

BAKİ UNİVERSİTETİNİN XƏBƏRLƏRİ

ВЕСТНИК
БАКИНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

NEWS
OF BAKU UNIVERSITY

TƏBİƏT ELMLƏR
seriyası

серия
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

series of
NATURAL SCIENCES

№ 2
2019

KİMYA

UOT 546.04:541.61:543.554

**QIZILIN(III) 2,2',3,4-TETRAHİDROKSİ-3'-SULFO-5'-NITRO-
AZOBENZOL İLƏ HİDROFOB AMİNLƏR İŞTİRAKINDA
KOMPLEKS ƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI**

P.R.MƏMMƏDOV
Bakı Dövlət Universiteti
Bsu_edu.gov.az

Qızılın(III) 2,2',3,4 - tetrahidroksi - 3' - sulfo-5'-nitrozobenzolla hidrofob aminlər - α,α' -dipiridil və difenilquanidin iştirakında kompleks əmələgətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmişdi. Au(III)-in eyni və müxtəlif liqandlı komplekslərinin optimal əmələgəlmə şəraiti, tərkibi və xassələri müəyyən edilmiş və spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır. Qızılın(III) müxtəlifliqandlı komplekslər əmələgətirməsinə əsaslanan yüksək analitik parametrlərə malik yeni metodikalar işlənilib hazırlanmışdır. Hazırlanmış metodikalar süni qarışıqlarda qızılın mikromiqdarının təyini üçün tətbiq edilmişdir.

Açar sözlər: qızıl(III) / 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitrozobenzol/ α,α' -dipiridil / difenilquanidin / spektrofotometrik .

Ədəbiyyat materialından məlumdur ki, qızıl(III) ionun spektrofotometrik təyininə analitik parametrləri artırmaq üçün müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrdən geniş istifadə edilir [1-5]. Bu tip kompleks birləşmələrin alınmasında üçüncü komponent kimi əsasən tərkibində oksigen , azot və kükürd atomları olan üzvi birləşmələrdən istifadə edilir [6-9]. Bunları nəzərə alaraq təqdim olunan işdə hidrofob aminlər - α,α' -dipiridil və difenil quanidin iştirakında qızılın(III) piroqallol əsaslı azobirləşmə - 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitrozobenzolla kompleks əmələgətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmişdi. Qızılın(III) mürəkkəb tərkibli obyektlərdə birbaşa təyini üçün sadə və yüksək analitik xarakteristikalara malik metodikalar işlənilib hazırlanmışdı.

Təcrübi hissə

Reaktivlər, məhlullar və cihazlar. Qızılın(III) 0.1 M qatılıqlı standart məhlulu müvafiq olaraq qızıl metalının (99.99 %) hesablanmış nümunə çəkisini çar arağında həll edilməsi ilə hazırlanmışdı [1]. İşdə istifadə edilmiş 0.001M

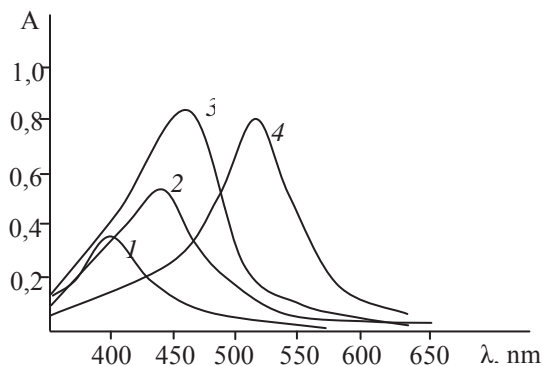
və digər qatılıqlı məhlulları istifadədən əvvəl 0.1M standart məhlulu distillə suyu ilə durulaşdırılmaqla hazırlanmışdı.

Tədqiqat zamanı istifadə edilmiş 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolun (R) $2 \cdot 10^{-3}$ M məhlulları onların hesablanmış nümunə çəkisinin distillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmışdır. Hidrofob aminlərin - $\alpha.\alpha'$ -dipiridilin (Dip) və difenilquanidinin (DFQ) $1 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı məhlulları isə onların hesablanmış nümunə çəkirlərinin etil spirtində (95% li) həll edilməsi ilə hazırlanmışdır. Lazımi turşuluqlu mühit yaratmaq üçün asetat-ammonyak bufer məhlullarından (pH 3-11) və HCl fiksantından (pH 0-2) istifadə edilmişdir. İşdə istifadə edilmiş bütün reaktivlər «a.ü.t.» və ya «k.t.» təsnifatlı olmuşdur.

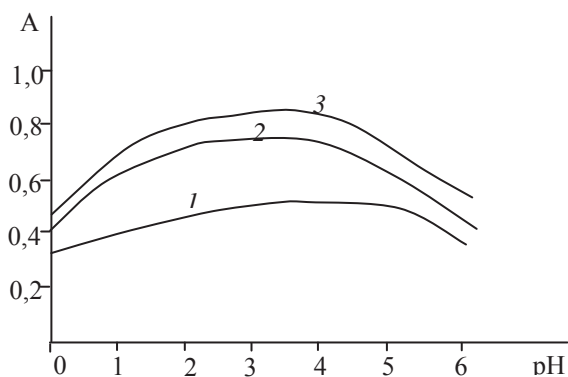
Məhlulların optiki sıxlıqları «Perkin-Elmer» firmasının istehsalı olan kompüterlə təchiz olunmuş «Lambda-40» spektrofotometrində və KFK-2 fotokolorimetrində $\ell=1$ sm qalınlıqlı küvetlərdən istifadə etməklə ölçülmüşdü. Analiz olunan məhlulların turşuluğu şüşə elektrodlu pH-121 pH-metrindən istifadə etməklə tənzimlənmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Qızıl(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolla zəif turş mühitdə (pH 5,0) qarşılıqlı təsirdə olaraq maksimum işıq udması 440 nm dalğa uzunluğuna təsadüf edən intensiv rəngli eyniliqandlı kompleks birləşmə əmələ gətirir. Həmin şəraitdə reagentin maksimum işıq udması 405 nm-dir. Eyniliqandlı kompleksin məhluluna hidrofob aminlərin - $\alpha.\alpha'$ -dipiridilin və difenil quanidinin əlavə edilməsi ilə Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqandlı kompleksləri əmələ gəlir ki, bunun da nəticəsində işıq udma spektrlərində batoxrom sürüşmə baş verir və maksimum çıxımın turş mühitə doğru sürüşməsi müşahidə olunur (şəkil 1). Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ komplekslərinin maksimum işıq udması müvafiq olaraq 475 və 530 nm dalğa uzunluğuna təsadüf edir və hər iki kompleks pH 4,0 turşuluqlu mühitdə maksimum çıxıma malik olur (şəkil 2).



Şəkil 1. Qızılın(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolla və kation tip səthi-aktiv maddələr ilə komplekslərinin pH_{opt} turşuluqlu mühitdə udma spektrləri
1.R, 2.Au(III)-R, 3.Au(III)-R-Dip, 4.Au(III)-R-DFQ
 $C_{Au}=2,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_R=6,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_{Dip}=5,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_{DFQ}=5,0 \cdot 10^{-4}M$,
Lambda-40, $\ell=1,0$ sm.



Şəkl. 2. Qızılın(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolla və kation tip səthi-aktiv maddələr ilə komplekslərinin “kor təcrübə” fonunda işıq udmasının pH-dan asılılığı
 1. Au(III)-R, 2. Au(III)-R-Dip, 3. Au(III)-R-DFQ
 $C_{Au}=2,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_R=6,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_{Dip}=5,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_{DFQ}=5,0 \cdot 10^{-4}M$,
 KFK-2, $l=1,0$ sm

Reaktiv və komplekslərin rəngi mühitin turşuluğundan asılı olaraq dəyişdiyi üçün komplekslərin udma spektrləri həm də R+Dip fonunda tədqiq edilmişdi. Müəyyən edilmişdir ki, qızılın (III) Au(III)-R-Dip müxtəlifliqandlı kompleksi (R və R+SAM) fonunda $\lambda=490$ nm dalğa uzunluğunda maksimum işıq udmaya malik olur. Qızılın (III) Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqandlı kompleksi R+DFQ fonunda $\lambda=540$ nm dalğa uzunluğunda maksimum işıq udmaya malik olur.

Cədvəl 1

Qızılın(III) eyni və müxtəlifliqandlı komplekslərinin analitik xarakteristikaları

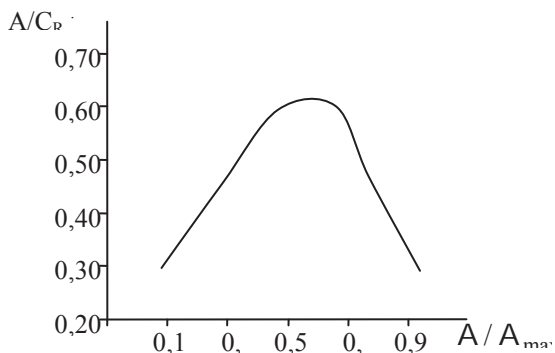
Kompleks	pH _{opt}	λ_{ma} , nm	$\Delta\lambda$, nm	λ_{opt} , nm	$\varepsilon \cdot 10^4$, l mol ⁻¹ cm ⁻¹	Me:R: X	lg β	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
Au-R	5,0	445	-	490	2,70±0,03	1:2	7,88 ±0,12	0,784-7,615
Au-R-Dip	4,0	475	35	490	3,71±0,04	1:2:2	11,47 ±0,12	0,657-3,216
Au-R-DFQ	4,0	530	85	540	3,6±0,06	1:2:2	10,39 ±0,20	0,636-4,116

Qızılın(III) eyni və müxtəlifliqandlı komplekslərinin optimal əmələgəlmə şəraitini müəyyən etmək üçün kompleks əmələ gəlməyə komponentlərin qatılığının, vaxt və temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Au(III)-R kompleksinin əmələ gəlməsi üçün $8,0 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv, Au(III)-R-Dip komplekslərinin əmələ gəlməsi üçün isə $7,0 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv və $8,0 \cdot 10^{-5}$ M Dip, Au(III)-R-DFQ komplekslərinin əmələ gəlməsi üçün isə $7,0 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv və $8,5 \cdot 10^{-5}$ M DFQ məhlulu tələb olunur. Tədqiq edilmiş eyni və müxtəlifliqandlı komplekslər komponentlərin məhlulları qarışdırıldıqda dərhal əmələ gəlməsinə

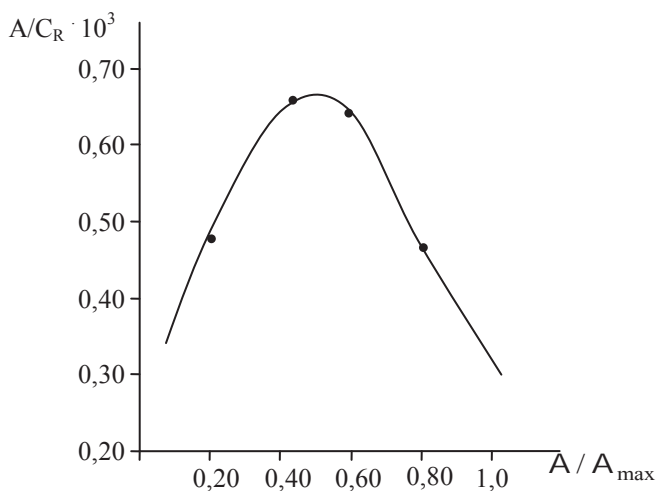
baxmayaraq məhlulda öz davamlılıqlarına görə fərqlənir. Eyniliqanlı komplekslər məhlulda bir saat ərzində və 80°C temperatara qədər qızdırıldıqda davamlı olduğu halda, müxtəlifliqanlı komplekslər bir gün ərzində və 90°C temperatara qədər qızdırıldıqda optiki sıxlıqlarının qiymətini sabit saxlayır.

Tədqiq edilmiş eyni və müxtəlifliqanlı komplekslərin tərkibi Starik-Barbanelin nisbi çıxım və tarazlığın sürüşməsi metodları ilə təyin edilmişdir [10].

Starik-Barbanel metodu ilə müxtəlifliqanlı komplekslərin tərkibinin təyininin nəticələri şəkil 3 və 4-də qeyd olunmuşdur. Qızılın (III) R reaktivi və hidrofob aminlərlə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqanlı kompleks birləşmələrdə komponentlər nisbəti Starik-Barbanel metodu ilə təyin olunduğu zaman Au(III) ionunun qatılığını sabit saxlamaqla, reaktivin və ya üçüncü komponentin qatılığını isə dəyişmək şərti ilə məhlullar seriyası hazırlanır. Nisbi çıxım əyriyə $A/C_R - A/A_{\max}$ və $A/C_x - A/A_{\max}$ ($C_{\text{Au}} = \text{const}$) koordinatlarında qurulur.



Şəkil.3. Starik-Barbanel metodu ilə Au(III)-R-Dip sistemində komponentlərin nisbətini təyini

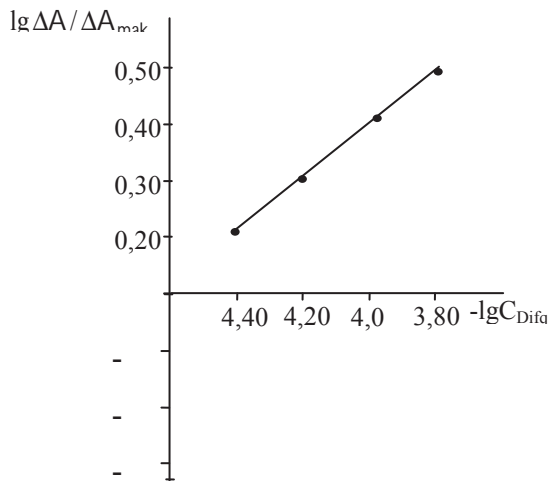


Şəkil.4. Starik-Barbanel metodu ilə Au(III)-R-DFQ sistemində komponentlərin nisbətini təyini

Müxtəlifliqəndli komplekslərin tərkibini tarazlığın sürüşməsi metodu ilə təyin etmək üçün qızıl(III) ionunun qatılığını sabit saxlamaq və reaktiv və üçüncü komponentin qatılığını dəyişdirmək şətilə məhlullar seriyası hazırlanır. Ordinat oxunda $\lg \frac{A}{A_{\max} - A}$ ifadəsinin qiymətləri qeyd olunur. Burada, A

və A_{\max} reaktivin qatılığından asılı olaraq kompleksin dəyişən və maksimum optiki sıxlığının qiymətini göstərir. Absis oxunda isə $\lg C_R$ və ya $\lg C_X$ -in qiyməti qeyd olunur. $\lg \frac{A}{A_{\max} - A}$ və $\lg C_K$ (və ya $\lg C_X$) arasındakı ası-

lılıqdan alınan bucağın tangensi stexiometrik əmsalı «n» və ya «m»-i verir. Bu Au-R-Difq sitemində təcrübələrin nəticələri şəkil 5-də verilmişdir.



Şəkil 5. Tarazlığın sürüşməsi metodu ilə Au-R-Difq sitemində komponentlərin nisbətini təyini

Starik-Barbanelin nisbi çıxım və tarazlığın sürüşməsi metodları ilə təyinatın nəticələri Au(III)-R eyniliqəndli kompleksin tərkibində komponentlər nisbətini 1:2, Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqəndli komplekslərinin tərkibində isə 1:2:2 olduğunu göstərir. Eyni- və müxtəlifliqəndli komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı ayrılan H^+ ionlarının sayı Astaxov metodu ilə təyin edilmiş və onların tərkibindəki komponentlər nisbətində dair nəticələr təsdiq edilmişdir.

Spektrofotometrik metodla komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmiş və hidrofob aminlər iştirakında əmələgəlmiş müxtəlifliqəndli komplekslərin daha yüksək davamlılığa malik olduğu müəyyən edilmişdi. Au(III)-R eyniliqəndli kompleksin davamlılıq sabitləri onluq loqarifmi ($\lg \beta$) $7,88 \pm 0,12$ bərabər olduğu halda, Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqəndli komplekslərinin davamlılıq sabitləri onluq loqarifmi ($\lg \beta$) müvafiq olaraq $10,36 \pm 0,22$ və $11,25 \pm 0,11$ -yə bərabər olur (cədvəl 1).

Qızılın(III) eyni və müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyininə kənar ionların təsiri (kütlə nisbətləri, 5% xəta ilə)

Kənar ionlar	Au(III)-R	Au(III)-R-Dip	Au(III)-R-DFQ	[12]
Na(I)	100	150	150	100
K(I)	100	150	150	100
Mg(II)	120	180	180	100
Ca(II)	120	170	180	100
Cr(III)	120	175	185	100
Fe(III)	30	45	55	25
Cu(II)	60	80	95	50
Cd(II)	100	130	140	100
Hg(II)	105	145	160	100
Mo(II)	105	145	160	100
Co(III)	110	150	165	100
Zn(II)	115	160	160	100
Be(III)	110	150	155	100
Sn(IV)	25	35	40	25
Mn(II)	120	155	155	100
V(V)	30	50	60	25
Ag (I)	25	45	45	25
Ga(III)	100	120	130	100
La(III)	110	140	150	100
Ta(IV)	110	140	150	100
Ni(II)	120	155	165	100
Pb(II)	25	35	45	25
NO ₃ ⁻	250	270	285	200
SO ₄ ²⁻	110	1250	1250	1000
Cl ⁻	1150	1220	1240	1000
F ⁻	120	135	145	100
HCO ₃ ⁻	130	155	170	100
C ₂ O ₄ ²⁻	1100	1240	1230	1000
EDTA	650	760	780	500
tartarat	260	280	280	200
CH ₃ COO ⁻	110	130	10	75

Qızılın Au(III)-R kompleks şəklində təyini zamanı Ber qanununa tabeçilik müvafiq olaraq onun 0,784-7,615mkq/ml, qızılın Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlif liqandlı komplekslər şəklində təyini zamanı isə onun müvafiq olaraq 0,657-3,216 mkq/ml və 0,636-4,116 mkq/ml qatılığı intervalında ödənilir.

Təyinatə kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, hidrofob aminlərin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi ilə təyinatın seçiciliyinin artması müşahidə olunur (cədvəl 2).

Qızılın(III) müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyini metodikaları

sunı qarşıqlarda tətbiq edilmişdir.

Cədvəl 3

Süni qarışıqlarda qızılın Au(III)-R-DFQ kompleks şəklində təyini

№	Qarışıqda olan komponentlər (mkq/ml)	Qızıl(III) (mkq/ml)		± S (%)
		Əlavə olunan	Təyin olunan	
1	Na(25)+Ag (25)+Zn(25)+Ni(II)(25)	0.5	0.495	99
2	K(25)+ Cu(II) (25)+Na(25)+Fe(III)(25)	0.5	0.480	96
3	Na(25)+Fe(III) (25)+Mg(25)+Co(25)	0.5	0.510	102
4	K(25)+Ag(25)+Cr (III)(25)+ Ca(25)	0.5	0.490	98
5	Na(25)+Mg(25)+Cu(II)(25)+Ni(II)(25)	0.5	0.530	106

Süni qarışıqlarda qızılın Au(III)-R-DFQ kompleksi şəklində təyini

Hazırlanmış qarşiq məhlulları 25 ml-lik ölçü kolbasına keçirilmiş, üzərinə 2,5 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M reaktiv və 3,0 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M DFQ məhlulu əlavə edilərək asetat-ammonyak bufer (pH 4,0) məhlulu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılmışdır.

Məhlulların optiki sıxlığı $\lambda=540$ nm dalğa uzunluğunda (R+DFQ) fonunda $l=1$ sm qalınlıqlı küvetdə KFK-2 fotokalorimetrində ölçülmüşdür. Analiz olunan nümunələrdə qızılın miqdarı əvvəlcədən qurulmuş dərəcəli qrafikə əsasən hesablanmışdır. Analiz olunan süni qarşiq məhlullarda qızılın təyinin nəticələri cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Qızılın(III) Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqandlı komplekslər şəkilində təyini metodikalarını onun mürəkkəb tərkibli obyektlərdə birbaşa, ekspres, yüksək həssaslıq və seçicilik təyini üçün tətbiq etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973, 263с.
2. Alfonso G., Gomez Ariza J.L. // *Microchem. J.*, 1981. № 26. pp. 574–85.
3. Balcerzak M., Kosiorek A., Swiecicka E. // *J. Anal. Chem.*, 2006, V. 61. p.119–123.
4. Matouskova E., Mcova I. and Suk V. The spectrophotometric determination of gold with bromopyrogallol red. // *Microchem. J.*, 1980, V. 25, p.403–409
5. El-Zawawy F.M., El-Shahat M.F. and Mohamed A.A. Spectrophotometric determination of silver and gold with 5-(2,4-dihydroxybenzylidene) rhodanine and cationic surfactants. // *Analyst.*, 1995, V.120, p.549–554
6. Fujita Y., Mori I. and Matsuo T. Spectrophotometric determination of gold(III) by an association complex formation between gold thiamine and phloxine. // *Anal. Sci.*, 1999, V.15, p.1009–12
7. Gangadharappa M., Reddy P.R., Reddy V.R. and Reddy S. Direct spectrophotometric determination of gold(III) using 2'-aminoaceto-phenone isonicotinoyl hydrazone (2-AAINH). // *J. Indian Chem. Soc.*, 2004, V.81, p.525–527
8. Koh T., Okazaki T. and Ichikawa M. Spectrophotometric determination of gold (III) by formation of dicyanoaurate(I) and its solvent extraction with methylene blue. // *Anal. Sci.*, 1986, V.2, p. 249–253.
9. Melwanki M.B., Masti S.P. and Seetharamappa J. Determination of trace amounts of gold(III) using ethopropazine hydrochloride and isothipendyl hydrochloride: spectrophotometric study. // *Turk J. Chem.*, 2002, v. 26, p.17–22
10. Ortuno J.A., Perez-Ruiz T., Sanchez-Pedreno C. and Buendia P.M. 1,2,4,6-Tetraphenyl-

pyridinium perchlorate as a reagent for ion- association complex formation and its use for the spectrophotometric determination of gold. // *Microchem. J.*, 1984, v. 30, p.71–78

11. Pal A. Photoinitiated gold sol generation in aqueous Triton X-100 and its analytical application for spectrophotometric determination of gold. // *Talanta*, 1999, V.46, p.583–587
12. Rubina M., Jamaluddin A., Najma M. and Khan H. A simple and selective spectrophotometric method for the determination of trace gold in real, environmental, biological, geological and soil samples using bis(salicylaldehyde) orthophenylenediamine. // *Analytical Chemistry Insights*, 2008, V.3, p.75–90

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА (III)
С 2,2', 3,4 ТЕТРАГИДРОКСИ-3'-СУЛЬФО-5' НИТРОАЗОБЕНЗОЛОМ
В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОФОБНЫХ АМИНОВ**

П.Р.МАМЕДОВ

РЕЗЮМЕ

Спектрофотометрическими методами было изучено комплексообразование золота (III) с 2,2', 3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом и гидрофобаминами: α,α' -дипиридиллом и дифенилхланидином. Были установлены оптимальные условия для комплексообразования, определен их состав и рассчитаны основные спектрофотометрические характеристики однолигандного и разнолигандного комплексов Au(III). Разработаны новые высокоэффективные методы определения золота(III). Разработанные методики были применены для определения следовых количеств золота (III) в синтетических смесях.

Ключевые слова: спектрофотометрический, золото (III), 2,2', 3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол, α,α' -дипиридил и дифенилгуанидин

**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE COMPLEXATION OF GOLD (III)
WITH 2,2', 3,4 TETRAHYDROXY-3'-SULFO-5' NITROAZOBENZENE
IN THE PRESENCE OF HYDROPHOBIC AMINES**

P.R.MAMMADOV

SUMMARY

The complex formation of gold (III) with 2,2', 3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene and hydrophobamines: α,α' -dipyridyl and diphenylchloride was studied by spectrophotometric methods. Optimal conditions for complexation were established, their composition was determined, and the main spectrophotometric characteristics of the same ligand and mixed ligand complexes of Au (III) were calculated. Developed new highly effective methods for the determination of gold (III). The developed techniques were applied to determine the trace amounts of gold (III) in synthetic mixtures.

Keywords: spectrophotometric, gold(III), 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzol, α,α' -dipyridyl and diphenylguanidine.

*Redaksiyaya daxil oldu: 16.09.2019-cu il
Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il*

УДК 661.896

**КОЛЛОИДНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И
КОЛЛОИДНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ СМАЗОЧНЫХ
МАСЕЛ С ПРИСАДКАМИ НА ОСНОВЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФИДОВ***** П.Г.АСАДОВА, * К.З.ГУСЕЙНОВ, ** С.А.СУЛЕЙМАНОВА,
*** С.Н.ОСМАНОВА, ** Э.Г.ИСМАИЛОВ*****Бакинский Государственный Университет******Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана*******Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана
pakiza.asadova@mail.ru**

Сочетанием методов динамического рассеяния света (ДРС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии исследованы коллоидно-структурные особенности и коллоидная стабильность масел М-40А в зависимости от состава содержащихся в них в качестве присадок функционально-замещенных сульфидов. Исследовано влияние этих соединений на противоположные свойства масла И-40А. Показано, что при эксплуатации масел в них образуются парамагнитные асфальтеновые структуры. Взаимодействие этих структур между собой и с диамагнитными молекулами приводит к формированию коллоидных структур с размерами порядка 100 и более нм, агрегация которых приводит к образованию и выпадению осадков и ухудшению эксплуатационных свойств масел. Установлено, что все сульфиды обладают хорошими противоположными свойствами и по этим показателям превосходят известную промышленную присадку ДФ-11, что можно объяснить их структурными особенностями. Показано, что масла, содержащие сульфиды в качестве присадки в сравнении с маслами, содержащими присадку ДФ-11 и подвергнутые обработке, характеризуются меньшими размерами коллоидных структур.

Ключевые слова: смазочные масла, присадки, коллоидная стабильность, функционально-замещенные сульфиды, динамическое рассеяние света, электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия

Современные масла представляют собой смазочные материалы сложного состава, содержащие пакет присадок [1-3]. Подбор присадок осуществляется преимущественно по их функциональному действию [4, 5]. Однако при этом не всегда учитываются коллоидно-химические особенности приготовленных систем. В результате часто в условиях хранения и применения товарных масел в них образуется осадки, ухудшаются их эксплуатационные свойства.

Систематических исследований по изучению коллоидной стабильности товарных масел практически нет [6-8].

В настоящей работе приведены результаты наших исследования методами динамического рассеяния света (ДРС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и инфракрасной спектроскопии коллоидно-структурных особенностей и коллоидной стабильности масла И-40А, содержащего в составе функционально-замещенные сульфиды различного строения.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили композиции на основе индустриального масла И-40А с функционально-замещенными сульфидами формулы $R^1-S-N + R^2-X \rightarrow R^1-S-R^2$, где $R^1 - C_4H_9-O-CO-CH_2-$; $R^2 - CH_2CH_2CH_2X$ и $X - Cl (1); Br (2); OH(3); C_6H_4OH (4)$ использованных в качестве присадок. Они были получены взаимодействием бутилового эфира меркаптоуксусной кислоты с ненасыщенными соединениями в присутствии триэтиламина. Исходный бутиловый эфир меркаптоуксусной кислоты был получен по известной методике [9] взаимодействием меркаптоуксусной кислоты с бутанолом в присутствии катализатора HCl : выход его составил 77%; $T_{кип.} 192-194^\circ C$; $n_D^{20} 1.4568$; $d_4^{20} 1027.8 \text{ кг/м}^3$.

Соединения 1-4 синтезировали следующим образом: к смеси, состоящей из 0.5 моли бутилового эфира меркаптоуксусной кислоты и 0,5 моли аллилгалогенида при перемешивании добавляли несколько капель триэтиламина продолжали перемешивание в течение 1 ч. при комнатной температуре и 3-4 ч. при $60-70^\circ C$. По завершении реакции целевое соединение выделяли из реакционной массы вакуумной перегонкой. В таблице 1 приводятся физико-химические показатели базового индустриального масла И-40А, представляющего с собой смесь высокоочищенных дистиллятных и остаточных масел селективной очистки. В таблице 2 приводятся характеристики использованных сульфидов.

Таблица 1

Основные физико-химические показатели индустриального масла И-40А [10]

№	Показатели	Значения
1	Плотность при $20^\circ C$, кг/м^3 , не более	900
2	Вязкость кинематическая, при $40^\circ C$, $\text{мм}^2/\text{с}$	61-75 (51-75)
3	Кислотное число, мг КОН/г , не более	0,05
4	Температура, $^\circ C$: вспышки в открытом тигле, не ниже	220 (200)
5	Температура застывания, $^\circ C$: не выше	-15
6	Цвет, ед. ЦНТ, не более	3,0 (4,5)
7	Стабильность против окисления: приращение кислотного числа, мг КОН/г , не более	0,4
8	Содержание смол, %, не более	3,0

**Физико-химические показатели
функционально-замещенных сульфидов**

Соединение	Т кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20} кг/м ³	Элементный состав, %				
				C	H	S	Cl	Br
1	88-92 /12 мм рт.ст.	1.4810	1088	48,07	7,52	14,02	15,54	-
2	62-65 /3 мм рт.ст.	1,4651	1209	40,03	6,29	11,68	-	29,54
3	148-150 /3мм.рт.ст.	1,4836	1073	52,31	8,59	14,95	-	-
4	197—200 /4мм.рт.ст.	1,5253	1145	63,73	7,57	11,17	-	

Структуры синтезированных сульфидов были подтверждены методами ИК- и ЯМР спектроскопии. В ИК -спектрах соединений присутствуют полосы поглощения в области 1700-1710 см⁻¹, характерные для С=О группы, и отсутствуют полосы поглощения от SH-группы. В ИК спектре соединения 3 четко проявляются полосы поглощения, характерные для сложноэфирной группы (1172 и 1239 см⁻¹). Наличие гидроксильной группы подтверждается широкой полосой в области 3500-3600см⁻¹.

Значения магнитно-резонансных характеристик синтезированных соединений 1-4 приведены ниже.

Соединение 1: ¹H ЯМР спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 0.85 т (3H, CH₃, ³J_{H-H} = 6.45 Hz); 1.42 м (2H, CH₂); 2.05 м (2H, CH₂); 2.75 т (2H, CH₂-S, ³J_{H-H} = 6.1 Hz); 3.15 с (2H, CO-CH₂-S); 3.55 т (2H, CH₂-Cl, ³J_{H-H} = 6.25 Hz); 4.1 т (2H, CH₂O, ³J_{H-H} = 6.38 Hz). ¹³C ЯМР спектр: 12,7; 18,3; 28,7; 31,3; 32,2; 33,1; 42,9; 65,1; 169,8.

Соединение 2: ¹H ЯМР спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 0.6 т (3H, CH₃, ³J_{H-H} = 6.45 Hz); 1.0 м (2H, CH₂); 1.25 м (2H, CH₂); 2.4 т (SCH₂); 3.05 с (CH₂S); 3.15 т (2H, CH₂Br); 4.2 т (2H, CH₂O). ¹³C ЯМР спектр: 10 (CH₃); 19 (CH₂); 26(CH₂); 30 (CH₂); 31 SCH₂); 34 (CH₂S); 41 (CH₂Br); 71 (CH₂), 170(COO).

Соединение 3: ¹H ЯМР спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 0.8 т (3H, CH₃); 1.1 м (2H, CH₂); 1.45 м (2H, CH₂); 1.75 м (2H, CH₂); 2.5 т (SCH₂); 3.2 с (2H, CH₂S); 4 т (2H, CH₂OH), 4.3 т (2H, CH₂O), 5.2 с (H, OH). ¹³C ЯМР спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 10 (CH₃); 11 (CH₃); 20(CH₂); 28 (CH₂); 31 (CH₂); 32 (SCH₂); 36 (CH₂SI); 65 (CH₂OH); 70 (CH₂O)), 175(COO).

Соединение 4: выход; ¹H ЯМР спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 0.9 т (3H, CH₃); 1.3 м (2H, CH₂); 1.6 м (2H, CH₂); 2.0 м (2H, CH₂); 2.7 т (4H, SCH₂+CH₂Ar); 3.6 с (2H, CH₂S); 4.2 т (2H, CH₂O), 5.5-5.8 с (1H, OH); 6.7-7.4 м (4H, Ar). ¹³C ЯМР спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 14 (CH₃); 19 (CH₂); 29(CH₂); 30(CH₂); 32 (CH₂); 34 (SCH₂); 35 (CH₂, Ar); 55 (CH₂S); 116 (CH, Ar), 120(CH, Ar); 127 (CH, Ar), 130.5 (CH, Ar), 136 (C, Ar), 154 (C, Ar), 171 (COO).

Элементный состав синтезированных соединений (углерод, водород, серу) определяли с использованием анализатора TruSpec Micro CHNS компании LECO. Навески исследуемых образцов составляли ~8-10 мг.

Содержание хлора, брома в образцах определяли, используя метод сжигания в колбе с кислородом [11]. Этим методом определяли также содержание серы в образцах. Результаты определения содержания серы в синтезированных образцах указанными выше двумя методами не превышала 10-15%.

ЯМР –спектры синтезированных соединений снимали на спектрометре “Bruker-300” с рабочей частотой 300 МГц (Германия). Внутренний стандарт –тетраметилсилан. Использовали 1-5%-ные растворы анализируемых соединений в $CDCl_3$.

ИК-спектры сняты на спектрометре FTIR Alfa, Bruker, в интервале частот 400-4000 cm^{-1} .

Спектры ЭПР зарегистрированы при комнатной температуре на спектрометре Bruker EMX/Micro в кварцевых ампулах диаметром 5 мм в X-диапазоне ($\nu = 9.8$ ГГц) в стационарном режиме (CW). Размер «гидродинамических» диаметров частиц в образцах базового и отработанного масла и их распределение по размеру определяли с использованием анализатора размера частиц LB 550 компании Horiba. Метод основан на измерении средней скорости диффузии дисперсных частиц путем регистрации флуктуаций интенсивности рассеянного света. Этим методом непосредственно измеряется коэффициент диффузии частиц в жидкости. Поскольку коэффициент диффузии частиц однозначно связан с их размером, методом динамического рассеяния света (ДРС), по существу, определяется также размер этих частиц [12,13]. Используемый анализатор позволяет исследовать процессы образования, распада агрегатов частиц, комплексов в интервале температур 278-343К. Интервал определяемых размеров частиц данного прибора равен 0,001-6 мкм. Мощность источника излучения - 5мВт, длина волны - 650 нм.

Противоизносные свойства соединений определяли на четырехшариковой машине трения ЧШМ-3/1 (ГОСТ 9490-75) [14]. Условия испытаний: скорость вращения шпинделя 1420 об./мин., нагрузка 20 кг, температура – комнатная. время 1 час. О противоизносных свойствах синтезированных соединений судили по величине диаметра пятна износа (мм), которые составили для образцов И-40А, содержащих 1 мас.% соединений 1-4: 0,42, 0,44, 0,54 и 0,60 мм, соответственно. Отметим, что величина пятна износа для образцов базового масла составляет 0,81 мм. Для сравнения противоизносных свойств были испытаны образцы масла И-40А, содержащие 1,5 мас.% известный присадок ДФ-11 (величина пятна износа составил 0,81 мм).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены, соответственно, спектры динамического рассеяния света (ДРС) индустриального масла И-40А и масла И-40А, содержащего соединение 1 и ДФ-11 в н-октане (до и после испытания по ГОСТу 9490-75).

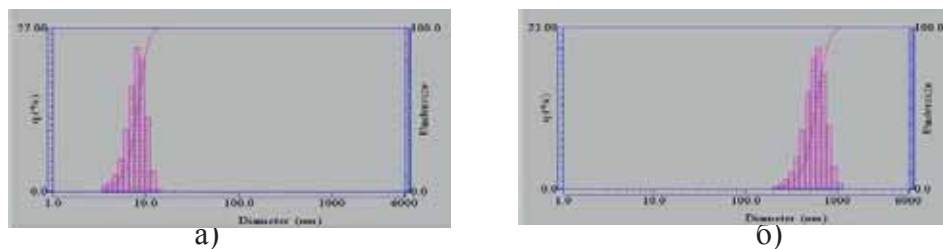


Рис.1. Спектры ДРС образца И-40А в н-октане: а) до и б) после испытания

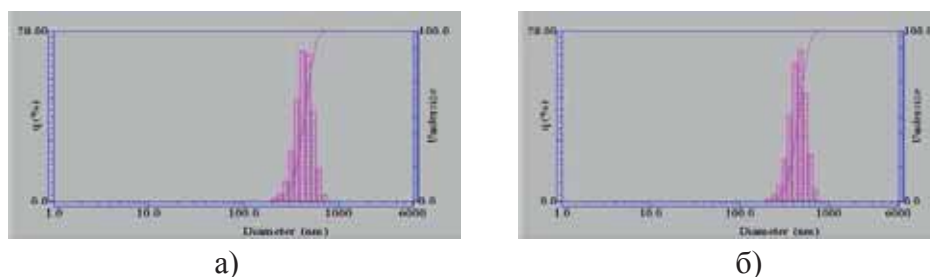


Рис.2. Спектры ДРС образцов И-40А, содержащего 1 мас.% соединения а) 1 и б) ДФ 11 в н-октане после испытания

В табл. 3 приведены значения параметров ДРС образцов ИМ И-40А, содержащих соединения 1 и ДФ-11 в н-октане (до и после испытания).

Таблица 3

Значения параметров ДРС образцов базового масла ИМ И-40А и композиций его с соединениями 1 и ДФ-11 (до и после испытания) в н-октане

*Образцы масла И-40А		Данные динамического рассеяния света (ДРС)							
		Диаметр частиц в жидкой фазе, нм						Амплитуда	**Коэффициент диффузии, м ² /сек., Е ⁻¹¹
		Диаметр в нм для 10, 50 и 90 % частиц			Медиан	Средний размер частиц	Мода		
10	50	90							
1	a	5,9	8,1	10,3	8,1	8,1	8,1	0,6110	1,261x10 ⁻¹⁰
	b	295,6	582,8	870,0	582,8	590,4	619,6	0,7073	1,76x10 ⁻¹²
2	a	3,1	4,5	5,9	4,5	4,5	4,6	0,76	5,9x10 ⁻¹¹
	b	196,6	433,9	671,2	433,9	439,4	424,5	0,559	2,3598x10 ⁻¹²
3	a	4,7	6,5	8,5	6,5	6,6	6,9	0,58	4,1x10 ⁻¹¹
3	b	234,3	450,9	667,5	450,9	455,6	470,2	0,5527	2,2710x10 ⁻¹²

*Образцы масла И-40А: 1-исходное, не содержащий присадок, 2,3- содержащие в количестве 1 мас.%, соединения 1 и 1 и ДФ-11, соответственно; а и б – образцы соединений до и после испытания. **Значение диаметра частиц определяется по формуле Стокса–Эйнштейна $D = k_B T / 3\pi\eta d$, где k_B - постоянная Больцмана, T – температура в градусах Кельвина, η – вязкость среды, d – «гидродинамический диаметр» частицы.

Как видно из вышеприведенных рис.1, а и табл. 3, значения средних размеров частиц до испытания для образцов масел изменяются в интервале от 3-х до 9 нм. Эти частицы, скорее всего, принадлежат надмолекулярным образованиям. Отметим, что в промышленных маслах, как и практически во всех подобных жидких нефтепродуктах, образуются надмолекулярные структуры из асфальтенов с размерами до 10 нм [15-19]. Эти структуры парамагнитны и имеют характерные спектры ЭПР [20,21]. Для образцов свежего базового масла И-40А каких-либо сигналов в спектрах ЭПР, зарегистрированных при комнатной температуре, не наблюдается. Однако спектры ЭПР образцов обработанных масел представляют собой суперпозицию не менее трех сигналов, центрированных при $g = 2.02$ с шириной линии $\Delta H = 110$ мТ, $g = 4.3$ с шириной $\Delta H = 630$ мТ и узкого сигнала с $g = 2.003$ с шириной линии $\Delta H = 0.9$ мТ. Первые два сигнала, принадлежат, скорее всего железосодержащим частицам [20,22] и узкий сигнал радикальным образованиям, образованным в процессе отработки базового масла. Отметим, что указанные сигналы наблюдаются для всех образцов, содержащих соединения 1-4, ДФ-11 и базовое масло и отличаются друг от друга лишь по интенсивности наблюдаемых сигналов. Причем отличие это, можно сказать, очень незначительное. Такая картина позволяет заключить, что узкий сигнал, обусловлен, скорее всего, асфальтеновыми структурами, образующихся в процессе деградации образцов масла И-40А, а наличие широких сигналов, принадлежащих железосодержащим структурам, внесенным в образцы базового масла в процессе испытания. Как видно также из приведенных выше рис 1 и табл.3 для обработанных образцов масла наблюдаются заметные изменения в размерах частиц. Образование частиц с такими размерами в отработанных маслах является результатом деградации базового масла. В процессе эксплуатации ИМ под влиянием внешних факторов (кислорода воздуха, температуры и др.) изменяется его химический состав, обусловленной образованием парамагнитных асфальтеновых структур. Наличие полос поглощения при 1710 и 1608 см^{-1} в ИК- спектрах отработанных масел указывают на образование окисленных соединений (кислот, альдегидов, кетонов и др.) и увеличением содержания полициклических ароматических структур. Для образцов отработанного масла обнаружены также слабые полосы при 3420 см^{-1} и 1625 см^{-1} воды, адсорбированной из воздуха, разрешенные также полосы при 1100 - 1010 см^{-1} в области деформационных колебаний ОН- групп, связанных водородной связью.

