных ГЭС, причем отношения мощности последних к установленной мощности системы равны,  $N_{сез} : N_{сист} = 0,2; 0,5; 0,7$ . Не приводя подробных расчетов, здесь приведена результирующая таблица (табл. 4), в которой даны вероятные резервные мощности для различной мощности энергосистем при различных значениях  $N_{сез} : N_{сист}$  и при условии, что надежность системы не меньше 99%. Здесь, однако, не учтены пиковые мощности сезонных ГЭС и поэтому в конкретных условиях расчета значение аварийного резерва, полученное с помощью кривых фиг. 3, следует увеличить на величину  $N_{сез}^{пик} : N_{раб}$ .

Следует отметить, что построение кривых, подобных представленным на фиг. 3 для различной надежности в системе, скажем 95 99% и т. д., позволит значительно облегчить труд проектировщиков по расчетам величины аварийного резерва. При отношениях  $N_{сез} : N_{сист}$ , отличных от тех, для которых построены кривые  $N_{рез} = f(N_{сист})$ , величину резервной мощности можно определить интерполированием промежуточных значений.

### В ы в о д ы

1. Учет связанных по воде мощностей дает возможность сократить потребную величину аварийного резерва мощности и энергии в гидроэнергетической системе. Правильное распределение функций резервирования между сезонными и регулируемыми ГЭС позволяет уменьшить величину дублирующей мощности системы без снижения надежности последней.

2. Величина аварийного резерва легко определяется с помощью графика  $N_{рез} = f(N_{сист})$ , построенного для 99% надежности. С помощью предложенного в этой статье способа можно построить подобные графики для разной степени надежности системы.

Водно-энергетический институт  
АН Армянской ССР

Поступило 25 IV 1955

### Ս. Գ. Սարգսյան

ՓՈՒԱՐԻՆՎՈՂ ՀԶՈՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐՈԷՆԵՐԳԵՏԻԿ  
ՍԻՍՏԵՄԻ ՎՔԱՐԱՅԻՆ ՌԵԶԵՐՎԻ ՄԵԾՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հեռագրատեսթյունները ցույց են տվել, որ հիդրոէլեկտրակայաններում ժխապ-  
ված հզորութեաններ, որոնք առաջանում են ջրի պահածոութեան պատ-  
ճառով, զգալի ազդեցութեան ունեն լիթարային սեղերով մեծութեան վրա:

Այդ «կապված» հզորությունը ավյալ հիդրոկայանի սահմաններում կարող է փոխարինել վթարային սեզոնների զգալի մասին և դրանով իսկ փոքրացնել բնականուր սխտանի սեզոնային հզորությունը: Վթարային սեզոնների կրճատումը բերում է սխտանի փոխարինվող հզորությունների կրճատմանը: Հոգվածում ցույց է տրվում, որ հիդրոէներգետիկ սխտանի հուսալի աշխատանքը կապահովվի այն դեպքում միայն, եթե վթարային սեզոնների մեծությունը որոշվի միայն կարգավորող հիդրոկայանների աշխատանքի հուսալիության պահանջներից ելնելով:

Հոգվածում տրվում է նաև վթարային սեզոնների մեծությունը որոշելու եղանակը, նկատի ունենալով սեզոնային հիդրոկայանների «կապված» հզորությունները:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Золотарев Т. Л. Гидроэнергетика, ч. 1. Госэнергоиздат, М.—Л., 1950.
2. Крицкий С. Н., Менкель М. Ф. Водохозяйственные расчеты. ГИМИЗ, Ленинград, 1952.
3. Куценов В. А. О распределении резерва мощности в энергосистемах с крупной регулирующей гидростанцией. Известия ВНИИГ им. Веденеева, № 43, 1950.
4. Куценов В. А., Штейнгауз Е. О. Вопросы технико-экономического проектирования крупных гидростанций в энергосистемах. Госэнергоиздат, М.—Л., 1953.
5. Лапицкий В. И. Влияние объединения энергетических систем на экономику резервной мощности. Труды МИЭИ им. Орджоникидзе, вып. 1, энергетика. Госиздат, «Советская наука», Москва, 1953.
6. Мостков М. А. Введение в системную гидроэнергетику. Изд-во АН Грузинской ССР, Тбилиси, 1954.
7. Саркисян С. Г. Определение показателя аварийности оборудования ГЭС в гидроэнергетических системах. Известия АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. VII, № 3, 1954.
8. Саркисян С. Г. К вопросу об определении аварийного резерва в энергетической системе. Известия АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. VII, № 6, 1954.
9. Фельдман М. П. Гарантированные мощности и энергия гидроэлектрических станций. Проблемы регулирования стока, вып. 5, 1952.

## СТРОИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА

И. А. Тер-Азарьев

## Роль подачи при резании естественных камней

Производительность процесса резания камня, при завершении обработки за один проход, в первую очередь зависит от величины подачи, будет ли эта величина выражена в объемных или поверхностных единицах. Действительно, минутная производительность процесса обработки фрезерованием в поверхностных единицах имеет вид:

$$S_{\text{фр}} = \frac{n \cdot S_z \cdot z \cdot b}{10^6} \text{ м}^2/\text{мин},$$

где  $n$  — число оборотов фрезы в минуту,

$S_z$  — подача на зуб в мм,

$b$  — ширина фрезерования в мм,

$z$  — число зубьев фрезы.

