

BAKI UNIVERSITETİNİN XƏBƏRLƏRİ

ВЕСТНИК
БАКИНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

NEWS
OF BAKU UNIVERSITY

TƏBİƏT
elmləri seriyası

серия
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

series of
NATURAL SCIENCES

№ 1, 2023

Bakı – 2023

Baş redaksiya heyəti:

Babayev E.S. (baş redaktor), **Kazımsadə A.H.** (baş redaktorun müavini), **Əliyeva İ.N.**, **Məmmədov Y.Ə.**, **Əliyev İ.Ə.**, **Paşayeva N.A.**, **Rəcəbov M.R.** (məsul katib).

Seriyanın redaksiya heyəti:

Babazadə V.M. (redaktor), **Əhmədov E.İ.** (redaktorun müavini), **Ömərov Y.A.** (məsul katib), **Babanlı M.B.**, **Bayramov M.R.**, **Göyçaylı Ş.Y.**, **Xasayev A.İ.**, **İmanov F.Ə.**, **Məhərrəmov M.N.**, **Əzizov A.Ə.**, **Sadiqova N.A.**, **Hacıyeva S.R.**, **Şəmilov N.T.**

KİMYA

UOT 547.022:547.412.722

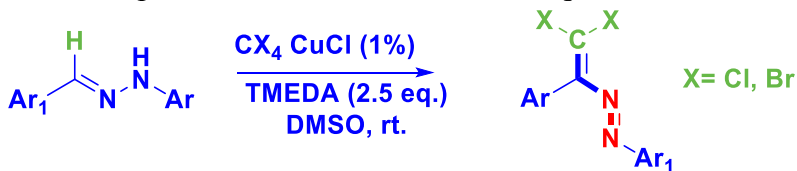
DARÇIN ALDEHİDİ ƏSASINDA (E)-1-((E)-1,1-DİXLORO-4-FENİL BUTA-1,3-DİEN-2-İL)-2-ARİLDİAZENLƏRİN SİNTEZİ

Ş.A.İBRAHİMOVA, A.M.MƏHƏRRƏMOV,
 N.Q.ŞIXALİYEV, G.T.ATAKİŞİYEV, N.V.QURBANOVA,
Bakı Dövlət Universiteti
gulnar.suleymanova.911@gmail.com

Tərfimizdən darçın aldehidi əsasında (E)-1-((E)-1,1-dixloro-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)-2-arildiazenlər sintez edilmiş, birləşmələrin quruluşu NMR metodu ilə müəyyən edilmişdir. Bu zaman reaksiya məhsullarının S-sisoid və S-transoid formada izomerlərin alınması istiqaməti üzrə getdiyi müəyyən olunmuşdur.

Açar sözlər: diklorodiazadienlər, darçın aldehidi, S-sisoid və S-transoid konformerlər