Отметим, что ИК спектры всех исследованных образцов масла как базового, так и отработанных, типичны для масел. Они практически совпадают, однако различаются интенсивностями полос поглощения. Кроме того, во всех спектрах регистрируются также полосы поглощения при 2360 и 2340 см^{-1} , обусловленные поглощением CO_2 воздуха, поскольку запись спектров производилась в нормальных условиях при свободном доступе воздуха. Кро-

ме уже описанных полос, в ИК -спектрах при повышенной толщине слоев наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связей С=C (1605 см^{-1}) ароматических колец. Наличие конденсированных ароматических соединений подтверждается также присутствием полос в области 873 и 815 см^{-1} .

В ИК спектрах образцов отработанного масла наряду с вышеуказанными полосами поглощения четко проявляются полосы поглощения групп CH_2 и CH_3 алкановых структур ($2952, 2935, 2872, 2848, 774$ и 720 см^{-1}). Полосы поглощения в области 930 и 890 см^{-1} достаточно достоверно указывают на наличие концевых винильных и (или) метиленовых групп [23-25].

Из сравнения ИК спектров образцов базового и отработанного масел видно, что интенсивность большинства полос поглощения, принадлежащих ароматическим структурам, в основном, при 1605 см^{-1} , заметно возрастает, что указывает на рост ароматических соединений в процессе обработки. Этот процесс может привести к образованию надмолекулярных структур за счет межмолекулярных взаимодействий π -электронов ароматических колец и далее их агломеризации с выпадением в осадок.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты позволяют заключить следующее.

1. При эксплуатации масел образуются парамагнитные асфальтеновые структуры. Взаимодействие этих структур между собой и с диамагнитными молекулами окружения приводит к формированию коллоидных структур с размерами порядка 100 и более нм, агрегация которых приводит к выпадению осадков и ухудшению эксплуатационных свойств масел

2. Все синтезированные сульфиды обладают хорошими противозносными свойствами и по этому показателю превосходят известную промышленную присадку ДФ-11, что можно объяснить их структурными особенностями [26]. Так, масла, содержащие сульфиды в качестве присадки в сравнении с маслами, содержащими дитиофосфат цинка и подвергнутых обработке, характеризуются меньшим размером коллоидных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М.Кулиев. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1985, 312 с.
2. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение / Л.Р.Рудник; пер. с англ. 2-го изд. Под ред. А.М.Данилова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2013, 928 с.
3. Гнатченко И.И., Бородин В.А., Репников В.Р. Автомобильные масла, смазки и присадки. М.: АСТ, 2000, 268 с.
4. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат, 2010, 307 с.
5. Троицкий С.Н. Топлива, смазочные материалы и технические жидкости для строительных машин. М.: АСВ, 2010, 73 с.
6. Капустин А.М., Кривохижа С.В., Ракаева Г.В., Чайков Л.Л. О поведении и составе коллоидных образований в маслах // ХТТМ, 1995, №1, с. 26–28.
7. Лихтеров С.Д., Антоненко А.В., Кириллова О.И., Маркова Т.В. Коллоидная стабильность моторных масел при длительном хранении//Химия и технология топлив и ма-

сел, 4, 2009, с.15-17

8. Mukhortov I.V., Zadorozhnaya E.A., Levanov I.G., Pochkaylo K.A. The influence of poly-molecular adsorption on the rheological behaviour of lubricating oil in a thin layer // FME Transactions. –2015, vol. 43 (3), p. 218–222.
9. Гусейнов К.З., Гамбаров Д.Г., Мирзоева М.А., Мамедов Ф.Н., Фетизаде Р.Ф. // Азерб.хим.журн., 1977, №6, с.103-107.
10. <https://supl.biz/industrialnoe-maslo-i-12a-gost-20799-88-p1542/>
11. Фадеева В.П., Тихова В.Д. Количественный элементный анализ органических веществ и материалов, Новосибирск, 2013, 128 с.
12. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics; John Wiley & Sons, Inc., New York. 2000.
13. Wen J.H. Dynamic light scattering: Principles, measurements, and applications. Course on <http://http://www.che.ccu.edu.tw/rheology/DLS/out-line3.htm>. 9.4. 2010
14. ГОСТ 20799-88. Масла индустриальные. Межгосударственный стандарт.
15. Mullins, O.C. The Asphaltenes. // Annu. Rev. Anal. Chem. -2011.– V. 4.– P. 393-418
16. O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story // Fuel. – 1992. – V. 71. – P. 1355-1363
17. Badre S., Goncalves C.C., Norinaga K., Gustavson G., Mullins O.C. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen.// Fuel. – 2006. – V. 85. – P. 1-11.
18. Акбарадзе К., Хаммами А., Харрат А. с соавт. Асфальтены: проблемы и перспективы /Нефтегазовое обозрение. – 2007. – Т. 19 (2). – С. 28-53.
19. Anisimov I.K., Yudin V., Nikitin G., Nikolaenko A. Chernoustan, et al. Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy // J.Phys. Chem.–1995.–V.99.–P. 9576-9580.
20. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и Асфальтенов– Новосибирск: Наука, 1995, 192 с.
21. Писарева С.И., Каменчук Я.А., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. О природе образования и растворения асфальто-смоло-парафиновых отложений // Химия и технология топлив и масел. 2005, № 6, с. 38-41.
22. Шкаликов Н.В., Васильев С.Г., Скирда В.Д. Особенности осаждения асфальтенов в системах н-алкан/нефть. // Коллоидный журнал, 2010, т. 72, в. 1, с. 120-128.
23. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012, 55 с.
24. Nakanishi K., Infrared spectra and the structure of organic compounds. Moscow, Mir Publishers, 2012, 200 p.
25. Преч Э., Ф.Бюльманн Э., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, “БИНОМ лаборатория знаний”, 2006.
26. Браун Э.Д. Современная трибология. Итоги и перспективы. / Э.Д.Браун, И.А.Буяновский, Н.А.Воронин и др.,/Отв. ред. К.В.Фролов. М.: ЛКИ, 2008, 480 с.

FUNKSIONAL-ƏVƏZLİ SULFİDLƏR ƏSASINDA SÜRTKÜ YAĞLARININ AŞQARLA BİRLİKDƏ KOMPOZİSİYALARIN KOLLOİD STABİLLİYİ VƏ KOLLOİD-QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

**P.H.ƏSƏDOVA, Q.Z.HÜSEYNOV, S.A.SÜLEYMANOVA,
S.N.OSMANOVA, E.H.İSMAYILOV**

XÜLASƏ

İşığın dinamik səpilməsi (İDS), elektron paramaqnit rezonans (EPR) və infraqırmızı (İQ) spektroskopiya üsullarını istifadə edərək, tərkibində funksional-əvəzli sulfidlər olan M-40A yağının kolloid struktur xüsusiyyətləri və kolloid stabilliyi öyrənilmişdir.

Bu birləşmələr И-40А yağının tərkibində yeyilməyə qarşı aşqar kimi istifadə olunmuş və təsiri öyrənilmişdir.

Göstərilmişdir ki, istismardan sonra yağların tərkibində paramaqnit xassəli asfalten quruluşlu birləşmələr əmələ gəlir. Onların bir-biri ilə və diamaqnit xassəli molekullarla qarşılıqlı təsiri nəticəsində 100 nm və yuxarı ölçüdə olan kolloid strukturlar əmələ gəlir. Onlar aqreqasiya prosesi nəticəsində yağın tərkibində çöküntülər əmələ gəlir və yağın istismar xassələrini pisləşdirir.

Göstərilmişdir ki, ДФ-11 aşqarı əlavə olunan yağlarla müqaisədə sulfid saxlayan yağlar nisbətən az ölçülü kolloid quruluşa malikdir.

Açar sözlər: sürtkü yağı, aşqar, kolloid stabilliyi, funksional-əvəzli sulfid, işığın dinamik səpilməsi, elektron paramaqnit rezonans, infraqırmızı spektroskopiya

COLLOIDAL-STRUCTURAL FEATURES AND COLLOID STABILITY OF COMPOSITIONS OF LUBRICANT OILS WITH ADDITIVES BASED ON FUNCTIONALLY-SUBSTITUTED SULFIDES

P.H.ASADOVA, K.Z.HUSEYNOV, S.A.SULEYMANOVA,
S.N.OSMANOVA, E.H.ISMAILOV

SUMMARY

The combination of dynamic light scattering (DLS), electron paramagnetic resonance (EPR) and infrared (IR) spectroscopy has investigated the colloidal structural features and the colloidal stability of M-40A oils depending on the composition of functionally substituted sulfides contained in them. The effect of the compounds obtained on the anti-wear properties of the I-40A oil was investigated. It is shown that paramagnetic asphaltene structures are formed during the operation of oils. The interaction of these structures with each other and with diamagnetic molecules of environment leads to the formation of colloidal structures with size of the order of 100 and more nm, the aggregation of which leads to precipitation and deterioration of the performance properties of oils. All synthesized sulphides have good anti-wear properties and by this indicator they surpass the well-known industrial equipment of DF-11, which can be explained by the structural features of these sulphides. It is shown that oils containing sulfides as an additive in comparison with oils containing zinc dithiophosphate, i.e. additive DF11 and subjected to testing, characterized by a smaller size of colloidal structures.

Keywords: lubricating oils, additives, colloidal stability, functionally substituted sulfides, dynamic light scattering, electron paramagnetic resonance, infrared spectroscopy

Поступила в редакцию: 10.10.2019 г.

Подписано к печати: 24.02.2020 г.

UOT 541.64+547.512

**VİNİLOKSI- VƏ (2-VİNİLOKSI)-ETOKSI ƏVƏZLİ
TSİKLOPROPİLASETALLARIN SİNTEZİ
VƏ RADİKAL POLİMERLƏŞMƏSİ**

***Ş.H.QARAYEVA, **R.Z.ŞAHNƏZƏRLİ,
*Q.Ə.RAMAZANOV, **A.M.QULİYEV
*Sumqayıt Dövlət Universiteti
**AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutu
Shabnam-1983@mail.ru**

Viniloksi- və (2-viniloksi-) etoksi əvəzli tsiklik və atsiklik tsiklopropilasetallar sintez edilmiş və onların radikal inisiatorlar iştirakında homopolimerləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Alınan polimerlərin tərkib və quruluşları spektral və kimyəvi analiz üsulları ilə öyrənilmiş, sintez edilmiş monomerlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətinə təsir edən amillər araşdırılmış və homopolimerlərin xassələri tədqiq edilmişdir.

Göstərilmişdir ki, polimerləşmə prosesi yalnız vinil qrupu hesabına gedir, tsiklopropil və asetal qrupları isə makromolekulların yan zəncirində toxunulmaz halda qalırlar.

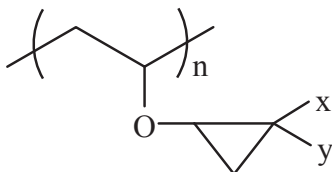
Açar sözlər: sadə vinil efiri, tsiklopropan, tsiklik asetal, radikal polimerləşmə

Məlumdur ki, makromolekullarının yan zəncirlərində kimyəvi aktiv funksional qruplar saxlayan polimerlər texnikanın müxtəlif sahələrində, o cümlədən foto- və elektronohəssas rezistlərin, bioloji fəal maddələrin, xüsusi təyinatlı materialların və s. hazırlanmasında geniş istifadə olunurlar [1,2].

Sadə vinil efirləri reaksiyayaqabil monomerlər və modifikatorlar kimi xüsusu təyinatlı materialların alınmasında mühüm əhəmiyyət kəsb edirlər. Onlardan polimerlərə əlavələr kimi istifadə edildikdə alınan kompozisiya materiallarının plastikliyi, adgeziya qabiliyyəti və termiki davamlılıqları yüksək olur. Belə ki, müəyyən edilmişdir ki, qlikolların (həmçinin oliqoetilenqlikolun) divinil və vinilqlisidil efirləri Li-akkumulyatorlarında elektrolitlər üçün modifikator kimi yararlıdırlar [3].

Etilen qlikolun vinil qlisidil efiri (viniloks) əsasında alınan polimerlərdən proton keçirən membranların hazırlanmasında istifadə edilir [4]. Etilen qlikolun və digər qlikolların monovinil efirlərinin radikal inisiatorlar iştirakında homopolimerləşməsi ilə oliqomer məhsulları alınır. Bununla bərabər həmin monomerlərin vinil birləşmələri ilə radikal birgəpolimerləşməsi nəticəsində yüksəkmolekullu maddələr də alınır.

Vinil efirlərinin, o cümlədən tsiklopropan tərkibli sadə vinil efirləri və onların funksional törəmələrinin sintezi və polimerləşməsi sahəsində bir sıra tədqiqat işləri aparılmışdır [5,6]. Göstərilmişdir ki, həmin monomerlərin həm məhlulda, həm də kütlədə radikal inisiyatorların iştirakında polimerləşməsi yalnız ikiqat rabitənin açılması hesabına gedir və aşağıdakı quruluşda homopolimerlər alınır:



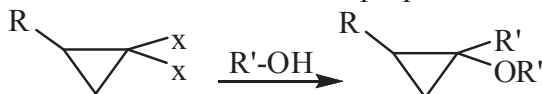
$x=H$; $y=Cl$; CO_2Et ; $COOH$; CH_2OMe ;

$x=y=Cl$; CO_2Et ; $COOH$; CH_2OMe

Həmin monomerlərin polimerləşmə reaksiyalarının yalnız vinil qrupunun hesabına getməsi spektral analiz metodlarından və model reaksiyalarından (tiolların ikiqat rabitəyə radikal inisiyatorların iştirakında birləşməsi) alınan nəticələrə əsaslanır [7].

Təqdim olunan işin məqsədi yeni funksionaləvəzli tsiklopropan tərkibli sadə vinil efirlərinin sintezi və onların əsasında homopolimerlərin alınma şəraitinin müəyyən edilməsi, alınan polimerlərin tərkib və quruluşlarının öyrənilməsi və monomerlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin təyinindən ibarətdir.

1,1-dihalobirləşmələrin spirtlərlə reaksiyası böyük maraq doğurur. Belə ki, bu reaksiya nəticəsində alkoksivəzli tsiklopropanlar alınır:

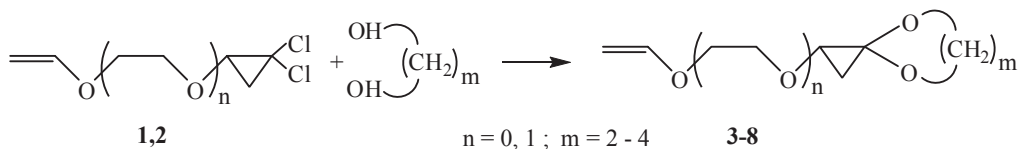


Hem-dihalotsiklopropan birləşmələri köməkçi maddələr kimi daha mürekkəb və qiymətli xassələrə malik maddələrin sintezində geniş istifadə olunurlar. Bu tip birləşmələrin müxtəlif reagentlərlə qarşılıqlı təsiri üç tip reaksiyanın getməsinə səbəb olur: halogen atomlarının reduksiyası, onların əvəz edilməsi və tsiklin qırılması ilə olefin, dien və allen tipli birləşmələrin alınması [8-10].

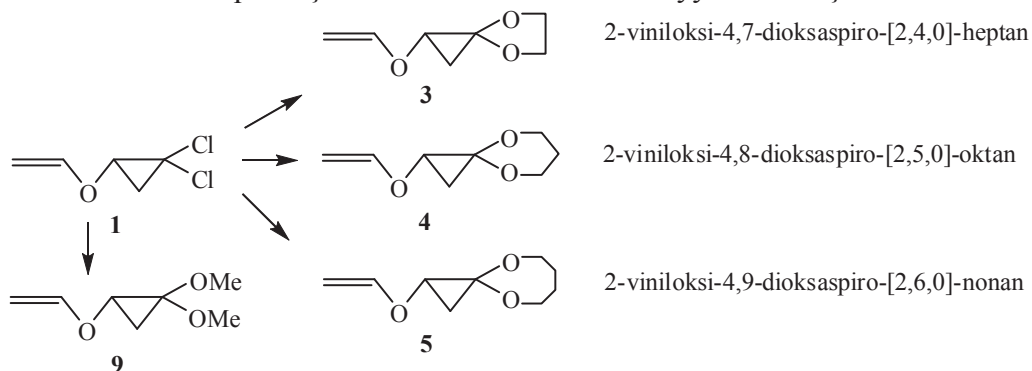
Halogen atomlarının hidrogen atomları ilə əvəz edilməsi bir çox üsullarla həyata keçirilir. Halogen atomlarının başqa qrup və fraqmentlərlə əvəz olunması isə bir qədər çətin gedən reaksiyadır və əlavə məhsulların alınması ilə müşayiət olunur.

Viniləvəzli hemdixlorotsiklopropanla müxtəlif alkandiollar arasında reaksiya yapon tədqiqatçıları tərəfindən NaH iştirakında aparılmış və tsiklik quruluşlu tsiklopropil asetatlar alınmışdır [11].

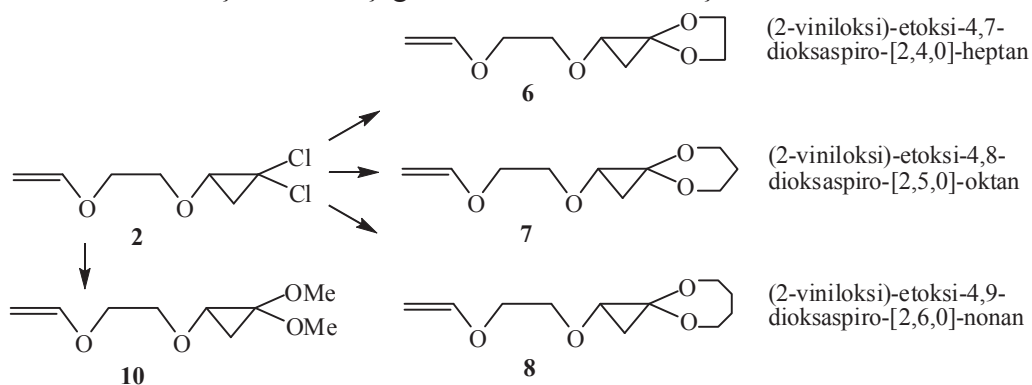
Analoji metodika üzrə tərəfimizdən sintez edilmiş hemdixlorəvəzli tsiklopropil vinil efirləri **1** və **2** əsasında viniloksi- və (2-viniloksi-) etoksi əvəzli tsiklopropilasetallar **3-8** alınmışdır. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Seçilmiş optimal şəraitdə aşağıdakı quruluşa malik tsiklik və atsiklik viniloksi- və (2-viniloksi-) etoksi əvəzli tsiklopropilasetallar sintez edilmiş, onların tərkib və quruluşları analitik metodlarla müəyyən edilmişdir.

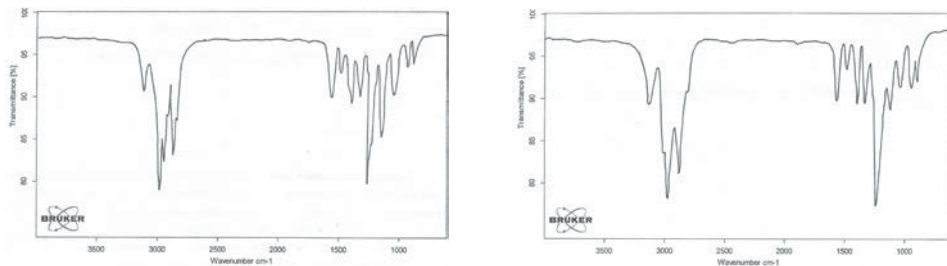


2-viniloksi-(etoksi-) əvəzli tsiklopropilasetallar (**6-8,10**) da **3-5,9** birləşmələrinin sintezi şəraitində aşağıdakı sxem üzrə alınmışdır:



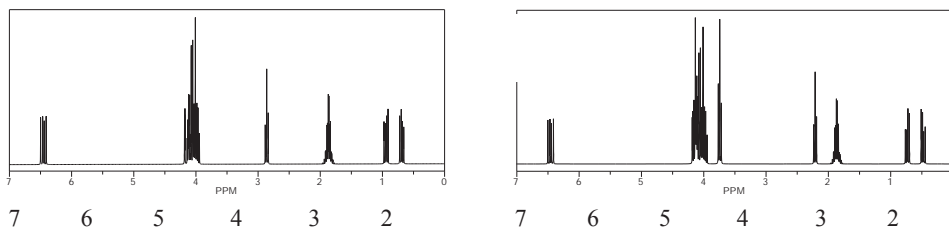
Reaksiyadan sonra vakuumda distillə ilə ayrılmış birləşmələr **3-10** qaz-mayə xromatoqrafiyası vasitəsilə analiz edilərək təmizlik dərəcələri təyin edilmiş və bir sıra fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən olunmuşdur.

Alınan tsiklik tsiklopropilasetalların **3-10** İQ-spektrlərində ikiqat C=C-rabitələrinə, sadə efir qruplarına və tsiklopropan həlqəsinə aid olan udulma zolaqlarının olması, hidroksil və xlor atomlarına aid olan udulma zolaqlarının isə olmaması əvəz olunma reaksiyasının getməsini sübut edir (şəkil 1). Şəkil 1-də sintez edilmiş **4** və **7** birləşmələrin İQ spektrləri verilmişdir.



Şək. 1. Sintez edilmiş 4 və 7 birləşmələrinin İQ spektrləri.

İQ-spektrlərin analizindən alınan nəticələr az informasiyaya malik olduğundan alınan birləşmələrin quruluşlarını daha dəqiq müəyyən etmək üçün onların NMR-spektrləri çəkilmişdir (şəkil 2, cədvəl 1).

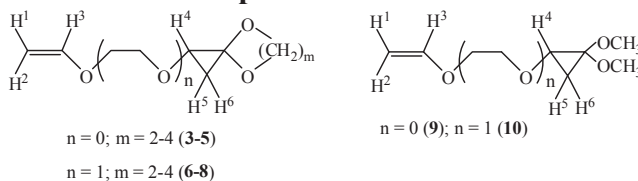


Şək.2. 4 və 7 birləşmələrin NMR-spektrləri.

Şəkil 2 və cədvəl 1-dən görünür ki, birləşmə 7-nin NMR-spektrlərində OCH₂CH₂O-qrupunun protonlarına aid olan siqnal $\delta=3.74-4.15$ m.h.-də yerləşir. Tsiklopropan həlqəsində olan CH₂-qrupunun protonları isə $\delta=0.76-1.42$ m.h. dublet xarakterli siqnal şəklində olurlar.

Cədvəl 1

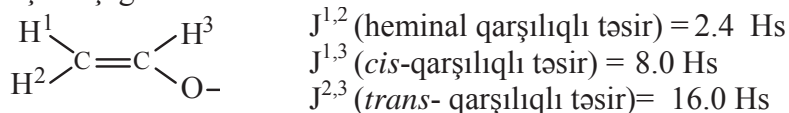
Viniloksi- və (2-viniloksi-) etoksi əvəzli tsiklorpopilasetalların NMR-spektrlərin nəticələri



Mono-merin şifri	Protonların və proton saxlayan qrupların kimyəvi sürüşmələri δ , m.h.							
	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	-OCH ₂ -, -OCH ₃	C-CH ₂ -C
3	4.86	5.04	5.87	1.97-2.25	1.03	1.37	3.95-4.05	-
4	4.03	4.15	6.45	2.86	0.94	0.69	3.99-4.09	1.83-1.88
5	4.03	4.15	6.45	2.86	0.94	0.69	3.70-3.60	1.53-1.55
6	4.03	4.15	6.45	2.21	0.73	0.48	3.74-4.13	-
7	4.03	4.15	6.45	2.21	0.73	0.48	3.74-4.13	1.83-1.88
8	4.03	4.15	6.45	2.21	0.73	0.48	3.60-4.13	1.53-1.55
9	4.03	4.15	6.45	2.86	0.94	0.69	3.30	-
10	4.03	4.15	6.45	2.21	0.73	0.48	3.74-4.13; 3.30	-

$\delta=1.82-2.85$ m.h.-dəki siqnal isə oksigen atomu ilə qonşuluqda olan tsiklopropanın CH-qrupunun protonuna aiddir. İkiqat rabitənin metilen qrupunun

protonları $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\delta=4.04$ m.h. və $\delta=4.16$ m.h.-də yerləşirlər. İkiqat rabi-tənin protonları arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən J -nın qiymətləri **6** sayılı birləşmə üçün aşağıdakı kimi olur:



Tsiklopropilasetalların alınmasında hemdixlortsiklopropil fraqmenti ilə yanaşı müxtəlif alkandiollardan, o cümlədən, 1,2-etandiol, 1,3-propandiol və 1,4-butandiol dan istifadə edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, alınan birləşmələr asetal tsiklinə daxil olan üzvlərin sayı ilə fərqlənilir. Belə ki, müxtəlif ölçülü tsikllərin molekulun ümumi reaksiyaya girmə qabiliyyətinə və həmçinin vinil qrupuna təsirləri də müxtəlif olmalıdır. Bu mülahizələri təsdiq etmək üçün sintez edilmiş monomerlərin homo- və birləşmə polimerləşmə reaksiyasında aktivlikləri müəyyən edilmişdir.

Aparılan tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, etandiolun iştirakı ilə (birləşmə **1**-dən) alınan tsiklik quruluşlu tsiklopropilasetalın çıxımı ($\approx 40\%$), digər alkandiollardan alınan birləşmələrin çıxımlarından çox olur. Belə ki, birləşmə **4**-ün çıxımı $\approx 20\%$, birləşmə **5**-in çıxımı cəmi 12-13% təşkil edir. Bu rəqəmlərdən belə nəticəyə gəlmək olur ki, alınan **3-5** birləşmələrdə tsiklik asetalın üzvlərinin sayı artdıqca, çıxım aşağı düşür: **3**(40%) > **4**(20%) > **5**(12-13%). Bu hal birləşmə **2**-dən alınan tsiklik tsiklopropilasetal birləşmələrinin də sintezi zamanı müşahidə olunur.

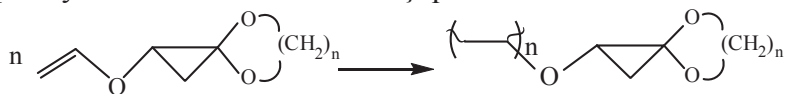
Reaksiyayaqabil funksional polimerlər almaq məqsədilə tsiklopropan həlqəsində kimyəvi aktiv qrupları olan tərəfimizdən sintez edilmiş viniloksit-siklopropil asetallar **3-10**-dan istifadə edilmişdir.

Sintez edilmiş birləşmələrin polimerləşməsi radikal inisiatorların iştirakında aparılmışdır.

3-10 monomerlərinin radikal inisiatorlar iştirakında polimerləşməsi nəticəsində alınan maddələr poliar həlledicilərdə (DMF, THF, aseton, xlorlu karbohidrogenlər və s.) yaxşı həll olurlar. Alınan funksional polimerlərin quruluşları analitik metodlardan, o cümlədən spektral analiz üsullarından istifadə etməklə müəyyən edilmişdir. Polimerləşmə prosesi ABİN (azo-bis-izobutironitril), BP (benzoil peroksid), DTBP (di-tret-butilperoksid) iştirakında müxtəlif temperaturlarda həm həlledicidə, həm də kütlədə aparılmışdır. Təcrübi nəticələr göstərdi ki, polimerləşmə prosesində əmələ gələn polimerlər aşağı molekul kütləsinə malik olurlar (reaksiya şəraitindən asılı olmayaraq, polimerləşmə dərəcəsi 15-30 olur). Nisbətən böyük molekul kütləsinə malik polimerlərin alınması monomer **3**-ün polimerləşməsi zamanı müşahidə olunur. Bu nəticə alınan oliqomerlərin xarakterik özlülüklerini müəyyən etməklə və onların xromatogramlarını araşdırmaqla müəyyən edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, **3-10** monomerlərin homopolimerləşməsi selektiv olaraq ikiqat rabi-tənin açılması hesabına gedir və bu zaman tsiklopropila-

setal qrupları yan zəncirdə toxunulmamış qalırlar.



Alınan homopolimerlərin quruluşları sintez olunmuş polimerlərin və ilkin monomerlərin İQ-spektrlərinin müqayisəsi ilə də müəyyən edilmişdir. Belə ki, İQ-spektrlərdən aydın görünür ki, monomerlərin spektrində olan ikiqat rabitəyə məxsus intensiv udulma zolaqları ($1620-1645 \text{ sm}^{-1}$) polimerləşmə zamanı itir. Bununla bərabər tsiklopropan həlqəsinə və asetal qruplarına aid olan udulma zolaqlarının ($1030-1040$ və $1060-1100 \text{ sm}^{-1}$) polimerlərin İQ-spektrlərində olması polimerləşmə zamanı prosesin yalnız vinil qrupunun iştirakı ilə getməsini təsdiq edir.

Monomerlərin NMR-spektrlərində vinil qrupunun protonlarına aid olan siqnallar (cədvəl 1.) onların əsasında alınmış polimerlərin spektrlərində müşahidə olunmurlar. Tsiklopropan həlqəsinin və digər funksional qrupların protonlarına aid olan rezonans siqnalların polimerlərin spektrlərində olması ilə əlaqədar belə nəticəyə gəlmək olar ki, polimerləşmə zamanı həmin qruplar polimerləşmə prosesində iştirak etmirlər və toxunulmaz halda qalırlar.

Əldə edilən təcrübi nəticələr onu göstərir ki, aşağı temperaturlarda polimerin çıxımı az olur. Temperaturun artırılması polimerin çıxımını artırır. Belə ki, $60-70^{\circ}\text{C}$ -də ABİN iştirakında 6 saat müddətində polimerin çıxımı nisbətən az olur, $100-120^{\circ}\text{C}$ -də isə çıxım 3 dəfə artır. Monomer 4-ün timsalında Arrenius tənliyinə uyğun olaraq hesablanmış homopolimerləşmənin aktivləşmə enerjisi $E_{ak.} = 120 \text{ kC/mol}$ -a bərabərdir.

Cədvəl 2-də sintez olunmuş monomerlərin polimerləşmə şəraiti və alınan polimerlərin bəzi göstəriciləri verilmişdir.

Cədvəl 2

Sintez edilmiş 3-10 monomerlərin radikal polimerləşmə şəraiti və nəticələri (həlledici – benzol, polimerləşmə müddəti – 48 saat).

Monomerin şifri	T, °C	İnisiyatorun növü	İnisiyatorun miqdarı, mol %	Polimerin çıxımı, %	$[\eta]^*$, dl/q	MK**
3	60	ABİN	0.5	42	0.481	2800
	80	BP	0.3	37	0.465	2700
	120	DTBP	0.3	48	0.353	2000
4	60	ABİN	0.6	38	0.435	2500
	80	BP	0.3	33	0.386	2200
	120	DTBP	0.3	47	0.356	2100
5	60	ABİN	0.6	17	0.356	2000
6	60	ABİN	0.6	39	0.379	2200
7	80	BP	0.3	32	0.360	2100
8	80	BP	0.3	30	0.352	2000
9	60	ABİN	0.6	49	0.495	2900
10	80	BP	0.3	41	0.482	2800

* – 0.5 q 100 ml-də tetrahidrofuranda 20°C -də təyin olunmuşdur;

** – $K=3.98 \cdot 10^4$ və $a=0.75$ qiymətlərinə əsasən hesablanmışdır.

Polimerləşmə prosesi zamanı inisiatorun qatılığının artırılması polimerin molekul kütləsinin və onun xarakterik özlülüyünün qiymətinə, demək olar ki, təsir etmir. Bu alınan polimerlərin gel xromatoqramlarından görünür. Polimerləşmə müddətinin artırılması da alınan polimerlərin molekul kütləsinin qiymətinə təsir etmir. Yalnız polimerləşmə müddətinin artırılması alınan polimerlərin çıxımlarına təsir edir və onları artırır.

Sintez edilmiş monomerlərin **3-10** quruluşları ilə onların polimerləşmə qabiliyyətləri arasındakı asılılığı müəyyən etmək məqsədilə biz eyni şəraitdə və eyni inisiator iştirakında (inisiator – ABİN, həlledici benzol, polimerləşmə müddəti 5 saat, temperatur 70°C) həmin monomerlərin polimerləşməsini aparmışıq.

Müəyyən olunmuşdur ki, ən yüksək aktivlik göstərən monomer **3**, ən aşağı aktivlik göstərən monomer isə **8**-dir. Tsiklopropan fraqmentlərində asetal həlqələrindəki üzvlərin sayının artması onların reaksiyaya girmə qabiliyyətlərini bir qədər azaldır. Belə ki, monomer **3**-dən monomer **5**-ə və monomer **6**-dan monomer **8**-ə keçid zamanı aktivlik aşağı düşür. Ən aktiv monomer 5-üzvlü asetal həlqəsi və ən zəif isə 7-üzvlü asetal həlqəsi olan monomerdir. Ehtimal etmək olar ki, monomerlərin bu cür aktivliyi asetal qruplarının yaratdığı fəza çətinlikləri ilə əlaqədardır.

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş monomerlərin **3-10** reaksiyaya girmə qabiliyyətləri tsiklopropan həlqəsinin vinil qrupuna nisbətən vəziyyətindən və tsiklik asetal qruplarının ölçülərindən asılıdır. Bununla yanaşı, bu barədə birmənalı fikir söyləmək bir qədər çətinidir, ona görə ki, monomerlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətlərini yalnız elektron və sterik faktorlar deyil, həmçinin polimer zəncirinin uzanması və qırılması arasında olan fərqlər də müəyyən edir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

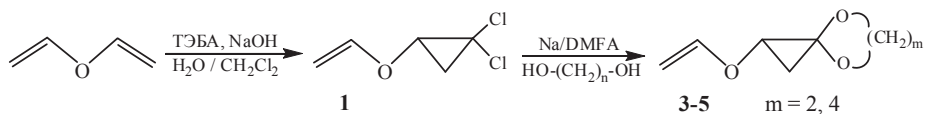
İlkin monomerlərin və homopolimerlərin, modifikasiya olunmuş polimerlərin İQ-spektrləri “Spekord” M-80 cihazında KBr, NaCl və LiF prizmaları diapazonunda nazik təbəqələr şəklində çəkilmişdir.

NMR-spektrləri “Tesla firmasının BS-487B (80 MHz) markalı spektrometrində (daxili standart-heksametildisiloksan) çəkilmişdir. Protonların kimyəvi sürüşmələri δ -şkalasında (m.h.) verilmişdir.

Sintez edilmiş monomerlərin təmizlik dərəcəsi QM-xromatoqrafi vasitəsilə müəyyən edilmişdir (LXM-8MD). Maye faza kimi Apiezon-L (15%) və karbovaks-20M (15%), daşıyıcı kimi xromaton və tselit-547, qaz isə helium istifadə edilmişdir.

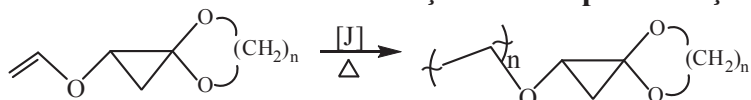
Polimerlərin xarakteristik özlülükləri müxtəlif həlledicilərdə Ostvald viskozimetrində təyin edilmişdir.

Viniloksi və (2-viniloksi-) etoksi əvəzli tsiklopropil asetalların sintezi 3-10 sayılı birləşmələrin sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır.



0,18 q-mol NaH-ın DMF (75ml) məhlulunun üzərinə 0°C-də damcı-damcı müvafiq alkandiolun (0,075 q-mol) DMF-də (20 ml) məhlulu əlavə edilir və sonradan isə 1,1-dixlor-2-viniloksi və (2-vinilkosi-) etoksi tsiklopropanın (75 mmol) DMF-də (10 ml) əlavə olunur. Otaq temperaturunda 10 saat müddətində qarışdırdıqdan sonra qarışığın üzərinə su (400 ml) əlavə olunur. Qarışıq efirlə (200 ml) ekstrasiya olunur, üzvi hissə NaHCO₃ ilə (2 dəfə hər dəfə 400 ml olmaqla) yuyulur, susuz Na₂SO₄ üzərində qurudulur və efir qovulur. Qalıq aşağı təzyiqdə distillə edilir. Rəngsiz yağvari maddələr alınır.

3-10 monomerlərinin radikal inisiyatorlar iştirakında polimerləşməsi



Polimerləşmə ampulunda monomerin (2 mmol) üzərinə müvafiq inisiyator əlavə edilir. Ampul soyudulur, inert qazla doldurulur, ağzı lehimlənir və 48 saat müddətində 60-120°C-də qızdırılır. Polimerləşmənin sonunda ampula soyuduldu, sındırıldı və alınan polimer yenidən çökdürülmə üsulu ilə təmizlə-nərək vaakum quruducusunda quruduldu.

ƏDƏBİYYAT

1. Mangold C., Dingels C., Obermeier B., Frey H., Wurm F. PEG-based Multifunctional Polyethers with Highly Reactive Vinyl-Ether Side Chains for Click-Type Functionalization. // *Macromolecules*, 2011, V.44, N 16, p.6326–6334
2. Goethals E.J., Reyntjens W., Lievens S. Poly(vinyl ethers) as building blocks for new materials. // *Macromolecular Symposia*, 1998, V.132, N 1, p.57-64
3. Маркова М.В., Могнонов Д.М., Морозова Л.В. и др. Композиционные протонпроводящие мембраны на основе поливинилглицидилового эфира этиленгликоля. // *Высокомолек. соед.* 2014, сер. Б, Т.56, № 2, с.216-225
4. Минакова Т.Т., Морозова Л.В., Трофимов Б.А. Модификация свойств эпоксидной смолы на основе винилглицидилового эфира этиленгликоля. // *Журн. Прикл. Химии*. 1977, № 12, с.2734-2735
5. Шахназарли Р.З., Гулиев А.М. Реакционная способность двойной связи винилалкил(циклоалкил)овых эфиров в реакциях с этоксикарбонилкарбеном. // *Сборн. науч. трудов XXVI Междунар. Научно-технич. Конфер. «Реактив-2012»*. Минск, 2013, С.76-84
6. Шахназарли Р.З. Синтез и полимеризация функциональнозамещенных винилоксициклопропанов. // *XII Нумановские чтения*. Душанбе, 2015. с.163-166
7. Гулиев М.Ф., Гулиев А.М., Рамазанов Г.А. Свободнорадикальное присоединение тиофенола к ацетоксиметилзамещенным винилциклопропанам. // *Химические проблемы*, 2004, № 4, с. 12-16
8. Зефирова Н.С., Казимирчик И.В., Лукин К.А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука, 1985, с.144-152
9. *Современные методы органического синтеза*. / Под ред. Иоффе Б.В. Изд-во ЛГУ, 1980, с.5-60
10. Аминов Э.К., Казакова А.Н., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Реакции хлоралкил-гем-

- дихлорциклопропанов с аминами. // Журн.общей химии. 2014, Т.84, № 1, с.20-23
11. Sanda F., Takata T., Endo T. Vinylcyclopropanone cyclic acetal – synthesis, polymerization, structure of the polymer and mechanism of the polymerization. // Macromol. 1994, V.27, p.1099-1111

СИНТЕЗ И РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВНИЛОКСИ- И 2-ВНИЛОКСИ-(ЭТОКСИ)ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПИЛАЦЕТАЛЕЙ

Ш.Г.ГАРАЕВА, Р.З.ШАХНАЗАРЛИ, Г.А.РАМАЗАНОВ, А.М.ГУЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

Синтезированы винилокси- и (2-винилокси-) этоксизамещенные циклические и ациклические циклопропилацетали, исследована их полимеризация в условиях радикального инициирования. С применением химических методов анализа и спектроскопических исследований установлены состав и структура полученных полимеров, выявлены факторы влияющие на реакционную способность синтезированных мономеров, а также изучены их некоторые свойства.

Показано, что полимеризация протекает только за счет винильной группы, а циклопропильные и ацетальные группы остаются в боковой цепи макромолекулы в неза- тронутом виде.

Ключевые слова: простой виниловый эфир, циклопропан, циклический ацеталь, радикальная полимеризация.

SYNTHESIS AND RADICAL POLYMERIZATION OF VINILOXY- AND 2-VINILOXY-(ETHOXY)SUBSTITUTED CYCLOPROPYLACETALS

Sh.G.GARAYEVA, R.Z.SHAHNAZARLI, G.A.RAMAZANOV, A.M.GULIYEV

SUMMARY

Vinyloxy- and vinyloxy-(2-ethoxy)substituted cyclic and acyclic cyclopropylacetals have been synthesized, their polymerization in the conditions of radical in initiation has been investigated. With use of the chemical methods of analysis and spectroscopic investigations the composition and structure of the obtained polymers have been established, and also their some properties have been studied. The factors influencing on reactivity of the synthesized monomers have been revealed.