Такое чисто геометрическое оперирование с величиной подачи для увеличения производительности процесса не может быть признано достаточно удовлетворительным, ввиду ухудшения качества поверхности с увеличением подачи.

Однако даже при использовании положительных качеств оригинального резца токаря Колесова, разрешающего резко увеличить величину подачи, следует учесть динамические показатели процесса резания, каковой в первую очередь является величина потребного усиления резания.

Разумное сочетание кинематических показателей процесса резания с динамическими является основой выбора максимальной производительности данного процесса резания. При этом, конечно, не следует упускать из виду особенностей, накладываемых на весь процесс характером износа режущего инструмента.

Усилие резания в зависимости от элементов сечения среза имеет вид:

$$P = p \cdot t \cdot S,$$

где  $p$  — удельное усилие резания в кг/мм<sup>2</sup>,

$t$  — глубина резания,

$S$  — подача.

Работы предыдущих лет [1] позволили установить устойчивую

зависимость между подачей и удельными усилиями резания при фрезеровании и точении в виде:

$$p = \frac{C_1}{S^{\sqrt{1}}}$$

Последующими работами\* установлена подобная же зависимость между удельными усилиями и подачей для виброрезания и скалывания.

Поскольку указанная зависимость имеет стабильный характер, для приведенных выше видов обработки было решено проверить ее при точении и отчасти при фрезеровании на большом количестве различных пород с широким диапазоном изменения физико-механических свойств.

В таблице 1 приведена характеристика исследованных пород камней.

Таблица 1

№№ пород	Название породы	Месторождение	Предел прочности на сжатие в кг/см <sup>2</sup>	Модуль упругости в кг/см <sup>2</sup>	Характер испытания
1	2	3	4	5	6
1	туф	Ави, Армянская ССР	99	—	точение
2	"	Артик	104	—	"
3	"	Джрвеж	152	—	"
4	"	"	225	—	"
5	"	"	237	—	"
6	"	Ариндж	350	—	"
7	"	Бюракан	390	1,65 · 10 <sup>5</sup>	"
8	туф фельзитовый	Айрум	400	—	точение и фрезер.
9	туф	Артик (китч. карьер) АрмССР	423	0,708 · 10 <sup>5</sup>	точение
10	туф фельзитовый	Айрум, Армянская ССР	468	0,824 · 10 <sup>5</sup>	"
11	"	Сарачло, Грузинская ССР	493	0,886 · 10 <sup>5</sup>	"
12	"	Коллагран, Армянская ССР	515	0,511 · 10 <sup>5</sup>	"
13	песчаник	Харболевский бугор, Сталинград	560	—	"
14	туф фельзитовый	Ноемберян, Армянская ССР	600	0,704 · 10 <sup>5</sup>	"
15	трахит	Головино	739	—	"
16	"	Капутан	848	1,09 · 10 <sup>5</sup>	"
17	туф фельзитовый	Сарачло, Грузинская ССР	980	1,7 · 10 <sup>5</sup>	"
18	"	"	430	—	фрезеров.
19	"	"	550	—	"
20	"	"	795	—	"
21	"	"	965	—	"
22	базальт	Ереван	1180	—	точение
23	"	"	1500	5,0 · 10 <sup>5</sup>	точение и фрезеров.
24	гранит розовый	Лермонтово, Армянская ССР	780	—	"
25	гранит серый	Бамбак	1750	—	"

\* Диссертационная работа аспиранта К. А. Миджояна и работа А. А. Абрамяна по скалыванию.

Методика определения зависимости удельных усилий от подачи заключалась в том, что при остром состоянии инструмента, армированного металлокерамическим твердым сплавом ВК-8, при неизменной скорости резания, замерялась мощность, необходимая на процесс резания, как разность между величинами мощности, потребляемой под нагрузкой и на холостом ходу, на определенном диапазоне подач. Удельное усилие в каждом отдельном случае определялось по формуле:

$$p = \frac{N_{\text{рез}} \cdot 6120}{t \cdot S} \text{ кг/мм}^2,$$

где  $t$  — глубина резания,  
 $S$  — подача.

При этом особое внимание уделялось инструменту с целью сохранения режущей кромки в остром состоянии\*.

На фиг. 1—4 данные экспериментов по некоторым указанным в таблице 1 породам представлены в логарифмической сетке.