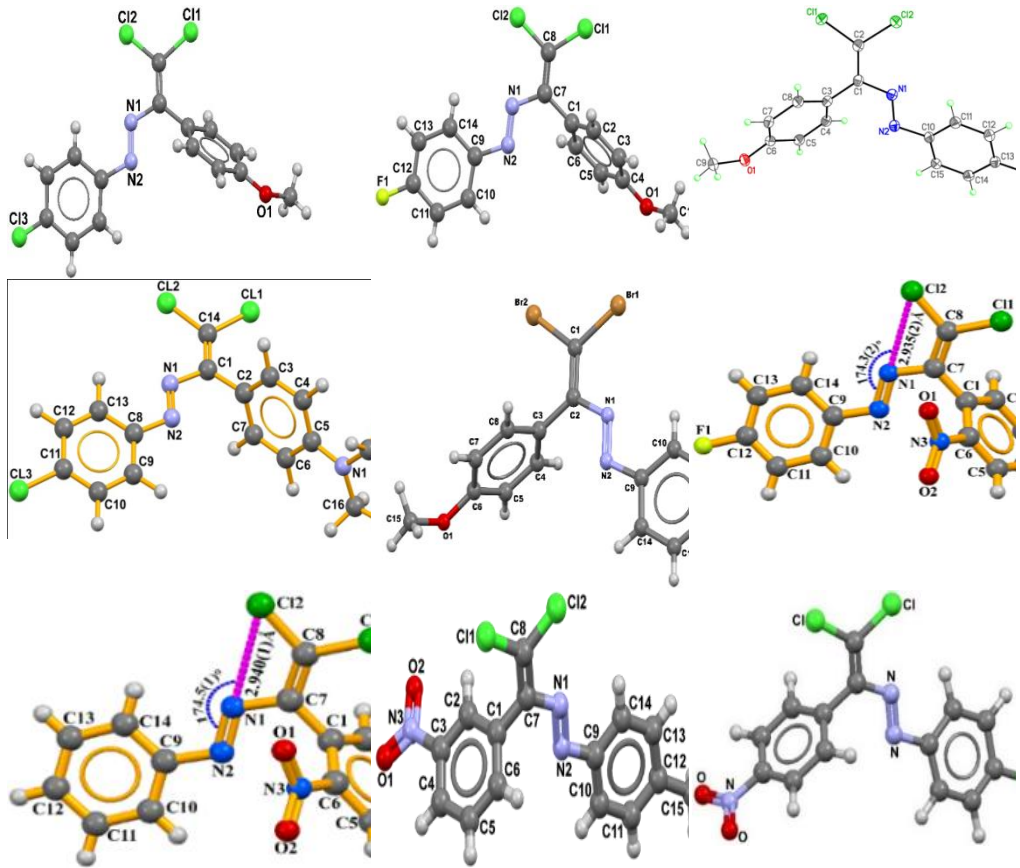
Polifunksional birləşmələrin sintezi, onların quruluşlarının və xassələrinin öyrənilməsi zərif üzvi sintezin son illərdə daha ətraflı öyrənilən istiqamətlərindən biridir. Bu baxımdan CuCl katalizatoru iştirakında benzaldehid törəmələrinin N-monoəvəzili hidrazonlarının polihalogenmetanlarla (CCl₄, CBr₄) reaksiyasından dihalogendiazabutadienlərin sintezi, onların quruluşlarının RQA metodu ilə tədqiqi və müxtəlif tip birləşmələrin sintezində istifadə olunması praktiki və nəzəri cəhətdən maraqlı kəsb edir (sxem 1) [1-6].



(E)-1-(2,2-dihalogen-1-arylvinil)-2-arildiazen

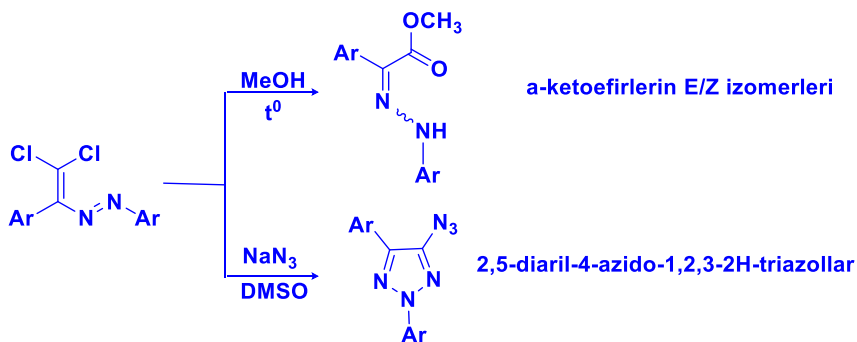
Sxem1. Dihalogendiazadienlərin sintezinin ümumi sxemi.