It has been shown that the polymerization proceeds only due to the vinyl group but cyclopropyl and acetal groups remain in the side chain of the macromolecule in an unaffected form.

Key words: vinyl ether, cyclopropane, cyclic acetal, radical polymerization.

Redaksiyaya daxil oldu: 17.10.2019-cu il

Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il

УДК. 543.62:543.42:546.98

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) СОРБЕНТОМ,
СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТЫ
1-АМИНО -4- ГИДРОХЛОРИД-2-СУЛЬФОКИСЛОТА****У.М.АБИЛОВА*, С.Р.ГАДЖИЕВА*,
Э.Н.ГАШИМОВА**, Ф.М.ЧЫРАГОВ******Бакинский Государственный Университет******Азербайджанский Государственный Университет
нефти и промышленности
u.abilova@mail.ru**

Был синтезирован новый полимерный сорбент на основе малеин-ангидридного стирольного сополимера модифицированно 1-амино-4-гидрохлорид-2-сульфокислота в присутствии формальдегида. Полученный сорбент был идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Термическая стойкость сорбента и, образованных им совместно с металлами полихелатов, была определена с помощью термогравиметрического анализа. Определены оптимальные условия сорбции.

Ключевые слова: палладия(II), синтетический сорбент, концентрирование, фотометрическое определение.

В избирательном концентрировании благородных металлов используются различные органические и неорганические сорбенты. Из литературы известно, что полимерные хелатные сорбенты вследствие простоты применения, скорости и высокой эффективности, являются наиболее важными. Полимерные хелатные сорбенты характеризуются химически активной группой матрицы. Эти химически активные группы обладают свойством образовывать хелатные и ионные ассоциаты с металлами, находящимися в растворе. В комплексообразующих сорбентах процесс сорбции происходит за счет образования комплекса между благородными металлами и функциональными группами ионов. Известно, что ионы палладия в отличие от других ионов свойственно в кислой среде образовывать более стойкие комплексы с азот и серосодержащими лигандами [1-5]. Наряду с этим гетероциклические азо и аминокгруппы содержащие сорбенты для сорбции палладия(II). Сорбционная емкость этих сорбентов соответственно POLIORQS 33-3.2 ммоль/г и POLIORQS 15-1.7 ммоль/г. Процесс сорбции происходит в среде 1М HCl кислоты [6]. Недостатком

этого сорбента является его низкая сорбционная емкость по палладию (II).

В последнее время одним из широко распространенных методов является различное модифицирование сополимеров. С этой целью был синтезирован новый сорбент, полученный химической модификацией малеин-ангидрид-стирольного сополимера 1-амино-4- гидрохлорид-2-сульфо-кислотным фрагментом. Полученный сорбент был идентифицирован с помощью ИК-метода. Термическая стойкость сорбента и, образованных им совместно с металлами полихелатов, была определена с помощью термогравиметрического анализа. Были изучены сорбционные свойства сорбента присутствием палладия – влияние кислотности среды, зависимость процесса от времени, заряда иона и процесс десорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и реагенты. Использованы реактивы квалификации х.ч. Раствор ионов Pd(II) концентрацией 10^{-3} мг/дм³ был приготовлен из соли PdCl₂, и его концентрация была уточнена путем сравнения со стандартами. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Для поддержания постоянного pH среду был использован аммоний-ацетатный буферный раствор (pH 3-11) и фиксанал HCl (pH 0-2). Для поддержания постоянной ионной силы использовали раствор KCl.

Равновесная концентрация ионов Pd(II) была установлена спектроскопическим методом с помощью реактива на основе пирогаллола 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол (R) и синтезирован азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабокислой среде по методике [7].

В качестве твердой фазы использовали сорбент содержащий фрагменты 1-амино-4-гидрохлорид-2-сульфо-кислоты. Он синтезирован по методике [8]. Он представляет собой порошок белого цвета, не растворимый в воде, кислотах, слабых щелочах и органических растворителях. Для применения в анализе гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0,14 мм).

Аппаратура. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере PHS-25. Оптическую плотность измеряли на фотокolorиметре КФК 2 (l=1см). ИК-спектры сорбента и термограмма изучались на "Varian 3600 FI- IR" и "СТАРТ 1600".

Методика эксперимента. Сорбцию изучали в статических условиях. При изучении сорбции в статических условиях в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор металлов, добавляли аммиачно-ацетатный буферный раствор для создания необходимой кислотности до объема 20 мл. Вносили 0,05 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и оставляли на оптимальной времени затем раствор декантиро-

вали. В элюате концентрацию палладия определяли фотометрическим методом. Концентрация рассчитана с использованием градуировочного графика, полученные результаты обработаны статистически [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Полученный сорбент был идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Деформационные (673, 700, 761, 821, 899, 1594 см^{-1}) и валентные (3032 см^{-1}) колебания С–Н связи бензольного кольца; деформационные (1454 см^{-1}) и валентные (2926 см^{-1}) колебания С–Н связи в СН и CH_2 группах; деформационные (1509, 1628 см^{-1}) и валентные (3238, 3373 см^{-1}) колебания N–H связи; валентные (1705 см^{-1}) колебания С=О связи в кислотной группе; валентные (1141 см^{-1}) колебания С–О связи в кислотной группе; валентные (1776 см^{-1}) колебания С=О связи в группе сложных эфиров; валентные (1052, 1089 см^{-1}) колебания С–О связи в группе сложных эфиров; валентные (1301 см^{-1}) колебания $\text{C}_{\text{ар}}\text{--N}$ связи; валентные (1193 см^{-1}) колебания $\text{SO}_2\text{--N}$ связи. В ИК-спектре сорбента 3605–3180 см^{-1} [валентные колебания –ОН группы в карбоксильной группе, в том числе –валентные колебания NH-группы (3363–3182 см^{-1})], валентные колебания –С=О связи в карбоксильной группе 1704–721 см^{-1} , 1704–1152 см^{-1} (валентные и деформационные колебания группы С–Н), 1304–1152 см^{-1} (валентные колебания С–С связи в бензольном кольце), 721–823 см^{-1} (деформационные колебания С–С в бензольном кольце).

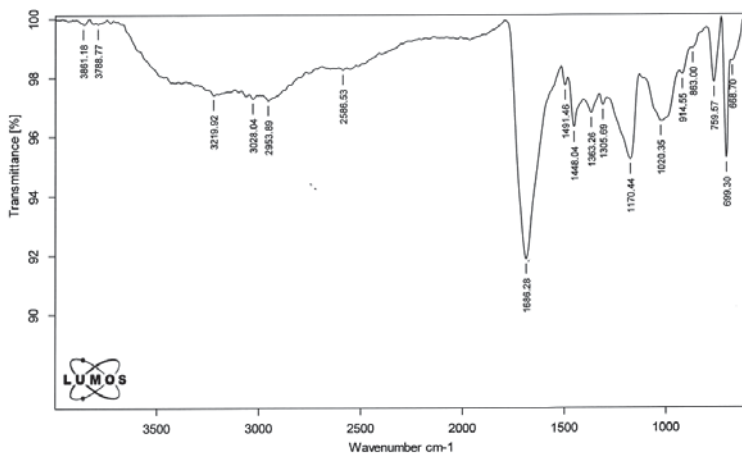


Рис.1 ИК-спектр сорбента, содержащего 1-амино -4- гидрохлорид-2-сульфоуксусной кислоты.

Термическая устойчивость сорбента была изучена термогравиметрическим методом. Сравнение термической устойчивости сорбента и образующего им полихелата с ионом Pd(II) показало, что последний более термически устойчив, чем сорбент. Из термограммы сорбента (рис.3) становится ясным, что имеющий место при 160°C эндотермический эффект связан с отделением воды и прочих примесей, наблюдаемый слабый эн-

дотермический эффект в интервале температур 160-365°C – связан с деструкцией макромолекул и окислением (или горением), образующихся в ходе деструкции фрагментов, и приводящих к уменьшению массы (потеря массы – 42,67%), а сильный экзотермический эффект в интервале температур 400-610°C вызвано полным сгоранием исследуемого полимера (уменьшение массы – 35%).

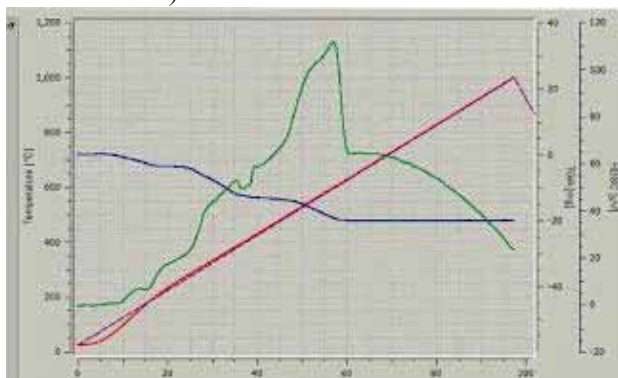


Рис.2 Термограмма сорбента, содержащего 1-амино-4-гидрохлорид-2-сульфокислоты.

Влияние кислотности на сорбцию. Максимальная степень извлечения палладия сорбентом достигается из растворов с pH 4. Было исследовано зависимость сорбции от времени. Результаты исследования показали, что сорбционное равновесие достигается после 2-х часового контакта сорбента с металлами. Для всех дальнейших экспериментов время для установления сорбционного равновесия составило 2 часа.

Влияние ионной силы раствора изучено фотометрическим методом сорбировали из растворов, содержащих 0,1-1,4 М КСl. Результаты исследования показали, что значительное уменьшение сорбции металлов из растворов КСl с концентрацией более 1,4 М.

Влияние концентрации палладия(II) сорбцию. С увеличением концентрации палладия(II) в растворе увеличивается их сорбция и при концентрации $8 \cdot 10^{-3}$ М становится максимальной (pH 4, $C_{Pd^{2+}} = 8 \cdot 10^{-3}$ М, $V_{об.} = 20$ мл, $m_{сорб.} = 0,05$ г, статическая емкость = 521 мг/г (для палладия))

Исследована возможность и определены условия десорбции металлов разными минеральными кислотами после концентрирования на предлагаемом сорбенте (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) сорбента. Результаты анализа показали, что палладия(II) количественно десорбируется 2М HClO₄. Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования матрицы сополимера малеинового ангидрида-стирола, модифицированной 1-амино-4-гидрохлорид-2-сульфокислот для сорбционно-фотометрического определения палладия(II). Сорбент, примененный

для определения микро количеств палладия(II) в полиметаллической руде. Его можно использовать повторно после регенерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blok H., Morse R.D., Twaites B.L. // J. Geochem. Explor. 1986. V. 25. № 1-2. P. 243-244.
2. Hall G.E.M., Bonham C.G.F. // J. Geochem. Explor. 1988. V. 30. № 3. P. 255-289.
3. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Сост. и ред. Ю.А. Золотев, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал'УРСС. 2003. 592 с.
4. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Афонин В.М. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). 2006. Т. L. № 4. С.19-25, '
5. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984.173 с.
6. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 678.
7. Gambarov D.G. (1984). Diss. doc. chem. sciences. M. 295 p (In Russian).
8. Alieva RA, Veliev VN, Gamidov SZ, Chyragov F.M. (2006). Chemical problems. № 3. 496 (In Russian).
9. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. (1972). A practical guide to photometric and spectrophotometric method of analyses. KHIMIYA. (In Russian).

TƏRKİBİNDƏ 1-AMİNO-4-HİDROKLORİD-2-SULFOTURŞU FRAQMENTİ SAXLAYAN SORBENTLƏ PALLADIUM(II) İONUNUN QATILAŞDIRILMASI

U.M.ƏBİLOVA, S.R.HACIYEVA, E.N.HƏŞİMOVA, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Malein anhidridi stirol sopolimeri əsasında formaldehid və 1-amino-4-hidroklorid-2-sulfoturşu iştirakında yeni polimer sorbent sintez edilmişdir. Alınmış sorbent İQ metodu ilə identifikasiya edilmişdir. Sorbentin və onun metalla əmələ gətirdiyi polixelatların temperatura qarşı davamlılığı termoqravimetrik analiz metodu ilə müəyyən olunmuşdur. Sorbsiya prosesinin optimal şəraiti müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: palladium(II), sintetik sorbent, konsentrtasiya, fotometrik təyinat.

CONCENTRATION OF PALLADIUM (II) WITH SORBENT CONTAINING THE 1-AMİNO-4-HYDROCHLORIDUM -2-SULFONIC ACID FRAGMENT

U.M.ABİLOVA, S.R.HACIYEVA, E.N.HASHİMOVA, F.M.CHYRAGOV

SUMMARY

A new polymer sorbent was synthesized on the basis of the maleic anhydride styrene copolymer and formaldehyde, as well as 1-amino-4-hydrochloridum-2-sulfonic acid. The resulting sorbent was identified by IR spectroscopy. Thermal resistance of the sorbent and, formed polychelates, was determined by thermogravimetric analysis. Optimal conditions of sorption are determined.

Key words: palladium(II), sorbent, concentration, photometric determination.

Поступила в редакцию: 28.06.2019 г.

Подписано к печати: 24.02.2020 г.

UOT 541.73:547.458.81

PbS/LİH-PVS NANOKOMPOZİTİNİN SİLAR METODU İLƏ SİNTEZİ

X.A.İBRAHİMOVA, A.Ə.ƏZİZOV, O.O.BALAYEVA,
R.M.ALOSMANOV, G.Q.MÜRSƏLOVA*Bakı Dövlət Universiteti*
khazangul.ibrahimova1994@mail.ru

Məqalədə qurğuşun (II) sulfid nanohissəciklərinin polivinil spirti matrisində sintezi ZnAl-laylı ikili hidrokssidi ilə modifikasiya əsasında $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ birləşməsindən istifadə etməklə "ardıcıl ion qatının adsorbsiyası və reaksiyası" (SİLAR) metodu ilə aparılmasından bəhs olunur. Nanokompozitin sintezi otaq temperaturunda aparılmış, sulfidləşdirici reagent kimi $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ duzunun sulu məhlulundan istifadə olunmuşdur. Difraktometrədən alınan nəticələrə görə polimer matrisdə kubik quruluşlu PbS nanokristalları formalaşmışdır. ZnAl-LİH/PVS əsasında alınmış qurğuşun (II)sulfid nanohissəciklərinin orta ölçüsü 3-cü dövrdə 2,2 nm, 6-cı dövrdən sonra 2 nm olmuşdur. Nanokompozitdə optiki qadağan olunmuş zonanın eni 2,7 eV təşkil edir.

Açar sözlər: polimer nanokompozit, qurğuşun (II) sulfid, yarımkeçirici, optiki xassələr, quruluş xassələri.

Son illər polimerlər əsasında alınan nanokompozitlərə maraq artmışdır [1]. Yarımkeçirici nanokompozitlərin kvant ölçüsünün təsirləri və tətbiq sahələrinə dair çox sayda tədqiqat işləri aparılmışdır [2,4]. Nanoquruluşlu materiallar optiki, elektrik, maqnit xassələri ilə seçilən, yüksək səth sahəsinə malik olan birləşmələrdir [3].

PbS/PVS nanokompozitləri optik, struktur, istilik və mexaniki üsullardan istifadə etməklə xarakterizə olunurdu [4].

Nanohissəciklər arasında qurğuşun(II)sulfid özünün optiki xüsusiyyətləri və qadağan olunmuş zonanın eninin dar olması ilə seçilən vacib yarımkeçirici olduğu sübut edilmişdir (otaq temperaturunda 0,41 eV) [4,5]. PbS tərkibli nanokompozitdə qadağan olunmuş zonanın eni nanohissəciklərin ölçüsündən asılı olaraq dəyişə bilər [5]. PbS nanohissəcikləri günəş batareyaları [6], işıq yayan diodlar [7], infraqırmızı detektor [8], qaz sensoru [9], optiki gücləndirici kimi tətbiq olunur [10]. PbS nanokristalları işıq yayan diodlar kimi elektroluminisent cihazlarında istifadə olunur [7].

Dışaker Xumar və onun əməkdaşları vahid PbS nanohissəciklərini səthi aktiv maddədən istifadə edərək sintez etmişlər [11]. PbS strukturları hidroter-

mal böyümə metodu ilə səthi aktiv maddə və yaxud prekursor kimi qurğuşun asetat və sirkə turşusundan istifadə etməklə sintez edilmişdir. Qapalı PbS nanaqillər aşqar kimi üzvi molekullardan istifadə etməklə hidrotermal üsulla hazırlana bilər [11,12].

Qurğuşun(II) sulfid nanokristal kimyəvi hamam çökməsi (CBD) üsulu ilə uğurla sintez edilmişdir [13].

Son zamanlarda müxtəlif metodlardan istifadə edərək PbS, CdS və CdS_xSe_{1-x} nanohissəcikləri polimer matrislərdə sintez edilmişdir [14,15].

Təqdim olunan işdə polivinil spirti matrisində ZnAl-laylı ikili hidrokسيد alınmış və modifikat əsasında sulfidləşdirici reagent kimi $Na_2S \cdot 9H_2O$ birləşməsindən istifadə etməklə PbS nanokristalları sintez olunmuşdur. Sintez prosesi otaq temperaturunda “ardıcıl ion qatının adsorbsiyası və reaksiyası” (SİLAR) metodu ilə aparılmışdır. Xüsusi stabilləşdirici xassəyə malik olan polivinil spirti nanohissəciklərin sintezində və böyüməsində mühüm rol oynamışdır.

Alınmış nanokompozitlər fiziki tədqiqat üsulları ilə analiz olunaraq, nəticələr müzakirə edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

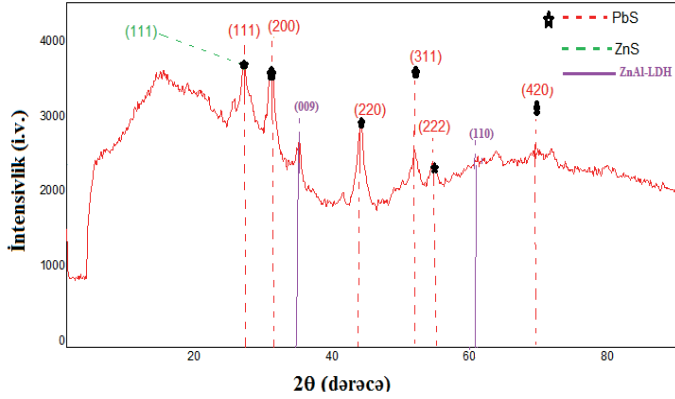
Aparılan tədqiqat nəticəsində polivinil spirtinin ZnAl-laylı ikili hidrokسيدlə modifikasiyası əsasında qurğuşun (II) sulfid nanokompoziti alınmışdır. 0,015 mol $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ və 0,005 mol $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ kristalhidratları ayrı-ayrılıqda hər biri 40 ml suda həll edildi. Alınmış məhlula 40 ml 10 %-li polivinil spirti və 25 ml NaOH əlavə edildi, 90°C temperaturda 10 saat qızdırıldı. Normal pH alınana kimi yuyuldu və havada quruduldu. ZnAl-LİH/PVS əsasında PbS nanohissəciklərinin sintezi üçün 0,06 qram polimer kompozit çəkilmiş və üzərinə 18 ml 0,01 M $Pb(NO_3)_2$ məhlulu əlavə edilmişdir. 24 saatdan sonra nümunələr distillə suyu ilə yuyulmuş və sulfidləşmə reaksiyasını aparmaq üçün 18 ml 0,01 M qatılıqlı $Na_2S \cdot 9H_2O$ əlavə olundu (1-ci dövrün başlaması). 24 saatdan sonra nümunələr bir daha distillə suyu ilə yuyulmuş və proses dövrlərlə təkrar olunmuşdur. 3-cü və 6-cı dövrlərdən sonra nümunələr havada qurudulmuşdur. Alınan birləşmənin quruluş xüsusiyyətləri Bruker 2D markalı rentgen toz difraktometri ilə öyrənilmişdir. Ultrabənövşəyi spektroskopiyaya ilə alınmış nümunələrin optiki xassələri Spekord 250 markalı UB spektrometrində ultrabənövşəyi-görünən oblastda tədqiq edilmiş, qadağan olunmuş zonanın eni hesablanmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

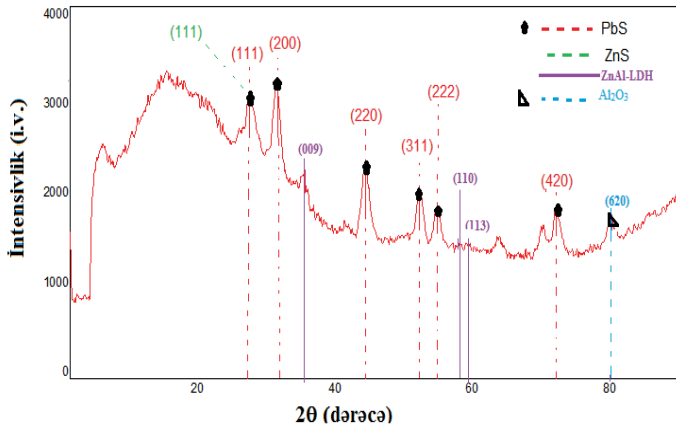
Müxtəlif reaksiya şəraiti və parametrləri seçməklə alınmış qurğuşun (II) sulfid nanohissəciklərində müşahidə olunan nəticələr fiziki tədqiqat metodları ilə analiz olunmuşdur. PbS nanohissəciklərinin orta ölçüsü Debay-Şerer tənliyi ilə hesablanmışdır [16].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada, D-hissəciklərin diametri, K- sabit (0,9), λ - rentgen şüalarının dalğa uzunluğu (0,15406 nm), β -difraksiya zolağının yarımdalğa enidir.



Şək. 1. 0,01 M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ məhlulundan istifadə etməklə hazırlanmış PbS/LiH-PVS nanokompozitinin difraktoqramı (3 dövr)



Şək. 2. 0,01 M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ məhlulundan istifadə etməklə hazırlanmış PbS/LiH-PVS nanokompozitinin difraktoqramı (6 dövr)

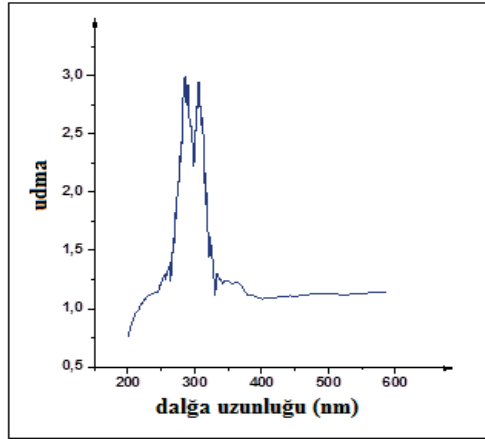
Şəkil 1-dən görüldüyü kimi PbS nanokristalı 2θ -nın 26° , 30° , 43° , 51° , 53° və 70° qiymətlərində 6 dəqiq piklə müşahidə olunur və bu dərəcələrə $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$, $\{222\}$ və $\{420\}$ difraksiya siqnalları uyğun gəlir. Şəkildə görünən güclü və iti difraksiya pikləri təmiz alınmış nanokristallara uyğun gəlir. 3-cü və 6-cı dövrün difraksiya siqnallarına nəzər saldıqda, demək olar ki, difraktoqramlar bir-birinə oxşardır. Bu oxşarlıq onların ölçülərində və kristal qəfəsində özünü göstərmişdir. PbS nanohissəciklərinin orta ölçüsü 3-cü tsikldən sonra 2,2 nm, 6-cı dövrdən sonra isə 2 nm olmuşdur. Buradan görünür ki, mühitdə PbS nanohissəcikləri ilə yanaşı ZnS hissəcikləri də formalaşmışdır.

Nanohissəciyin ölçüsünün kiçilməsi qadağan olunmuş zonanın eninin artmasına səbəb olur.

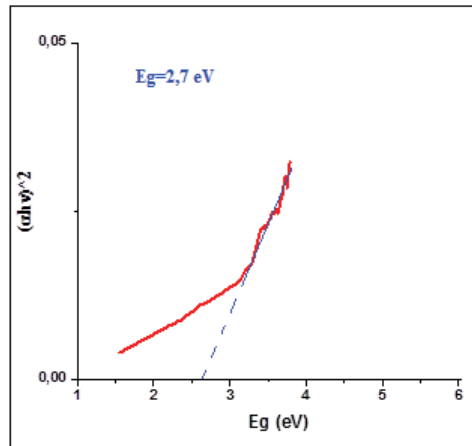
PbS/LiH-PVS nanokompozitinin optiki xassələri UB-gör. spektroskopiya metodu ilə öyrənilmişdir. Şəkil 3-də nanokompozitin udma spektri, şəkil 4-də $(\alpha h\nu)^2$ -nin qadağan olunmuş zonanın enindən asılılığı verilmişdir. Qadağan olunmuş zonanın eni aşağıdakı düsturla hesablanmışdır [17]:

$$\alpha \sim \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Burada, α –udma əmsalı, $h\nu$ -fotonun enerjisi, E_g -isə qadağan olunmuş zonanın enerjisidir.



Şəkil 3. PbS/LiH-PVS nanokompozitinin UB-gör. spektroskopiya ilə udma spektri



Şəkil 4. PbS/ LiH-PVS nanokompoziti üçün qadağan olunmuş zonanın eni

UB-gör. spektroskopiya metodu ilə PbS/LiH-PVS nanokompoziti üçün qadağan olunmuş zonanın eni 2,7 eV öyrənilmişdir. Ədəbiyyat materiallarından məlumdur ki, valent zona ilə keçirici zona arasında qadağan olunmuş zonanın eni hissəciyin ölçüsünün azalması ilə artır [18,19].

ӘДӘБИҢҢАТ

1. Baishya U., Sarkar D., Bull. Mater.Sci. 34, 1285–1288 (2011).
2. Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Darder M., Ogawa M. Chem. Soc.Rev. 40, 801–828 (2011).
3. Balayeva N.O., Azizov A.A., Alosmanov R.M., Eyvazova G.M., Muradov M.B. Synthesis of CuS and PbSnanocrystalson the basis of PE/NBR polymer/ elastomeric composites for their applications, Composites B 53 (2013) 391–394
4. Xiang J., Yu S.-H., Liu B., Xu Y., Gen X., Ren L. Inorg. Chem. Commun. 7 (2004) 572. [14] Y. Liu, D. Hou, G. Wang, Chem. Phys. Lett. 379 (2003) 67.
5. Yu Y., Du F.P., Yu J.C., Zhuang Y.Y., Wong P.K. J. Solid State Chem. 177 (2004) 4640.
6. Lee S.M., Jun Y.W., Cho S.N., Cheon J.W. J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 11244.
7. Wise, F.W. 2000. Lead salt quantum dots: The limit of strong quantum confinement. *Acc. Chem. Res.*, 33: 773–780. doi:10.1021/ar970220q
8. Wu H., Yang Yi., Oh E., La F., Yu D. Nanotechnology 23,265602 (2012)
9. Yang X., Wu Q.S., Ding Y.P., Liu J. Korean Chem. Soc. 27,377–380 (2006)
10. Borhade A.V., Uphade B.K. ChalcogenideLett. 9, 299–306 (2012)
11. Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y.G., Wu Y.Y., Mayers B., Gates B., Yin Y.D., Kim F., Yan Y.Q. Adv. Mater. 15 (2003) 353.
12. Rao C.N.R., Deepak F.L., Gundiah G., Govindaraj A. Prog. Solid State Chem. 31 (2003) 5
13. Mukherjee M., Datta A., Chakravorty D. Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1159.
14. Okuno T., Lipovskii A.A., Ogawa T., Amagai I., Masumoto Y., Lumin J. 87–89 (2000) 491.
15. Gunasekaran M., Ichimura M. Jpn. J. Appl. Phys. 44, 7345 (2005)
16. Garcia C., Coello V., Han Z., Radko I.P., Bozhevolnyi S.I. Opt. Express 20, 7771–7776 (2012)
17. Deshmukh S.H., Burghate D.K., Shilaska S.N., Deshmukh P.T. Indian J. Pure Appl. Phys. 46, 344–348 (2008)
18. Lee S.M., Jun Y.W., Cho S.N., Cheon J.W., Am J. Chem. Soc. 124 (2002) 11244.
19. Balayeva N.O., Mamiyev Z.Q. Synthesis and studies of CdS and ZnS-PE/NBR modified thermoplastic elastomeric copolymer nanocomposite films, Mater. Lett. 162 (2016) 121–125.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ РЬS/СДГ-ПВА СИЛАР МЕТОДОМ

**Х.А.ИБРАГИМОВА, А.А.АЗИЗОВ, О.О.БАЛАЕВА,
Р.М.АЛОСМАНОВ, Г.Г.МУРСАЛОВА**

РЕЗЮМЕ

В статье описан синтез наночастиц сульфида свинца (II) в матрице поливинилового спирта методом адсорбции и реакции ионного слоя (СИЛАР) с использованием комбинации $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, основанной на модификации ZnAl-бинарного гидроксида. Синтез нанокompозита проводили при комнатной температуре, а водный раствор соли $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ использовали в качестве реагента для сульфирования. По результатам дифрактометра в полимерной матрице формировались нанокристаллы PbS кубической структуры. Средний размер нанопроволок сульфида свинца (II), полученных на основе ZnAl- СДГ/ПВА, составлял 2,2 нм в 3-м цикле и 2 нм после 6-го цикла. Ширина запрещенной оптической зоны в нанокompозите составляет 2,7 эВ.

Ключевые слова: полимерные нанокompозиты, сульфид свинца (II), полупроводник, оптические свойства, структурные свойства.

THE SYNTHESIS OF PbS/LDH-PVA NANOCOMPOSITE BY SILAR METHOD

Kh.A.IBRAHIMOVA, A.A.AZIZOV, O.O.BALAYEVA,
R.M.ALOSMANOV, G.Q.MURSELOVA

SUMMARY

In this study we report the synthesis of lead (II) sulfide nanoparticles in a polyvinyl alcohol matrix by the method of adsorption and reaction of the ionic layer (SLAR) using $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ based on the modification of ZnAl-binary hydroxide. The nanocomposite synthesis was carried out at room temperature, and the aqueous solution of $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ salt was used as a sulfurizing reagent. According to the results from the diffractometer, cubic structure PbS nanocrystals were formed in the polymer matrix. The average size of lead (II) sulfide nanocomposite obtained on the basis of ZnAl-LDH/PVA was 2.2 nm in the 3rd cycle and 2 nm after the 6th cycle. The width of the optical forbidden zone in the nanocomposite is 2.7 eV.

Keywords: polymer nanocomposites, lead (II) sulfide, semiconductor, optical properties, structural properties.

Redaksiyaya daxil oldu: 09.10.2019-cu il

Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il

BİOLOGİYA

УДК 327.29.4

**МОДИФИКАЦИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ
ПЛАЗМАТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ КЛЕТОК *CHARA FRAGILIS*
ПОД ВЛИЯНИЕМ СЛАБЫХ ДОЗ ГАММА ЛУЧЕЙ
И РЯДА ФИТОПРОТЕКТОРОВ****А.Е.ГАСАНОВА, С.Б.ДАДАШЕВА, *Н.А.МУСАЕВ****Институт Ботаники НАНА,*****Бакинский Государственный Университет*****ahasanova89@gmail.com***

С помощью микроэлектродной техники исследовали закономерности изменения потенциала (φ_m) и сопротивления (R_m) плазматической мембраны (ПМ) облученных низкими дозами радиоактивного излучения и не облученных клеток *Chara fragilis* в стандартных условиях среды и под влиянием экстрактов фитопротекторов шалфея, даная и корни солодки. Средние величины названных параметров в стандартных условиях составляли $-183 \pm 4,9$ мВ, $9 \pm 1,2$ Ом·м². Для клеток *Chara fragilis* облученные низкой дозой γ – лучей эти величины составляли $\bar{\varphi}_m = -202 \pm 9,4$ мВ и $\bar{R}_m = 11,7 \pm 3,6$ Ом·м². Компоненты системы первичного активного транспортного клеток *Chara fragilis*, облученные низкой дозой γ – лучей оказались чувствительными к действию фитопротекторов и эффективная концентрация, вызывающая электрофизиологическую реакцию составляла 1 мг/л.

Ключевые слова: плазматическая мембрана, мембранный потенциал, сопротивление, фитопротектор, γ – излучения, *Chara fragilis*

Крупные размеры междоузловых клеток *Chara fragilis* создают широкие возможности для идентификации мембранных процессов в условиях их интактности. Одним из важных аспектов исследований в этом плане является определение клеточных механизмов патогенного и протекторного действия некоторых экзогенных факторов физико-химической природы, так как первая фаза их воздействия происходит на уровне клеточной мембраны. Поэтому основной целью настоящих исследований было выявление клеточных механизмов таких взаимодействий с использованием результатов электрофизиологических измерений. С этой целью нами изучено закономерности изменения функциональной активности компонентов первичного активного транспорта плазматической мембра-

ны (ПМ) клеток *Chara fragilis* при действии названных факторов. Компоненты первичного активного транспорта ПМ состоит, в основном, из 2-х типов K^+ - каналов и H^+ -помпы. Контроль функциональной активности этих компонентов осуществлялся путем регулярного измерения мембранного потенциала (ϕ_m) и сопротивления (R_m) клеток *Chara*, как в стандартных условиях среды, так и при воздействии выше названных экзогенных факторов.

Объект и методика исследований

В качестве объекта исследований в наших исследованиях были использованы междоузловые клетки водных растений *Chara fragilis*, обнаруженные нами в Товузском районе, на территории «Катиб булагы» в небольшом водоеме, являющимся коллектором стоков ряда горных родников. Клетки *Chara fragilis* в электрофизиологии растительных клеток применены впервые нами. Вид и семейства обнаруженных водорослей установили по определителю Голлербаха [3]. Оказалось, что *Chara fragilis* является одним из видов семейства *Characeae* Ag. *Emand Hollerb* и относится к классу харовых водорослей *Charophyceae* [3].

Измерение биоэлектрических параметров клеток *Chara fragilis* осуществлялось с применением стандартной микроэлектродной техники [12]. Суть этого метода заключается в том, что регистрацию параметров ϕ_m и R_m осуществляют введением 2-х микроэлектродов в цилиндрическую междоузловую клетку *Chara* [12]. Через один микроэлектрод введенного в центр клетки пропускается импульсы постоянного тока с плотностью 10^{-4} А/м² длительностью 2-3 секунды. С помощью второго микроэлектрода регистрируют ϕ_m клетки и электротонический потенциал ΔU , генерируемый пропусканием через клетку постоянного тока. R_m клеток вычисляется по формуле $R_m = \frac{\Delta U}{I} \pi d l$, где I – сила пропускаемого тока через середину клетки, l , d – длина и диаметр опытной клетки.

Применение данного метода позволяет измерения потенциала и сопротивления плазматической мембраны и тонопласта, путем введения измерительного микроэлектрода в цитоплазму и вакуоль.

В представленной работе в качестве фитопротектора применены экстракты растений, богатые антиоксидантами из флоры Азербайджана. В качестве исходного сырья для экстрактов использовались листья шалфея (*Folia Salvia officinalis*), корни солодки (*Radix glycyrrhizae*) и листья даная (*Danae racemosa*). У названных фитопротекторов выявлены антиоксидантные, антимикробные и антимутагенные, гипогликемические и гипополипидемические особенности [8 – 11, 13, 14].

Для получения экстракта фитопротекторов отбирали 2 мг из каждого высушенного листа шалфея, данае и очищенного от коры корней солодки. С помощью специального блендера были получены их порошки.

Полученные порошки инкубировались в 10 мл 95% - ом этиловом спирте (этанол) в течение 7 дней в темноте и при комнатной температуре. Для осветления экстрактов их фильтровали. Концентрация экстрактов, которая вызывала наиболее эффективную электрофизиологическую реакцию, была получена разведением спиртового экстракта в 200 раз искусственной прудовой водой (ИПВ). Эта концентрация может быть выражена как $2 \text{ мг}/10 \cdot 200 \text{ мл} = 10^{-3} \text{ мкг}/\text{мл} = 1 \text{ мг}/\text{л}$.

Для тестирования действия малых доз γ - излучения клетки *Chara fragilis* расположились в стеклянной пробирке длиной 100 мм и диаметром 25 мм внутри стальной гильзы в γ - устройстве «URI». Время экспозиции в наших опытах составляло 2 мин 55 с, средняя мощность дозы облучения - 19 рад/с, а мощность дозы облучения изотопами ^{60}Co - 33,25 Гр/с. Здесь необходимо отметить, что понятия «малая доза», доза вызывающая статистически достоверный биоэлектрический «эффект» могут не совпадать [5].

Для построения графиков применили законы вариационной статистики, компьютерные программы “Excel-2016” и “SigmaPlot12.0”.

Результаты и их обсуждения

В стандартных условиях среды разброс стационарных значений φ_m и R_m имели достаточно широкие интервалы: $-90 \div -300 \text{ мВ}$ и $1 \div 32,6 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$. Согласно этим значениям средние значения потенциала и сопротивления мембраны составляли $\bar{\varphi}_m = -183 \pm 4,9 \text{ мВ}$ и $\bar{R}_m = 9 \pm 1,2 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$. Измерение φ_m и R_m были проведены в 106 и 45 клетках соответственно. Подробное описание статистического анализа электрофизиологических параметров этих клеток дано в наших предыдущих публикациях [1, 6]. Средние значения мембранного потенциала и сопротивления для клеток *Chara fragilis* облученные низкой дозой γ – лучей составляли $\bar{\varphi}_m = -202 \pm 9,4 \text{ мВ}$ ($n=17$) и $\bar{R}_m = 11,7 \pm 3,6 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ ($n=15$). Таким образом, в результате облучения абсолютная величина φ_m клеток *Chara fragilis* увеличилась на 10,4%, а R_m - на 18,2% (Рис.1). Эти цифры показывают, что ион - транспортная система клеток облученные низкой дозой γ – лучей представлены в основном K^+ -каналами внутреннего выпрямления (ККВВ). Как видно, адаптивный ответ клеток *Chara fragilis* на слабую дозу γ – лучей состоит из инактивации K^+ -каналов наружного выпрямления (ККНВ) и активации ККВВ ПМ, что сопровождается с ее гиперполяризацией. Мембранный потенциал является основным источником свободной энергии ПМ. Следовательно, гиперполяризующий эффект дозы γ – лучей – это проявление энергизации ПМ. С другой стороны, это есть также проявление радиационного гормезиса в растительных объектах. Точные механизмы этих эффектов на растительных объектах не установлены. Очевидно, в данном случае энергизации ПМ происходит за счет ограничения утечки ионов через малое сопротив-

ления ККНВ. По всей вероятности увеличение продуктивности некоторых сельско-хозяйственных культур и стимуляции клеточных процессов [5] под влиянием малых доз радиоактивного излучения происходит за счет перестройки системы первичного активного транспорта, приводящего к энергизации ПМ.

Компоненты системы первичного активного транспорта клеток *Chara fragilis*, облученные низкой дозой γ – лучей оказались чувствительными к действию фитопротекторов. Их эффективная концентрация, вызывающая достоверную электрофизиологическую реакцию составляла 1 мг/л. Для объективного количественного представления кинетики электрофизиологических эффектов фитопротекторов, результаты, наших измерений, полученные для 10 клеток были усреднены (с применением компьютерной программы Sigma Plot 14.0).

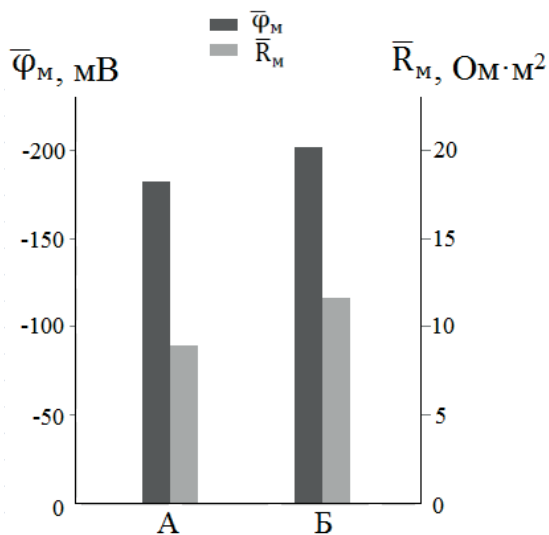


Рис. 1. Гистограмма средних значений ($\bar{\Phi}_M$ и \bar{R}_M) электрофизиологических параметров клеток водорослей *Chara fragilis* в стандартных условиях среды (А) и облученных низкой дозой γ – лучей (Б).

У клеток *Chara fragilis*, Φ_M которых находились в диапазоне активации ККВВ, во время введения в среду 1 мг/л концентрации экстракта шалфей $\bar{\Phi}_M$ не изменилось, в то время как наблюдалось уменьшение \bar{R}_M на 17% (Рис.2). Иными словами, адаптивная реакция ПМ клеток *Chara fragilis* видимо отражает репарацию канального белка ККНВ под влиянием протектора. В тоже время ПМ остается в энергизованном состоянии. Точная идентификация этого случая может быть установлена с помощью биоинформатических методов.