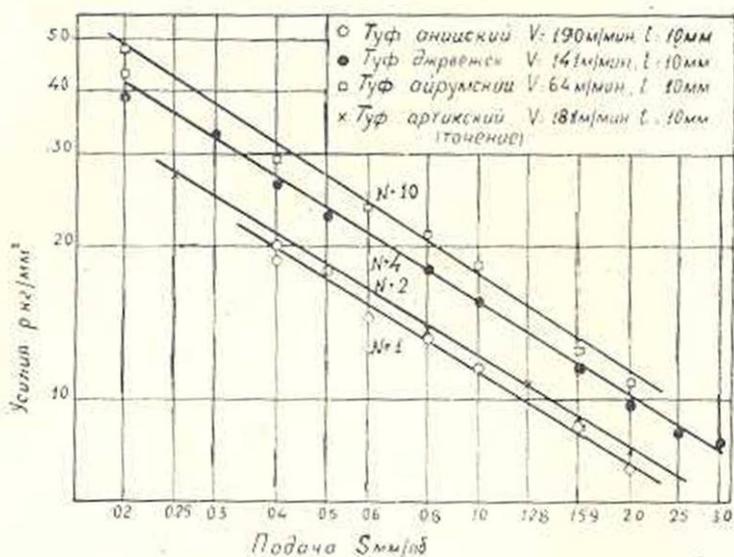
При рассмотрении приведенных графиков обращает на себя внимание весьма примечательное обстоятельство — примерная параллельность всех линий на графиках, что говорит об одинаковости влияния подачи на удельные усилия резания.

В таблице 2 приведены значения  $C_1$  и  $x_1$  для всех исследованных выше пород камней.

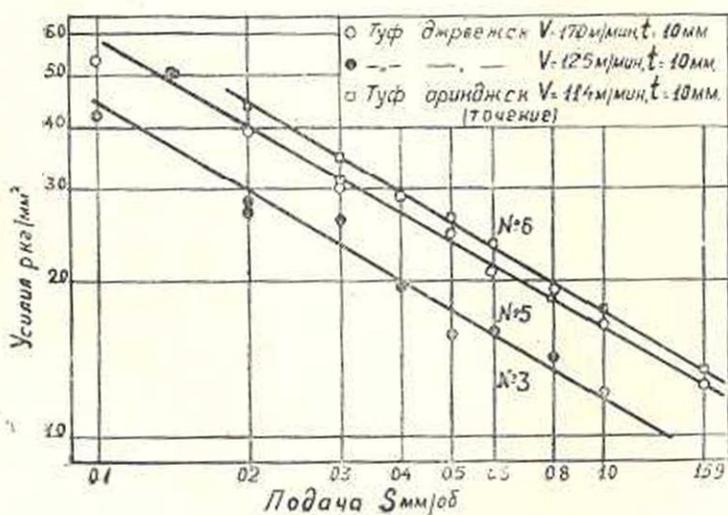
Таблица 2

№№ пород	Наименование породы	Месторождение	Скорость резания $V$ , м/мин	$x_1$	$C_1$
1	туф	Ани, Армянская ССР	190,0	0,61	1,16
2	"	Артик	181,0	0,59	1,2
3	"	Джрвеж	125,0	0,595	1,2
4	"	"	141,0	0,6	1,55
5	"	"	170,0	0,63	1,53
6	"	Ариндж	114,0	0,59	1,74
7	"	Бюракан	55,5	0,61	2,95
8	туф фельзитов.	Айрум	66,0	0,59	1,64
8	"	"	47,8	0,61	1,88
9	туф	Артик (кипчакск. карьер) АрмССР	137,0	0,63	2,3
10	туф фельзитов.	Айрум, Армянская ССР	64,0	0,61	1,75
11	"	Сарачло, Грузинская ССР	107,0	0,61	2,4
11	"	"	42,2	0,61	2,64
12	"	Колагеран, Армянская ССР	67,8	0,63	2,2
13	песчаник	Харболевский бугор, Сталинград	35,8	0,63	5,9
14	туф фельзитов.	Ноемберни, Армянская ССР	66,5	0,64	3,16
15	трахит	Головино	37,6	0,63	3,6
16	"	Капутан	52,0	0,63	4,3
17	туф фельзитов.	Сарачло, Грузинская ССР	56,0	0,65	4,5
17	"	"	32,0	0,64	4,70
22	базальт	Ереван	49,0	0,63	8,8
23	"	"	49,5	0,62	10,5
24	гранит розовый	Лермонтово, Армянская ССР	16,95	0,63	11,2
25	гранит серый	Бамбак	12,0	0,63	15,7

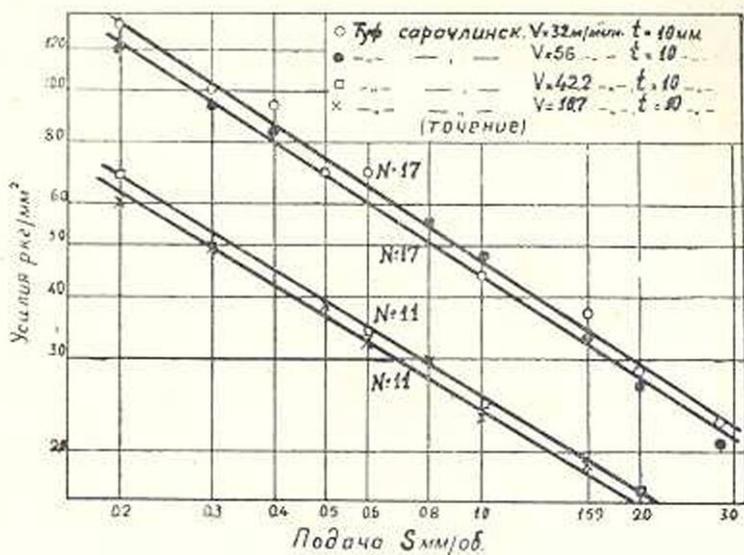
\* Геометрия инструмента во всех экспериментах была одна и та же:  $\varphi = 60^\circ$ ;  $\varphi_1 = 10^\circ$ ;  $\alpha = 10^\circ$ ;  $\gamma = 0$ ;  $r = 0$ ;  $\lambda = 0$ .



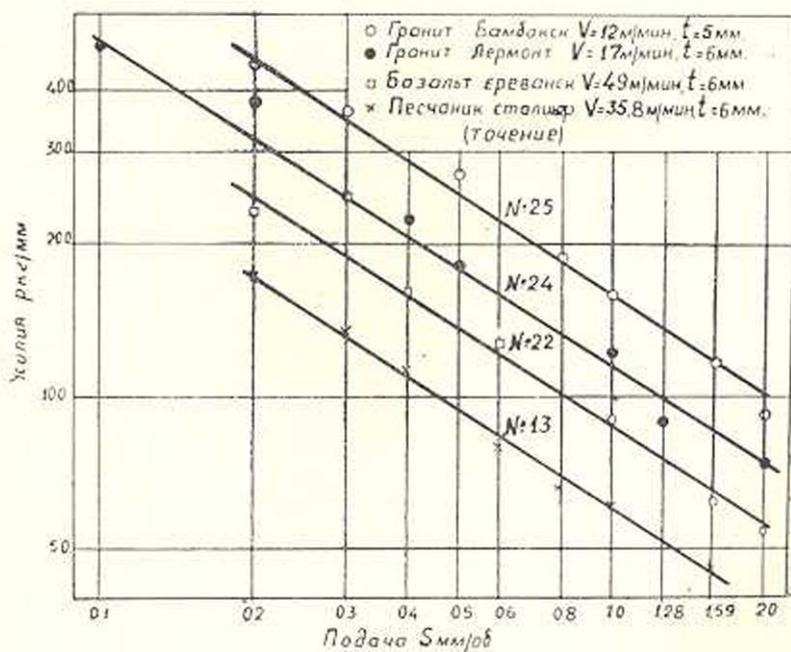
Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

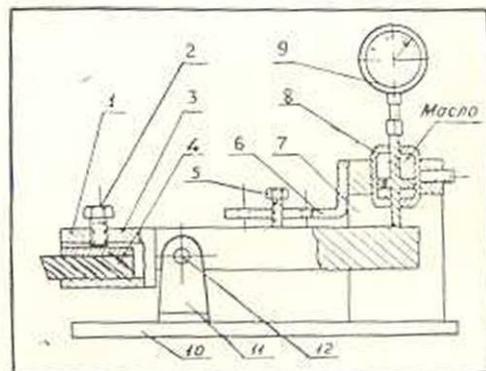


Фиг. 4.

Как видно из приведенной таблицы, значения  $x_1$  для всех исследованных пород камней колеблются в небольших пределах, от 0,59 до 0,65, и практически, если учесть ошибки самих экспериментов, для указанных выше пород эти значения будут одинаковыми.

Между тем специальными исследованиями установлено, что значения удельных усилий резания существенным образом изменяются с износом инструмента, увеличиваясь с увеличением последнего.

Это обстоятельство требовало самого серьезного наблюдения за состоянием инструмента в процессе проведенных экспериментов. Однако невозможность создания идентичных условий, характеризующих состояние инструмента в течение всех экспериментов, возможно и явилась причиной изменения  $x_1$  в указанных выше незначительных пределах. Не вдаваясь в анализ методов выбора усредненного значения  $x_1$ , с достаточной точностью можем принять его как среднее арифметическое из всех полученных значений. Тогда  $x_{1cp} = 0,618$ .



Фиг. 5.

1 — стержень; 2 — зажимной болт; 3 — прижимная планка; 4 — резец; 5 — болт пружины; 6 — плоская пружина; 7 — стойка; 8 — масляный цилиндр; 9 — индикаторная головка; 10 — плита; 11 — опора; 12 — ось стержня.

В целях проверки зависимости  $p-S$ , а также стабильности и правильности определенных нами значений  $x_1$  при непосредственном измерении удельных усилий, как  $p = \frac{P_z}{t \cdot S}$ , где  $P_z$  — касательная составляющая равнодействующей усилия резания, был сконструирован и изготовлен специальный рычажный динамометр к токарному станку 1Д62 М. На фиг. 5 приведена принципиальная схема динамометра.