Введение в состав среды экстракта корня солодки в среду после промывания экстракта шалфей привело к деполяризации ПМ на 11 мВ и

увеличению \bar{R}_m на 25%. Несомненно, данная электрофизиологическая реакция ПМ является результатом совместного действия обоих протекторов. Введение в среду упомянутой концентрации экстракта *Danae racemosa* гиперполяризовало клеток *Chara fragilis* на 12 мВ и снижало \bar{R}_m на 15%. Изменения $\bar{\varphi}_m$ и \bar{R}_m являются признаками частичной активации H^+ -помп ПМ. Следовательно, можно установить в том, что в диапазоне ККВВ мембранного потенциала сопротивления H^+ -помпы и ККВВ сопоставимы. Если гиперполяризация ПМ сопровождается уменьшением его сопротивления, то оно может быть связано только с уменьшением внутреннего сопротивления H^+ -помп. Уменьшение сопротивления ККВВ сопровождалось бы деполяризацией ПМ. Таким образом, активация H^+ -помп должна рассматриваться как усиление протонного потока, через ПМ. Можно предположить, что стимулирующий эффект фитопротекторов обусловлен увеличением текучести (снижением вязкости) липидной фазы ПМ, приводящего к увеличению механической частоты гидрофобной части H^+ -помпы, сопровождаемое увеличением оборотов белкового комплекса в качестве фермента.

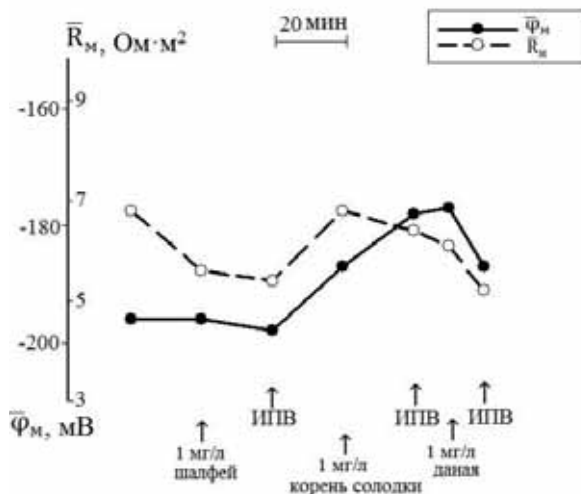


Рис. 2. Изменение кинетики средних значений мембранного потенциала $\bar{\varphi}_m$ и сопротивления \bar{R}_m клеток *Chara fragilis* под действием 1 мг / л концентраций экстрактов шалфея, корни сладкой солодки и даная. На рисунке точками показано средние значения экспериментальных величин для 10 клеток. Среднее квадратичное отклонение их значений не превышало 8-9% от основной величины.

В конце отметим, что стимулирование транспортных процессов под влиянием фитопротекторов на уровне ПМ нами обнаружено также на клетках, которые не подвергались радиоактивными облучению [2, 7]. Данные по влиянию фитопротекторов на ПМ клеток, облученных низкой дозой γ – лучей подтвердили ранее установленное положение, о том, что начальная фаза влияния фитопротекторов на клеточном уровне мо-

жет рассматриваться как стимулирующее действие на систему первично-активного транспорта. Установленное стимулирующее действие заключается в повышении функциональной активности H^+ - помп, которые увеличивает подвижность электродвижущую силу системы первичного активного транспорта и в повышении совершенности мембраны по отношению селективности и проводимости.

А также, делается вывод, что фенольные соединения входят в состав защищающих экстрактов, о чем свидетельствуют данные ИК – спектров, а именно валентные колебания: ароматических (С-С) – связей, ассоциированных ОН – групп обеспечивающих защиту фотосинтетических пигментов Хл а и Хл b при окислительном стрессе, вызванном Cd^{2+} [4].

Наряду со всеми вышеизложенными легко можно видеть, что растительные экстракты, используемые в качестве фитопротектора, могут быть успешно применены для стимулирования переноса ионов в ПМ, а их защитные эффекты могут быть успешно применены для радиационной защиты растений не облученных и облученных низкими дозами радиоактивного излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гасанова А., Наджафалиева Ш., Алиева П., Мусаев Н. Электрофизиологический параметры клеточной оболочки и плазматической мембраны клеток *Chara fragilis* // *Advances in Biology & Earth Sciences*, Jomard Publishing, 2018, Vol.3, No.1, pp.60-68.
2. Гасанова А.Е., Шамилов Э.Н., Абдуллаев А.С., Мусаев Н.А. Влияние фитокомпозиции одуванчика и лопуха на потенциал плазматической мембраны клеток *Chara fragilis* / Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования, материалы XI международного симпозиума, 15-19 июня 2015 года, Пушкино, Москва, с. 203-206.
3. Голлербах В.И., Красавина Л.К. Определитель пресноводных водорослей СССР. Ленинград.: Наука, 1983, 185 с.
4. Дадашева С.Б., Курбанова И.М. Защита фотосинтетических пигментов проростков пшеницы антиоксидантами растительного происхождения при действии Cd^{2+} // *AMEA-nın Xəbərləri (biologiya və tibb elmləri)*, 2016, cild 71, № 2, səh. 54-58,
5. Ивановский Ю.А. Радиационный гормезис. Благоприятны ли малые дозы ионизирующей радиации? // *Вестник ДВО РАН*, 2006, №6, с. 86
6. Hasanova A., Najafaliyeva Sh., Aliyeva P., Musayev N. *Chara fragilis* cells – a new object for electrophysiology research // *Baku Engineering University. Chemistry and Biology*, Volume 2, Number 1, 2018, p. 8-14.
7. Hasanova A.E., Najafaliyeva Sh.A. The fitoprotectors influence on electrophysiological parameters of *Chara fragilis* cells / Conference of young scientists and students Innovations in biology and agriculture to solve global challenges, Baku, Azerbaijan, October 31, 2018, p.145.
8. Ahmad Ghorbani Mahdi Esmaeilizadeh, Pharmacological properties of *Salvia officinalis* and its components // *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, Volume 7, Issue 4, October 2017, p. 433-440.
9. Jedinák A., Mucková M., Kost'álová D., Maliar T, Masterova I. Antiprotease and antime-tastatic activity of ursolic acid isolated from *Salvia officinalis* // *Z Naturforsch*, 61 (2006), p. 777-782
10. Russo A., Formisano C., Rigano D., et al. Chemical composition and anticancer activity of essential oils of Mediterranean sage (*Salvia officinalis* L.) grown in different environmental conditions // *Food Chem Toxicol*, 55 (2013), p. 42-47

11. Asl MN, Hosseinzadeh H. Review of pharmacological effects of *Glycyrrhiza sp.* and its bioactive compounds // *Phytother Res.* 2008 Jun; 22(6):709-24. doi: 10.1002/ ptr.2362.
12. Hogg J., Williams E.J., Jhonston R.I. A simplified method for measuring membrane resistances *Nitella translucens* // *Biochim. et Biophys. Acta*, 1968, v.150, p.518.
13. Shahreari Sh., Arash Khaki, Ahmadi-Ashtiani H.R., Rezazadeh Sh. Effects of *Danae racemosa* on testosterone hormone in experimental diabetic rats // *Journal of Medicinal Plants*, September 2010, p. 114-119.
14. Zhongguo Zhong, Yao Za Zhi. Review of pharmacological effects of *Glycyrrhiza radix* and its bioactive compounds // 2009 Nov; p. 21-34.

CHARA FRAGILIS HÜCEYRƏLƏRİNİN PLAZMATİK MEMBRANININ DAŞIMA XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN AŞAĞI DOZALI QAMMA ŞÜALARI VƏ FİTOPROTEKTORLARIN TƏSİRİ İLƏ MODİFİKASİYASI

A.E.HƏSƏNOVA, S.B.DADAŞOVA, N.A.MUSAYEV

XÜLASƏ

Mikroelektrod texnikasının köməyilə aşağı dozalı radioaktiv şüalarla şüalandırılmış və şüalandırılmamış *Chara fragilis* hüceyrələrinin plazmatik membranının (PM) potensial (φ_m) və müqavimətinin (R_m) mühitin standart şəraitində və adaçayı, danaya və biyan kökü fitoprotektorlarının ekstraktlarının təsirinin qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Mühitin standart şəraitində bu parametrlərin orta qiymətləri $-183 \pm 4,9$ mV, $9 \pm 1,2$ $\text{Om} \cdot \text{m}^2$ təşkil etmişdir. γ – şüaların aşağı dozası ilə şüalandırılmış *Chara fragilis* hüceyrələri üçün bu qiymətlər $\bar{\varphi}_m = -202 \pm 9,4$ mV və $\bar{R}_m = 11,7 \pm 3,6$ $\text{Om} \cdot \text{m}^2$ kimi olmuşdur. γ -şüalarının zəif dozası ilə şüalandırılmış *Chara fragilis* hüceyrələrinin ilkin aktiv daşıma sisteminin komponentləri fitoprotektorların təsirinə qarşı çox həssas olmuş və onların yaqin elektrofizioloji effekt törədən konsentrasiyası 1 mq/l təşkil etmişdir.

Açar sözlər: plazmatik membran, membran potensialı, müqavimət, fitoprotektor, γ – şüalanma, *Chara fragilis*

MODIFICATION OF TRANSPORT PROPERTIES OF PLASMA MEMBRANE OF CHARA FRAGILIS CELLS UNDER THE INFLUENCE OF WEAK DOSES OF GAMMA RAYS AND PHYTOPROTECTORS

A.E.HASANOVA, S.B.DADASHOVA, N.A.MUSAYEV

SUMMARY

With microelectrode technique there has been studied the regularities of changes of not irradiated and irradiated with low doses of radioactive radiation *Chara fragilis* cells membrane potential (φ_m) and resistance (R_m) in the standard conditions and under the influence of extracts of sage, roots of licorice and danaya. The average value of these parameters were -183 ± 4.9 mV and 9 ± 1.2 $\text{Ohm} \cdot \text{m}^2$ in the standard conditions. For *Chara fragilis* cells irradiated with a low dose of γ - rays, these values were $\bar{\varphi}_m = -202 \pm 9,4$ mV and $\bar{R}_m = 11,7 \pm 3,6$ $\text{Ohm} \cdot \text{m}^2$. The components of the primary active transport system of *Chara fragilis* cells, irradiated with a low dose of γ - rays, turned out to be sensitive to the action of phytoprotectors and the effective concentration, causing a reliable electrophysiological reaction was 1 mg/l.

Key words: plasma membrane, membrane potential, resistance, phytopotector, γ – radiation, *Chara fragilis*

Поступила в редакцию: 28.10.2019 г.

Подписано к печати: 24.02.2020 г.

UOT 57.081

**FREE RADICALS SCAVENGER PROPERTIES
OF AZERBAIJAN HONEY**

S.R.CHYRAGOVA
Baku State University
chyragova71@mail.ru

In the present study for the first time we showed free radical scavenging activities (RSA) analyses of the honey from different regions of the Azerbaijan Republic. Research was carried out by usage stable free radical DPPH (2,2 diphenil-1-picrilhydrosyl, $C_{18}H_{12}N_5O_6$) extinguish method. The comparative analyses of honey samples with that of TROLOX (analogue of E vitamin) showed that honey samples demonstrate their RSA in the following order: Zagatala (mountain) Balakan (forest) → Ismailli → Balakan (mountain) → Zagatala (plain) → Gadabey → Samukh → Lankaran.

*The antibacterial activity of honey was measured by the definiton of clean areas, arised as a result of diffusion round the lunules in fueler in petri-dishes, with samples of honey. The concentration dependence of the antibacterial activity of honey under observation against two gram-negative (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) and one gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacterial straints is shown. It is found out that the mountain honey from north regions of the Republic demonstrates higher antibacterial activity than the plain honey, especially honey from south regions. It is considered that the observed high-level antibacterial activity of mountain honey is related to flora, which favours the accumulation of bactericide and also phenol compounds and flavonoids in honey products.*

There are no correlation between RSA and the colour of honey. But RSA closely associates with the specificity of the region vegetation. It's believed that vegetation of the high mountain area caused the accumulation of RSA flavonoids and phenolic compounds in the secondary products of the honey.

Key words: honey, DPPH assay, antiradical (AR) and antibacterial (AB) activity

During the last decades serious attention has been given to the developmental disorders of free-radical reaction and oxidizing process in the metabolism cells and as a result the emergence of a number of cardio vascular, cancer and other diseases.

As it is known certain matters placing in the body along with the other enzyme system cells and various vitamins protect the cells from negative influences of these active molecules and reaction. The scientists are looking for the natural connections and food items containing matters contributing warning of the is pathological process.

Honey is a uncial food given to us by the nature. At the time the subject properties of honey is studied well and is widely used for the prophylaxis and

treatment of various diseases. People use it for thousands of years for food and medicinal purposes. Hippocrates advised to use it for health maintenance. The Egyptians and many other nations heal wounds with honey, used as salve in eye diseases. Honey has great antibacterial [1-2], inflammatory [2-5] and bactericidal properties. The therapeutic effects of honey contribute to its rich composition: honey contains sugar, minerals, trace elements, vitamins, enzymes, biologically active matters, pantothenic and folic acid, chlorine, zinc, aluminum, boron, silicon, chromium, lithium, nickel, lead, titanium as necessary for the body.

It is known that honey and its products contain in the composition of the secondary products- composition of phenol combinations and flavonoids, which act as natural antioxidants, are effective in reduction of risk of cardiovascular diseases, cataract, lowered immunity, various inflammatory processes and so on [9]. The analyzes of the honey, including the subject of containing in them these matters- generally known as free- radical quenchers state and antioxidants (RSA and AO respectively) are widely conducted in the various laboratories of the world [10-12]. However, such investigations of local varieties of honey haven't been conducted. In this paper we present the results of investigations of local varieties of honey characterizing their antiradical activity.

Materials and methods

The object of the investigation is the samples of honey taken from the various regions of Azerbaijan. For this purpose we used honey collected from Lankaran, Zaqatala, Balakan, Ismayilli, Kedabek and Samukh districts of Azerbaijan.

Directly before the analyses we heated the samples to 37⁰ C to dissolve the crystals. The investigation was conducted by DPPH method, which allows to determine the ability of the object to quench stable free radical DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl C₁₈H₁₂N₅O₆) according to the scheme DPPH+AH—DPPH- H+A*. As the restoration of DPPH the changing of its color from intense purple to stramineous happens. Honey samples were dissolved in 1 ml of distilled water. Then DPPH solution were added into methanol. During 20 minute the kinetics of changes of absorbance at 517 nm [11] were measured.

The antimicrobial activity of honey was measured by determining the clean zones formed as a result of diffusion around the wells in a nutrient medium in Petri dishes with honey samples. After plating the cultures of the corresponding pathogenic microorganisms and adding pure (100%) or diluted honey to the wells, the plates were incubated at 37 °C 24 hours. Inhibition of microorganisms was determined by the radius of the clean zones — the zones of inhibition around each well with honey, which are given in mm in the table, for triplicate and statistical processing (Fig.1.).



Fig.1. The intensity of the antibacterial action of honey in relation to bacteria

Many researchers point out that antioxidant capacity of honey depends on its color. The honey of dark colour usually contains greater phenolic compounds and therefore considered above its AR and AO activity [12].

For determining its color we diluted honey samples to 50% (weight/volume) distilled water, homogenized and centrifuged at 3200 rpm during 5 minutes. Obtaining samples it was determined at 635 using a spectrophotometer. The class color was determined by using Pfund scale.

Results and discussion

Figure 2 shows the data indicating the concentration of honey which is able to put out 50% stable DPPH radical (IC_{50}). The value is indicated in comparison with IC_{50} trolox – derivatives of vitamin E, which is given on the graph as a puncture line. As can be seen from the figure three kinds of honey from different regions of Azerbaijan have got a very high RSA and AO activity – IC_{50} which is less than 50mg/ml.

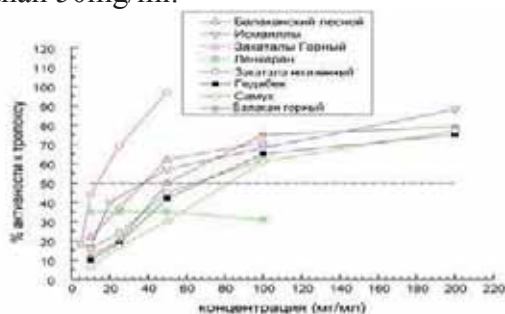


Fig.2. Kinetic picture characterized the intensity of guenching of stable radical DPPH by the honey samples taken from the different regions of Azerbaijan. Dashed line- IC_{50} for trolox.

Experiments with samples of honey showed that the most effective as radical guencher state of DPPH are the samples of honey collected from the mountainous areas especialey from areas of Zaqatala district (IC_{50} less than 20 mg/ml). Sufficiently high activities are exhibited by the Balakan forest and from Ismailly region honey (IC_{50} is 35 mg/ml). According to our values IC_{50} the honey originating from mountainous areas has got large antiradical activity.

It should be noted that this is the first work characterizing the antiradical properties of honey from different regions of Azerbaijan. In the future the work will be carried out for the content of phenolic compounds and flavonoids and antibacterial activity of honey samples of different regions of our country.

There is no correlation between RSA and the colour of honey. But RSA closely associates with the specificity of the region vegetation. It's believed that vegetation of the high mountain area caused the accumulation of RSA flavonoids and phenolic compounds in the secondary products of the honey.

Tabl. 2

Antibacterial activity of pure honey produced in various regions of Azerbaijan against a number of pathogenic organisms

	<i>Type of microorganisms</i>		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
	<i>The radius of the zones of inhibition in mm</i>		
1	<i>*18±1.18</i>	<i>13.5±2.43</i>	<i>23±0.88</i>
2	<i>20±0.78**</i>	<i>10.17±1.01</i>	<i>16.42±2.33</i>
3	<i>18.33±0.30</i>	<i>18.33±0.33</i>	<i>18.83±0.65</i>
4	<i>18.5±0.63</i>	<i>14.7±5±2.63</i>	<i>19.25±0.38</i>
5	<i>17.58±0.08</i>	<i>14.5±2.22</i>	<i>19.83±0.36</i>
6	<i>12.25±1.15</i>	<i>11.25±1.63</i>	<i>13.08±0.30</i>
7	<i>20±1.38</i>	<i>15±3.86</i>	<i>12.47±1.74</i>
8	<i>18.83±0.66</i>	<i>9.75±0.75</i>	<i>19.25±0.87</i>
9	<i>17.75±0.52</i>	<i>14.58±1.69</i>	<i>10.08±0.73</i>

All data are based on three-time measurements.

** statistical processing based on the determination of the confidence interval ±.

1-Belokan (forest); 2- Belokan (mountain); 3- Belokan (chestnut honey); 4-Zagatala (mountain); 5-Ismailly; 6-Samukh; 7-Kedabek; 8-Dashkesan; 9-Lankaran

The specificity of honey in relation to various pathogenic microorganisms is observed. From the data above (see table 2) it follows that honey produced in the mountainous regions of various regions of the country has the greatest antibacterial activity against *Escherichia coli* - this is honey from Belokan, Kedabek, etc. The decrease in growth of *Pseudomonas aeruginosa* differs little depending on the areas of collection. Like *E. coli*, *Staphylococcus aureus* is particularly sensitive to honey collected in mountainous regions. It is assumed that in the honey of mountain regions, which is usually characterized by a light color, bactericidal compounds in the nectars of honey plants characteristic of these regions contains in greater quantities. In addition, honey contains volatile products secreted by honey plants. They also kill bacteria. Due to this, natural honey is considered a product with pronounced and bactericidal properties (Mladenov, 1992).

The researchers believe the AB effect of honey, that also depends on the presence of hydrogen peroxide in it, which is formed during the oxidation of glucose by the enzyme glucose oxidase. When glucose is oxidized, gluconic acid is formed with the release of hydrogen peroxide. A connection was estab-

lished between AB activity and the amount of hydrogen peroxide in honey. The more hydrogen peroxide accumulates in honey solutions, the higher its AB activity (Ivanov, 1978; Dustmann, 1987).

Thus, it can be concluded that honey is a wonderful natural product that has extensive properties for maintaining health and, in particular, in relation to action against various pathogens [13]. These and other unknown properties of honey require serious scientific research, which, in particular, can solve the problem of suppressing antibiotic-resistant bacteria.

REFERENCES

1. Ferreira I.C., Aires F. R., Barreira E. J. C. M., & Estevinho, L. M. (2009). Antioxidant activity of Portuguese honey samples: Different contributions of the entire honey and phenolic extract. *Food Chemistry*, 114, 1438-1443.
2. Zahoor M, Naz S, Sangeen M. Antibacterial, antifungal and antioxidant activities of honey collected from Timergara (Dir, Pakistan). *Pak J Pharm Sci.* 2014 Jan;27(1):45-50
3. Estevinho L , Pereira AP, Moreira L, Dias LG, Pereira E. Antioxidant and antimicrobial effects of phenolic compounds extracts of Northeast Portugal honey. *Food Chem Toxicol.* 2008 Dec;46(12):3774-9.
4. Hasan A. Alzahrani , Rashid Alsabehi , Laïd Boukraâ , Fatiha Abdellah Antibacterial and Antioxidant Potency of Floral Honeys from Different Botanical and Geographical Origins *Molecules* 2012, 17, 10540-10549;
5. Elizabeth Ortiz-Vázquez, Luis Cuevas-Glory, Guido Zapata-Baas, Which bee honey components contribute to its antimicrobial activity? A review. *African Journal of Microbiology Research* Vol. 7(51), pp. 5758-5765, 29 December, 2013
6. Natalia G Vallianou, Penny Gounari , Alexandros Skourtis , John Panagos, Honey and its Anti-Inflammatory, Anti-Bacterial and Anti-Oxidant Properties *General Med* 2014, 2:2
7. Kanyaluck Jantakee and Yingmanee Tragoolpua, Activities of different types of Thai honey on pathogenic bacteria causing skin diseases, tyrosinase enzyme and generating free radicals *Biological Research* 2015, 48:4
8. Mandal MD, Mandal S. Honey: its medicinal property and antibacterial activity. *Asian Pac J Trop Biomed.* 2011;1(2):154–60.
9. Kassim M, Achoui M, Mustafa MR, Mohd MA, Yusoff KM. Ellagic acid, phenolic acids and flavonoids in Malaysian honey extracts demonstrate in vitro anti-inflammatory activity. *Nutr Res.* 2010;30:650–9.
10. Meda A, Lamien CE, Romito M, Millogo J, Nacoulma OG. Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honey, as well as their radical scavenging activity. *Food Chem.* 2005;91:571–7.
11. Baltrušaitytė, V., Venskutonis, P. R., & Čeksterytė, V. (2007). Radical scavenging activity of different floral origin honey and beebread phenolic extracts. *Food Chemistry*, 101, 502-514.
12. J. Alves, Luiz Antonio Mendonça Alves, Silvio José Reis. Color, phenolic and flavonoid content, and antioxidant activity of honey from Roraima. *Brazil Food Sci. Technol, Campinas, Jan.-Mar.* 2014 34(1): 69-73
13. Taormina, P.J., Niemira, B.A., Beuchat, L.R., 2001. Inhibitory activity of honey against foodborne pathogens as influenced by the presence of hydrogen peroxide and level of antioxidant power. *International Journal of Food Microbiology* 69, 217–225.

AZƏRBAYCAN BALININ AZAD RADİKAL SÖNDÜRÜCÜLƏRİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

S.R.ÇİRAQOVA

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə respublikamızın bir neçə bölgəsində istehsal olunan bal nümunələrində antiradikal (AR) xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Bal nümunələri spirtdə və suda duru-

laşdırılmış və DPPH (1,1 diphenyl -2- picrylhydrosil) radikalını söndürmək qabiliyyəti qeyd edilmişdir. Tədqiqat nəticələrimizə əsasən, ölkəmizin müxtəlif regionlarından olan bal nümunələrinin sərbəst DPPH radikallarını söndürmək qabiliyyəti növbəti ardıcılıqla düzmək olar: **Zaqatala (dağ) > Balakən (meşə) > İsmayılı > Balakən (dağ) > Zaqatala (aran) > Gədəbəy > Samux > Lənkəran**. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək dağ mənşəli ballar daha yüksək antiradikal fəallığa malikdir. Güman edilir ki, sərbəst radikalların neytrallaşdırmaq fəallığı çox olan yüksək dağ bal nümunələri AR fəallığını həyata keçirən daha çox komponentə malikdirlər.

Balın bakteriosid xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, ölkənin müxtəlif bölgələrinin dağ rayonlarında istehsal olunan ballar daha yüksək antibakterial fəallığa malikdirlər. Dağ rayonları arasında daha çox antibakterial fəallıq Gədəbəy və Balakən – şabalıd (tünd), dağ, Zaqatala rayonlarından toplanmış ballarda müşahidə olunmuşdur. Balların müxtəlif patogen mikroorqanizmlərə qarşı spesifikliyi aşkarlanmışdır. Tədqiq olunan ballarda *Pseudomonas aeruginosa* və *Staphylococcus aureus* qarşı daha çox antibakterial fəallıq müşahidə olunmuşdur. *Escherichia coli* bakteriyaları kifayət qədər yüksək davamlılığa malikdirlər.

Açar sözlər: bal, DPPH metodu, antiradikal (AR) və antibakterial aktivliyi

СВОЙСТВО ГАСИТЕЛЕЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ АЗЕРБАЙДЖАНСКОГО МЕДА

С.Р.ЧЫРАГОВА

РЕЗЮМЕ

В представленной работе впервые дан анализ антирадикальной активности (АРА) меда, собранного из различных районов Азербайджана. Исследования проводили с использованием метода, основанного на тушении стабильного свободного радикала DPPH (2,2 дифенил-1-пикрилгидрозил, $C_{18}H_{12}N_5O_6$). Анализ IC_{50} для образца меда по отношению IC_{50} стандартного тушителя тролокса (аналога витамина E) показал, что образцы меда по эффективности АРА, располагаются в следующей последовательности: Закалата (горный) > Белокан (лесной) > Исмаиллы > Белокан (горный) > Закалата (низменный) > Гедабек > Самух > Ленкорань.

Антибактериальная (АБ) активность мёда была измерена путём определения чистых зон, образуемых в результате диффузии вокруг лунок в питательной среде в чашках Петри, с образцами мёда. Показана концентрационная зависимость антибактериальной активности исследуемых мёдов против 2-х грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) и одного грамположительного (*Staphylococcus aureus*) бактериальных штаммов. Установлено, что горные меда из северных регионов республики проявляют высокую антибактериальную активность по сравнению с равнинными, особенно южными медами. Предполагается, что наблюдаемая высокая АБ активность высокогорных образцов меда, связаны с растительностью, способствующей накоплению в продуктах меда – бактерицидных, а также фенольных соединений и флавоноидов.

Показано отсутствие достоверной корреляции между цветностью меда и АРА. Установлено, что высокая АРА образцов меда четко связана со спецификой медоностной растительности конкретного региона. Предполагается, что наблюдаемая высокая АРА высокогорных образцов меда, связана с типом растительности высокогорий, способствующей накоплению во вторичных продуктах меда – фенольных соединений и флавоноидов – основных компонентов, обеспечивающих высокую их активность.

Ключевые слова: мед, метод DPPH, антирадикальная активность (АРА) и антибактериальная (АБ)

Redaksiyaya daxil oldu: 21.10.2019-cu il
Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il

GEOLOGIYA**UOT 624.131.1****BÖYÜK QAFQAZIN CƏNUB-QƏRB YAMACININ
İSTİFADƏYƏ YARARLI YERALTI SU EHTİYATININ
FORMALAŞMASININ TƏBİİ AMİLLƏRİ****B.H.QƏLƏNDƏROV, E.A.MƏMMƏDOVA,
Ə.A.MİRZƏYEV, S.İ.ABDULLAYEV***Bakı Dövlət Universiteti
m.esmiralda@yahoo.com*

Məqalədə Böyük Qafqazın cənub-qərb yamacının istifadəyə yararlı yeraltı su ehtiyatının formalaşmasının təbii amilləri xarakterizə olunmuşdur. Ayrı-ayrı çöküntülərin sululuğu öyrənilmiş, bu çöküntülərdə yayılan yeraltı suların hidrodinamik və hidrokimyəvi xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: yeraltı su ehtiyatı, süxur kompleksi, geoloji quruluş, quyu, qrunt suları, minerallaşma dərəcəsi.

Tədqiqat ərazisi Böyük Qafqaz silsiləsinin cənub yamacının ətəyində yerləşmişdir. O çox da hündür olmayan cənuba doğru az mailli, şimaldan Alazan-Əyriçay dağaltı dərəsi, cənubdan Küryanı düzənliyi, qərb və şərqdən isə Alazan və Girdimançay dərələri ilə əhatə olunmuşdur. Ərazi nisbətən ensiz, nisbi uca olmayan, ümumi Qafqaz antiklinal silsilələr, dərələr və çuxurlarla ayrılmışdır. Antiklinal silsilələr əsasən əyalətin şimal və cənub sərhədləri boyu uzanır. Onların arasında iri Ares sinklinal dərəsi keçir.

Ərazinin iqlimi nisbətən quru və çox isti yayı ilə səciyyələnir.

Havanın orta illik temperaturu (1970-2010-cu illər) çöl ərazisində -13,3-13,7 C⁰ olub, ilin ən isti dövründə - iyul-avqust aylarında, orta aylıq temperatur 27 C⁰-yə çatır. Ən soyuq aylar yanvar – fevraldır. Bu dövrdə orta aylıq temperatur (-)3-(+)5 C⁰-yə çatır.

Yağıntının orta çoxillik (1970-2010-cu illər) miqdarı 439-532 mm təşkil edir. İl ərzində yağıntı qeyri-bərabər paylanır. İlin çox hissəsində düşən yağıntı (yağış) isti aylara, az hissəsində düşən isə qış dövrünə (qar, bəzən yağış) təsadüf edir.

Havanın nəmliyi bütün ərazi üzrə zəif olur. Rayon ərazisində külək çox mülayimdir (1,0-5,0 m/san).

Ərazidə hidroqrafik şəbəkə Alciqançay, Türyançay, Göyçay, Dəvəbatan-

çay ilə səciyyələnir və Neogen yaşlı dağətəyi çöküntülər ilə dərin çay dərələri ilə kəsilmişdir. Bu çaylar öz mənbələrini Böyük Qafqazın cənub yamacından və Alazan-Əyriçay dərəsindən alır. Təkcə Dəvəbatançay öz mənbəyini dağətəyi hissədən götürür.

Ərazinin torpaq və bitki örtüyü iqlim və landşaft xüsusiyyətlərindən asılı olaraq müxtəlifdir. Rayonun şimal-qərb və qərb hissələrində dağ şabalıdı torpaqlar yayılmışdır ki, bu da gilli və karbonatlı süxurların aşınma-delüvial proseslərə məruz qalması nəticəsində baş vermişdir.

Cənub-şərq istiqamətində torpaq əmələ gətirən çöküntülər və proseslər saxlansa da torpaqların tipi dəyişir və burada şabalıdı və açıq şabalıdı torpaqlar üstünlük təşkil edir.

Ərazidə torpaqların güclü yarpaq eroziyası və zəif yuyulma halları müşahidə olunur.

Tədqiqat rayonunda yovşan, şoranotu, gülgün və digər kol bitkiləri yayılmışdır.

Tədqiqat rayonunun geoloji quruluşunda Paleogen, Neogen və Dördüncü dövr çöküntüləri iştirak edir. Neogen çöküntüləri Acınohurun şimal və cənub suayırıcılarının ensiz zolaqlar şəklində yer səthinə çıxdığı yerdə yayılmışdır. Dördüncü dövr çöküntüləri ərazinin çox hissəsini tutur.

Tədqiqat zonasının ən xarakterik xüsusiyyəti qırıxıqlığın xətti olmasıdır. Bir neçə 10 km uzunluğa malik antiklinalın eni çox azdır (3-5 km). Antiklinallar cüt olmaqla qruplaşır.

Tədqiqat ərazisində 5 antiklinal zona mövcuddur ki, o da 31 antiklinal qalxımını birləşdirir. Bu antiklinallar ya müstəqil qırıxıqlıq şəklindədir, ya da qırıxıqlığın oxunda birləşmişdir və onlar şimaldan cənuba doğru aşağıdakı ardıcılıqla yerləşir: Daşyuz, Küdbarakdağ, Acınohur-Xoşavand, Kodjaşen-Göyçay və Qaraca-Qaraməryəm.

Ərazidə yerləşən bu qırıxıqlıq zonada ən xarakterik xüsusiyyətlər: qırıxıqlıq zonanın xəttliliyi, böyük uzunluğa və kiçik enə malik olması, bütün antiklinal strukturların assimetrikliyi və paralel yatımıdır.

Bütün antiklinalların cənub sərt maili qanadları qırılmalarla mürəkkəbləşmişdir. Horizontal və şaquli yerdəyişmə amplitudu qırılma istiqamətində şimaldan cənuba doğru azalır.

Eninə qırılmalar ox müstəvisinə doğru çəkilir, onların əyilməsi qırıxıqlığın mailliyinə uyğundur. Qərb hissədə eninə parçalanma müşahidə olunsa da, şərq hissədə bunu müşahidə etmək mümkün deyildir.

Ərazinin səthi tektonik quruluşa uyğun olan eyni relyefə malikdir.

Yevlax-Şəki şosse yolundan şimala Göyçay çayına qədər Amirvan suayırıcısı uzanır. Göyçay çayından suayırıcı şərqə doğru sərt alçalır. Amirvan suayırıcısından cənuba doğru enli Ares muldası yerləşir. Bu mulda Alazan çayından İvanovka kəndinə qədər uzanır. Onun eni çox sabit olub, 10 km-ə çatır, uzunluğu 70 km-dir, səthi şimal-qərbə doğru mailidir. Səthin mütləq qiyməti İvanovka kəndində 750 m, Böyük Ares dərəsində 180 m-dir.

Areş muldası cənubda Kocaşen-Bozdağ suayırıcısının azmaili şimal yamacına keçir. Şimal-qərbdə Alçıqançayın sol sahili boyu və şərqdə Göyçay və Dəvəbatançay çaylarının arasında silsilə iki hissəyə bölünür və silsilənin qolları arasında dərə müşahidə olunur.

Muldanın digər sahəsi Turyançay və Alazan çayları arasında yerləşir. O, Turyançayın sahilindəki yarğanlarla zəif parçalanmışdır. Burada relyef dalğavarıdır. Demək olar ki, dərənin ortasında, şimal hissəyə yaxın şimal-qərbdən cənub-şərqə çox hündür olmayan antiklinal yüksəklik - Orta Qabartəpə uzanır. O, Sarıca və Acınohur səhrasını ayırır.

Acınohur ərazisi şimaldan cənuba doğru Alçıqançay, Turyançay, Göyçay və Girdimançayın dərələri ilə kəsilmişdir. Onlar nisbətən ensiz kanyon formasına malik olub, bəzi yerlərdə enlənir və müxtəlif dərəcəli saxlanmış terraslara malikdir ki, müxtəlif qalınlıqlı allüvial çaqıl-çınqıl çöküntülərindən təşkil olunmuşdur.

Ellüvial-delüvial çöküntülərdə yer səthinə çıxan bulaqlar yeraltı suların lokal yayıldığı ərazini xarakterizə edir. Bu çöküntülərdə yayılmış bulaqların sərfi 1-2 l/san-dir. Bulaqların suyu içməli, şirindir. Onların minerallaşma dərəcəsi 0,3-0,7 q/l-dir. Sular hidrokarbonatlı-kalsiumlu və ya hidrokarbonatlı-kalsiumlu-maqneziumludur.

Allüvial-göl çöküntüləri ərazinin şimal hissəsində yayılmışdır. Suyun minerallaşma dərəcəsi 0,41-0,51 q/l olub, kimyəvi tərkibləri sulfatlı-xlorlu-natriumludur.

Allüvial-prolüvial çöküntülər dağlıq ərazidə yayılmışdır. Onlar dərələrin düzən hissələrində yayılaraq, dərəaltı suları saxlayır. Suların yatım dərinliyi 18 m-dən 45 m-ə qədərdir. Sulu süxurların qalınlığı 70-120 m-dir. Onlar gil-qum dolduruculu qayma daş, çaqıl-çınqıl çöküntüləri ilə təsvir olunmuşdur. Bu çöküntülərdə yayılmış qrunut suları dərində yayılmış sularla vahid sulu horizont təşkil edir. Alt Dördüncü dövr çöküntülərinin Abşeron mərtəbəsi ərazinin mərkəzində yayılmışdır. Yeraltı suların minerallaşma dərəcəsi 1,6-2,6 q/l-dir.

Üst Pliosen sulu kompleksi (Abşeron və Ağçaqıl) ərazinin mərkəzində şimal-qərbdən cənub-şərq istiqamətində yayılmışdır. Yeraltı sular zəif minerallaşmaya (1,6-2,5 q/l) və 2-3 l/san sərfə malikdir.

Bu sular Ağyazıda 60-84 m, Sarıca səhrasında 84-85,6 m dərinliklərdə açılır.

Litoloji cəhətdən Tabaşir çöküntüləri mergellər, qumdaşı, tuflu qumdaşı, əhəngdaşı və gillərin təbəqələşməsindən təşkil olunmuşdur.

Süxurların sululuğu əsasən bulaqlarda öyrənilmişdir. Bəzi yerlərdə qazılmış quyular vasitəsilə də Tabaşir çöküntülərinin sululuğu öyrənilmişdir.

Ən sulu süxurlar çatlı və karstlaşmış Valanjin mərtəbəsinin Sidorit qumdaşı, Kampan-Santon mərtəbəsinin Tuffogen əhəngdaşı və qumdaşı və s.-dir.

Xalxalçay və Şinçay arasında yüksək sərfə malik bulaqlar əhəngdaşlarında yerləşmişdir. Tabaşir çöküntüləri Dördüncü dövr çöküntülərinin altında yerləşir. Bulaqların sərfi 1-8,0 l/san, daha çox təsadüf olunan sərf isə 2-3 l/san təşkil edir.

Sular içməli olub, şirindir, kimyəvi tərkibi hidrokarbonatlı-kalsiumludur. Ən çox sulu Üst Tabaşirin əhəngdaşlarıdır. Kişçay və Şinçay arasında yerləşmiş Qarabulaq bulağında suyun sərfi 75 l/san təşkil edir. Sular içməlidir, mine-rallaşma dərəcəsi 0,5-0,7 q/l həddindədir.

Beləliklə, tədqiqat sahəsinin yeraltı su ehtiyatının formalaşması çox-amillli prosesdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Əliyev F.Ş. Azərbaycan Respublikasının yeraltı suları, ehtiyatlarından istifadə və geokoloji problemlər. Bakı: Çayışoğlu, 2000. 312 s.
2. Niftiyev Ş.Y., Əsədova M., Əmiraslanov S.N. Ceyrançöl-Acınohur alçaq-dağlıq zonasının hidrogeoloji-geofiziki şəraiti. Bakı: Mütərcim, 2018, 200 s.
3. Бочевер Ф.М. Теория и практические методы гидрогеологических расчетов эксплуатационных запасов подземных вод. М.: Недра, 1968, 325 с.
4. Müseyibov M.A. Azərbaycanın fiziki coğrafiyası. Bakı: Maarif, 1998, 400 s.

ПРИРОДНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАПАСОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЮГО-ЗАПАДНОГО СКЛОНА БОЛЬШОГО КAVKAZA, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Б.Г.КАЛАНДАРОВ, Э.А.МАМЕДОВА, А.А.МИРЗОЕВ, С.И.АБДУЛЛАЕВ

РЕЗЮМЕ

В статье охарактеризованы природные факторы формирования запасов подземных вод юго-западного склона Большого Кавказа, пригодных для использования. Изучена водоносность отдельных отложений, исследованы гидродинамические и гидрохимические свойства подземных вод, распространенных в этих отложениях.

Ключевые слова: запас подземных вод, комплекс пород, геологическое строение, скважина, грунтовые воды, степень минерализации.

NATURAL FACTORS OF THE FORMING OF THE FIT FOR USING UNDERGROUND WATER STOCKS OF THE SOUTH-WEST SLOPE OF THE GREAT CAUCASUS

B.H.GALANDAROV, E.A.MAMMADOVA, A.A.MIRZAYEV, S.I.ABDULLAYEV

SUMMARY

Natural factors of the forming of the fit for using underground water stocks of the south-west slope of the Great Caucasus have been define in the article. Hydrodynamic and hydrochemical properties of underground waters spreading in these sediments have been investigated.

Keywords: underground water stock, rocks complex, geological structure, wells, underground water, mineralization degree.

Redaksiyaya daxil oldu: 09.10.2029-cu il

Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il

UOT 550.4

**FİLİZÇAY YATAĞININ FİLİZ KOMPONENTLƏRİNİN
GEOKİMYƏVİ XÜSİYYƏTLƏRİ****N.A.SƏTTAR-ZADƏ**
Bakı Dövlət Universiteti
nigar-23@ mail.ru

Məqalədə Filizçay kolçedan-polimetal yatağının əsas filiz komponentlərinin geokimyəvi xüsusiyyətlərinə baxılmışdır. Filizlərdə əsas komponentlər arasındakı korrelyasiya əmsallarının qiymətləndirilməsi aparılmışdır. Klaster analiz üsulu ilə elementlərin qruplaşdırılması aparılmasında əlaqə sıxlığı müəyyənləşdirilmişdir. Aparılan statistik təhlillər nəticəsində kolçedan polimetal filizlərində elementlərin iki assosiasiyası aşkar edilmişdir: 1. Cu-Bi-Sb-Co-Se; 2. Zn-S-Au-Pb-As-Ag-Cd. Müəyyən edilmişdir ki, yatağın çoxkomponentli filizlərində kimyəvi elementlər əlaqə xüsusiyyətləri mineraləməlgəlmənin etaplari ilə uzlaşır.

Açar sözlər: Filizçay, filiz, kolçedan-polimetal filizləri, komponentləri, korrelyasiya əlaqəsi

Stratiform Filizçay kolçedan-polimetal yatağı Böyük Qafqazın Cənub yamacının kolçedandaşıyan metallogenik əyalətində yerləşmişdir. Yatağın geoloji quruluşunda Üst Plinsbaxın (Filizçay seriyası) və Toarın (Qubax və Murovdağ seriyaları) terrigen çöküntüləri iştirak edir (Курбанов, 1982). Filizçay yatağı eyniadlı seriyanın tünd-boz, təxminən qara rəngli gil şistlərində yerləşir. Yataq struktur cəhətdən Balakənçay köndələn qalxımı ilə mürəkkəbləşən Köhnəmədən üstəgəlməsinin Karabçay antiklinalının şimal qanadı ilə birləşmə sahəsində yerləşir. Kolçedan-polimetal filiz cismlərinin morfoloqiyasının başlıca xüsusiyyəti, onların əsasən sulfid filizlərindən təşkil olunmuş vahid kompakt layvari cisimlərdən ibarət olmasıdır. Eyni tipli bir çox kolçedan yataqlarından (Ozernı, Xolodninski, Rammelsberq, Maunt-Ayza və s.) fərqli olaraq Filizçay yatağında filizdaxili boş damarcıqların rolu cüzidir (Баба-заде и др., 2005).

Filizçay kolçedan-polimetal yatağının filizləri zəngin mineral tərkibi ilə səciyyələndirilir. Yatağın başlıca filiz mineralları pirit, sfalerit, qalenit, xalkopirit və pirrotindən ibarətdir. Bu minerallar bir necə generasiya ilə təmsil olunmuşdur. İkincidərəcəli və nadir minerallara arsenopirit, maqnetit, markazit, tennantit, tetraedrit, kobaltın, burnonit, bismut mineralları, qızıl və gümüşün telluridləri və s. aiddir. Əsas qeyri-filiz minerallar karbonatlar, kvars və xloritlə təmsil olunmuşdur (Novruzov, 2011).

Filizlərin əsas tekstur-mineraloji tipləri laylı-zolaqlı və massiv kolçedan-

polimetal, massiv kükürd kolçedanı, ləkəli-brekçiyavari və damarcıq-möhtəvi kolçedan-polimetal filizləridir. Mis-pirrotin filizləri massiv, porfirit, brekçiyavari və damarçiq-möhtəvi teksturlarla xarakterizə olunur. Filizlərdə səciyyəvi strukturlara dənəvər strukturlar (hipidiomorfdənəvər, allotriomorfdənəvər, interstisial), həmçinin kollomorf-zonal, qlobulyar, korrozion, ilgəkvari, relikt, emulsion strukturlar aiddir.

Filizlərin kimyəvi tərkibində sənaye əhəmiyyəti kəsb edən əsas komponentlər mis, sink, qurğuşun və həmçinin gümüşdür. Müşayiət edən element-qatışıqlara qızıl, kobalt, nikel, indium fəsiləsi elementləri (indium, kadmium, tallium, qallium, germanium), selen, tellur, bismut, mərgümüş, sürmə, civə və s. aiddir. Element-qatışıqların əsas kütləsi başlıca filizmələgətirən minerallarda (pirit, sfalerit, qalenit, xalkopirit və pirrotində) toplanmışdır. Bu elementlərdən bəziləri (gümüş, qızıl, bismut, tellur, kobalt, sürmə, mərgümüş), həmçinin özlərinin fərdi mineralları ilə təmsil olunmuşdur.

Filizçay kolçedan-polimetal yatağının filizlərində həm qızılın, həm də gümüşün ən yüksək konsentrasiyaları oksidləşmiş filizlərdə aşkarlanır (Novruzov, 2016).

Yatağın filiz tipləri içərisində qızıl və gümüşlə daha çox zənginləşən laylı-zolaqlı kolçedan-polimetal filizləridir. Bu filizlərdə qızılın maksimum konsentrasiyası xalkopiritdə və piritdə, gümüş kimi isə qalenitdə toplanır. Nəcib metallar filizlərdə özlərinin həmçinin nagiagit, petsit, gessit, freybergit, diskrazit, benjaminit, sərbəst qızıl və gümüş məxsusi minerallarını əmələ gətirir. Gümüş və qurğuşunun sıx geokimyəvi əlaqəsini kolçedan-polimetal filizlərdə elementlər arasında yüksək korrelyasiya əmsalı ($r=+0,628$) təsdiqləyir (cədvəl 1). Qurğuşun və gümüş arasında korrelyasiya əlaqəsinin olması bu filizlərdə qurğuşunun miqdarına görə gümüşün konsentrasiyasını təxmini hesablamağa imkan verir. Qurğuşunu gümüşlə bağlayan əlaqə tənliyi (reqressiya tənliyi) Filizçay yatağının kolçedan-polimetal filizləri üçün ümumiyyətlə belə qiymətə malikdir: $Ag=25,9205+17,4222 \cdot Pb$ (şəkil 1a). Qeyd etmək lazımdır ki, tədqiq olunan filizlərdə mənalı korrelyasiya əlaqəsi, həmçinin gümüş və sink arasında müəyyən edilmişdir ($r=+0,568$). Bu elementlər arasında əlaqə tənliyi aşağıdakı kimi ifadə olunur: $Ag=16,7097+8,2638 \cdot Zn$ (şəkil 1b). Gümüş və mis, qızıl və mis arasında korrelyasiya əlaqəsi çox zəifdir (cədvəl 1).

Yatağın tekstur-mineraloji filiz tipləri içərisində, indium fəsiləsi elementlərinə aid olan kadmium, indium və talliumun ən yüksək miqdarları laylı-zolaqlı və massiv kolçedan-polimetal filizlərində qeyd olunur. Ümumiyyətlə, indium fəsiləsi elementləri yalnız izomorf şəkildə sulfid minerallarında səpələnmişdir. Həm də kadmium, indium, qallium və germaniumun ən yüksək konsentrasiyaları sfaleritdə, tallium isə - qalenitdə müəyyən olunur. İndium fəsiləsinin digər elementlərinə nisbətən kadmium adətən bir-iki tərtib artıq toplanır (Новрузов, 2011, 2016). Yatağın kolçedan-polimetal filizlərində kadmiumun miqdarının paylanma histoqramı göstərir ki, elementin ən yüksək konsentrasiyaları 60-110 q/t miqdarına uyğun gəlir (şəkil 2).

**Filizçay yatağının kolçedan-polimetal filizlərində komponentlər
arasındakı korrelyasiya əmsallarının qiymətləndirilməsi (n = 97)**

	Zn	Pb	S	Au	Ag	Bi	Cd	Sb	As	Co	Se
Cu	-0.4092	-0.3148	-0.0508	0.0131	0.0859	-0.0132	-0.4140	-0.1902	-0.1793	0.7861	0.6993
Zn		0.8642	0.3730	-0.1027	0.5683	0.0048	0.7899	0.5348	0.4304	-0.5903	-0.57
Pb			0.4023	0.0093	0.6277	0.1030	0.6163	0.6584	0.5256	-0.62	-0.60
S				-0.0594	0.2210	-0.1766	0.2449	0.3580	0.1726	0.14	0.24
Au					0.0498	0.3384	-0.0450	0.1324	0.0848	0.1925	0.21
Ag						0.0812	0.4756	0.3803	0.2811	-0.4040	-0.38
Bi							0.0623	0.2020	0.2321	-0.1411	-0.33
Cd								0.4628	0.3809	-0.2935	-0.34
Sb									0.6628	0.2811	0.24
As										0.2530	0.35
Co											0.8550

Qeyd: Mənalı korrelyasiya əmsalları vurğulanmışdır

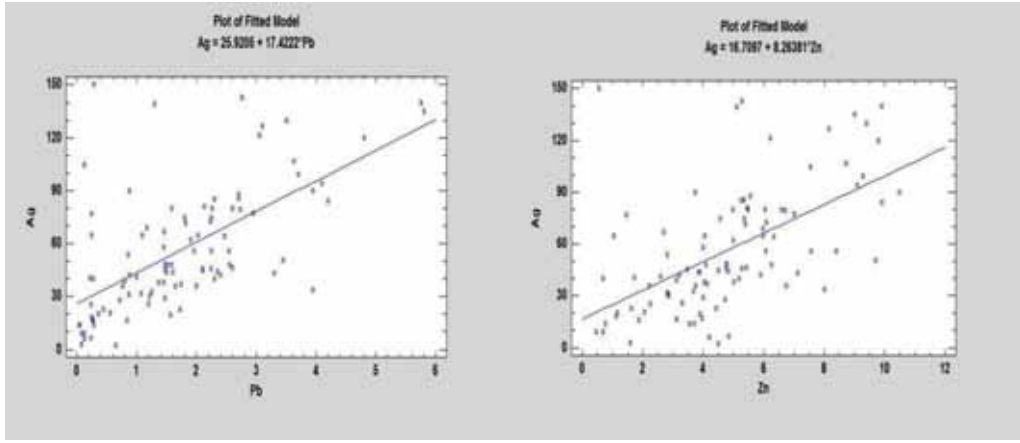
Kadmium və sinkin konsentrasiyaları arasında yüksək korrelyasiya əlaqəsi ($r=+0,790$) mövcuddur. Mənalı korrelyasiya əmsalı, həmçinin kadmiumla qurğuşun arasında da ($r=+0,616$) qeyd olunur.

Kadmiumla mis arasındakı əlaqə mənfidir ($r=-0,414$). Kadmium və sink, kadmium və qurğuşun arasında reqressiya tənliyi müvafiq olaraq aşağıdakı kimi ifadə olunur: $Cd=26,7698+10,4864 \cdot Zn$ və $Cd=49,8201+15,6183 \cdot Pb$.

Bismut tədqiq olunan yatağın filizlərinin tipomorf qatışıqlarından hesab olunur və bir necə məxsusi mineralları iştirak edir. Kolçedan-polimetal filizlərində bismutun ehtiyatı N.Ə.Novruzova (2005) görə, iri bismutdaşıyan yataqlara tamamilə uyğun gəlir. Filizmələgətirən minerallar içərisində elementin ən yüksək miqdarı qurğuşun sulfidində qeyd olunur. Kolçedan-polimetal filizlərində bismut və qurğuşun arasında zəif korrelyasiya əlaqəsi qeyd olunur, onlar arasında reqressiya tənliyi isə belə qiymətə malikdir: $Bi=68,8874+3,3735 \cdot Pb$ və $Bi=74,4079+0,0815408 \cdot Zn$.

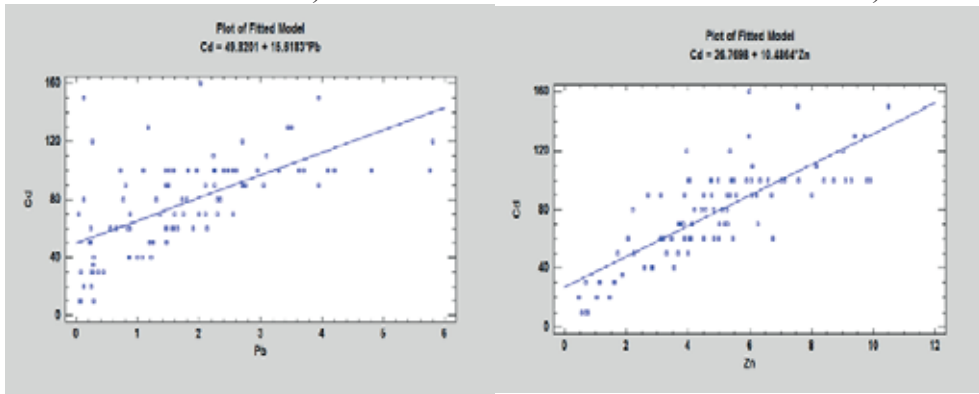
Sürmə və mərgümüş Filizçay yatağı filizlərinin hər yerində rast gəlinən qatışıq komponentlərdir. Həm də mərgümüş sürmədən bir tərtib çoxdur.

Mərgümüş filizmələgətirən minerallarda izomorf qatışıq kimi iştirakla yanaşı çoxsaylı məxsusi birləşmələrini də əmələ gətirirlər (arsenopirit, tutqun filiz, burnonit, bulanjerit, hudmundit, cemonit, meneginit və s.). Sürmə və mərgümüş arasında yüksək korrelyasiya əlaqəsi ($r=+0,663$) müəyyən edilmişdir. Bu elementlərlə sink, qurğuşun, gümüş, bismut və kadmium arasında mənalı korrelyasiya əmsalı mövcuddur (cədvəl 1).



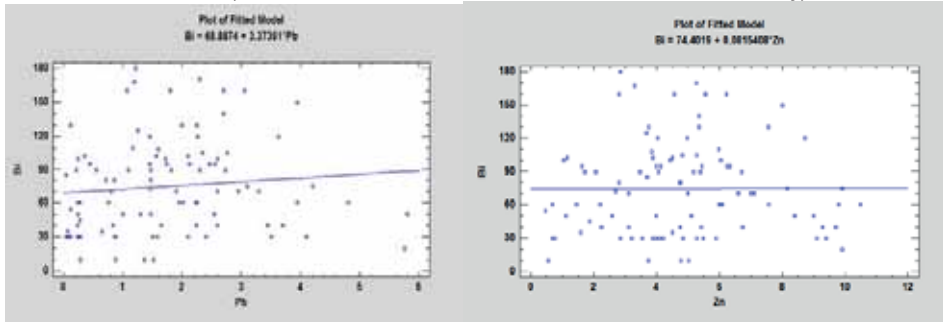
a)

b)



c)

ç)



d)

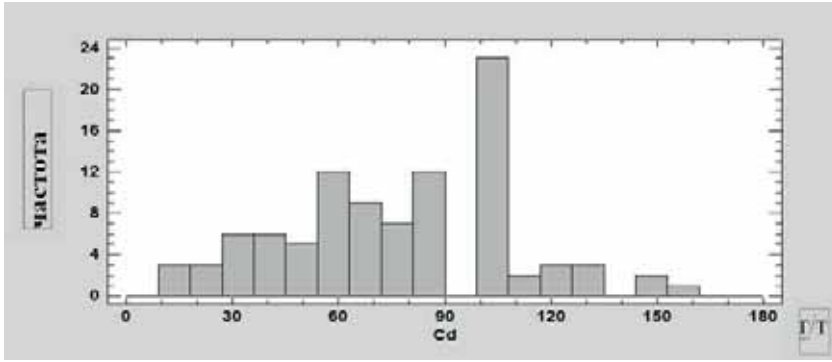
e)

Şəkl 1. Filizçay yatağının filiz komponentlərində Ag, Cd, Bi-un Pb və Zn – asılılıq diaqramı

a) $Ag = 25,9205 + 17,4222 \cdot Pb$; b) $Ag = 16,7097 + 8,2638 \cdot Zn$;

c) $Cd = 49,8201 + 15,6183 \cdot Pb$; ç) $Cd = 26,7698 + 10,4864 \cdot Zn$;

d) $Bi = 68,8874 + 3,3735 \cdot Pb$; e) $Bi = 74,4079 + 0,0815408 \cdot Zn$;

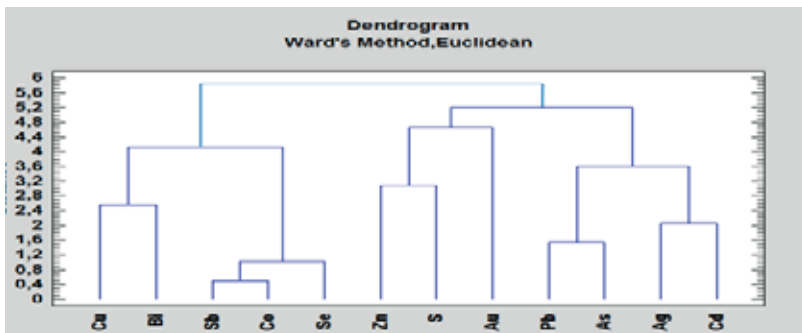


Şəkil 2. Kadmiyumun miqdarının paylanma histoqramı

Kobalt və nikel Filizçay yatağının tipomorf element-qatışıqlarıdır. Onların ən yüksək miqdarları massiv kükürd kolçedanı və mis-pirrotin filizlərində qeyd olunur. Yatağın filizlərində kobaltın məxsusi minerallarına (kobaltin, linneit) rast gəlinir. B.Sambel və Y.Yarkovskiyə görə (1972), hidrotermal piritlərdə və pirrotinlərdə kobaltın miqdarı nikelə nisbətən üstünlük təşkil edir.

Öyrənilən filizlərin səciyyəvi elementlərinə, həmçinin manqan və qalay da aiddir. Molibdenin paylanma intervalı dar çərçivədədir. Civə olduqca qeyri-bərabər paylanmışdır.

Aparılan korrelyasiya analizinin nəticələrinə görə klaster analizi üsulu ilə geokimyəvi məlumatların qruplaşdırılması imkanına baxılmışdır. Nəticədə müəyyən əlaqə sıxlığı ilə səciyyələnən elementlər qrupu ayrılmışdır. R tipli iyerarxik dendroqramdan görüldüyü kimi (şəkil 3), sinklə qurğuşun arasında sıx korrelyasiya əlaqəsi ($r=+0,864$) vardır. Misin sinklə və qurğuşunla əlaqəsi mənfidir (müvafiq olaraq $r_{Cu,Zn}=-0,409$, $r_{Cu,Pb}=-0,315$). Bu yəqin ki, qurğuşun-sink və mis minerallaşmalarının filizəmələgəlmə prosesinin müxtəlif mərhələlərində formalaşmasına daha bir dəlildir. Korrelyasiya əmsalının ölçüsünə görə klaster analizinin köməyiylə yatağın kolçedan-polimetal filizlərində elementlərin iki assosiasiyası aşkar edilmişdir: 1. Cu-Bi-Sb-Co-Se; 2. Zn-S-Au-Pb-Ag-Cd.



Şəkil 3. Filizçay yatağı filizlərində komponentlər arasında korrelyasiya asılılığı

Nəticə

1. Filizçay kolçedan-polimetal yatağının filizlərində həm qızılın, həm də gümüşün ən yüksək konsentrasiyaları oksidləşmiş filizlərdə aşkarlanır.
2. Aparılan korrelyasiya analizinin nəticələrinə görə klaster analizi üsulu ilə geokimyəvi məlumatların qruplaşdırılması imkanına baxılmışdır. Nəticədə müəyyən əlaqə sıxlığı ilə səciyyələnən elementlər qrupu ayrılmışdır.
3. Korrelyasiya əmsalının ölçüsünə görə klaster analizinin köməyiylə yatağın kolçedan-polimetal filizlərində elementlərin iki assosiasiyası aşkar edilmişdir: 1. Cu-Bi-Sb-Co-Se; 2. Zn-S-Au-Pb-As-Ag-Cd.

ƏDƏBİYYAT

1. Баба-заде В.М. Агаев С.А., Челаби Г.А., Акберов М.А. Свинец и цинк. Металлогеническая провинция Большого Кавказа / Минерально-сырьевые ресурсы Азербайджана. Баку: Озан, 2005, с.294-340.
2. Курбанов Н.К. Основные этапы формирования комбинированных медно-полиметаллических месторождений и их соотношение со стадиями эволюции альпийской терригенной геосинклинали Большого Кавказа // Труды ЦНИГРИ, вып. 168, 1982, с. 3-18
3. Новрузов Н.А. Редкие и рассеянные металлы / Геология Азербайджана, т.6. Полезные ископаемые. Баку: Nafta-Press, 2005, с. 335-343
4. Новрузов Н.А. Геохимия стратиформных колчеданных месторождений Восточного сегмента Большого Кавказа. Баку: Nafta-Press, 2016, 299 с.
5. Цамбел Б., Ярковский Я. Геохимия кобальта и никеля в пирротинах различных генетических типов / Распространенность элементов в земной коре. М.: Мир, 1972, с.122-138
6. Новрузов Н.А. Редкие элементы как геохимический критерий физико-химических условий формирования руд колчеданных месторождений Восточного Кавказа / Труды Института геологии, №35, 2007, с.141-149.
7. Novruzov N.A. The Geochemical Features of Terrigenous Host Rocks at Massive Sulfide Deposits in the Eastern Caucasus / LITHOLOGY AND MINERAL RESOURCES. Vol. 46. Is. 5, 2011, p. 419-426 / DOI: 10.1134/S0024490211050063.
8. Novruzov N.A. Admixture-elements and their use as geochemical indicators for search of buried pyrite ores in the Greater Caucasus (Azerbaijan) / IRANIAN JOURNAL OF EARTH SCIENCES. Vol. 3. Is. 2, 2011, p. 91-97.

О ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ФИЛИЗЧАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Н.А.САТТАР-ЗАДЕ

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваются геохимические свойства основных рудных компонентов Филizчайского колчеданно-полиметаллического месторождения. Была оценена коэффициентов корреляции между основными компонентами в рудах. Плотность кластеров определяли способом кластерного анализа. В результате статистического анализа в полиметаллических рудах в руднике были обнаружены две ассоциации элементов: 1. Cu-Bi-Sb-Co-Se; 2. Zn-S-Au-Pb-As-Ag-Cd. Установлено, характер связи химическими эле-

ментами в многокомпонентных рудах Филизчайского месторождения, которая в целом согласуется с установленными этапами минералообразования.

Ключевые слова: Филизчай, руды, колчеданно-полиметаллические руды, компоненты, корреляция.

ABOUT GEOCHEMICAL FEATURES OF ORE COMPONENTS OF THE FILIZCHAY DEPOSIT

N.A.SATTARZADEH

SUMMARY

The article discusses the geochemical properties of the main ore components of the Filizchay pyrite-polymetallic deposit. The correlation coefficients between the main components in the ores were estimated. The density of clusters was determined by method of cluster analysis. As a result of statistical analysis in polymetallic ores in the mine, two associations of elements were discovered: 1. Cu-Bi-Sb-Co-Se; 2. Zn-S-Au-Pb-As-Ag-Cd. It has been established that the nature of the bonding by chemical elements in multicomponent ores of the Filizchay deposit, which in general is consistent with the established stages of mineral formation.

Key words: Filizchay ores, ores, pyrite-polymetallic ores, components, correlation.

Redaksiyaya daxil oldu: 14.10.2019-cu il

Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il

UOT 553.3/4

AĞCAKƏND ÇÖKƏKLIYININ QEYRİ-FİLİZ FAYDALI QAZINTI YATAQLARININ GEOLOJİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ (KİÇİK QAFQAZ)

X.H.QULİYEVA
Bakı Dövlət Universiteti
geoloqxaver@gmail.com

Məqalədə Ağcakənd çökəkliyinin qeyri-filiz faydalı qazıntı yataqlarının geoloji xüsusiyyətlərinə baxılmışdır. Bir sıra sənaye əhəmiyyətli gips, gillicə, gəc, gil, pelitomorf əhəngdaşları, alebastr, qum-cıncıl və digər tikinti materialları yataqlarının formalaşmasının geoloji-litoloji şəraitinə, həmçinin mineral xammal lay və ştoklarının geoloji parametrlərinə aydınlıq gətirilərək, ayrı-ayrı kateqoriyalar üzrə mineral xammal ehtiyatları haqqında məlumat verilmişdir. Gips xammalının fiziki-mexaniki və keyfiyyət xüsusiyyətlərinə əsasən, bu xammalın bütün növ toxuculuq maddələri üçün, həmçinin portland sementin istehsalı üçün yararlı olması qeyd olunmuşdur.

Regionda mineral xammal ehtiyatının, xüsusən də gips və anhidrit xammalının ehtiyatının artırılması üçün çökəklik ərazisində, şimal-şərq istiqamətində geoloji-kəşfiyyat işlərinin aparılması məqsədyönlü hesab olunur.

Açar sözlər: Ağcakənd, qeyri-filiz, geoloji-litoloji şərait, fiziki-mexaniki, yataqların ehtiyatı.

Ağcakənd çökəkliyi Kiçik Qafqazın şimal şərq yamacında yerləşir və Löh-Qarabağ zonasının əsas struktur vahidlərindən biri hesab olunur. Çökəkliyin geoloji quruluşunda Yura, Tabaşir və Dördüncü dövr çöküntüləri geniş inkişaf etmişdir [3].

Çökəkliyin cənub-qərb cənubunda bir neçə xırda antiklinal və sinklinal strukturlar ümumiqafqaz istiqamətində izlənilirdi halda çökəkliyin Buzlaq-Mənəşli sahəsində bunlara bənzər lokal strukturlar şimal-şərqə doğru antiqafqaz istiqamətində izlənilirlər. Strukturların əksəriyyəti assimetrik quruluşa malikdirlər və qanunauyğunluq kimi, antiklinal strukturların mərkəzlərində gips ştokları və linzaları yerləşir. Bu strukturların quruluşunda kimmeric yaşlı vulkanogen-çökmə süxurlar iştirak edir. Çöküntülər sahənin cənubunda, əsasında bazalt qatı duran orta yura yaşlı vulkanitlərin üzərində yatırlar. Kimmeric çöküntüləri çox mürəkkəb, qeyri-sabit tərkibə malikdir. Buzlaq-Mənəşli sahəsində kimmeric çöküntülərinin litoloji tərkibində piroklastolitlər üstünlük təşkil etdiyi halda, yuxarı Ağcakənd sahəsinin kəsilişində bu üstünlüyü silisləşmiş, bəzən də mərmərləşmiş çəhrayı, limonu-sarı, ağ-boz, bozumtul-qara rəngli

əhəngdaşları təşkil edirlər [3, 5].

Ağcakənd çökəkliyi ərazisində uzunmüddətli axtarış-kəşfiyyat işlərinin aparılmasına baxmayaraq regionda ehtiyatları hesablanmış iri sənaye əhəmiyyətli yataqlar qeydə alınmamışdır. Aşkar olunmuş yataqların əksəriyyətini kiçik miqyaslı gips, gillicə, gəc, pelitomorf əhəngdaşları, gil, qum-cıncıl və digər tikinti materialları yataqları təşkil edir.

Kiçik Qafqaz ərazisində gips, anhidrit və gəc yataqları onun şimal-şərq hissəsində cəmlənmişdir. Burada Murovdağ horst-antiklinorisi ilə Ağcakənd çökəkliyinin qovuşma zonasında müxtəlif ölçülü gipsolit yataqları yerləşmişdir. Bu yataqlar kimmeric-titon yaşlı vulkanogen-çökmə süxur layları arasında yerləşmişdir. Ətraf gipsolit daşıyan süxur layları tufqlar, tufqumdaşları, tufbrekçiyalar, porfiridlər və əhəngdaşları ilə təmsil olunmuşdur. Bura Yuxarı Ağcakənd, Monaşid və digər yataqlar aiddir [7].

Ağcakənd çökəkliyi ərazisində əvvəlki illərdə qeyri-filiz faydalı qazıntı yataqlarına aparılmış axtarış-qiymətləndirmə və geoloji kəşfiyyat işləri nəticəsində bir neçə kiçik ehtiyata malik tikinti materialı xammalı yataq və təzahürləri aşkar olunmuşdur. Bunlardan Buzlaq-Mənəşli gips yatağını, Goran gilicə yatağını, Naftalan qumdaşı yatağını, Goranboy gəc yatağını, Ağcakənd gips yatağını, Yuxarı Ağcakənd pelitomorf əhəngdaşı yatağını, Yuxarı Ağcakənd gips və anhidrit yatağını, Qazanbulaq gil yatağını və digərlərini göstərmək olar. Gips anhidrit yataqları Goranboy rayonunun Yuxarı Ağcakənd və Mənəşli kəndləri sahəsində Tabaşir çöküntüləri içərisində homogen yolla əmələ gəlmiş və ayrı-ayrı ştoklardan ibarətdir. Aşağıda bu yataqların bir necəsinin geoloji xüsusiyyətləri haqqında məlumat verilmişdir.

Nəzəri və təcrübi olaraq müəyyən olunmuşdur ki, anhidrit və gips bütün laylarda genetik olaraq öz aralarında sıx əlaqədədir. Əksər hallarda gips epigenetik mənşəyə malikdir və aşağı horizontlarda gipsin hidratlaşması nəticəsində əmələ gəlmişdir [8,9]. Buna görə də çox da dərinə yatmayan gips daşıyan süxur layları adətən yalnız yuxarı horizontlarda gipsolitlərlə təmsil olunmuşdur. Dərinliyə doğru isə gipsolitlər anhidritlərlə əvəz olunur. Adətən duzlu çöküntülərin dərin horizontlarında anhidritlər iştirak edir. Bu yataqlarda gips layları linzavari, qeyri-düzgün ştokvari və ya layvari formaya malik olurlar. Tez-tez onlar səthə çıxaraq gilli qumdaşları və ya əhəngli-dolomitli süxurlarla müşayiət olunurlar. Bu yataqların bəzilərində, xüsusən də Yuxarı Ağcakənd gips və anhidrit yatağında dəqiq kəşfiyyat işləri aparılmış və gipsin ehtiyatı müəyyənləşdirilmişdir [7].

Yuxarı Ağcakənd gips və anhidrit yatağı. Yataq inzibati cəhətcə Goranboy rayonunda eyniadlı kənddən 1,5-2,0 km qərb-şimal-qərbdə yerləşmişdir. Yataqda müxtəlif illərdə (1954-1956 və 1968-1970) keçmiş Geologiya Komitəsinin geoloqları (Q.S.Bejanov, E.M.Lurye, A.B. Kərimov və b.) tərəfində geoloji-kəşfiyyat işləri aparılmışdır.

Yatağın geoloji quruluşunda kimmeric-titon (üst yura) və dördüncü dövr yaşlı vulkanogen-çökmə süxur kompleksləri iştirak edir.

Yataq tektonik cəhətcə Murovdağ qalxması ilə Ağcakənd çökəkliyinin qovuşma zonasında yerləşir və Ağcakənd çökəkliyinin cənub qanadı hesab olunan maili monoklinala aid edilir.

Yataq daxilində kimmeric-titonun əhəngdaşları arasında yerləşmiş dörd ştokverk forma aşkar olunmuşdur. Onlar ətraf süxurlarla uzanmaları üzrə kəskin təmas əmələ gətirirlər. Burada gips bozuntul-ağ və cəhəraymtıl rəngdə olub, xırda dənəlidir. Faydalı laylar özlərində gips və anhidrit qatışıqlarını əks etdirir və karbonatların, gillərin və dəmir hidroksidlərinin miqdarı aşağıdır. Gipsdə hidrat suyunun miqdarı 13,6% təşkil edir.

Yataq daxilində faydalı qatda iki lay ayrılır: gipsli - 83,7% və anhidratlı - 55,9%. 3 və 4 sayılı laylarda dəqiq kəşfiyyat işləri aparılaraq müvafiq olaraq A+B+C₁ kateqoriyaları üzrə və C₂ kateqoriyası üzrə ehtiyatlar hesablanmışdır. Gips-anhidrit layının qalınlığı 12-137,5m uzunluğu 600-800m intervalında dəyişir, eni isə 500m təşkil edir. Gips faydalı layın yuxarisında, anhidrit isə aşağısında yatır [7].

Gips dənələri incəliyinə və möhkəmliyinə görə II növə aid edilir. Yataq üzrə gipsin keyfiyyət xüsusiyyətləri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Yuxarı Ağcakənd gips yatağının kimyəvi tərkibi

Komponentlər	Quyuların №-si			
	1	2	3	4
SiO ₂	2,40	-	-	-
Al ₂ O ₃	0,45	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,07	-	-	-
CaO	33,34	32,88	32,46	31,67
MgO	0,34	-	-	0,95
SO ₂	46,08	45,81	43,25	45,79
CaSO ₄ x 2H ₂ O	84,45	85,95	92,66	87,74

Tikinti gipsinin və anhidritinin təsdiq olunmuş ehtiyatı kateqoriyalar üzrə aşağıdakı kimidir (min tonla). A kateqoriyası üzrə- 7854,6 ton; B kateqoriyası üzrə-10710,2 ton; C₂ kateqoriyası üzrə- 37168,2 ton; A+B+C₁ kateqoriyaları üzrə-55733,0 ton, onlardan 37042 min tonu gips və 18711 min tonu anhidrit, C₂ - kateqoriyası üzrə-3300 min ton gips.

Gips və anhidritin ehtiyatının artırılması şimal-şərq istiqamətində üçüncü və dördüncü laylarda yenidən kəşfiyyat işlərinin aparılması hesabına mümkündür.

Yuxarı Ağcakənd yatağı üzrə gips xammalının fiziki-mexaniki xüsusiyyətlərinə əsasən qeyd etmək olar ki, bu xammal bütün növ toxuculuq maddələri üçün, həmçinin portland sementin istehsalı və tibbidə müxtəlif məqsədlər üçün yararlıdır.

Monaşid alebastr yatağı. Yataq Gəncə şəhərindən 55km cənubda Monaşid kəndindən 2,0-2,5km cənubda yerləşir. O, 1950-ci ildə E.T.Bayrambəyli və F.V.Mustafabəyli tərəfindən kəşf olunmuşdur.

Yatağın geoloji quruluşunda Buzluq antiklinorisinin şimal-qərb qanadını təşkil edən kimmeric-titonun vulkanogen-çökmə süxur kompleksləri iştirak edir. Bu süxur kompleksi alb və senoman yaşlı çöküntülərlə sərt atılmalar hesabına təmas əmələ gətirir. Kimmeric-titonun çökmə-tufafen seriyası yaşıl, yaşılımtıl-boz tufqumdaşlarının, tufbrekçiyaların və bəzən əhəngdaşlarının növbələşməsindən təşkil olunmuşdur [7].

Yataqda alebastr xammalı 7 ədəd linza şəklində izlənilir. Linzalar arasındakı məsafə 200-500 təkil edir. Onlardan üçü sənaye əhəmiyyəti daşıyır. Səthdə bu linzaların ölçüləri 5 m-dən 150m-ə qədərdir. Ayrı-ayrı yerlərdə linzalar gəcəoxşar maddələrlə dolmuş çatlar vasitəsilə pozulmuşdur. Bu çatların birləşmələri istismar üçün əlverişli şərait yaradır. Çatlar 2-3 m dərinliyə qədər izlənilir. Alebastrların keyfiyyəti 42 adi və 7 texnoloji sınaq üzrə öyrənilmişdir. Alebastrın xammalının ehtiyatı 2 və 3 saylı laylar üzrə hesablanmışdır və aşağıda bu layların parametrləri haqqında qısa məlumat verilmişdir.

2 saylı lay – uzunluğu 100 m, eni 30-40m təşkil edir. 10m dərinliyə qədər izlənilmişdir. Alebastr cəhrayı cizgili ağ rəngdədir. Fiziki-mexaniki məlumatları belədir: CaSO_4 – 75,38-91,17%, sıxlığı – 2,0-2,29 q/sm³, həcm çəkisi – 2,03 t/m³.

3 saylı lay – uzunluğu 120 m, eni 15-50 m təşkil edir. Alebastr ağ, cəhrayımtıl-ağ rəngdədir. Fiziki-mexaniki məlumatları belədir: 2 və CaSO_4 – 77,25-88,38%, sıxlığı – 2,01-2,36 q/sm³, həcm çəkisi – 2,09 t/m³.

Yatağın dağ-texniki şəraiti əlverişlidir. 2 və 3 saylı laylar üzrə ehtiyatlar hesablanmışdır (min tonla): A kateqoriyası üzrə - 40407 ton; C₁ kateqoriyası üzrə 96985 ton və A+C₁ kateqoriyaları üzrə üzrə isə 137392 ton təşkil edir.

Buzluq-Mənəşli gips yatağı. Yataq sahəsində 7 gips ştoku aşkar olunmuşdur. Bunlardan bir saylı gips ştoku Mənəşli kəndindən cənubda Buzluq çayının sol sahilində şimal-şərq istiqamətində 380 m uzunluğunda və 150m enində izlənilmişdir. Burada gips ştoku xırda antiklinalın mərkəzində yerləşməklə şimaldan və şərqdən qırılma strukturları ilə məhdudlaşır. Gips xammalı ağ, ağımtıl boz, bəzi hallarda cəhrayı və yaşılımtıl rənglərdə olmaqla xırda dənəlidir. Bir saylı ştok üzrə proqnoz resurslar 3 mln. ton hesablanmışdır.

İki saylı ştok sahə daxilində birinci ştokdan 500-600m qərbdə yerləşir. Ştok 15m qalınlığında olmaqla 55 m məsafədə izlənilir. Burada da gips ştokunun çıxışı dərənin sol yamacındadır. Gips ağ rəngli xırda dənəlidir. Proqnoz resursları 120-150 min ton hesablanmışdır.

Goranboy Gilcə yatağı Goran dəmiryolu stansiyasından 0,3 km şimalda yerləşir. Budrad faydalı qazıntı layının qalınlığı 2,2 m-dir. A+B+C₁ kateqoriyası ilə 324 min.m³ ehtiyat hesablanmışdır.

Goran gilcə yatağı Goran stansiyasında 1,5 km qərbdə yerləşir. Gilcə laylarının qalınlığı 2,8 m-dir. Bu yatağın B+C₁ kateqoriyası üzrə ehtiyatı 3200 min m³ hesablanmışdır.

Naftalan qumdaşı yatağı Goran stansiyasından 20 km cənuba yerləşir və 435000 m³ həcmində ehtiyata malikdir. Kürəkçay qum-çınqıl yatağı Borsunlu

kəndindən 2,5-3km cənubda yerləşir və 964000 m³ həcmində ehtiyat hesablanmışdır. Goranboy Gec yatağı Veyisli kəndinin şimal, şimal-şərq kənarında yerləşir. Hesablanmış ehtiyatı 1626000m³ təşkil edir.

Ağcakənd ərazisində yerləşən əqiq yataqları əsas və orta tərkibli Üst təbaşir vulkanitlərində yuva, badam, damar və linza şəklindədir. Həm zərgərlik həm texniki növlərinə rast gəlinir. Hacıkənd əqiq yataqları qrupunun sənaye ehtiyatı 286,8 tondur. Bunun 65,8 tonu zərgərlik üçün yararlıdır.

Yuxarı Ağcakənd pelitomorf əhəngdaşı yatağı Yuxarı Ağcakənd qəsəbəsinin şimal-qərbində yerləşir. 1991/1993-cü illərdə aparılmış axtarış-qiyətləndirmə işləri nəticəsində mişar daşı və qırma daşı istehsalına yararlı əhəngdaşlarına C₂ kateqoriyası üzrə 8,75 mln. m³ həcmində ehtiyat hesablanmışdır.

Ağcakənd gips yatağı Ağcakənd qəsəbəsində cənub-qərb istiqamətində qəsəbədən 3,5km məsafədə yerləşir. Burada eyni zamanda bir neçə kiçik gips yatağı aşkar olunmuşdur.

Yuxarıda qeyd olunan mineral xammal yataqları ilə yanaşı əvəllər Goranboy rayonu ərazisində neftə aparılmış axtarış işləri nəticəsində aşağı keyfiyyətli, azdebitli neft-qaz yataqları aşkar olunaraq istismara cəlb olunmuşdur. Hazırda həmin yataqlarda neft xammalı tükənmiş və yataqların aşkar olunması üçün geofiziki tədqiqat işləri son vaxtlar yenidən aparılmağa başlanmışdır.

Rayon ərazilərində Naftalan qəsəbəsində Kürək çayın cənubunda müalicəvi neft yatağı aşkar olunaraq istismara cəlb olunmuş və hal-hazırda həmin yatağın xammalında məqsədyönlü şəkildə istifadə edilir.

ƏDƏBİYYAT

1. Babazadə V.M. Faydalı qazıntıların geologiyası. Bakı, 2013, 1-cild, 285s.
2. Babazadə V.M. Qeyri-filiz faydalı qazıntıların geologiyası. Bakı, 2013, 3-4cild, 313 s.
3. Геология Азербайджана. Том 1-Стратиграфия, часть вторая-Мезозой и Кайнозой. Баку: Нафта-пресс, 1997.
4. Геология Азербайджана, Т. III, Магматизм. Баку: Нафта-пресс, 2003, 524 с.
5. Геология Азербайджана, Т. IV, Тектоника. Баку: Нафта-пресс, 2005, 505 с.
6. Мамедов М.Н. Петрология и геохимия позднемиловых и эоценовых магматических формаций Малого Кавказа и Талыша. Баку: Нафта-пресс, 1999, 400 с.
7. Минерально-сырьевые ресурсы Азербайджана (условия формирования, закономерности размещения, научные основы прогнозирования, под ред. В.М.Бабазاده). Баку: Озан, 2005, 808 с.
8. Карякин А.Е., Строна П.А., Шаронов, В.Н. и др. Промышленные типы месторождений неметаллических полезных ископаемых. М.: Недра, 1984, 345с.
9. Неметаллические полезные ископаемые СССР. М.: Недра, 1984, 365с.
10. Романович И.Ф. Месторождения неметаллических полезных ископаемых. М.: Недра, 1984, 280 с.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕРУДНЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ АГДЖАКЕНДСКОГО ПРОГИБА (МАЛЫЙ КАВКАЗ)

Х.Г.ГУЛИЕВА

РЕЗЮМЕ

В статье рассмотрены геологические особенности месторождений нерудных полезных ископаемых Агджакендского прогиба. Уточнены геолого-литологические условия формирования залежей гипса, суглинки, гаж, глины, пелитоморфных известняков, алебастра, песчано-гравийных и других строительных материалов промышленного значения, а также геологические параметры залежей и штоков минерального сырья, приведена информация о запасах минерального сырья по отдельным категориям. Исходя из физико-механических и качественных свойств гипсового сырья, было отмечено, что это сырье пригодно для производства всех видов текстиля, а также портландцемента.