На фиг. 6, в виде графиков, приведены данные замеров ваттметрами и динамометром при обработке базальта ереванского

месторождения с пределом прочности на сжатие  $\delta = 1400-1450 \text{ кг/см}^2$ . Не вдаваясь в подробный анализ некоторого несоответствия данных ваттметров с данными динамометра, а указав только, что это является следствием, с одной стороны, тарировки по вылету средней точки режущей кромки, с другой — недоучетом динамометром работы, совершаемой горизонтальной составляющей (движение подачи), отметим, что в общем виде зависимость не нарушается.

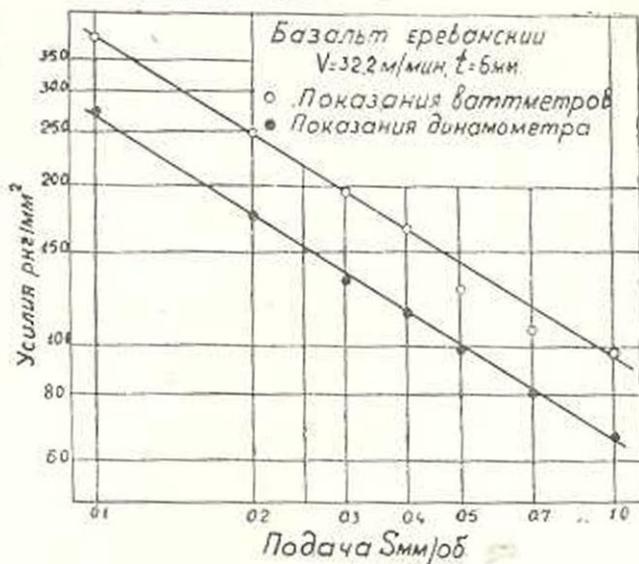
Показатели степени при подаче для условий замера динамометром будут:

1. Для базальта  $\begin{cases} x_1 = 0,606 \text{ по данным ваттметров,} \\ x_1 = 0,61 \text{ по данным динамометра.} \end{cases}$

2. Для ноябрьянского туфа  $x_1 = 0,615$ .

3. Для джрвежского туфа  $x_1 = 0,6$ .

Приведенные величины  $x_1$  полностью совпадают с приведенными ранее данными, что говорит о достоверности их.

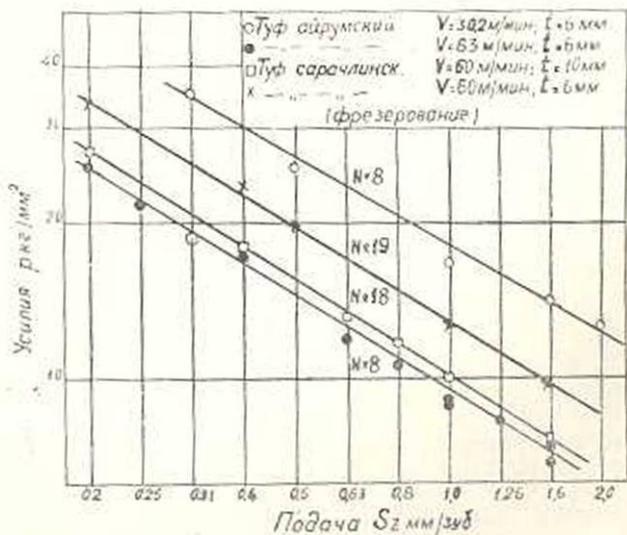


Фиг. 6.

Стабильность значений  $x_1$  наблюдается не только при точении, но и при фрезеровании.

На фиг. 7 графически представлены данные, полученные при фрезеровании некоторых пород камней.

Среднее значение показателя степени при подаче в случае фрезерования будет  $x_{\text{ср}} = 0,609$ .



Фиг. 7.

Такое совпадение средних значений  $x_1$  при точении и фрезеровании не случайно, так как оба процесса по характеру своему идентичны, и отличаются лишь тем, что при фрезеровании сечение стружки по толщине переменное. Это обстоятельство оказывает влияние, идентичное изменению подачи, которое на зависимость интенсивности влияния  $S$  на  $p$  не должно оказать воздействия, изменяя только абсолютные значения  $p$ .

Весьма любопытно, что подобную же устойчивость показателя степени при подаче установил Челюсткин при обработке металлов [2], не используя этого замечательного свойства. В таблице 3 приводятся значения  $x_1$  для различного рода обрабатываемых металлов по данным НКТП [3], при обработке резцами из твердых металлокерамических сплавов.

Как видно из приведенной таблицы, значения  $x_1$  изменяются лишь с изменением рода обрабатываемого металла, причем с увеличением пластических свойств значения  $x_1$  уменьшаются.

Таблица 3

№№ п/п	М а т е р и а л	Временное сопротивление в кг/мм <sup>2</sup>	Значение коэффиц. $C_1$ ( $C_p$ )	$x_1$ ( $1-x_p$ )
1	Углеродистая сталь . . . . .	40—80	155—193	0,22
2	Легированная сталь . . . . .	50—170	182—460	0,22
3	Стальное литье . . . . .	36—50	165—190	0,2
4	Чугун . . . . .	140—320*	87—145	0,27
5	Бронза . . . . .	20—39	60—110	0,27
6	Латунь . . . . .	22—30	70	0,22
7	Дюралюмин . . . . .	82—100*	60	0,22
8	Алюминий . . . . .	60—80*	50	0,2

\* Твердость по Бринелю.

Приведенная выше стабильность значений показателя степени при подаче при обработке различных пород камней в зависимости  $p-S$  говорит о том, что показатели физико-механических свойств обрабатываемых камней не оказывают влияния на величину  $x_1$ . Следовательно, величина  $C_1$  должна характеризовать, с одной стороны, физико-механические свойства обрабатываемых пород, с другой — учитывать влияние всех остальных элементов, оказывающих влияние на величину удельных усилий резания.

Скорость резания оказывает существенное влияние на величину удельных усилий и износ инструмента [1]. На фиг. 8 приведены характерные кривые влияния скорости резания на величину износа при обработке разных пород.

Как видно из приведенных кривых, износ инструмента с изменением скорости характеризуется наличием зоны с минимальным износом. С увеличением прочности обрабатываемой породы эта оптимальная зона приближается к началу координат.

Чтобы исключить влияние скорости резания на величину коэффициента  $C_1$  следует сопоставление этих коэффициентов проводить в определенных условиях. В самом деле, если мы будем сопоставлять показатели процесса резания туфов и гранитов, например при скорости резания 100 м/мин, то придем к совершенно абсурдным результатам, так как при этой скорости туфы режутся хорошо, а гранит совсем невозможно резать из-за мгновенного износа инструмента.

Также невозможно сопоставлять показатели резания этих пород и при значительно меньших скоростях, например 10 м/мин, при которой гранит поддается резанию, так как туфы возможно обрабатывать значительно лучше при больших скоростях. Следовательно, сопоставление должно производиться в условиях, оптимальных для обработки сопоставляемых пород. Очевидно, что поскольку влияние

подачи учитывается самой зависимостью  $p = \frac{C_1}{Sx^1}$ , а все остальные условия, как-то: состояние режущей кромки, геометрия и материал инструмента, а также глубина резания\*, идентичны, оптимальные условия обработки различных пород будут соответствовать оптимальной скорости резания.

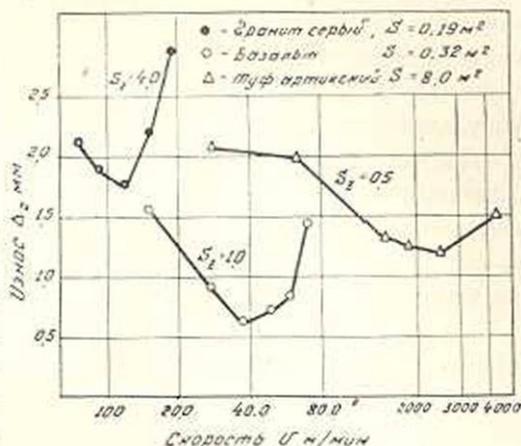
При сопоставлении в этих условиях становится очевидным, что значения  $C_1$  характеризуют физико-механические свойства обрабатываемых пород.

В самом деле, на фиг.9 в полулогарифмической сетке приведено графическое изображение зависимости коэффициента  $C_1$  от предела прочности на сжатие, из которого видно, что зависимость достаточно хорошо может быть выражена прямой линией\*\*.

Уравнение этой прямой имеет вид:

$$\lg C_1 = 0,00069 \cdot \sigma \text{ или} \\ C_1 = 10^{k\sigma}, \text{ где } k = 0,00069.$$

Очевидно, что приведенная зависимость между коэффициентом  $C_1$  и показателями прочности обрабатываемой породы не может быть применена для определенной группы камней, составляющих исключе-

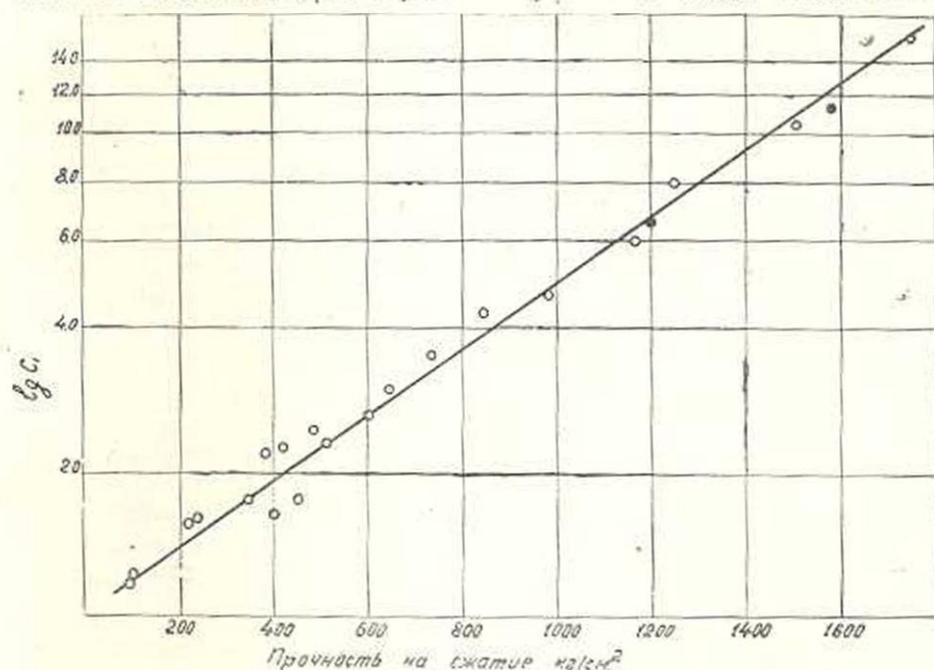


Фиг. 8.