Для увеличения запасов минерального сырья в регионе, в частности гипса и ангидритового сырья, целесообразно проведение геологоразведочных работ на территории месторождения, в северо-восточном направлении.

Ключевые слова: Агджакенд, нерудные, геолого-литологические условия, физико-механические, запасы месторождений.

GEOLOGICAL PECULIARITIES OF NON-METALLIC MINERAL RESOURCES OF AGJAKEND DEPRESSION (LESSER CAUCASUS)

Kh.H.GULIYEVA

SUMMARY

The article deals with the geological peculiarities of non-metallic mineral resources of Agjakend depression. Information has been provided on mineral resources by different categories through clarifying the geological and lithological conditions, as well as geological parameters of mineral raw layers and stocks of the formation of deposits of a number of industrially important gypsum, clay loam, carbonic calcium gypsum, clay, pelitomorphic limestones, alabaster, sand-gravel and other construction materials. It has been noted that this raw material is suitable for all types of textiles, also for the production of portland cement based on the physical and mechanical and quality peculiarities of gypsum raw materials.

It is considered expedient to carry out geological exploration works in the area of depression and its north-eastern part in order to increase the reserves of mineral raw materials, especially gypsum and anhydrite in the region.

Keywords: Agjakend, non-metallic, geological and lithological conditions, physical and mechanical, reserves of deposits

УДК 553.41(479.24)

**РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ В РАЗМЕЩЕНИИ
ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНОГО ОРУДЕНЕНИЯ
В ТУЛАЛЛАРСКОМ РУДНОМ ПОЛЕ (МАЛЫЙ КАВКАЗ)****Н.Н.ИСМАИЛОВА****Бакинский Государственный Университет
nara-ismayilova@bk.ru**

Рассмотрена роль структурных факторов в размещении золото-сульфидного оруденения, а именно линейные и куполовидные складки, наследующих вулканические постройки, разломные структуры, зоны мелкой трещиноватости и др. Установлена блоковая структура района, среди них наиболее приподнятый Тулалларский блок, характеризующийся более сложным строением и ограниченный крупными разрывными нарушениями – с северо-запада Главной и с юго-запада Южной тектоническими зонами, играющие роль глубинного подводящего канала для рудообразующих растворов. Блок испытал наибольшее движение и наиболее насыщен магматическими образованиями и дайковыми телами риодацитов и андезидацитов. Соответственно здесь в двух стратиграфических уровнях (верхний байос и кимеридж) локализованы проявления золото-сульфидных руд. Рудоконтролирующие структуры, проявившиеся преимущественно в виде систем эшелонированных разрывов, оперяющих нарушений, зон дробления и расщепления и др., относятся к трещинам скола и возникли в условиях бокового давления. Рудоконтролирующее значение также имеют границы пород разной компетенции, дорудные дайки, зоны прерудного гидротермального изменения, геохимические осадители золота. Преобладающая форма рудных тел - жилы и жильно-прожилковые зоны. Состав последних, их строение и взаимоотношения указывают на многократность трещинообразования и рудоотложения.

Ключевые слова: рудное поле, месторождение, вулканическая постройка, блок, золото-сульфидное, структура, жилы, жильно-прожилковые зоны.

Тулалларское рудное поле расположено в зоне сопряжения Гекгельского горст-поднятия и север-северо-восточной части Дашкесанского грабен-синклиория. Основа вулкано-тектонического поднятия была заложена еще в байосском веке в связи с восходящими конседиментационными тектоническими движениями и дробления доюрского фундамента, рассеченного разломами [3]. Начало формированию поднятия положили группа пространственно сближенных байосских вулканических аппаратов центрального типа, образовавших серию вулкано-купольных построек, ядра которых сложены исключительно вулканитами кислого состава –

риолитами, риодацитами. Постройки с периферии облекаются батскими, либо кимериджскими вулканогенно-осадочными образованиями. Позже, в орогенный этап развития Сомхито-Карабахской зоны, они были вовлечены в складчатые процессы, деформировались и приобрели черты брахиантиклиналей [1, 3].

Протяженность многих линейных и куполовидных складок III, IV и более низших порядков, наследующих вулканические постройки, не превышает первые километры. Рудная минерализация часто приурочена к крыльям и замкам сложно деформированных линейных и брахиформных антиклиналей, имеющие согласное с разломом направление осей при сочетании их с крутопадающими рудоконтролирующими нарушениями. Питающие каналы последних очевидно являются благоприятными путями для циркуляции рудоносных растворов и отложения золото-сульфидной минерализации. Разделенные крутопадающими нарушениями блоки разных порядков, судя по геолого-геофизическим данным, существенно отличаются друг от друга, вытянуты широтно, ограничены крупными разрывами, составом и мощностью отложений, интенсивностью и формой проявления магматизма, характером и степенью рудоносности.

Тулалларский приподнятый блок насыщен магматическими образованиями и дайковыми телами риодацитового и андезидацитового вулканизма. Соответственно здесь в двух стратиграфических уровнях (верхний байос и кимеридж) локализованы проявления золото-сульфидных руд (Тулаллар, Сарычухур и др.). Проявления Тулалларского блока в зонах рудоконтролирующих нарушений приурочены к трещинам замыкающих порядков.

Наиболее значительное в исследованном районе Тулалларское месторождение характеризуется более сложным строением и располагается в наиболее приподнятом блоке пород, вытянутого в запад-северо-западном направлении. Блок ограничен крупными разрывными нарушениями – с север-северо-запада Главной и с юго-запада Южной тектоническими зонами, по-видимому, играющие роль глубокого подводящего канала для рудообразующих растворов. Эти нарушения составляют основу блокового строения месторождения, осложненную системой мелких дизъюнктивов. Развитие различных стадий минерализаций в проявлениях золото-рудного оруденения и гидротермально измененных зон на площадях развития основных нарушений свидетельствует об их омоложении во времени и образовании рудоконтролирующих систем трещин второго и третьего порядка северо-восточного и северо-западного простираний.

Тулалларское рудное поле размещается в пределах частично эродированной вулкано-тектонической постройки островного типа, сформированной в средне-глубинных условиях и контролируемой узлом пересечения крупных разрывных нарушений субширотного и субмеридионального направления.

На космических снимках Тулалларское месторождение располагается на месте пересечения глубинного Тулаллар-Чирагдара-Тоганалинского разлома с дугообразными фрагментами кольцевой структуры. Разлом имеет северо-западное простирание и пересекает Чирагдара-Тоганалинский рудный узел, уходя далеко за его пределы. На снимках площадь месторождения, особенно зоны крутопадающих разрывных нарушений, резко отличаются от окружающего пространства белым, светло-серым и охристо-желтым фототонем, который, очевидно предопределен слагающими одноименный блок площадными, в большей или меньшей степени гидротермально измененными породами и является косвенным признаком при поисках золото-сульфидного оруденения. Подтверждением этому служат многочисленные точки минерализации золота, колчеданных руд и др.

Анализ интенсивности проявления мелкой трещиноватости показал, что места концентрации промышленно значимых золото-сульфидных руд совпадают с наиболее трещиноватыми участками рудовмещающих пород. В тоже время на плотные породы с низкой трещиноватостью концентрированное оруденение не распространяется. В рудовмещающих породах интенсивность вкрапленного оруденения зачастую в прямую зависима от интенсивности развития прожилковых руд. Редко известны отдельные маломощные зоны с вкрапленниками руд при резко подчиненном значении прожилковых. Богатые руды приурочены к центральным, особенно раздробленным участкам месторождения и, как правило, вложены в ореолы слабой рассеянной минерализации.

Рудолокализирующие структуры – продольные, большей частью крутопадающие ($50-70^\circ$, иногда $80-85^\circ$), проявившиеся главным образом в виде системы эшолонированных разрывов, оперяющих нарушений, трещиноватости, зон дробления, расланцевания и гидротермальных изменений в сводах, на крыльях и периклиналях мелких брахиантиклиналей. Относятся эти структуры к трещинам скола и возникли в условиях бокового давления. Границы пород различной компетенции, дорудные дайки, зоны предрудного гидротермального изменения, физико-химические осадители золота (сульфиды, карбонатные соединения) также имеют рудолокализирующее значение [2].

Все эти многочисленные факторы, влияющие на размещение и локализацию оруденения, несомненно, обусловили различные формы рудных тел. Наиболее широко распространенные жилы и жильно-прожилковые зоны ограничены дорудными зонами широтного простирания, крутопадающих ($70-85^\circ$) на юго-запад, юго-восток. Сами они, в местах сочленения, нередко становятся рудовмещающими. Иногда небольшие жилы-подобные тела внутри метасоматитов разветвляются и приобретают форму штокверков. Состав жило-зон, их строение и взаимоотношения указывают на многократность трещинообразования и рудоотложения.

Как показывает изучение минерального состава руд, рудообразование происходило как выполнением открытых полостей, так и замещением. В своем большинстве золоторудные жилы локализируются в трещинах мелких порядков и в этом отношении мало чем отличаются от благороднометаллических месторождений Сомхито-Карабахской зоны. Так, к узлам сопряжения широтных и субширотных нарушений с поперечными приурочены практически все золотопроявления района [2].

В пределах Тулалларского месторождения выделено целый ряд зон, к которым приурочена рудная минерализация в виде золото-сульфидно-кварцевых жильных тел, а также импрегнированные сульфидами золото-содержащие вторично кварцитовые метасоматиты, не имеющие четких границ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаев Р.Н., Мустафаев Г.В., Мустафаев М.А. др. Мезозойские магматические формации Малого Кавказа и связанное с ними оруденение.// Баку: Элм, 1988, 160 с.
2. Баба-заде В.М., Абдуллаева Ш.Ф. Благороднометаллические рудно-магматические системы (геолого-структурная позиция, модельные типы, закономерности размещения, прогноз). Баку: БГУ, 2012, 276 с.
3. Шихалибеги Э.Ш. Геологическое строение и история тектонического развития восточной части Малого Кавказа. Том 2. Баку: АН Азерб. ССР, 1966. 261 с.

TULLALLAR FİLİZ ZONASINDA QIZIL-SULFİD FİLİZLƏŞMƏSİNDƏ STRUKTUR FAKTORLARIN ROLU (KİÇİK QAFQAZ)

N.N.İSMAYILOVA

XÜLASƏ

Qızıl-sulfid filizləşməsinin yerləşməsində struktur faktorların, xüsusən vulkan qurğularının irsən qəbul etdiyi xətti və günbəzvari qırışıqların, parçalanma strukturların, xırda çat zonalarının və s. rolu öyrənilmişdir. Rayonun blok struktura malik olması, onlardan filizmələgətirən məhlullar üçün ötürücü kanal rolunu oynayan və parçalanma pozulmaları- şimaldan Baş, cənub-qərbdən Cənub tektonik zonaları - ilə təcrid olunmuş daha mürəkkəb quruluşlu Tulallar bloku müəyyən edilmişdir. Bu blok daha çox hərəkətə məruz qalmış, riodasit və andezidasit tərkibli maqmatik əmələgəlmələr və dayka kütlələri ilə təmsil olunmuşdur. Müvafiq olaraq, blokda iki stratigrafik səviyyədə (üst bayos və kimeric) qızıl-sulfid filizlərinin təzahürləri lokallaşmışdır. Parçalanmalar lələk şəkilli pozulmalar, əzilmə və şistləşmə zonaları və s. şəkildə təzahür edən filizənzarətədicilər strukturlar qırılma çatlarına mənsub olub çəpinə təzyiqlə şəraitində yaranmışdır. Filizənzarətədicilər əhəmiyyətə, həmçinin müxtəlif kompetensiyalı süxur sərhədləri, filizləşmədən əvvəlki daykalar, filizləşməyə qədərki hidrotermal dəyişmə zonaları, qızılın geokimyəvi çökdürücüləri də aiddir. Filizləşmənin başlıca formaları-damarlar və damar-damarlıq zonalarıdır. Onların tərkibi, quruluşu və qarşılıqlı münasibəti göstərir ki, çatmələgəlmə və filizmələgəlmə prosesi dəfələrlə baş vermişdir.

Açar sözlər: filiz sahəsi, yataq, vulkan qurğusu, blok, qızıl-sulfid, struktur, damar, damar-damarlıq zonaları.

THE ROLE OF STRUCTURAL FACTORS IN THE PLACEMENT OF GOLD-SULFIDE MINERALIZATION IN TULALLAR ORE FIELD (LESSER CAUCASUS)

N.N.ISMAYILOVA

SUMMARY

The role of structural factors in the placement of gold - sulfide mineralization, namely, linear and dome-shaped folds that inherit the volcanic structures, fault structures, zones of small fractures, etc. Installed block structure of the area, among them the most elevated Tulallar block, characterized by a more complex structure and limited major faults with North-West the Main and from the South-West of the southern tectonic zones, playing the role of a deep approach channel to ore-forming solutions. The block experienced the most movement and is most saturated with magmatic formations and dyke bodies of rhyodacites and andesites. Accordingly, the manifestations of gold-sulfide ores are localized in two stratigraphic levels (upper Bajoc and Kimmeridg). Ore-controlling structures, which appeared mainly in the form of systems of echeloned breaks, feathering violations, zones of crushing and splitting, etc., belong to the cleavage cracks and appeared under conditions of lateral pressure. The boundaries of rocks of different competence, pre-ore dikes, zones of pre-ore hydrothermal change, and geochemical gold precipitators also have a controlling value. The predominant form of ore bodies are veins and vein-veined zones. The composition of the latter, their structure and relationships indicate the multiplicity of fracturing and ore deposition.

Keywords: ore field, deposit, volcanic structure, block, gold-sulfide, structure, veins, vein zones.

Поступила в редакцию: 22.10.2019 г.

Подписано к печати: 24.02.2020 г.

UOT 550.4

**FİLİZÇAY HÖVZƏSİNİN BİTKİLƏRİNDƏ MİKROELEMENTLƏRİN
PAYLANMA XÜSUSİYYƏTLƏRİNƏ DAİR****E.K.LƏTİFOV, H.L.MUSTAFABƏYLİ**
AMEA Şəki Regional Elmi Mərkəzi

Məqalə Filizay hövzəsində bitkilər qrupunda biogeokimyəvi tədqiqatlarla bəzi bitkilərin küllündə kimyəvi elementlərin paylanması öyrənilmişdir. Tədqiq olunan bitkilərdə sənaye əhəmiyyətli komponentlərin (Pb, Zn, Cu) konsentrasiya göstəricilərinə və onların geokimyəvi davranışına, indikator nisbətlərinə xüsusi diqqət yetirilmişdir. Filizçay kolçedan-polimetal yatağının filizyerləşdirici qumlu-gilli çöküntülərinə nisbətən Filizçay hövzəsi bitkilərinin küllündə filizmələgətirən elementlərin (qurğuşun, mis və sink) konsentrasiyasının xeyli yüksəlməsi təyin edilmişdir.

Açar sözlər: biogeokimyə, bitki növləri, bitkilərinkülü, mikroelementlər, kolçedan-polimetal.

Filiz yataqlarının aşkar olunmasında müxtəlif geokimyəvi axtarış üsullarından istifadə olunur. Belə axtarış üsullarından biri də kimyəvi elementlərin bitkilərdə və torpaqlarda konsentrasiya göstəricilərinə əsaslanan biogeokimyəvi üsullardır. Biogeokimyəvi, o cümlədən fitogeokimyəvi axtarış üsullarının keçən əsrin ortalarından başlayaraq istehsalat miqyaslarında geniş tətbiqinə başlanılmışdır.

Filizçay hövzəsinin bitki aləmində biogeokimyəvi tədqiqatların aparılması məqsədilə bəzi bitkilərin küllündə kimyəvi elementlərin konsentrasiya göstəriciləri öyrənilmişdir. Öyrənilən bitkilər üçün sənaye əhəmiyyətli komponentlərin (Pb, Zn, Cu) konsentrasiya göstəricilərinə və geokimyəvi davranışına, elementlərin indikator nisbətlərinə xüsusi diqqət verilmişdir. Filizçay hövzəsi kəsilişində tədqiq edilən bitkilərin küllərində filizmələgətirən elementlərin (qurğuşun, mis və sink) ümumi orta miqdarı ilə həmin komponentlərin Filizçay kolçedan-polimetal yatağının filizyerləşdirici qumlu-gilli çöküntülərində konsentrasiyaları müqayisə edilmiş və küllərdə bu göstəricilərin xeyli üstün olması məlum olmuşdur.

Filiz yataqları ilə zəngin olan Böyük Qafqazın cənub yamacının [1-4] torpaq və bitki örtüyünün mikroelement tərkibini təhlil etmək və bugünkü vəziyyəti qiymətləndirmək çox vacibdir. Balakən-Zaqatala filiz rayonu Tufan struktur-metallogenik zonasının mərkəzi hissəsini, Böyük Qafqazın cənub ya-

macını və baş silsilənin şərqi əhatə edir [13]. Bu filiz rayonunda kolçedan formasıyasının çoxsaylı yataq və təzahürləri mövcuddur. Filizçay, Kasdağ və Katex kolçedan-polimetal yataqlarından başqa bu filiz rayonunda Cixix, Bü-növrössə, Tenros, Cuqak, Somalit və s. təzahürlər də mövcuddur. Mineraloji tərkibinə görə sonuncular mis-pirrotin tərkibli dir. Yataq və təzahürlərin yan süxurları (filizyerləşdirici süxurlar) terrigen çöküntülərdən ibarətdir [4, 9]. Onların ərazisində xətti qırılmalar geniş yayılmışdır. Filiz cisimlərinin morfolo-giyası layvari və möhtəvi-damarlıq tiplidir.

Kolçedan-polimetal yataqlarında filizlərin əsas mineral tərkibini pirit, sfalerit, qalenit, xalkopirit, pirrotin təşkil edir. Pirit və pirrotinin tərkibində izomorf qatışıq halında Co, Ni, Se daxil olduğu halda, xalkopirit, qalenit və sfaleritin tərkibinə izomorf qatışıq kimi Bi, Ag, Au, In, Cd, Ge, Se, Te və s. daxil olur [9]. Böyük Qafqazın cənub yamacını kolçedan-polimetal yataqlarının əsas faydalı elementləri Pb, Cu və Zn-dən ibarətdir. Filizçay kolçedan-po-limetal yatağı Tufan metallogenik zonasının Sarıbaş yarımzonası daxilində yer-ləşir. Bu yataq tipik kolçedan sinfinə aiddir. Yatağın əmələ gəlməsi ilkin Alp mərhələsinə aid edilir. Maqmatizm o qədər də geniş inkişaf etməmişdir. Dife-rensiasiya olunmamış Na sıralı bazalt formasıyasından, böyük qalınlığa malik olan və metamorfizmə məruz qalan gilli-kömürlü, qumlu-gilli və karbonatlı-gilli süxurlardan ibarətdir. Yatağın filizyanı fasiyaları alt hissədə gilli şistlərdən, üst hissədə isə qumlu şistlərdən ibarətdir. Yataq Üst Plinsbax yaşlıdır. Mərkəzi Filizçay filiz zonası şimaldan Köhnəmədən üstəgəlməsi, cənubdan isə Həmzəqor dərinlik yarıması ilə sərhədlənir. Zonanın şimal hissəsində Köhnə-mədən üstəgəlmə zonasına yaxın yerlərdə az miqdarda əsasi tərkibli vulkanitlər və onlarla yanaşı qabbro, qabbro-diabaz, andezit-dasit, liparit-dasit və s. dayka-ları və ştokları yerləşmişdir. Bu intruziv kütlələr filiz damarları ilə kəsilmişdir. Böyük Qafqazın cənub yamacında kolçedan yataqları üç filiz zonasında cəm-lənmişdir: şimal, mərkəz və cənub. Mərkəzi zonaya aid edilən Filizçay yatağı kolçedan-polimetal və mis-pirrotin formasıyalı olub, Üst Leyas və Sinemür-Plinsbax çöküntüləri ilə əhatə edilmişdir. Kolçedan-polimetal və mis-pirrotin yataqları bir-birindən həm aparıcı minerallar olan pirit və pirrotinin, həm də sənaye əhəmiyyətli əlvan metal sulfidlərinin (sfalerit, qalenit, xalkopirit) miq-darının nisbətinə görə fərqlənir.

Filiz yataqlarının aşkar olunmasında istifadə olunan axtarış üsullarından biri, kimyəvi elementlərin bitkilərdə, süxurlarda və torpaqlarda [4-7] konsen-trasiya göstəricilərinə əsaslanan fitogeokimyəvi üsullardır. Təbiətdəki qida dövründə, mühidə olan elementin bir mühidən digərinə keçməsi heç də çətin deyildir. Bitkilər digər canlılar kimi bir çox elementi tərkibinə ala bilir və mə-lum kimyəvi elementlərdən 60-a qədərini müxtəlif orqanlarında saxlaya bilir. İnkişafı üçün isə bitkinin növü, yaşı, iqlim şəraiti, qida ehtiyacları, torpaqdan ala biləcəkləri qədər elementin hazır olması, torpağın xüsusiyyətləri (kimyəvi, fiziki və bioloji), kök inkişafı, bitki köklərindəki reaksiyalar, bitkilərdə hərəkət və yığılma, həmçinin tətbiq olunan müxtəlif əkinçilik üsulları kimi bir çox

xüsusiyyət əhəmiyyət kəsb edir. Hər bir bitkinin və elementin özünəməxsus xüsusiyyətlərinə diqqət yetirildikdə, bitkilərin elementi tərkibinə ala bilmələrinə, hər birinin digərindən tamamilə fərqlilik göstərdiyi görünür. Bu mexanizmləri həll etmək çox çətin olmaqla yanaşı, mühitdə bir başqa elementin olması və ya olmaması, başqa bir elementin qəbul edilməsini azaltmaqda və ya artırmaqdadır.

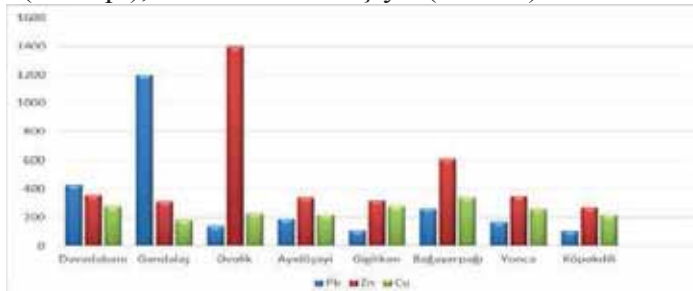
Kolçedan-polimetal və mis-pirrotin filizlərinin intişar tapdığı ərazilərin bitki aləmində fitogeokimyəvi tədqiqatların aparılması ilə filizlərdə və bitkilərdə kimyəvi elementlərin konsentrasiya göstəricilərinin müqayisəli təhlili əsasında gələcəkdə geoloji-kəşfiyyat işləri üçün perspektivli sahələrin müəyyənənləşdirilməsi qayışıya qoyulan məqsədlərə daxildir. Balakən-Zaqatala filiz rayonunda yerləşən yataqların kolçedan filizlərinin səthə çıxmayan yığımlarının müəyyən edilməsi məqsədilə, ayrı-ayrılıqda bu yataqların ərazisində bəzi bitkilərin külündə mikroelementlərin miqdarı göstəricilərini müəyyən etmək lazım gəlir. Bu məqsədlə Balakən rayonunda Filizçay yatağı ərazisində bəzi bitkilərin külündə mikroelementlərin miqdarı göstəriciləri müəyyən edilmişdir. Spektral analiz metodu ilə Filizçay hövzəsi üzrə kəsilişdə dəvədabarı, gəndalaş, əvəlik, ayıdöşəyi, gicitkən, yonca, bağayarpağı və köpəkdili bitkilərinin külündə 12 elementin (barium, stronsium, qurğuşun, mis, sink, kobalt, nikel, xrom, vanadium, titan, manqan, bor) konsentrasiyaları təyin edilmişdir. Məlumdur ki, kök sistemlərinin orta dərinliyi 1-5 m olan yonca və nəzərdən keçirdiyimiz digər bitkilər biogeokimyəvi axtarışlarda sınaqlaşdırma obyektini kimi istifadə edilə bilər. Bu qrupun bitkiləri bəzi hallarda 30 m-dək dərinlikdə yerləşən filizlər və onların litokimyəvi oreolları haqda məlumat verməyə qadirdir [8]. Lakin A.L.Kovalevskinin (1975) qeyd etdiyi kimi, filiz yataqlarının axtarışı üçün istənilən kimyəvi elementlərin deyil, yalnız filiz minerallaşmasının indikatorlarının anomaliyaları, bitkilərin mikroelementləri maraq kəsb edir. Müəllif filiz biogeokimyəvi oreollarını müəyyənləşdirən dörd faktor ayırır: 1) filizlərdə və onların litokimyəvi oreollarında filiz elementlərinin mineral və kimyəvi formaları; 2) bitkilərin kökləri ilə filizlərin və onların litokimyəvi hidrokimyəvi oreollarının təmasının xarakteri; 3) torpaqlarda və kökün yerləşdiyi yumşaq örtük zonasında filiz elementlərinin böyük konsentrasiyalarına nisbətən bitkilərdə udulmanın fizioloji sədlərinin olması; 4) filizləşmənin miqyası. Bu faktorlardan hər biri ayrılıqda filiz cismi üzərində biogeokimyəvi anomaliyanın olub-olmamasını müəyyənləşdirə bilər. Yuxarıda qeyd edilən bitkilərin külündə həmin elementlərin konsentrasiya göstəriciləri cədvəl 1-də öz əksini tapmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, öyrənilən bitkilərdə filiz elementləri üzrə ən yüksək konsentrasiya Zn və Pb-a məxsusdur. Cədvəl 1-ə diqqət yetirsək görərik ki, Zn-in ən yüksək miqdarını (1400 q/t) əvəlik, Pb-nun ən yüksək miqdarını isə (1200 q/t) gəndalaş bitkisi daşıyır. Həmçinin bu bitkilərin tərkibində Co, Ni, Cr-un miqdarının aşağı olduğu müəyyənləşmişdir. Ən aşağı göstərici Co-a məxsusdur; elementin ən aşağı miqdarını gəndalaş bitkisi daşıyır.

Filizçay hövzəsi bitkilərində mikroelementlərin paylanması

Bitki növləri	Elementlər (q/t)					
	Pb	Zn	Cu	Co	Ni	Cr
Dəvədabanı	$\frac{100 - 580}{360 (4)}$	$\frac{60 - 240}{160 (4)}$	$\frac{180 - 330}{280 (4)}$	$\frac{17 - 24}{20 (4)}$	$\frac{19 - 42}{34 (4)}$	$\frac{28 - 61}{44 (4)}$
Gəndalaş	1200 (1)	310 (1)	180 (1)	3 (1)	16 (1)	21 (1)
Əvəlik	140 (1)	1400 (1)	230 (1)	10 (1)	25 (1)	18 (1)
Ayıldöşəyi	190 (1)	340 (1)	220 (1)	15 (1)	61 (1)	20 (1)
Gicitkən	110 (1)	320 (1)	280 (1)	17 (1)	53 (1)	21 (1)
Bağayarpağı	260 (1)	610 (1)	340 (1)	17 (1)	42 (1)	42 (1)
Yonca	$\frac{110 - 250}{170 (3)}$	$\frac{210 - 580}{350 (3)}$	$\frac{230 - 280}{260 (3)}$	$\frac{6 - 31}{17 (3)}$	$\frac{27 - 80}{52 (3)}$	$\frac{16 - 32}{22 (3)}$
Köpəkdilotu	$\frac{58 - 180}{107 (3)}$	$\frac{100 - 470}{270 (3)}$	$\frac{180 - 270}{220 (3)}$	$\frac{3 - 33}{14 (3)}$	$\frac{29 - 50}{40 (3)}$	$\frac{12 - 42}{24 (3)}$
Bitki növləri	Elementlər (q/t)					
	Ba	Sr	V	Ti	Mn	B
Dəvədabanı	$\frac{200 - 360}{260 (4)}$	$\frac{850 - 1300}{1100 (4)}$	$\frac{17 - 100}{64 (4)}$	$\frac{960 - 2500}{1700 (4)}$	$\frac{300 - 900}{670 (4)}$	$\frac{70 - 150}{83 (4)}$
Gəndalaş	390 (1)	110 (1)	18 (1)	320 (1)	100 (1)	280 (1)
Əvəlik	220 (1)	400 (1)	19 (1)	320 (1)	4000 (1)	160 (1)
Ayıldöşəyi	-	-	250 (1)	530 (1)	1600 (1)	180 (1)
Gicitkən	800 (1)	1700 (1)	38 (1)	500 (1)	1400 (1)	160 (1)
Bağayarpağı	900 (1)	1300 (1)	140 (1)	1800 (1)	2000 (1)	1200 (1)
Yonca	$\frac{760 - 1000}{880 (3)}$	$\frac{1100 - 1900}{1500 (3)}$	$\frac{20 - 66}{36 (3)}$	$\frac{300 - 1200}{640 (3)}$	$\frac{1500 - 2900}{2100 (3)}$	$\frac{150 - 200}{180 (3)}$
Köpəkdili	$\frac{150 - 1700}{800 (3)}$	$\frac{510 - 1600}{917 (3)}$	$\frac{14 - 82}{40 (3)}$	$\frac{250 - 1600}{737 (3)}$	$\frac{390 - 1500}{877 (3)}$	$\frac{150 - 170}{160 (3)}$

Öyrənilən bitkilər üçün sənaye əhəmiyyətli komponentlərin (Pb, Zn, Cu) konsentrasiya göstəricilərinə və geokimyəvi davranışına, elementlərin indikator nisbətlərinə xüsusi diqqət verilmişdir. Misin miqdarı 180-340 q/t, sink-160-1400 q/t, qurğuşun – 107-1200 q/t həddlərində dəyişir. Bu üç komponent arasında yüksək konsentrasiya Zn-ə məxsusdur və bu konsentrasiyanı, əvvəl qeyd edildiyi kimi (1400q/t), əvəlik bitkisi daşıyır (sxem 1).



Sxem 1. Sənaye əhəmiyyətli komponentlərin bəzi bitki küllərində konsentrasiyası.

Öyrənilən bitkilərin küllündə digər 6 elementdən (Ba, Sr, V, Ti, Mn, B) ən yüksək konsentrasiyanın Mn-a məxsus olduğu 1-ci cədvəldən aydın görünür.

nür. Mn-in ən yüksək konsentrasiyasını (4000q/t) əvəlik daşıyır. Bu elementlər arasında ən aşağı konsentrasiya (18 q/t) vanadiuma məxsusdur ki, bu da gəndalaş bitkisinə aiddir.

Alınan nəticələrin yerüstü bitkilərin külünün orta tərkibi [10] ilə müqayisəsi göstərir ki, bütün öyrənilən elementlər Filizçay hövzəsi kəsilişindəki bitkilərdə dəfələrlə və on dəfələrlə çox toplanmışdır. Məlumdur ki, bir çox elementlərin bitkilərdə miqdarı yer qabığındakı klarkından xeyli fərqlənir. Belə ki, bitkilər küllərində bəzi elementləri udmağa və toplamağa qabildir. Bitkilərin bu qabiliyyəti bioloji udulma əmsalı ilə səciyyələnərək, bütövlükdə bitkilərin külündə elementin miqdarının litosferdəki klarkından neçə dəfə çox olmasını göstərir. Kəsiliş üzrə analitik məlumatların təhlilindən görünür ki, bu əmsal bor elementi üçün ən böyük göstəriciyə malikdir (təxminən 20). Bunun ardınca filizmələgətirən elementlər (mis, qurğuşun və sink) gəlir. Təsadüfi deyil ki, A.İ.Perelman [10, 11] elementlərin bioloji udulma sırasında bor elementini qüvvətli bioloji toplanma elementlərinə aid edir.

Filizçay kolçedan-polimetal yatağı ərazisindən torpaq nümunələri götürülmüş və analiz edilmişdir (cədvəl 2).

Cədvəl 2

Filizçay yatağı ərazisindəki torpaqların mikroelement tərkibi

Torpaq növü	Elementlər, q/t		
	Pb	Cu	Zn
Boz-qonur	620	500	560

Qeyd etmək lazımdır ki, Balakən-Zaqatala filiz rayonunun kolçedan yataqlarının (Filizçay, Katex, Kasdağ, Cixix-Saqator) filiz yerləşdirici süxurlarında (gil şistləri və alevroqumdaşılarda) element-qatışıqların ən yüksək konsentrasiyaları (ortalama 327-1600 q/t) məhz manqan elementi üçün müəyyən edilmişdir [9].

Filizçay hövzəsi kəsilişində tədqiq edilən bitkilərin küllərində filizmələgətirən elementlərin (qurğuşun, mis və sink) ümumi orta miqdarı ilə həmin komponentlərin Filizçay kolçedan-polimetal yatağının boz-qonur torpaqlarında konsentrasiyalarının müqayisəsi göstərir ki, torpaqda bu göstəricilər xeyli üstünlüyə malikdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Azərbaycanın geologiyası, III cild. Bakı: Elm, 2015, 382s.
2. Budaqov B.Ə. Azərbaycan Respublikasının regional coğrafi problemləri. Şəki-Zaqatala iqtisadi rayonu. Bakı: Nafta-Press, 2003, 190s.
3. Əfəndiyev V.Ə. Azərbaycanın iqtisadi və sosial coğrafiyası. Bakı: Bakı Universiteti, 2010, 496 s.
4. Али-заде З.М., Мустафаев Г.Л. Геохимические особенности раннегеосинклинальных осадочных пород Восточного Кавказа. Литология и полезные ископаемые, 1987, N2, с. 113-121.
5. Виноградов А.П. Геохимия редких рассеянных элементов в почвах. М.: АН СССР, 1950.
6. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, 1962, N7, с.555-571.
7. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989, 439с.

8. Ковалевский А.Л. Особенности формирования рудных биогеохимических ореолов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1975, 115с.
9. Новрузов Н.А. Геохимия стратиформных колчеданных месторождений Восточного сегмента Большого кавказа. Баку: Nafta Press, 2016, с. 182-211.
10. Перелман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1968, с. 23-28.
11. Перелман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1979.
12. Ткалич С.М. Фитогеохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых. Ленинград: Недра, 1970, 176 с.
13. Шихалибейли Э.Ш. Геологическое строение и развитие Азербайджанской части Южного склона Большого Кавказа. Баку: АН Аз. ССР, 1956, с.80-108.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ ФИЛИЗЧАЙСКОГО БАСЕЙНА

Э.К.ЛЯТИФОВ, Г.Л.МУСТАФАБЕЙЛИ

РЕЗЮМЕ

В статье изучено распределение химических элементов в золах некоторых растений путем проведения биогеохимических исследований в растительном сообществе Филізчайского бассейна. Было уделено особое внимание показателям концентраций компонентов промышленного значения (Pb, Zn, Cu) и на их геохимическое поведение, индикаторным соотношениям в исследованных растениях. Определено значительное повышение концентрации рудообразующих элементов (свинец, медь и цинк) в золах растений Филізчайского бассейна, по сравнению с рудовмещающими песчано-глинистыми отложениями колчеданно-полиметаллического месторождения Филізчай.

Ключевые слова: биогеохимия, разновидности растений, зола растений, микроэлементы, колчедан-полиметал

ABOUT THE DISTRIBUTION PROPERTIES OF MICROELEMENTS IN THE FILIZCAY BASIN PLANTS

E.K.LETIFOV, H.L.MUSTAFABEYLI

SUMMARY

Studied concentration indicators of chemical elements in the ash of some plants by conducting biogeochemical researches in the flora of the Filizcay Basin. A special attention was given to elements of indicator ratio Concentration indicators and geochemical behavior of industrial components (Pb, Zn, Cu) for studied plants. Were studied and compared concentrations of ore-bearing elements (lead, copper and zinc) in the Filizcay kolçen-polimetal deposit in ore-bearing-clay sediments and plants found in the Filizcay Basin and it has been discovered that these figures are much higher in plants.

Key words: biogeochemistry, types of plants, ash of plants, microelements, pyrite-polymetal

*Redaksiyaya daxil oldu: 06.11.2019-cu il
Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il*

UOT 551.49 (0.31)

**TÜRYANÇAY-GİRDİMANÇAY ÇAYLARARASI
ƏRAZİSİNDƏ YERALTI SULARIN TƏBİİ RESURS VƏ EHTİYATLARININ
QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ****J.V.CƏFƏRLİ***Bakı Dövlət Universiteti**j.gzade@hotmail.com*

Məqalə Azərbaycanın Türyançay-Girdimançay çaylararası ərazidə yayılmış yeraltı suların təbii resurslarının və statik ehtiyatlarının təyin edilməsinə həsr olunmuşdur. Tədqiq edilən ərazidə yeraltı suların təbii resursları hidrodinamik və balans metodları ilə hesablanmışdır. Hidrodinamik metodla ayrı-ayrı sudaşıyıcı horizontların və çaygətirmə konuslarında yayılmış yeraltı suların təbii resursları təyin olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən ərazidə qrunտ və təzyiqli suların ümumi təbii resursları 618,1 min m³/gün təşkil edir. Balans metodu ilə təyin edilən yeraltı suların ümumi təbii resursları 603,6 min m³/gün olmuşdur. Sudaşıyıcı horizontların həcmələrinə və suvermə əmsalları əsasında yeraltı suların statik ehtiyatları hesablanmış və statik ehtiyatların ümumi həcminin 40,47 mlrd m³ olduğu müəyyən edilmişdir. Yerinə yetirilən tədqiqat və qiymətləndirmə işləri yeraltı suların istifadəni planlaşdırmağa, ehtiyatlardan daha səmərəli istifadə etməyə, yeraltı su ehtiyatlarının tükənməsinin qarşısının alınmasına və ekoloji tarazlığın qorunmasına imkan verir.

Açar sözlər: təbii resurs, statik ehtiyat, yeraltı sular, gətirmə konusu, hidrodinamik və balans metodları, istifadə, ekoloji tarazlıq, planlaşdırma.

Son illərdə qlobal iqlim dəyişmələrinin təsiri altında Azərbaycanda çay (yerüstü) sularının resursu xeyli azalmışdır. Dünya Bankının Mərkəzi Asiya və Qafqaz ölkələrində quraqlıq haqqında hazırladığı hesabatı görə 1961-1990-cı illərlə müqayisədə çayların sərfi 10-20 % azalmışdır [1].

Azərbaycanda çay sularının resursu olduqca məhduddur. Mütəxəssislərin hesablamalarına və tədqiqatlarına görə orta sulu illərdə bütün çay sularının resursu 1024 m³/san və ya axının illik həcmi 32,3 mlrd m³ təşkil edir [2, 3].

Quraqlıq illərdə çay sularının resursu 736 m³/san və ya axının illik həcmi 20-22 mlrd m³-ə enir. Çay sularının təqribən 70 %-i qonşu ölkələrin ərazisindən tranzitlə ölkəyə daxil olur və bu zaman çayların daxili su resursları 6-7 mlrd m³ təşkil edir. Çay sularının məhdud olması ölkənin suya olan tələbatını ödəmir. Belə ki, Azərbaycanda il ərzində suya olan ümumi tələbat, o cümlədən suvarma, su təchizatı, sənaye və energetika, balıqçılıq və meşə təsərrüfatına tələb olunan suyun miqdarı 11,0-16,5 mlrd m³ arasında dəyişir. Ona görə də alternativ su mənbələrindən, o cümlədən yeraltı su mənbələrindən istifadə

edilmə zərurəti ortaya çıxır. Bu zaman yeraltı suların kəmiyyət və keyfiyyətinin qiymətləndirilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Bir qayda olaraq böyük ehtiyatlara malik olan yeraltı sular çayların gətirmə konuslarında, əsasən artezian su hövzələrində cəmlənir. Azərbaycanda yeraltı suların yayılma coğrafiyası və onların resurs və ehtiyatlarının öyrənilməsinə XIX əsrin sonlarından başlanılmışdır. Suvarma və su təchizatı məqsədilə yeraltı sulardan istifadə edilməsi üzrə geniş miqyaslı axtarış-kəşfiyyat işləri 1940-1990-cı illərdə aparılmışdır. 1948-1970-ci illərdə Azərbaycan Geologiya İdarəsi və Azərbaycan Elmlər Akademiyası Azərbaycanın düzənlik ərazilərində yayılmış təzyiqli və qrunt sularının resurs və ehtiyatlarının öyrənilməsi sahəsində hidrogeoloji işlər həyata keçirmişdir. Bu regional tədqiqatların nəticələri əsasında 1961-ci ildə “Azərbaycanın geologiyası, hidrogeologiyası” və 1969-cu ildə isə N.V.Roqovskayanın redaktorluğu altında kollektiv müəlliflər tərəfindən “SSRİ-nin Hidrogeologiyası, XII cild, Azərbaycan SSR” kitabları hazırlanır [4]. Azərbaycanın təzyiqli suları zəif öyrənilməsi üçün 1974-1986-cı illərdə yeraltı suların istismar ehtiyatlarını qiymətləndirmək məqsədilə başlanmış axtarışlar davam etdirilir və əldə edilmiş məlumatlar əsasında az menarallaşmış yeraltı suların istismar ehtiyatları hesablanır [5, 6, 7].

2008-ci ildə kollektiv müəlliflər tərəfindən hazırlanmış “Azərbaycanın geologiyası, VIII cild. Hidrogeologiya və Mühəndis geologiyası” kitabı çap etdirilmişdir [8]. Kitabda Azərbaycanın müxtəlif regionlarında yayılmış yeraltı suların formalaşma qanunauyğunluqları, ehtiyatları, keyfiyyəti və digər məsələlər barədə məlumatlar öz əksini tapmışdır.

Qeyd edilən və digər mənbələrdə yeraltı suların təbii resursları və istismar ehtiyatları artezian hövzələri üzrə hesablanmışdır. Təbii resurslar təyin edilərkən sudaşyıcı horizontlar birləşdirilərək vahid sudaşyıcı kompleks kimi qəbul edilmişdir. Bu zaman təbii resurslar düzənlik rayonlar üçün Darsi düsturu əsasında yeraltı axın sərfinin hesablanması və dağlıq rayonlar üçün B.İ.Kudelin [9] tərəfindən təklif edilən hidroqrafın genetik hissələrə ayrılması metodları ilə təyin edilmişdir. Yeraltı suların istismar ehtiyatları sugötürücü qurğuların məhsuldarlığına görə hesablanmış və bu zaman sugötürücülərin istismar müddəti 50 il qəbul edilmişdir [4,8].

Təhlillər göstərir ki, yeraltı suların təbii resurs və istismar ehtiyatları təyin edilərkən bir sıra qeyri-dəqiqliklərə yol verilmişdir: 1. Sudaşyıcı horizontlar müxtəlif ölçülərə və hidrogeoloji parametrlərə malik olmalarına baxmayaraq onlara vahid sudaşyıcı kompleks kimi baxılmışdır. 2. Statik ehtiyatlar müəyyən edilmədən istismar ehtiyatı sugötürücü qurğulara görə hesablanmışdır. Sugötürən qurğuların işi zamanı onlara həm təbii resurslar, həm də statik ehtiyatlar, həmçinin digər su mənbələrindən cəlb edilən axınlar daxil olur. 3. Təbii resurslar hesablanarkən artezian hövzələrinin ümumi sahəsi qəbul edilmişdir. Artezian su hövzələrində yeraltı sular, əsasən gətirmə konuslarında yerləşir. Gətirmə konusları isə bir-biri ilə çox hallarda vahid depressiya təşkil etmir və onlar bir-birindən təcrid olunmuş halda fəaliyyət göstərir. 4. Hidro-

geoloji şəraitlərin mürəkkəbliyi ucbatından böyük region üzrə alınan məlumatların lokal və kiçik ərazilərdə tətbiqi həmişə özünü doğrultmur və ya gözlənilən effekt vermir. Odur ki, qeyri-dəqiqlikləyə yol verməmək üçün məsələyə differensiasiyalı şəkildə baxılmalıdır.

Türyançay-Girdimançay çaylararası ərazinin hidrogeoloji şəraiti.

Tədqiq edilən ərazi Şirvan bölgəsinin mərkəz hissəsini əhatə edir. Ərazinin düzənlik hissəsinin sahəsi 320 min hektardır. Ərazi şimnaldan Böyük Qafqaz dağları, şərqdən Ağsu-Girdimançay çayları, cənubdan Kür çayı, qərbdən Türyançay çayı ilə əhatə olunur. Burada 6 inzibati rayon – Göyçay, Ucar, Ağdaş, Zərdab, Kürdəmir və Ağsu rayonları yerləşir. Səthi şimaldan cənuba doğru meyillidir. Şimalda mütləq yüksəklik 408 m-dən 4480 m-ə kimi dəyişir, cənubda ərazinin mütləq yüksəkliyi dəniz səviyyəsindən aşağı olub mənfi 26 m təşkil edir. Ərazinin dağlıq hissəsində yağıntıların miqdarı 600-1400 mm, dağətəyi hissəsində - 350-600 mm, düzənlik hissəsində isə 250-450 mm arasında dəyişir. Buxarlanmanın miqdarı yüksəklik artdıqca azalır və buzlaqlarda sıfıra yaxınlaşır. Dağlıq hissədə buxarlanmanın miqdarı 100 mm-dən az, dağətəyi hissədə 300-800 mm, düzənlik hissədə isə 800-1400 mm arasında dəyişir [14, 15, 16]. Dağlıq ərazidə orta illik temperatur $0-7^{\circ}\text{C}$, dağətəyi ərazilərdə $10-13^{\circ}\text{C}$, düzənlik ərazilərdə isə $13-16^{\circ}\text{C}$ təşkil edir. Yayda havanın temperaturu $37-45^{\circ}\text{C}$, qışda isə $1,1-2,4^{\circ}\text{C}$ -yə çatır.

Tədqiq edilən ərazi allüvial-delüvial-prolüvial maili düzənliklərdən ibarət olub Şirvanın dağ çaylarının və Kür çayının fəaliyyəti nəticəsində formalaşmışdır. Türyançay-Girdimançay çaylararası ərazidə qrunt və təzyiqli sular dördüncü dövr çöküntülərində yayılmışdır. Qrunt sularına hər yerdə rast gəlinir, lakin konuslararası çökəkliklərin bəzi dağətəyi sahələrində təsadüf edilmir. Qrunt sularının yatım dərinliyi 0,5 m-dən 73,0 m-ə kimi dəyişir, ərazinin cənub-şərq tərəfinə və Kür çayına doğru azalır və çay vadisində drenaj olunur. Suvarmanın intensiv inkişaf tapdığı ərazilərdə qrunt sularının yatım dərinliyi 1-03 m arasında dəyişir. Ərazi üzrə qrunt suları vahid sudaşıyıcı hodizontla təmsil olunur və axının mailliyi 0,03-0,0007 arasında dəyişir. Qrunt sularını daşıyan horizontun qalınlığı 5-178 m, dağətəyi ərazidə 110-178 m, düzənlik ərazidə isə 5-10 m təşkil edir [5, 13].

Çayların gətirmə konuslarının periferiya hissələrində və konuslararası depressiyalarda süxurların süzmə əmsalının qiyməti azalaraq 0,2-0,5 m/gün çatır. Sudaşıyıcı süxurların süzmə əmsalı, ümumən, 0,1 m/gündən 64,1 m/günə kimi dəyişir və gətirmə konuslarının başlanğıcından periferiyaya doğru azalır.

Çay gətirmə konuslarının yuxarı hissələrində qrunt sularının minerallaşma dərəcəsi 1 q/l-ə qədərdir. Konuslararası depressiyanın qanadlarına tərəf və gətirmə konuslarının periferiya istiqamətində qrunt sularının minerallaşma dərəcəsi artaraq 130 q/l-ə çatır.

Milli Geologiya Kəşfiyyat Xidməti İdarəsi (əvvəllər Azərbaycan Geologiya İdarəsi adlanırdı) tərəfindən qazılmış dərinliyi 300-400 m olan kəşfiyyat quyuları vasitəsilə tədqiq edilən ərazidə, qrunt sularından başqa, 3 təzyiqli

sudaşıyıcı horizont aşkar edilmişdir. Qazılmış quyularla müəyyən edilmişdir ki, təzyiqli sudaşıyıcı horizontlar çayların gətirmə konuslarında bir-birindən təcrid olunmuş şəkildə yayılmışdır [5, 12, 13].

Birinci təzyiqli sudaşıyıcı horizont çaylarının gətirmə konuslarında 13-128 m dərinlikdə yerləşir və qrunt sularından qalınlığı 5-85 m olan gil qatı ilə ayrılır. Sudaşıyıcı süxurlar Girdimançay-Ağsu çaylarının birgə gətirmə konusunun yuxarı hissəsində çaqıl- çınqıllarla, qalan sahələri isə qumlucalar və qumlarla təmsil olunur. Bu sudaşıyıcı süxurların qalınlığı 3 m-dən 170,7 m-ə kimi dəyişir, şimal-qərbdən cənub-şərqə doğru artır. Sudaşıyıcı kollektorların süzmə əmsalı 0,2-27,9 m/gün arasında dəyişir.

Türyançay sahəsinin bir hissəsində pyezometrik səviyyə yer səthindən 0,9-16,5 m aşağıda yerləşir. Göyçay sahəsində pyezometrik səviyyə həm yer səthindən aşağı, həm də yer səthindən yuxarıda yerləşir və onun qiyməti +7,2 m ilə - 20,8 m arasında dəyişir. Girdimançay-Ağsu çay sahəsində pyezometrik səviyyə, birqayda olaraq, yer səthindən 0,4-8,2 m yüksəklikdə qərarlaşır. Axının mailliyi 0,02-0,0007 təşkil edir.

İkinci təzyiqli sudaşıyıcı horizont 75-274 m dərinlikdə yerləşir. Birinci təzyiqli horizontdan qalınlığı 6-160 m, çox hallarda 30-90 m olan gil qatı ilə ayrılmışdır. Sudaşıyıcı kollektorun süxurlarının qalınlığı 3,6-73,8 m, çox hallarda 10-40 m olan çaqıl-çınqıllarla, qum və qumcalarla təmsil olunmuşdur. Sudaşıyıcı süxurların süzmə əmsalı 0,1 m/gündən 35,3 m/günə kimi dəyişir.

Gətirmə konuslarında pyezometrik səviyyə yer səthindən 2,9-19,1 m yüksəklikdə, Türyançay sahəsində isə yer səthindən aşağıda qərarlaşır. Pyezometrik səviyyənin mütləq qiyməti şimaldan və şimal-şərqdən cənuba və cənub-şərqə doğru azalır. Burada bəzi sahələrdə ayrı-ayrı yeraltı axınlarına təsadüf edilir, lakin bu axınlar gətirmə konuslarının kənar-şimal periferiyə hissəsində birləşərək regional su axını yaradırlar. Axının mailliyi 0,02-0,0004 arasında dəyişir.

Üçüncü təzyiqli sudaşıyıcı horizont Türyançay və Girdimançay çaylarının gətirmə konuslarında digər təzyiqli horizontlarla müqayisədə daha az sahədə aşkar olunmuşdur. Göyçay çayının gətirmə konusunda isə üçüncü təzyiqli horizont aşkar edilməmişdir. Üçüncü təzyiqli horizontun tavanı 62-316 m dərinlikdə yerləşir və o, ikinci təzyiqli horizontdan qalınlığı 7-165 m, əksər hallarda 10-80 m olan gil qatı ilə ayrılmışdır. Üçüncü təzyiqli horizontun gücü 4,5-86,4 m arasında dəyişir, çox yerdə onun gücü 20-70 m təşkil edir. Sudaşıyıcı horizontun süzmə əmsalı 0,1-17,9 m/gün arasında dəyişir, adətən 9 m/günü keçmir. Bütün ərazidə pyezometrik səviyyə yer səthindən 9,0-43,2 m yuxarıda yerləşir. Axının mailliyi 0,05-0,004 arasında dəyişir.

Ayrı-ayrı sudaşıyıcı horizontların xarakteristikası, onların hidrogeoloji parametrlərinin dəyişmə diapazonu və orta qiymətləri haqqında məlumatlar cədvəl 1-də əks etdirilmişdir.

**Sudaşyıcı horizontların xarakteristikası
və hidrogeoloji parametrlərin qiymətləri**

№№	Hidrogeoloji parametrlər	Sudaşyıcı horizontlar			
		Qrunt suları	I təzyiqli	II təzyiqli	III təzyiqli
1	Süzmə əmsalı $k, m/gün$	$\frac{2,5}{0,1-64,1}$	$\frac{4,5}{0,2-27,5}$	$\frac{3,5}{0,1-35,3}$	$\frac{2,0}{0,1-17,9}$
2	Sudaşyıcı horizontların gücü (qalınlığı) m, m	$\frac{15}{5-172}$	$\frac{22}{3-171}$	$\frac{30}{3,6-73,8}$	$\frac{20}{4,5-86,4}$
3	Sukeçiricilik əmsalı $T, m^2/gün$	$\frac{38}{0,5-160}$	$\frac{99}{0,6-4700}$	$\frac{105}{0,4-2600}$	$\frac{40}{0,5-1550}$
4	Səviyyə keçiricilik əmsalı $a, m^2/gün$	$\frac{190}{5-460}$	$\frac{400}{2-13430}$	$\frac{480}{4-7650}$	$\frac{200}{5-5170}$
5	Təzyiq keçiricilik əmsalı $a^*, m^2/gün$	–	$\frac{3,3 \cdot 10^4}{2 \cdot 10^2 - 1,6 \cdot 10^6}$	$\frac{2,7 \cdot 10^4}{1,3 \cdot 10^2 - 3,3 \cdot 10^5}$	$\frac{6,7 \cdot 10^3}{1,3 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^5}$
6	Qravitasiya suvermə əmsalı, μ	$\frac{0,20}{0,1-0,35}$	$\frac{0,25}{0,15-0,35}$	$\frac{0,22}{0,10-0,35}$	$\frac{0,20}{0,10-0,30}$
7	Elastik suvermə əmsalı, μ^*	–	$\frac{0,003}{(2-5) \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0,004}{(3-5) \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0,006}{(4-8) \cdot 10^{-3}}$
8	Ayrııcı gil qatlarının gücü m_o, m	–	$\frac{45}{5-85}$	$\frac{83}{6-160}$	$\frac{86}{7-165}$
9	Ayrııcı gil qatlarının şaquli süzmə əmsalı $k_o, m/gün$	–	$\frac{0,004}{(2-7) \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0,006}{(4-9) \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0,003}{(1-6) \cdot 10^{-3}}$
10	Qidalanma vilayətində hidravliki maillik, i	0,03	0,02	0,02	0,05
11	Düzənlik ərazidə hidravliki maillik, i	0,0007	0,0007	0,0004	0,004
12	Pyezometrik səviyyə (yer səthindən hesablanılmaqla) H, m	–	$\frac{+4,3}{0,4-8,2}$	$\frac{+11}{2,9-19,1}$	$\frac{+26}{9-43,2}$

Qeyd: Kəsrin surətində hidrogeoloji parametrlərin orta, kəsrin məxrəcində isə onların dəyişmə diapazonu göstərilmişdir.

Tədqiqatın metodikası. Yeraltı suların təbii resursları iki, hidrodinamik – axın sərfinin təyin edilməsi və balans metodları ilə hesablanmışdır [10, 11]. Axının sərfi (Q) H. Darsi düsturu ilə təyin edilmişdir:

$$Q = b m k i ; m^3/gün, \quad (1)$$

burada b – hesabı kəsikdə sudaşyıcı horizontun eni, m ; m – sudaşyıcı horizontun qalınlığı (*gücü*), m ; k – sudaşyıcı horizontun süzmə əmsalı, $m/gün$; i – hidravliki maillik və ya basqı qradiyentidir ($i = \Delta h / l$; Δh – iki kəsikdəki basqılar fərqi; l – kəsiklər arasındakı məsafədir, m).

Çay gətirmə konuslarında mövcud olan sudaşyıcı horizontların hər birinin ayrı-ayrılıqda ölçüləri (eni, gücü, sayı) və tərtib edilmiş hidrogeoloji profil əsasında, sudaşyıcı horizontların süzmə əmsalı quyudan suçəkmə metodu ilə, hidravliki maillik hidroizogips və hidroizopyez xəritələri əsasında

təyin edilmişdir. Hesabı en kəşik qidalanma zonasının sonunda – sudaşyıcı horizontların bir-birindən ayrıldığı yerdə seçilmişdir.

Yeraltı suların təbii resursları balans metodu ilə aşağıdakı balans tənliyinə əsasən qiymətləndirilmişdir:

$$W=A+K-E-II; Q=2,74 W F, \quad (2)$$

burada W – yeraltı suların il ərzində qidalanma miqdarı, mm ; Q – yeraltı suların təbii resursu, $m^3/gün$; A – orta çoxillik atmosfer yağıntıların miqdarı, mm ; E – il ərzində buxarlanmanın miqdarı, mm ; K – kondensasiya sularının (hava buxarının və ya dumanın su damcılarına çevrilib torpağa hopması) miqdarı, mm ; II – yerüstü axının miqdarı, mm ; F – qidalanma vilayətinin sahəsi, km^2 ; $2,74$ – $mm/ildən m^3/km^2$. günə keçid əmsalidir $1 mm/il=1 \cdot 1000 \cdot 1000 : 365=2,74 m^3/km^2 \cdot gün$).

Yeraltı suların təbii resursları hesablanarkən Azərbaycan Geologiya İdarəsinin (indiki Milli Geologiya Xidməti İdarəsinin), Hidrogeoloji-Meliorativ Xidmət İdarəsinin, arxiv materiallarından, sahə üzrə dərc edilmiş mənbələrdən [5, 6, 7, 12, 13] və apardığımız tədqiqat işlərindən istifadə edilmişdir.

Yeraltı suların statik ehtiyatları (Q_c) sudaşyıcı horizontların həcminə və qravitasiya və elastik suvermə əmsallarına görə təyin olunmuşdur:

$$Q_c = \mu V = \mu b l m; m^3, \quad (3)$$

burada μ – sudaşyıcı horizontların qravitasiya və ya elastik suvermə əmsalı; V – sudaşyıcı horizontun həcmi, m^3 ; b , l və m – müvafiq olaraq sudaşyıcı horizontun eni, uzunluğu və gücüdür, m .

Sudaşyıcı horizontların ölçüləri və hidravliki maillik tədqiq edilən ərazidə axının eni və uzunluğunu istiqamətlərində tərtib edilmiş hidrogeoloji profillərə, hidroizogips və hidroizopyez xəritələrinə əsasən müəyyən edilmişdir.

Qravitasiya və elastik suvermə əmsallarına görə təyin edilmiş ehtiyatlar cəmlənərək ümumi statik ehtiyatlar hesablanmışdır.

Yeraltı suların təbii resurslarının hidrodinamik metodla təyini. Beləliklə, hidrogeoloji parametrlər və məqalənin “tədqiqatın metodikası” bölməsində təsvir edilmiş metodika əsasında yeraltı suların təbii resursları, gətirmə konusları və sudaşyıcı horizontlar üzrə ayrı-ayrılıqda hesablanmış və nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Qrunt sularını daşıyan horizont hər üç gətirmə konusunda yayılmış və onun təbii resursları $103,5$ min $m^3/gün$ təşkil edir. Birinci təzyiqli horizontların təbii resursları $162,4$ min $m^3/gün$, ikinci təzyiqli horizontların $162,4$ min $m^3/gün$ və üçüncü təzyiqli horizontların təbii resursları isə $174,0$ min $m^3/gün$ dür. Gətirmə konusları üzrə yeraltı suların ümumi təbii resursları $618,1$ min $m^3/gün$ təşkil edir.

**Gətirmə konusları və sudaşıyıcı horizontları üzrə
yeraltı suların təbii resursları (axın sərfi)**

Gətirmə konusları	Axının eni b, m	Süzmə əmsalı $k, m/gün$	Sudaşıyıcı horizontun gücü m, m	Hidravliki maillik $i,$	Axının sərfi $Q=bmki,$ $min m^3/gün$
Qrunt sularını daşıyan horizont					
Türyançay-Girdimançay	92000	2,5	15	0,03	103,5
Birinci təzyiqli horizont					
Türyançay	17 000	4,5	22	0,02	33,7
Göyçay	30 000	4,5	22	0,02	59,4
Girdimançay	35 000	4,5	22	0,02	69,3
İkinci təzyiqli horizont					
Türyançay	17 000	3,5	30	0,02	35,7
Göyçay	30 000	3,5	30	0,02	63,0
Girdimançay	35 000	3,5	30	0,02	73,5
Üçüncü təzyiqli horizont					
Türyançay	17 000	2,0	20	0,05	34,0
Göyçay	–	–	–	–	–
Girdimançay	35 000	2,0	20	0,05	140,0
Gətirmə konusları üzrə cəmi: 618,1					

Yeraltı suların resurslarının balans metodu ilə təyini. Tədqiq edilən ərazidə yeraltı suların təbii resursları həm də balans metodu ilə təyin edilmişdir. Bu metodla ayrı-ayrı gətirmə konusları və sudaşıyıcı horizontlar üzrə təbii resurslarını diferensiasiyalı şəkildə qiymətləndirmək mümkün deyil. Yalnız ərazidə formalaşan ümumi təbii resursu müəyyən etmək mümkündür. Bu metodun üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, iri miqyaslı kəşfiyyat işlərinin aparılmasına ehtiyac qalmır və hidrometeoroloji məlumatlardan istifadə olunur.

Tədqiq edilən ərazidə gətirmə konuslarının qidalanma vilayəti 50-3000 m mütləq yüksəklikləri əhatə edir. Milli Hidrometeorologiya Departamentinin Hidrometeorologiya Elmi-Tədqiqat İnstitutunun və Azərbaycan SSR-nin Atlasına görə yağıntıların orta çoxillik miqdarı yüksəkliklər üzrə 327 mm-dən 1045 mm-ə kimi dəyişir (cədvəl 3) [15, 16, 17]. Yağıntıların intensivliyindən, torpaq və bitki örtüyündən, yerin mailliyindən və digər faktorlardan asılı olaraq yağın yağıntıların orta hesabla 40-50 %-i yer səthi ilə axaraq çaylara, dərələrə və çökək ərazilərə daxil olur. Konkret halda tədqiq edilən zonada yerüstü axının miqdarı $242 \text{ mm} (\Pi=0,4 \cdot 605=242 \text{ mm})$ təşkil edir.

Yağıntuların orta çoxillik miqdarı

Sıra №-si	Yüksəkliklər intervalı, <i>m</i>	Yağıntuların orta çoxillik miqdarı, <i>mm</i>	Yüksəkliklər üzrə orta qiymət, <i>mm</i>
1	1-200	327	605
2	201-500	478	
3	501-1000	534	
4	1001-2000	639	
5	> 2000	1045	

Atmosfer yağıntularının bir qismi ümumi buxarlanmaya (buxarlanma və bitkilər tərəfindən transpirasiya) sərf olunur. Yüksəkliklər üzrə tərtib edilmiş iqlim xəritələrinə əsasən buxarlanmanın interpolyasiya yolu ilə təyin olunmuş orta çoxillik qiymətləri cədvəl 4-də verilmişdir [15, 16].

Su buxarının və dumanın dispers hissəciklərinin kondensasiyası yeraltı suların təbii resurslarının formalaşmasında müstəsna rol oynayır. Belə ki, gətirmə konuslarının qidalanma vilayəti dağlıq və dağətəyi ərazilər olduğu üçün orada ilin bütün fəsilərində dumanlı havalər hökm sürür. Temperaturlar fərqi hesabına su buxarları kondensasiya olunaraq torpağa hoparaq yeraltı suları qıdalandırır. Lizimetlərdə aparılan təcrübələrə görə yeraltı suların qidalanmasında iştirak edən kondensasiya sularının miqdarı atmosfer yağıntularının 38-45%-ni təşkil edir [18]. Bu zaman kondensasiya hesabına yeraltı suların qidalanma miqdarı $K=(0,38 \div 0,45) A$ ifadəsi ilə təyin olunur.

Yüksəkliklər üzrə orta çoxillik yağıntuların miqdarı 605 mm-dir. Kondensasiya hesabına yeraltı suların qidalanma miqdarı ən azı il ərzində $K=0,38$ $A=0,38 \cdot 605=230$ mm təşkil edir.

Balans tənliyinə əsasən tədqiq edilən zonada yeraltı suların qidalanma miqdarı il ərzində $W=605+230 -545 -242=48$ mm təşkil edir.

Ərazinin topoqrafik xəritəsinə əsasən gətirmə konuslarının qidalanma vilayətinin sahəsi 4590 km² bərabərdir.

Beləliklə, balans metoduna görə yeraltı suların təbii resursları

$$Q=2,78 \cdot 48 \cdot 4590=603,6 \text{ min } m^3/\text{gün}$$

təşkil edir və təqribən hidrodinamik metodla təyin edilmiş təbii resurslara bərabərdir.

Buxarlanmanın orta çoxillik qiyməti

Sıra №-si	Yüksəkliklər intervalı, <i>m</i>	Buxarlanmanın orta çoxillik qiyməti, <i>mm</i>	Yüksəkliklər üzrə orta qiymət, <i>mm</i>
1	1-200	1000	545
2	201-500	800	
3	501-1000	525	
4	1001-2000	300	
5	> 2000	< 100	

Statik ehtiyatların təyini. Yeraltı suların statik ehtiyatları məqalənin “tədqiqatın metodikası” bölməsində təsvir edilən metodika əsasında hesablanmışdır və nəticələr cədvəl 5-də əks etdirilmişdir.

Cədvəl 5-dən görüldüyü kimi gətirmə konuslarında ümumi statik ehtiyatlar 40,47 mlrd m³ təşkil edir. Qrunt sularının statik ehtiyatları 5,78 mlrd m³-ə, təzyiqli suların statik ehtiyatları isə 34,69 mlrd m³-ə bərabərdir.

Gətirmə konuslarında ikinci təzyiqli sudaşyıcı horizontların statik ehtiyatları 15,32 mlrd m³ olub digər sudaşyıcı horizontlarda yerləşən statik ehtiyatlardan 1,1-2,7 dəfə çoxdur.

Nəticə. Türyançay-Girdimaçay çaylararası ərazidə yeraltı suların təbii resursları 618,1 min m³/gün, statik ehtiyatları 40,47 mlrd m³ təşkil edir. Qlobal iqlim dəyişmələri fonunda və quraqlıq illərdə su qıtlığını aradan qaldırmaq üçün bu resurs və ehtiyatlardan kənd təsərrüfatı bitkilərinin suvarılmasında, əhalinin su təchizatında və texniki məqsədlər üçün istifadə oluna bilər.

Cədvəl 5

Yeraltı suların statik ehtiyatları

Gətirmə konusları	Sudaşyıcı horizontların həndəsi ölçüləri			Sudaş. horizontların həcmi $V = b m$, $10^9 m^3$	Qravitasiya suvermə əmsalı, μ	Elastik suvermə əmsalı, μ^*	Qravitasiya suvermə əmsalına görə statik ehtiyatlar $V_c = \mu v_c$, $10^9 m^3$	Elastik suvermə əmsalına görə statik ehtiyatlar $V_e = \mu^* v_c$, $10^9 m^3$	Ümumi statik ehtiyatlar $V = V_c + V_e$, $10^9 m^3$
	eni b , km	uzunluğu l , km	qalınlığı m , m						
Qrunt sularını daşıyan horizont									
Türyançay-Girdimaçay	55	35	15	28,88	0,20	-	5,78	-	5,78
Birinci təzyiqli horizont									
Türyançay	17	40	22	14,96	0,25	0,003	3,74	0,04	3,78
Göyçay	30	30	22	19,80	0,25	0,003	4,95	0,06	5,01
Girdimaçay	35	20	22	15,40	0,25	0,003	3,85	0,05	4,90
İkinci təzyiqli horizont									
Türyançay	17	40	30	20,40	0,22	0,004	4,49	0,08	4,57
Göyçay	30	30	30	27,00	0,22	0,004	5,94	0,11	6,05
Girdimaçay	35	20	30	21,00	0,22	0,004	4,62	0,08	4,70
Üçüncü təzyiqli horizont									
Türyançay	17	40	20	13,6	0,20	0,006	2,72	0,08	2,80
Göyçay	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Girdimaçay	35	20	20	14,0	0,20	0,006	2,80	0,08	2,88
Gətirmə konusları üzrə cəmi: 40,47									

ƏDƏBİYYAT

1. Засуха. Оценка управления и смягчения эффектов для стран Центральной Азии и Кавказа / Отчет Всемирного Банка № 31998 –ЕСА, 2005, 126 с.
2. Həsənov S.T., Gülməmmədov Ç.C., Abbasov V.N. Azərbaycanın su resursları və ehtiyatları //AzH və M EİB-nin Elmi əsərlər toplusu. XXXVII cild. Bakı, 2018, s. 6-18
3. Рустамов С.Г., Кашкай З.М. Водные ресурсы Азербайджанской ССР, Баку: Элм, 1989, 181 с.
4. Гидрогеология СССР, т. XII, Азербайджанская ССР / Кол. авторов. М.: Недра, 1969, 408 с.

5. Листенгартен В.А. Закономерности формирования, особенности методики оценки ресурсов и перспективы использования маломинерализованных подземных вод равнин Азербайджанской ССР. Баку: Элм, 1983, 272 с.
6. Листенгартен В.А. Формирование ресурсов подземных вод аллювиально-пролювиальных равнин. Баку: Элм, 1987, 165 с.
7. Мамедов Р.Г., Гасанов С.Т. Подземные воды Азербайджана и использование их в народном хозяйстве в условиях платы за ресурсы. Баку: АзНИИНТИ, 1990, 29 с.
8. Геология Азербайджана. Том VIII. Гидрогеология и инженерная геология / А.Б.Алекперов, Ф.Ш.Алиев, Р.Г. Исрафилов, Ю.Г.Исрафилов, В.А.Мамедов, А.М. Панахов, А.И.Шабанов, А.С.Шахсуваров. Под ред. А.А.Ализаде. Баку: Nafta – Press, 2008, 380 с.
9. Куделин Б.И. Принципы региональной оценки естественных ресурсов подземных вод. М.: МГУ, 1960, 344 с.
10. Зекцер И.С. Закономерности формирования подземного стока и научно-методические основы его изучения. М.: Наука, 1977, 173 с.
11. Шестопалов В.М. Методы изучения естественных ресурсов подземных вод. М.: Недра, 1988, 168 с.
12. Azərbaycan Geologiya İdarəsinin fond materialları. Bakı, 1981-1989-cu illər.
13. Əliyev F.Ş. Azərbaycan Respublikasının yeraltı suları, ehtiyatlardan istifadə və geoloji problemlər. Bakı: Çapaşöglü, 2000, 326 s.
14. Səfərov S.H., Mahmudov R.N. Müasir iqlim dəyişmələri və Azərbaycan. Bakı: Ziya, 2011, 312 s.
15. Атлас Азербайджанской ССР / Главные редакторы: Алиев Г.А., Алиев Ш.Д., Димиргаяев Ш.К. М.: ГУГиК, 1979.
16. Атлас Азербайджанской ССР / Ред. Кол. И.К.Абдуллаев, К.К.Гюль, А.И.Ибрагимов., М.А.Кашкай и др. Б.-М.: ГУГиК СССР, 1963, 214 с.
17. Mahmudov R.N. Müasir iqlim dəyişmələri və təhlükəli hidrometeoroloji hadisələr. Bakı: Ziya, 2017, 232 s.
18. Алимов А.К. Карабахская региональная водно-балансовая станция, её назначение и результаты эколого-гидрогеологических экспериментов. Баку: «Тахсил» ТПП, 2009, 478 с.

ОЦЕНКА ЕСТЕСТВЕННЫХ РЕСУРСОВ И ЗАПАСОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА ТЕРРИТОРИИ ТУРИАНЧАЙ-ГИРДЫМАНЧАЙСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ АЗЕРБАЙДЖАНА

Ж.В.ДЖАФАРЛИ

РЕЗЮМЕ

Статья посвящена определению естественных ресурсов и статических запасов подземных вод, распространённых на территории Турианчай-Гирдыманчайского междуречья Азербайджана. Естественные ресурсы подземных вод исследуемой территории оценены гидродинамическим и балансовым методами. При помощи гидродинамического метода определены естественные ресурсы, как отдельных водоносных горизонтов, так и конусов выноса рек. Установлено, что на исследуемой территории естественные ресурсы грунтовых и напорных вод вместе взятых составляют 618,1 тыс. м³/сут., а общие естественные ресурсы, рассчитанные балансовым методом, составили 603,6 тыс. м³/сут. Статические запасы подземных вод исследуемой территории рассчитаны по объёму и водоотдачи каждого водоносного горизонта в отдельности. Установлено, что общее количество подземных вод в водовмещающих породах составляет 40,47 млрд. м³. Оценка естественных ресурсов и статических запасов подземных вод позволяет планирование и

экономное использование существующих ресурсов и запасов, предотвратить их истощение и сохранить экологическое равновесие окружающей среды.

Ключевые слова: естественные ресурсы, статические запасы, подземные воды, гидродинамический и балансовый методы, использование, планирование, экология.

ASSESSMENT OF NATURAL RESOURCES AND REVERVES OF SUBSOIL WATER IN THE TERRITORY BETWEEN RIVERS-TURYANCHAY-GIRDIMANSHAY

J.V.JAFARLI

SUMMARY

The article was dedicated to the determination of natural resources and static reserves of subsoil water spread in the territory between rivers – Turyanchay-Girdimanchay. The natural resources of subsoil water in the study area were calculated by hydrodynamic and balance methods. Separate water – carrier horizons and natural resources of subsoil water spread on river-bringing cones were determined by hydrodynamic method. It was determined that the total natural resources of groundwater and pressure water is 618,1 mln m³/day in the study area. The total natural by balance method were 603,3 mln m³/day. The static reserves of subsoil water were calculated based on the volumes of water-carrier horizons and Water-giving coefficients and determined that the total volume of the static reserves was 40,47 mlrd m³. The work of research and assessment allow for the planning of use from subsoilwater, efficient use from resources, prevention of exhaustion of subsoil water resources and protection of ecological balance.

Key words: natural resource, static reserve, subsoil water, bringing cone, hydrodynamic and balance method, use, ecological balance, planning.

Redaksiyaya daxil oldu: 19.11.2019-cu il

Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il

EKOLOGİYA

УДК 332.33:332.2

**КОНСОЛИДАЦИИ ЗЕМЕЛЬ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ
НАЗНАЧЕНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНА, НА ПРИМЕРЕ
МЕЖДУНАРОДНОГО ОПЫТА****Т.Н.НИЗАМЗАДЕ****Бакинский Государственный Университет****teymur_nizamzade@mail.ru**

Целью статьи является разработка рекомендаций по этапности проведения консолидации земель сельскохозяйственного назначения в Азербайджане на основе передового международного опыта. Анализ, систематизация и обобщение научных трудов отечественных и зарубежных ученых позволили определить возможный порядок проведения консолидации земель в Азербайджане и представить подробную характеристику каждой стадии. В результате исследования были предложены следующие основные этапы консолидации земель: инициирования, инвентаризации, планирования, внедрения и заключительная. Каждая из этих стадий рассматривается последовательно с обоснованием их целесообразности, перечнем необходимых мероприятий и землеустроительной документации, приведением практических примеров из разных стран мира. Установлено, что каждая этап процедуры консолидации земель должна проводиться с соблюдением принципа открытости, который обеспечивает привлечение максимального количества землевладельцев и землепользователей и защиту их интересов, создает положительное отношение общества к проведению консолидации земель. Составлена структурно-логическая модель процедуры проведения консолидации земель сельскохозяйственного назначения, которая наглядно отражает стадийность и мероприятия ее проведения. Даны рекомендации о необходимости введения новой землеустроительной документации по консолидации земель с подробным описанием их содержания. Актуальность дальнейших исследований процедуры консолидации земель сельскохозяйственного назначения заключается во внедрении гибкого, простого, экономически эффективного и короткого по времени подхода к ее проведению.

Ключевые слова: консолидация земель, подготовительных работ, инвентаризация земель, проекта землеустройства, этапы консолидации, этапы планирования, заключительной этап, перераспределения земель.

Постановка проблемы. В условиях отсутствия законодательного обеспечения и опыта проведения консолидации земель сельскохозяйственного назначения в нашей республике, на наш взгляд будет актуальным исследование порядка ее проведения у передовых зарубежных стран мира, имеющие теоретические знание и практический опыт в этом деле.

Анализ последних исследований и публикаций. Проблемам развития консолидации земель сельскохозяйственного назначения в странах союза независимых государства – (СНГ) уделено внимание в трудах Э.Сагайдак, В.Семочкин, В.Килочка [2], А.Мартына [3], Л.Ткачук [4], А.Третьяка [5], А.Шворака [6]. Анализом процедуры проведения консолидации земель в европейских странах занимались К.Ескилдсен [7], Я.Соненберг [8], Й.Томас [9], А.Витикайнен [10], М.Хартвигсен [11] и др.

На сегодня в современной научной литературе нашей республике не существует ни одной работы по комплексному исследованию порядка проведения консолидации земель сельскохозяйственного назначения с детальным анализом каждой ее стадии. Существует первый трехлетний опыт проекта ФАО по оказанию Министерству сельского хозяйства Азербайджанской Республики технической поддержки во внедрении практики консолидации земель в стране. Конечная цель проекта заключалась в решении структурных проблем в сельском хозяйстве, обусловленных фрагментацией земель, неформальностью и неактуальностью сведений земельного кадастра и устарелостью сельскохозяйственной инфраструктуры. Именно этим обусловлена важность предлагаемого научного исследования.

Формирование целей статьи. Целью статьи является разработка рекомендаций по стадийности проведения консолидации земель сельскохозяйственного назначения в Азербайджане на основе международного опыта.

Изложение основного материала. На основе проведенного исследования работ зарубежных ученых [3; 4] и положительного их практического опыта [7–15], по нашему мнению, процедура проекта землеустройства по консолидации земель сельскохозяйственного назначения в Азербайджане должна включать следующие основные работы: подготовительную (иницирование), инвентаризацию, планирование, внедрение, завершающую.

Основной задачей *подготовительных работ* по проведению консолидации земель сельскохозяйственного назначения является определение настоящей необходимости во введении этого мероприятия и обоснование невозможности использования других землеустроительных мероприятий для обеспечения устойчивого сельскохозяйственного землепользования и развития сельских территорий.

На подготовительном этапе определяется соблюдение основных предпосылок по проведению (реализации) консолидации земель сельскохозяйственного назначения, а именно: расходы на осуществление консолидации земель не должны превышать полученной выгоды от ее реализации для каждого землевладения (земельного участка); консолидация земель инициируется по заявлению от землевладельцев или органа исполнительной власти, местного самоуправления; консолидация земель долж-

на усовершенствовать структуру земельных участков (землевладений) и способствовать надлежащему использованию каждого землевладения в соответствии с его целевым назначением; инициирование консолидации земель требует согласия большинства землевладельцев (голосов); положительное решение (разрешение) центрального органа исполнительной власти, реализующего государственную политику в сфере консолидации земель по разработке и реализации этого проекта.

Инициатором составления проекта землеустройства по консолидации земель сельскохозяйственного назначения (далее – проекта консолидации земель) могут выступать: землевладельцы, которым в совокупности принадлежит право собственности на земельные участки, составляющие не менее 51 % от площади территории, подлежащей консолидации; органы исполнительной власти, местного самоуправления или организация, представляющая их интересы, которые могут не быть собственниками земельных участков, на которых предполагается проведение консолидации земель в случае защиты общественных интересов.

Мы считаем, что на первом этапе инициирования согласие землевладельцев, составляющих 51 % [16, с. 6–7] от площади территории, на которой предполагается проведение консолидации земель, является достаточным. Поскольку только после получения положительного решения (разрешения) от центрального органа исполнительной власти, реализующего государственную политику в сфере консолидации земель, на разработку и реализацию этого проекта начинается процесс консолидации. Следует заметить, что такое решение (разрешение) соответствующего центрального органа исполнительной власти принимается на основе составленного отчета во время подготовительного этапа при условии, что ни одна из сторон, принимающая участие в консолидации, не понесет никаких экономических убытков.

Землевладельцы, которые выступают инициаторами проекта консолидации земель, могут представлять свои интересы как индивидуально, так и коллективно, создавая ассоциацию (рабочую группу) участников консолидации земель. Ассоциация участников консолидации земель может путем выборов избрать совет ассоциации и ее руководителя, который будет представлять их интересы в течение всего времени проведения консолидации земель. В дальнейшем к этой ассоциации могут присоединяться другие второстепенные представители различных учреждений или организаций (исполнительной власти, местного самоуправления, негосударственных организаций и т. п.), которые заинтересованы в проведении консолидации земель. Также на этом этапе может осуществляться выбор консультантов для разработки проекта консолидации и ответственной организации за его разработку.

Консолидация земель сельскохозяйственного назначения должна проводиться в рамках четко установленной территории. По нашему мне-

нию, проектная территория, подлежащая консолидации (проектная территория консолидации), определяется и зависит от задач, указанных заявителем в заявлении на проведение консолидации земель. Границы проектной консолидированной территории отображаются на предварительном плане консолидации земель вместе с указанием задач и мероприятий, которые планируется осуществить в пределах этой территории.

Для получения разрешения на разработку проекта консолидации земель инициатор или инициаторы в центральный орган исполнительной власти, реализующий государственную политику в сфере консолидации земель, должен подать: заявление (в котором обязательно указывается тип консолидации земель, цель, задачи и мероприятия ее проведения, а также перечень владельцев и пользователей земельных участков, которые иницируют разработку проекта); предварительный план консолидации земель.