\* Глубина резания не оказывает влияния на величину удельных усилий [4].

\*\* В график не включены породы № 13 и № 24, о которых будет сказано ниже, и, кроме того, данные таблиц, не соответствующие оптимальным скоростям резания, соответствующим образом откорректированы.

ние. Представителями подобной группы являются: порода № 13-песчаник и № 24—гранит розовый в таблице 1. Исключительность свойств этих камней в сравнении со всеми остальными заключается в том, что обрабатываемость их довольно плохая, а прочность мала. Не вдаваясь в генезис этих пород, отметим только, что ввиду наличия в этих породах большого количества кварца, абразивные свойства их и твердость отдельных зерен велики, а цементирующая связка зерен небольшая, что приводит к малой прочности, т. е., грубо говоря, мы имеем камни со структурой обычного абразивного круга (с весьма большой величиной зерен в розовом граните и малой в песчанике).



Фиг. 9.

который не только трудно поддается резанию, но сам становится режущим инструментом.

Представляет несомненный интерес расположение на приведенном графике  $\lg C_1 - \sigma$  точек, соответствующих известнякам и, в частности, мраморам, ввиду некоторой свойственной им пластичности.

На фиг. 9 нанесены две точки (зачерненные), соответствующие двум породам мраморов Армянской ССР: хорвирабскому с  $\sigma = 1200 \text{ кг/см}^2$  и агверанскому с  $\sigma = 1560 - 1620 \text{ кг/см}^2$ .

Кратковременные опыты по износу инструмента показали, что при резании этих мраморов, ввиду большой их прочности, происходит интенсивное их изнашивание по передней грани (при весьма малой интенсивности износа по задней), что в итоге по обрабатываемости причисляет их к группе обычных хрупких камней.

При этом следует отметить, что в зависимости  $p - S$  показатель степени их  $x_1$  остается примерно в тех же пределах.

Показатели степени при  $S$  для указанных мраморов следующие: для мрамора агверанского месторождения  $x_1 = 0,57$ , для мрамора хорвирабского месторождения  $x_1 = 0,60$ .

Однако следует указать, что вообще имеются предположения о некотором уменьшении показателя степени с увеличением пластичности пород, таких, как, например, известняки. Поэтому требуется более тщательная проверка значений  $C_1$  для этих пород и, в частности, мраморов с целью определения их соответствия с фиг. 9, т. е. соответствия коэффициента  $C_1$  их прочности, для приведенной ранее зависимости.

Изложенные ранее соображения о том, что коэффициент  $C_1$  характеризует в определенных условиях физико-механические свойства обрабатываемой породы, разрешают правильно оценить и разрешить вопросы обрабатываемости естественных камней. Под обрабатываемостью понимается способность материала с большей или меньшей степенью легкости подвергаться обработке резанием. Однако ни один из показателей физико-механических свойств естественных камней не может служить основанием для определения обрабатываемости. Это вполне естественно, так как физико-механические показатели данного материала, полученные в статическом состоянии, не могут характеризовать тех же свойств в динамическом, и в лучшем случае могут лишь являться частью последних. Поэтому вместо статических данных в основу определения обрабатываемости необходимо принять динамические, полученные при взаимодействии инструмента и обрабатываемого камня.

Вообще говоря, обрабатываемость можно оценить разными величинами: износом, расходуемой на процесс резания мощностью, работой трения, степенью диспергирования продуктов разрушения и т. д. Однако все они не лишены тех или иных недостатков или некоторой односторонности и, кроме того, требуют наличия определенных условий для возможности сопоставления различных пород.

Анализ поведения  $C_1$  и его свойства характеризовать физико-механические свойства обрабатываемой породы в процессе резания разрешают использовать относительное расположение этого коэффициента как показателя обрабатываемости, а его связь с пределом прочности на сжатие делают такую оценку практически приемлемой.

В таблице 4 дается относительное расположение исследованных пород по обрабатываемости при принятии обрабатываемости арктического туфа с  $\sigma = 105 \text{ кг/см}^2$ , равной единице.

Оценку же обрабатываемости таких пород, как № 13 и № 24 следует производить не по значениям  $\sigma$ , ввиду несоответствия  $\sigma$  с коэффициентом  $C_1$ , а по значениям  $C_1$ , измеренным в зоне оптимальных скоростей резания. Производя подобную оценку их обрабатываемости, найдем, что обрабатываемость породы № 13 — 0,432, а № 24 — 0,715.

Разнобой, существующий в имеющихся шкалах обрабатываемости [4] или в группах категорности в справочниках [5], объясняется Известия IX, № 2—7.

Таблица 4

№№ пород	Название породы	Месторождение	Предел прочности на сжатие в кг/см <sup>2</sup>	Относительная шкала обрабатываемости
1	туф	Ани, Армянская ССР	99	0,96
2	"	Артик	104	1,0
3	"	Джрвез	152	1,04
4	"	"	225	1,29
5	"	"	237	1,28
6	"	Ариндж	350	1,45
7	"	Бюракан	390	2,46
8	туф фельзитовый	Айрум	400	1,37
9	туф	Артик (кипчаковский карьер) Армянской ССР	423	1,92
10	туф фельзитовый	Айрум, Армянская ССР	468	1,46
11	"	Сарачло, Грузинская ССР	493	2,0
12	"	Козагеран, Армянская ССР	515	1,83
14	"	Ноемберян	600	2,63
15	трахит	Головино	739	3,0
16	"	Капутан	848	3,58
17	туф фельзитовый	Сарачло, Грузинская ССР	980	3,75
22	базальт	Ереван	1180	6,8
23	"	"	1500	8,75
25	гранит серый	Бамбак, Армянская ССР	1750	13,1

именно тем, что в основе этих классификаций не лежат динамические показатели непосредственно процесса резания. А. Гузев [6] отмечает резкое несовпадение показателей резания со шкалой Протодьяконова.

Следует отметить, что величина  $C_1$  ( $C_p$ ) при обработке металлов, по нашему мнению, также может быть принята в основу классификации обрабатываемости. При резании металлов, как было сказано выше, наблюдается стабильность показателя степени при подаче —  $x_1$ . Весь вопрос заключается в установлении условий, делающих такое заключение достаточно обоснованным. Если таким условием считать качество поверхности, то, приняв в основу  $C_1$  при той минимальной скорости в правой ветви зависимости шероховатость — скорость, которая приводит к одинаковому качеству поверхности, можно вполне достоверно осуществить их градуацию по обрабатываемости.

Проведенные данные разрешают сделать следующие *выводы*.

1. Для всех пород камней при точении и фрезеровании наблюдается стабильность значений  $x_1$  в зависимости.

$$P = \frac{C_1}{S_1^k}$$

2. Между коэффициентом  $C_1$  и пределом прочности на сжатие существует зависимость, имеющая вид:

$$C_1 = 10^{k^*}, \text{ где } k = 0,00069.$$

Зависимость эта справедлива при условии измерения  $C_1$  в зоне оптимальных скоростей резания.

3. Существует ряд пород, значения коэффициентов  $C_1$  которых не подчиняются приведенной зависимости  $C_1 - v$ . Эти породы отличаются большой абразивностью при малой прочности цементирующей связки зерен.

4. Коэффициент  $C_1$ , определенный в зоне оптимальных скоростей, характеризует физико-механические свойства данной породы в процессе резания. Это свойство разрешает принять относительное расположение величин  $C_1$  при обработке разных пород как показатель их обрабатываемости, а связь этого коэффициента с показателями прочности разрешает такую оценку осуществлять весьма просто.

5. Обрабатываемость пород, не подчиняющихся найденной зависимости  $C_1$  от  $v$ , необходимо производить по значениям  $C_1$ , определенным в зоне оптимальных скоростей.

6. Предложенная методика оценки обрабатываемости может быть использована при резании металлов и, в частности, чугунов.

Институт строительных материалов  
и сооружений АН Армянской ССР

Поступило 10 XI 1953

## Հ. Ս. Տեր-Ս. զարեվ

### ՄԱՏՈՒՑՄԱՆ ԴԵՐԸ ԲՆԱԿԱՆ ՔԱՐԵՐԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

#### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոգիվածում տվյալներ են բերվում տեսակարար ճիգերի փոփոխման վրա մատուցման աղբյուրի մասին, զանազան քարերի մշակման ժամանակ Ստացված էքսպերիմենտալ տվյալները ցույց են տալիս, որ Հայաստանի ամենատարածված քարերի մշակման դեպքում մատուցման և տեսակարար ճիգերի միջև դոյուբյուն ունի հիպերբոլային կապ: Ստացված տվյալների հիման վրա արվում է քարերի զանակարգումն ըստ նրանց մշակելիության:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Касьян М. В. и Тер-Азарьев И. А. Усилия резания при обработке естественных камней. Вестник инженеров и техников, № 3, 1952.
2. Челюсткин А. Н. Теория резания. ГОНТИ, 1932.
3. Гладилин А. Н. Режимы резания при обточке резцами из твердых сплавов. Оборонгиз, 1941.
4. Мельников Н. В. Справочник инженера и техника по открытым горным работам. Углетехиздат, 1952.
5. Единые нормы выработки и расценки на строительные работы. Отдел 27, Госстройиздат, 1939.
6. Гузев А. А. Разрешение крепких горных пород скоростным фрезерованием. Горный журнал, № 8, 1951.