Предварительный план консолидации земель – это крупномасштабный план, составленный на основе ортофото или топографического плана, на котором четко отображены проектная граница и площадь территории, подлежащей консолидации. Предварительный план консолидации земель должен включать: описание границ всех земельных участков (землевладений) и землепользований в пределах проектной территории консолидации с их отображением на топографической или кадастровой карте; перечень владельцев и пользователей земельных участков, их прав на землю, в т. ч. установленные ограничения в использовании земельных участков, обременения прав на них; характеристику качественной оценки и современного использования земель территории, подлежащей консолидации; предназначение проведения консолидации: консолидация земельных участков агроформирования; улучшение дорожной сети в пределах консолидированной территории; проведение мелиоративных мероприятий; улучшения или реконструкция объектов общественного (публичного) назначения; реализация экологических и природоохранных проектов с отображением на плане месторасположения и границ всех запроектированных мероприятий; информацию о том, какие землевладельцы, землепользователи, государственные органы, органы местного самоуправления будут нести ответственность за проведение запроектированных мероприятий и управление, техническое обслуживание, содержание, улучшение и строительство запроектированных объектов и мероприятий; общий процент обезземеливания – процент, показывающий, сколько землевладельцев потеряют или откажутся от прав собственности на землю в пределах консолидированной территории в результате проектных мероприятий; информацию о возможности предоставления обезземеленным участникам консолидации равноценных земель взамен утраченных из земель государственного резервного фонда или земель запаса или денежной компенсации; расходы на разработку и реализацию проекта земле-

устройства по консолидации земель сельскохозяйственного назначения, размеры возможной государственной поддержки и расходов землевладельцев и или землепользователей; обоснование получения выгоды от проведения консолидации земель; составителя предварительного плана консолидации земель, процедуру и график его реализации [8; 10].

Важным принципом консолидации земель на подготовительном этапе выступает обеспечение гласности (открытости) проекта. Это обеспечивает привлечение максимального количества землевладельцев землепользователей для участия в проекте консолидации земель и защиту их интересов, создает положительное отношение общества к процедуре консолидации земель. Таким образом, инициатор(ы) проекта консолидации земель должны не только оповестить через средства массовой информации о начале планирования консолидации земель на определенной территории, а именно обнародовать предварительный план консолидации, но и назначить дату его общественного обсуждения с указанием контактной информации для обращения заинтересованных землевладельцев, землепользователей, государственных органов, органов местного самоуправления, негосударственных организаций и др. Соблюдение этого принципа позволяет получить со стороны общественности письменные замечания относительно предварительного плана консолидации земель.

По результатам общественных обсуждений инициатор(ы) по проведению консолидации земель сельскохозяйственного назначения и разработчик предварительного плана консолидации земель по своему усмотрению корректируют план консолидации. Предварительный план консолидации земель является обобщающим и главным обоснованием необходимости разработки проекта [10, с. 31], на основе которого центральный орган исполнительной власти (или его территориальные органы), реализующий государственную политику в сфере консолидации земель, рассматривает заявление на основе представленных документов и принимает решение о предоставлении или непредоставлении разрешения на разработку проекта землеустройства по консолидации земель сельскохозяйственного назначения.

О принятом решении в письменной форме информируются все владельцы и пользователи земельных участков, входящих в консолидируемую территорию, а на официальном веб-сайте центрального органа исполнительной власти (или его территориальных органов), реализующего государственную политику в сфере консолидации земель, размещается копия такого решения.

В случае получения отрицательного решения на разработку проекта землеустройства по консолидации земель инициаторы должны иметь право на апелляционное обжалование по защите интересов лиц, принимающих в ней участие. Подача апелляции обуславливается неправильностью решения центрального органа исполнительной власти (или его

территориальных органов), реализующего государственную политику в сфере консолидации земель, по мнению лица (лиц), подающего апелляционную жалобу, или в неправильном установлении фактических обстоятельств дела или в неправильном применении законов. Только после этого целесообразно обращаться к высшим государственным органам и судам.

Основным заданием *инвентаризации* при проведении консолидации земель является обследование территории, подлежащей консолидации, на предмет выявления прав на землю землевладельцев и землепользователей, и установление фактического использования земель. Результаты инвентаризации территории, подлежащей консолидации, должны быть предоставлены в форме технической документации, которая должна включать: существующий кадастровый план (карту) (как в Германии и Нидерландах) или топографический план (как в Швеции и Финляндии), построенный с помощью фотограмметрии или ортофотоплана [10, с. 36]; отображение на плане границ всех земельных участков, имен землевладельцев и землепользователей, объектов инфраструктуры; описание прав на землю (в т.ч. ограничений, обременений, сервитутов) с указанием земельного(ых) участка(ов) или его части, к которым они принадлежат; определение территории с важным природоохранным или экологическим значением; при необходимости, информацию о стоимости земельных участков [17, с. 37; 18, с. 94].

В условиях существования адекватной системы ведения Государственного земельного кадастра и Государственного реестра прав на недвижимое имущество и их ограничений вся необходимая информация для проведения инвентаризации проектной территории консолидации берется из реестров этих систем. В случае отсутствия информации по отдельным земельным участкам могут вводиться дополнительные меры, например: объявления о необходимости срочного обращения владельцев земельных участков в орган местного самоуправления с целью их учета, внесения уточненных данных в земельный реестр и реестр прав и др.

В случае если земельный реестр и реестр прав и ограничений не может предоставить объективную, достоверную и полную информацию обо всех земельных участках в пределах проектной территории консолидации, обязательно необходимо проводить специальное статистическое наблюдение – инвентаризацию земель. Инвентаризация земель не исключает проведения дополнительных мер, например: процедуры по признанию земельных участков «умершим наследством»; процесс признания земельных участков бесхозными («ничейными»); объявление о необходимости срочного обращения владельцев земельных участков в орган местного самоуправления с целью их учета; изготовления документов, удостоверяющих права на земельный участок(и), и др. Конечно, при таких

условиях процесс инвентаризации территории, подлежащей консолидации, займет большой промежуток времени.

Итак, инвентаризация территории, подлежащей консолидации, в любом случае должна предусмотреть уточнения или обновление данных как в Государственном земельном кадастре, так и в Государственном реестре прав на недвижимое имущество и их ограничений. Результаты проведения такой инвентаризации должны быть предоставлены для общест­венности с целью ознакомления. Недовольным землевладельцам и землепользователям, по результатам проведенной инвентаризации, необходимо предоставить официальное право на обжалование результатов ее проведения. Обжалование должно проводиться в соответствии с земельным и гражданским законодательством.

Споры о границах земельных участков (землевладений), правах собственности на земельные участки, их стоимости и других правах, по нашему мнению, должны решаться в судебном порядке на этапе проведения инвентаризации территории, подлежащей консолидации. Однако для ускорения процедуры проведения консолидации земель не следует отвергать возможность решения таких споров территориальными органами Госземкадастра и Государственной регистрационной службы, как это введено в Дании, Финляндии, Швеции, Франции и Испании [19, с. 48].

Основными задачами на *этапе планирования* является проведение оценки земель в пределах территории, подлежащей консолидации, и разработка плана консолидации земель сельскохозяйственного назначения. Уполномоченная организация по разработке проекта консолидации земель, совместно с Ассоциацией (рабочей группой) участников консолидации земель, определяет целесообразность проведения оценки земель. Например, если консолидация земель предусматривает в большинстве обмен земельными участками на основе арендных отношений, то необходимости в проведении оценки земель может и не быть.

Денежная оценка земельных участков сельскохозяйственного назначения обычно проводится на основе природных свойств почвы. Но на стоимость земли кроме ее качество, также может влиять его местоположение по отношению к другим земельным участкам, дорожной сети, центральной усадьбе, хозяйственным сооружениям, рынкам сбыта и др. Условия по учету таких факторов должны четко определяться нормативно-правовыми актами по консолидации земель. Например, в Германии, Франции, Швеции и Нидерландах при проведении оценки земельных участков сельскохозяйственного назначения в условиях консолидации земель учитывается только естественное плодородие почвы [10, с. 35].

При необходимости, также могут использоваться результаты денежной оценки предыдущих лет при условии их наличия в системе земельного кадастра, как это практикуется в Австрии, Дании, Германии, Венгрии и Франции [20, с. 121–125]. Следует заметить, что денежную

оценку можно не проводить, если качество земель в пределах консолидированной территории является достаточно однородной. Однако могут применяться незначительные корректировки в случае значительного различия в качестве почв. Не следует забывать, что в зависимости от объектов оценки при консолидации земель может применяться экспертная денежная оценка земельных участков по установлению рыночной, а не нормативной стоимости.

Денежная оценка земель в пределах территории, подлежащей консолидации, должна быть легко понятной и прозрачной для всех участников консолидации земель. Уполномоченные лица по проведению оценки представляют результаты оценки Ассоциации (рабочей группе) по консолидации земель землевладельцам и всем другим заинтересованным лицам в виде отчета и плана (карты) денежной оценки земель. По результатам обсуждений вносятся отдельные корректировки в отчет по оценке земель, которые выносятся на общественное обсуждение. Если землевладельцы не согласны с результатами оценки, они имеют право подать апелляцию в центральный орган исполнительной власти, реализующий государственную политику в сфере проведения консолидации земель и земельных отношений.

После проведения денежной оценки земельных участков в пределах проектной территории консолидации разрабатывается план консолидации земель сельскохозяйственного назначения, который определяет: месторасположение новых земельного(ых) участка(ов); дорог, мелиоративных систем и других инженерных сооружений; возможные снос или места перемещения зданий и сооружений; долю обезземеливания – площадь земель, которую землевладельцы теряют или от которой отказываются в пределах консолидированной территории; расчеты по уменьшению прибыли или производства сельскохозяйственной продукции вследствие обезземеливания; разработку различных альтернативных решений по оценке рентабельности и экологических последствий; земельные участки общей собственности и размещения возможных мест общественного пользования; установления границ природоохранных, ландшафтных и рекреационных территорий (зон); срок получения прав собственности на новые земельные участки; инструкции по регулированию прав собственности и пользования при перераспределении земель [8, с. 9; 10, с. 36; 18, с. 94].

Разработка плана консолидации земель предполагает комплексность в решении различных вопросов, много стадийность и тесное сотрудничество между землевладельцами, землепользователями и экспертами из разных отраслей народного хозяйства. Также к участию в составлении плана, кроме участников консолидации земель, могут быть привлечены другие важные государственные учреждения, если их присутствие необходимо для выполнения поставленных задач. Именно поэтому на законо-

дательном уровне необходимо закрепить положение по обеспечению учета существующего состояния (производственных условий) использования каждого земельного участка каждым собственником при разработке плана консолидации. Например, в странах Центральной и Южной Европы, где арендные отношения получили широкое распространение, план консолидации земель в обязательном порядке должен учитывать интересы арендаторов [20, с. 48–49; 21, с. 160].

Процедура составления плана консолидации земель должно начинаться с рабочего семинара, на котором все заинтересованные стороны обсуждают различные варианты проектных решений. По результатам обсуждений составляется предварительный план консолидации земель, который затем также обсуждается на очередной встрече. Количество таких встреч является неограниченным, и они должны проводиться, пока участники консолидации земель не придут к согласию.

Составленный план консолидации земель обязательно выносится на общественное обсуждение, в ходе которого учитываются замечания для разработки окончательного его варианта. Процедура утверждения окончательного плана по консолидации земель различна в странах Европы. Так, в Дании к голосованию допускается половина землевладельцев, которые обладают как минимум $2/3$ площади территории, подлежащей консолидации, из которых $2/3$ должны утвердить план консолидации земель [19, с. 49]. В Португалии для утверждения плана требуется большинство голосов землевладельцев, которые имеют наибольшую долю налогооблагаемой стоимости своих земельных участков [22, с. 212]. Но наиболее распространенной практикой в странах Европы является утверждение плана консолидации земель по решению ответственного органа за ее проведение без всякого голосования, предварительно выслушав все заинтересованные стороны. Но, так или иначе, во всех странах землевладельцы, которые не согласны с планом консолидации земель, после его утверждения имеют право обратиться в суд.

По нашему мнению, в условиях Азербайджана ответственными за составление плана консолидации земель сельскохозяйственного назначения должны быть инженеры-землеустроители вместе с землевладельцами землепользователями и, при необходимости, с экспертами различных отраслей народного хозяйства. Такая практика является нормой для Германии, Швеции и Финляндии. Хотя есть и другие варианты. Например, в Австрии, Дании, Франции и Нидерландах планы консолидации земель разрабатываются комитетом по консолидации земель, а в Баварии и Швейцарии – ассоциацией землевладельцев. В Испании за разработку плана ответственный частный консультант под наблюдением органов исполнительной власти [19, с. 49; 23, с. 149].

Основными задачами *этапа внедрения* является определение границ земельных участков, приобретения прав собственности и пользования на

новые земельные участки, установление размеров компенсаций и реконструкция строительство инженерных сетей. Все изменения в пределах консолидированной территории заносятся в базу данных Государственного земельного кадастра, Государственного реестра прав на недвижимое имущество и других государственных реестров страны.

В начале *этапа внедрения*, в соответствии с предусмотренными планом консолидации земель мероприятиями, составляется точный план нового землеустройства (план перераспределения земель). План (карта) перераспределения земель – это графическое изображение крупного масштаба, которое содержит и отображает имена землевладельцев, их права, новые земельные участки (землевладения) и, при необходимости, финансовые механизмы перераспределения земель. Крупномасштабный план (карта) перераспределения земель может быть составлен на основе крупномасштабного топографического плана (карты) или крупномасштабного ортофотоплана. Как показывает опыт европейских стран, составление плана перераспределения земель является наиболее важным видом деятельности в процессе консолидации земель сельскохозяйственного назначения [8, с. 10].

Перед составлением такого плана инженер-землеустроитель проводит подробные обсуждения со всеми землевладельцами с целью установления их пожеланий и требований по дальнейшему сельскохозяйственному использованию новых земельных участков и их распределению. После проведенных встреч он разрабатывает предварительный план перераспределения земель и представляет его на рассмотрение участникам консолидации земель.

Именно при составлении плана перераспределения земель определяются финансовые обязательства участников консолидации, а именно: распределение части расходов, которые должны быть оплачены землевладельцами; пропорциональное распределение прибыли между землевладельцами от внедрения консолидации земель; урегулирования других расходов, связанных с процессом перераспределения земель; возмещение убытков пострадавшим от процесса консолидации земель.

Консолидация земель должна проводиться с обязательным соблюдением принципа эквивалентности или суррогатности (англ. Surrogate principle) [8, с. 34; 12, с. 9; 13 с. 25]. Согласно этому принципу оценка перераспределенных (измененных) земельных участков (земельной собственности) будет проводиться в отношении друг друга. То есть стоимость земельного(ых) участка(ов) владельца не должна стать ниже после проведения консолидации земель. Таким образом, стоимость трансформированных земельных участков должна равняться стоимости земельного участка(ов) до их трансформации, и ни один из землевладельцев не должен понести экономических (финансовых) потерь. В случае если стоимость земельных участков окажется ниже первоначальной, то разница может

быть возмещена посредством предоставления землевладельцу компенсации, как в денежной, так и натуральной форме.

Основным требованием перераспределения земель является его проведение только после денежной оценки земель. Это позволяет установить денежную оценку перераспределенных (поделенных) земельных участков, которая затем будет учитываться для обеспечения принципа эквивалентности. На практике соблюдение принципа эквивалентности может осложняться обстоятельствами, когда топографические условия, наличие многолетних насаждений и мелиоративных систем ограничивают формирование новых земельных участков. Такие сложные условия вызывают необходимость допускать отклонения в эквивалентности земельных участков при проведении консолидации земель с целью предотвращения дорезков и отрезков в виде небольших участков.

Так, в отдельных странах устанавливаются определенные процентные ограничения по допустимому уровню такого отклонения. В Нидерландах и Бельгии отклонения не могут превышать 15 % от оценочной стоимости земельного участка, во Франции – 10 % от посевной площади землевладения или 1% от размера дохода. В Швеции и Германии не существует установленных четких ограничений по допустимому отклонению, но как показывает практика, в Швеции оценочная стоимость земельных участков (землевладения), предоставленных после проведения перераспределения земель, не превышает 5 % стоимости участка до перераспределения, а в Германии не может быть ниже 6–7 %. В Финляндии для успешного перераспределения земель землевладельцу может быть предоставлено максимум на 10 % меньше или на 20% больше того, что он имел до консолидации земель [20, с. 125–129].

Величина отклонений в площади земельных участков также может зависеть и от плодородия почв. Если землевладельцу достались земли худшего качества, чем его бывшие земли, то для обеспечения эквивалентности площадь предоставленных ему земель при перераспределении должна быть соответственно больше площади его прежних владений. И наоборот. Таким образом, допускается уменьшение площади земельного участка при относительно лучшем плодородии почв и увеличение при более низком. Трудности, связанные с денежной оценкой земель, могут решаться путем привлечения в состав рабочей группы по консолидации земель экспертов по проведению такой оценки или экспертов сельского хозяйства (как в Германии), или лицензированных инженеров-землеустроителей и двух доверенных лиц, пользующихся уважением членов общины (Финляндия и Швеция) [20, с. 121].

Вопреки принципу эквивалентности, перераспределение земель также позволяет не только сохранять ту же стоимость земель отдельным землевладельцам после реализации проекта консолидации, но и увеличивать площадь своего землевладения. Это касается случаев, когда появ-

ляются свободные земли в результате решения отдельных землевладельцев отойти от ведения сельскохозяйственной деятельности. Поэтому существует возможность частичного или полного выкупа таких земельных участков, что позволяет более рационально упорядочить земельные участки (землевладения) в пределах консолидированной территории. Также в отдельных странах увеличение посевных площадей землевладельца, который принимает участие в консолидации, может происходить за счет специального земельного фонда, предназначенного для реализации проектов консолидации.

После урегулирования всех вышеперечисленных вопросов план (карта) перераспределения земель утверждается ответственным органом за проведение консолидации земель сельскохозяйственного назначения, а все, кто не согласны с решением, должны иметь право на апелляцию. Следует заметить, что процесс реконструкции строительства объектов инфраструктуры и инженерных сетей происходит одновременно с процессом перераспределения земель.

Перед началом заключительной этапа проведения консолидации земель сельскохозяйственного назначения все официальные документы (технический отчет по инвентаризации консолидированной территории, техническая документация по денежной оценке земель, план консолидации земель, план перераспределения земель и перечень финансовых обязательств) необходимо одновременно обнародовать для общественно-го контроля и установить срок подачи возражений.

На *заключительном этапе* проекта консолидации земель сельскохозяйственного назначения проводятся три основных вида работ: регистрация земельных участков, перенос проекта в натуру и финансовые работы.

Работы по регистрации новых земельных участков предусматривают: проведение кадастровых съемок всех новых земельных участков; заключение между землевладельцами и землепользователями необходимых гражданско-правовых сделок; регистрацию договоров и земельных участков в Государственном земельном кадастре и Государственном реестре прав на недвижимое имущество и других необходимых реестрах; изготовление и получение документов, подтверждающих права собственности и пользования земельными участками; обновление индексных кадастровых и других карт (планов); гарантирование и охрана прав собственности и пользования на новые земельные участки; установление ответственной организации за управление и обслуживание объектами общественного назначения.

Работы по переносу проекта консолидации земель сельскохозяйственного назначения в натуру охватывают: кадастровые съемки и установление границ в натуре (на местности) новых земельных участков; строительство инженерных сетей; проведение природоохранных мероприятий; обретение прав собственности (пользования) на новые земельные участки

собственниками (пользователями) и непосредственное их использование в соответствии с индивидуальными соглашениями.

Финансовые работы по переносу проекта консолидации земель в натуру предусматривают: управление проектом в соответствии с определенными финансовыми обязательствами; оплату денежных обязательств; выплату других финансовых затрат; уплату судебных расходов.

По нашему мнению, исковые заявления и жалобы, относительно принятых решений по консолидации земель целесообразно сначала рассматривать в территориальном органе, а затем в центральном органе исполнительной власти, ответственном за ее проведение. Такая практика используется во Франции, Германии, Нидерландах и Испании [8, с. 38]. Окончательное решение ответственного органа власти за проведение консолидации земель может быть обжаловано в местных судах первой инстанции (например, как в Нидерландах), а также хозяйственных (например, как в Финляндии, Германии и Швеции) и местных административных судах (например, как во Франции и Испании). Как отмечает Я. М. Чжоу [16, с. 13], в основном споры о результатах консолидации земель рассматриваются на трех различных административных уровнях (территориальной общины, района и области) до судебного разбирательства, а только после этого в судах различных инстанций (как правило, первых двух инстанций). Конечно, такой многоэтапный процесс обжалования нельзя назвать экономически эффективным. К тому же он увеличивает срок реализации проекта консолидации земель. Но, как отмечает П. К. Скай [19, с. 49], на практике трехуровневый порядок обжалования решений по консолидации земель является достаточным для обеспечения правовой защиты землевладельцев. Обязательно необходимо установить ограничения сроков апелляционного обжалования решения по консолидации земель после его официального опубликования. Это связано с тем, что проект по консолидации земель не может быть внедренным, пока существуют претензии относительно его содержания. Административная обработка исковых заявлений и жалоб, а соответственно и решений по ним, не должна превышать более трех месяцев, поскольку судебное рассмотрение дел может занять намного больше времени и стоить намного дороже. Существуют два варианта уменьшения этих расходов: первый – создание специальных судов по консолидации земель [24, с. 185–186]; второй – убеждать землевладельцев (землепользователей) не обращаться в суд, если предмет спора незначителен, что будет способствовать усилению работы административной обработки.

Что же касается расходов на проведение консолидации земель, то их можно разделить на две группы:

1) расходы, связанные непосредственно с процедурой планирования проведения консолидации, включая административные затраты ответст-

венных органов на ее планирование, например заработная плата, аренда помещений и т. д.;

2) расходы на перенос проекта по консолидации земель в натуру, например, средства на улучшение дорожной и дренажной сети, затраты на проектирование и строительство других мероприятий, связанных с проектом консолидации, расходы на установление границ земельных участков в натуре (на местности) и т. д. [8, с. 38].

Европейский опыт показывает, что затраты на планирование процедуры консолидации земель полностью или частично финансируются за счет Государственного бюджета, от 50 % до 100 % в зависимости от страны. Землевладельцы (землепользователи) оплачивают расходы, связанные с реализацией проекта, но для этого государство их стимулирует в виде получения государственных субсидий, кредитов для финансирования консолидации на льготных условиях [20, с. 162–163], отмены государственной пошлины за регистрацию земельных участков и различных сборов по операциям передачи прав собственности и тому подобное. Следует добавить, что во время проведения консолидации земель могут возникать расходы, которые служат интересам конкретных землевладельцев (землепользователей), например: судебные расходы; выплата ущерба, причиненного в результате временной потери урожая; незавершенное сельскохозяйственное производство и др. Такие расходы покрываются за счет землевладельцев.

Выводы. Таким образом, опираясь на передовой опыт различных стран мира, проведение консолидации земель сельскохозяйственного назначения в Азербайджане может включать такие основные этапы, как: инициирования, инвентаризации, планирования, внедрения и заключительный. Содержание мероприятий в каждой из этих этапов, в первую очередь, будет зависеть от задач, которые ставятся перед консолидацией земель сельскохозяйственного назначения и выбранной методики ее проведения – простой и добровольной или комплексной и принудительной.

Предложенные рекомендации по порядку проведения консолидации земель сельскохозяйственного назначения могут быть использованы законодателями при разработке законов Азербайджана «О консолидации земель». Следует заметить, что будущая законодательная база Азербайджана по вопросам консолидации земель должна определить только основное правило относительно ее проведения, что, в свою очередь, обеспечит возможность введения гибкого подхода к использованию различных методических подходов консолидации земель в зависимости от поставленных целей.

Это значит, что процедура проведения консолидации земель сельскохозяйственного назначения в Азербайджане должна стать простой, экономически эффективной и короткой. Как показывает международный опыт, это достигается за счет уменьшения площади проектной террито-

рии, использования геоинформационных баз данных и современных информационных технологий, объединения и одновременного проведения отдельных мероприятий (стадий) процедуры, избегания включения вспомогательных проектов и неоправданного затягивания процедуры участниками консолидации, установления четких правил по перераспределению земель и компенсаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сагайдак А.Э. Экономическое регулирование консолидации сельскохозяйственных земель на региональном уровне/А.Э.Сагайдак, А.А.Сагайдак // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. М., 2017, № 11, с.36-41.
2. Єдина комплексна стратегія розвитку сільського господарства та сільських територій в Україні на 2015-2020 роки: Проект. Київ: Міністерство аграрної політики та продовольства України, 2015, 131 с.
2. Кілочко В.М. Земельна реформа і необхідність консолідації земель у сільському господарстві. *Землеустрій і кадастр*. 2009, № 2, с. 18-20.
3. Мартин А., Краснолуцький О. Консолідація земель сільськогосподарського призначення та правові механізми її здійснення в Україні. *Землевпорядний вісник*. 2011, №5, с. 16-21.
4. Ткачук Л.В. Консолідація земель: ефективне використання та охорона в умовах трансформації земельних відносин: монографія. Львів: Вид-во Львівського НАУ, 2009, 249 с.
5. Третяк А.М. Теоретичні основи землеустрою. Київ: ІЗУУААН, 2002, с. 45.
6. Шворак А.М. Консолідація земель сільськогосподарського призначення: дис. докт. ек. наук : 08.00.06. Київ: НУБіП, 2016. 438 с.
7. Eskildsen K. A. Danish Land Consolidation // The International Symposium FAO, GTZ, FIG, ARGE Landentwicklung and TUMon Land Fragmentation and Land Consolidation in CEEC: A gate towards sustainable rural development in the new millennium. 2002. URL: <http://www.oicrf.org/document.asp?ID=5230>
8. Sonnenberg J. Fundamentals of Land Consolidation as an Instrument to Abolish Fragmentation of Agricultural Holdings // FIG XXII International Congress Washington, D.C. USA, April 19-26 2002.
9. Thomas J. Attempt on Systematization of Land Consolidation Approaches in Europe. *Zeitschrift für Geodäsie, Geoinformation und Landmanagement*. 2006, № 3, с. 156-161.
10. Vitikainen A. An Overview of Land Consolidation in Europe. *Nordic Journal*. 2004, № 1, p. 25-44.
11. Hartvigsen M. Land Reform and Land Consolidation in Central and Eastern Europe after 1989: Experiences and Perspectives: Ph.D. Thesis. Aalborg: Aalborg University, 2015, 449 p.
12. Lisec A., Sevatdal H., Bjerva Ø.J., Ferlan M. The Institutional Framework of Land Consolidation – Comparative Analysis between Slovenia and Norway // FIG Working Week “Knowing to manage the territory, protect the environment, evaluate the cultural heritage”, 6-10 May 2012, Rome, Italy. URL: <http://www.oicrf.org/pdf.asp?ID=10816>
13. The design of land consolidation pilot projects in Central and Eastern Europe: FAO Land Tenure Studies. Rome: FAO, 2003. No. 6. URL: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/006/Y4954E/Y4954E00.pdf>
14. Operations manual for land consolidation pilot projects in Central and Eastern Europe. URL: <http://www.fao.org/3/a-ai142e.pdf>
15. Lemmen C., Jansen L.J.M., Rosman F. Informational and computational approaches to land consolidation // FIG Working Week “Knowing to manage the territory, protect the environment, evaluate the cultural heritage”, 6-10 May 2012, Rome, Italy. URL:

https://www.researchgate.net/publication/257313849_Informational_and_computational_approaches_to_land_consolidation

16. Zhou J.M. How to Carry Out Land Consolidation An International Comparison: EUI Working Paper ECO. Badia Fiesolana: European University Institute, Italy. 1999, 17 p.
17. Peterman T. Land Development Instruments: Background Paper for DSE Training Courses in Land Use Planning. Zschortau: DSE-ZEL, 1997, 49 p.
18. Sonnenberg J.K.B. Land Consolidation Procedure: Legislation // Land Policy and Management in Urban Areas and its Implementation: International Workshop, 7-9 November 1989, Sanur, Bali, Indonesia. P. 94-96. URL: <http://www.oicrf.org/document.asp?ID=14182>
19. Sky P.K. Jordskifte i andre land – organisering og prosess. *Kart og Plan*. 2001, № 1, p.43-52.
20. Meuser F-J. Europäische Fachtagung Flurbereinigung im Jahre 1988 – Analyse der Ergebnisse. München: Technische Universität München, 1992. Heft № 15, 195 p.
21. Dorémus J. Flurbereinigung in Frankreich. *Schriftreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten*. Münster-Hiltrup, 1992 Heft № 78, p. 154-184.
22. Duarte Mendes J.M. Flurbereinigung in Portugal. *Schriftreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten*. Münster-Hiltrup, 1992. Heft № 78, p. 202-220.
23. Flury W. Flurbereinigung in der Schweiz. *Schriftreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten*. Münster-Hiltrup, 1992. Heft № 78, p. 124-153.
24. Oldenburg Ph. Land Consolidation as Land Reform, in India. *World Development*. 1990. Vol. 18. No. 2, p. 183-195.

AZƏRBAYCANIN KƏND TƏSƏRRÜFATI TƏYİNATLI TORPAQLARININ BEYNƏLXALQ TƏCRÜBƏNİN NÜMUNƏSİNDƏ KONSOLIDASIYASI

T.N.NİZAMZADƏ

XÜLASƏ

Məqalənin məqsədi qabaqcıl beynəlxalq təcrübə əsasında Azərbaycanda kənd təsərrüfatı təyinatlı torpaqların konsolidasiyasının aparılması mərhələsi üzrə tövsiyələrin hazırlanmasıdır. Yerli və xarici alimlərin elmi əsərlərinin təhlili, sistemləşdirilməsi və ümumiləşdirilməsi Azərbaycanda torpaqların birləşdirilməsinin mümkün qaydasını müəyyən etməyə və hər bir mərhələnin ətraflı xarakteristikasını təqdim etməyə imkan vermişdir. Tədqiqatın nəticəsi olaraq torpaqların konsolidasiyasının aşağıdakı əsas mərhələləri təklif edilmişdir: təşəbbüs, İntventarlaşdırma, planlaşdırma, tətbiq və yekun mərhələlər. Bu mərhələlərin hər biri ardıcıl olaraq onların məqsəduyğunluğunun əsaslandırılması, zəruri tədbirlərin və yerquruluşu sənədlərinin siyahısı, dünyanın müxtəlif ölkələrindən praktiki nümunələr gətirilməsi ilə nəzərdən keçirilir. Müəyyən edilmişdir ki, torpaqların konsolidasiyası prosedurunun hər bir mərhələsi torpaq mülkiyyətçilərinin və torpaq istifadəçilərinin maksimum sayının cəlb edilməsini və onların maraqlarının qorunmasını təmin edən açıqlıq prinsipinə riayət etməklə həyata keçirilməlidir. Kənd təsərrüfatı təyinatlı torpaqların konsolidasiyasının keçirilməsi prosedurunun struktur-məntiqi modeli tərtib edilmişdir ki, bu da onun mərhələlərini və keçirilmə tədbirlərini əyani şəkildə əks etdirir. Torpaqların konsolidasiyası üzrə yeni yerquruluşu sənədlərinin daxil edilməsinin zəruriliyi barədə tövsiyələr verilmişdir. Kənd təsərrüfatı təyinatlı torpaqların konsolidasiyası prosedurunun gələcək tədqiqatlarının aktuallığı onun keçirilməsinin tez, sadə, iqtisadi cəhətdən səmərəli və qısa müddətdə yanaşmanın tətbiq edilməsindən ibarətdir.

Açar sözlər: torpaqların konsolidasiyası, hazırlıq işləri, torpaqların inventarlaşdırılması, yerquruluşu layihəsi, konsolidasiya mərhələləri, planlaşdırma mərhələləri, son mərhələ, torpaqların yenidən bölüşdürülməsi.

CONSOLIDATION OF AGRICULTURAL LANDS OF AZERBAIJAN, ON THE EXAMPLE OF INTERNATIONAL EXPERIENCE

T.N.NIZAMZADA

SUMMARY

The purpose of the article is to develop recommendations on the stages of consolidation of agricultural land in Azerbaijan on the basis of international best practices. The analysis, systematization and generalization of scientific works of domestic and foreign scientists allowed us to determine the possible order of land consolidation in Azerbaijan and provide a detailed description of each stage. As a result of the study, the following main stages of land consolidation were proposed: initiation, inventory, planning, implementation, and final. Each of these stages is considered sequentially with justification of their expediency, a list of necessary measures and land management documentation, and practical examples from different countries of the world. It is established that each stage of the procedure of land consolidation should be carried out in compliance with the principle of openness, which ensures the involvement of the maximum number of landowners and land users and protection of their interests, creates a positive attitude of society to land consolidation. A structural and logical model of the procedure for the consolidation of agricultural land, which clearly reflects the stages and activities of its implementation. Recommendations on the need to introduce new land management documentation for land consolidation with a detailed description of their content. The relevance of further research on the procedure of agricultural land consolidation is to introduce a flexible, simple, cost-effective and short-term approach to its implementation.

Keywords: land consolidation, preparatory work, land inventory, land management project, consolidation stages, planning stages, final stage, land redistribution.

Поступила в редакцию: 12.11.2019 г.

Подписано к печати: 24.02.2020 г.

MÜNDƏRİCAT

KİMYA

Məmmədov P.R.

Qızılın(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitro-azobenzol ilə hidrofob aminlər iştirakında kompleks əmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi..... 5

Əsədova P.H., Hüseynov Q.Z., Süleymanova S.A.,**Osmanova S.N., İsmaylov E.H.**

Funksional-əvəzli sulfidlər əsasında sürtkü yağlarının aşqarla birlikdə kompozisiyaların kolloid stabilliyi və kolloid-quruluş xüsusiyyətləri..... 13

Qarayeva Ş.H., Şahnəzərli R.Z., Ramazanov Q.Ə., Quliyev A.M.

Viniloksi- və (2-viniloksi)-etoksi əvəzli tsiklopropilasetalların sintezi və radikal polimerləşməsi..... 22

Əbilova U.M., Hacıyeva S.R., Həşimova E.N., Çıraqov F.M.

Tərkibində 1-amino-4-hidroxlörüd-2-sulfoturşu fraqmenti saxlayan sorbentlə palladium(II) ionunun qatılaşdırılması..... 31

İbrahimova X.A., Əzizov A.Ə., Balayeva O.O.,**Alosmanov R.M., Mürsəlova G.Q.**

PbS/LİH-PVS nanokompozitinin SİLAR metodu ilə sintezi..... 36

BİOLOGİYA

Həsənova A.E., Dadaşova S.B., Musayev N.A.

Chara Fragilis hüceyrələrinin plazmatik membranının daşıma xüsusiyyətlərinin aşağı dozalı qamma şüaları və fitoprotektorların təsiri ilə modifikasiyası 42

Çıraqova S.R.

Azərbaycan balının azad radikal söndürücülərinin xüsusiyyətləri..... 49

GEOLOGİYA

Qələndərov B.H., Məmmədova E.A., Mirzəyev Ə.A., Abdullayev S.İ.

Böyük Qafqazın cənub-qərb yamacının istifadəyə yararlı yeraltı su ehtiyatının formalaşmasının təbii amilləri 55

Səttar-zadə N.A.

Filizçay yatağının filiz komponentlərinin geokimyəvi xüsusiyyətləri 59

Quliyeva X.H.

Ağcakənd çökəkliyinin qeyri-filiz faydalı qazıntı yataqlarının geoloji xüsusiyyətləri (Kiçik Qafqaz) 66

İsmayılova N.N.

Tulallar filiz zonasında qızıl-sulfid filizləşməsində
struktur faktorların rolu (Kiçik Qafqaz)..... 72

Lətifov E.K., Mustafabəyli H.L.

Filizçay hövzəsinin bitkilərində mikroelementlərin paylanma
xüsusiyyətlərinə dair 77

Cəfəri J.V.

Türyançay-Girdimançay çaylararası
ərazisində yeraltı suların təbii resurs və ehtiyatlarının qiymətləndirilməsi..... 83

EKOLOGİYA

Nizamzadə T.N.

Azərbaycanın kənd təsərrüfatı təyinatlı torpaqlarının beynəlxalq təcrübənin
nümunəsində konsolidasiyası..... 94

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

Мамедов П.Р.

Спектрофотометрическое исследование комплексообразования золота (III) с 2,2', 3,4 тетрагидрокси-3'-сульфо-5' нитроазобензолом в присутствии гидрофобных аминов 5

Асадова П.Г., Гусейнов К.З., Сулейманова С.А., Османова С.Н., Исмаилов Э.Г.

Коллоидно-структурные особенности и коллоидная стабильность композиций смазочных масел с присадками на основе функционально-замещенных сульфидов 13

Гараева Ш.Г., Шахназарли Р.З., Рамазанов Г.А., Гулиев А.М.

Синтез и радикальная полимеризация винилокси- и 2-винилокси-(этокс)замещенных циклопропилацеталей..... 22

Абилова У.М., Гаджиева С.Р., Гашимова Э.Н., Чырагов Ф.М.

Концентрирование палладия(II) сорбентом, содержащим фрагменты 1-амино -4- гидрохлорид-2-сульфоуксусной кислоты 31

Ибрагимова Х.А., Азизов А.А., Балаева О.О., Алосманов Р.М., Мурсалова Г.Г.

Синтез нанокомпозитов PbS/СДГ-ПВА силар методом 36

БИОЛОГИЯ

Гасанова А.Е., Дадашева С.Б., Мусаев Н.А.

Модификация транспортных свойств плазматической мембраны клеток *Chara Fragilis* под влиянием слабых доз гамма лучей и ряда фитопротекторов 42

Чырагова С.Р.

Свойство гасителей свободных радикалов азербайджанского меда..... 49

ГЕОЛОГИЯ

Каландаров Б.Г., Мамедова Э.А., Мирзоев А.А., Абдуллаев С.И.

Природные факторы формирования запасов подземных вод юго-западного склона Большого Кавказа, пригодных для использования 55

Саттар-заде Н.А.

О геохимических особенностях рудных компонентов филизчайского месторождения 59

Гулиева Х.Г. Геологические особенности месторождений нерудных полезных ископаемых Агджакендского прогиба (Малый Кавказ).....	66
Исмаилова Н.Н. Роль структурных факторов в размещении золото-сульфидного оруденения в Тулалларском рудном поле (Малый Кавказ).....	72
Ляtifов Э.К., Мустафабейли Г.Л. Об особенностях распределения микроэлементов в растениях Филизчайского бассейна	77
Джафарли Ж.В. Оценка естественных ресурсов и запасов подземных вод на территории Турианчай-Гирдыманчайского междуречья Азербайджана	83

ЭКОЛОГИЯ

Низамзаде Т.Н. Консолидации земель сельскохозяйственного назначения Азербайджана, на примере международного опыта.....	94
---	----

CONTENTS

CHEMISTRY

Mammadov P.R.

Spectrophotometric study of the complexation of gold (III) with 2,2', 3,4 tetrahydroxy-3'-sulfo-5' nitroazobenzene in the presence of hydrophobic amines 5

Asadova P.H., Huseynov K.Z., Suleymanova S.A.,**Osmanova S.N., Ismailov E.H.**

Colloidal-structural features and colloid stability of compositions of lubricant oils with additives based on functionally-substituted sulfides..... 13

Garayeva Sh.G., Shahnazarli R.Z., Ramazanov G.A., Guliyev A.M.

Synthesis and radical polymerization of vinyloxy- and 2-vinyloxy-(ethoxy)substituted cyclopropylacetals 22

Abilova U.M., Hacıyeva S.R., Hashimova E.N., Chyragov F.M.

Concentration of palladium (II) with sorbent containing the 1-amino-4-hydrochloridum -2-sulfonic acid fragment. 31

Ibrahimova Kh.A., Azizov A.A., Balayeva O.O.,**Alosmanov R.M., Murselova G.Q.**

The synthesis of PbS/LDH-PVA nanocomposite by silar method 36

BIOLOGY

Hasanova A.E., Dadashova S.B., Musayev N.A.

Modification of transport properties of plasma membrane of *Chara fragilis* cells under the influence of weak doses of gamma rays and phytoprotectors 42

Chyragova S.R.

Free radicals scavenger properties of Azerbaijan honey..... 49

GEOLOGY

Galandarov B.H., Mammadova E.A., Mirzayev A.A., Abdullayev S.I.

Natural factors of the forming of the fit for using underground water stocks of the south-west slope of the Great Caucasus 55

Sattarzadeh N.A. About geochemical features of ore components of the Filizchay deposit.....	59
Guliyeva Kh.H. Geological peculiarities of non-metallic mineral resources of Agjakend depression (Lesser Caucasus)	66
Ismayilova N.N. The role of structural factors in the placement of gold-sulfide mineralization in Tulallar ore field (Lesser Caucasus).....	72
Letifov E.K., Mustafabeyli H.L. About the distribution properties of microelements in the Filizcay basin plants	77
Jafarli J.V. Assessment of natural resources and reserves of subsoil water in the territory between rivers-Turyanchay-Girdimanshay	83

ECOLOGY

Nizamzada T.N. Consolidation of agricultural lands of Azerbaijan, on the example of international experience	94
--	----