Tədqiqat nəticəsində NMR və RQA-dan alınan nəticələr göstərmişdir ki, reaksiyada alınan dihalogendiazadienlər yalnız E-izomer quruluşa malikdir. 1 sxemi üzrə tərəfimizdən çoxlu sayda dihalogendiazadienlər sintez edilmiş və onların hamısının E-izomerə aid olması öz təsdiqini tapmışdır. Misal üçün bəzi dihalogendiazadienlərin molekulyar quruluşlarını göstərmək olar (şəkil 1).



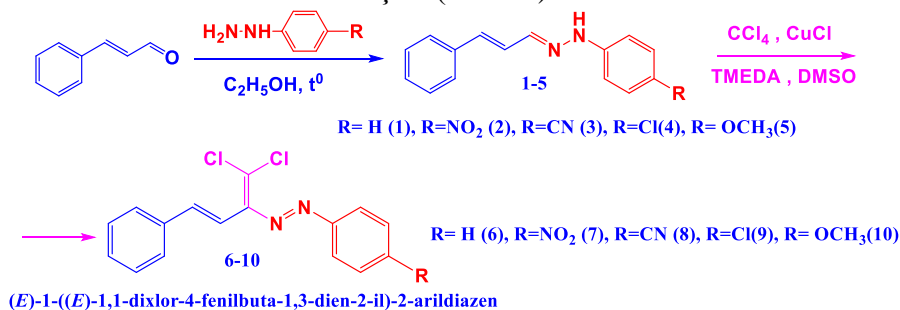
Şəkil 1. Dihalordiazadienlərin molekulyar quruluşları

Dihalogendiazabutadien törəmələrində qoşulmuş diazadien sisteminin olması onların diazoboyaların yeni sinfi kimi tətbiqində [7,8], heminal halogen atomlarının isə müxtəlif nukleofil reagentlərlə reaksiyasından heterotsiklik birləşmələrin (azido triazollar, α -keto efirləri və digər azot tərkibli heterotsiklik birləşmələr) alınması bu araşdırmanın nə qədər dəyərli olmasından xəbər verir və bu istiqamətdə elmi tədqiqatların aparılmasına ehtiyac olduğunu göstərir (sxem 2) [9-11].



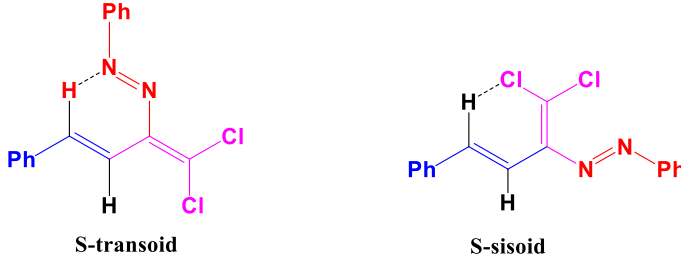
Əvvəlki tədqiqatlarda bu reaksiyalarda bəzi hallarda müəyyən kənara çıxmaların olduğu tərəfimizdən müəyyən edilmişdir. Misal olaraq CBr_4 -lə aparılan reaksiyalarda dibromdiazadienlə yanaşı dibromvinil benzolun alınması [12] və yaxud da aldehid və hidrazin fraqmentində olan funksional qrupların reaksiyanın istiqamətinə təsiri [13-21], salisil aldehidi ilə aparılan reaksiyalarda alınan birləşmələrin davamsız olaraq otaq şəraitində qruplaşma reaksiyalarına daxil olaraq benzofuranon törəməsinə çevrilməsini göstərmək olar [22].

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq ilk dəfə olaraq doymamış aldehid - darçın aldehidlə bu istiqamətdə tədqiqatlar davam etdirilmişdir. Bunun üçün darçın aldehidinin müvafiq fenilhidrazinlərlə reaksiyasından müvafiq N-monosəvzli hidrazonları (1-5) sintez edilmiş və sonunçuların CCl_4 ilə reaksiyasından (*E*)-1-((*E*)-1,1-dixloro-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)-2-arildiazen törəmələri əldə edilmişdir (sxem 2).



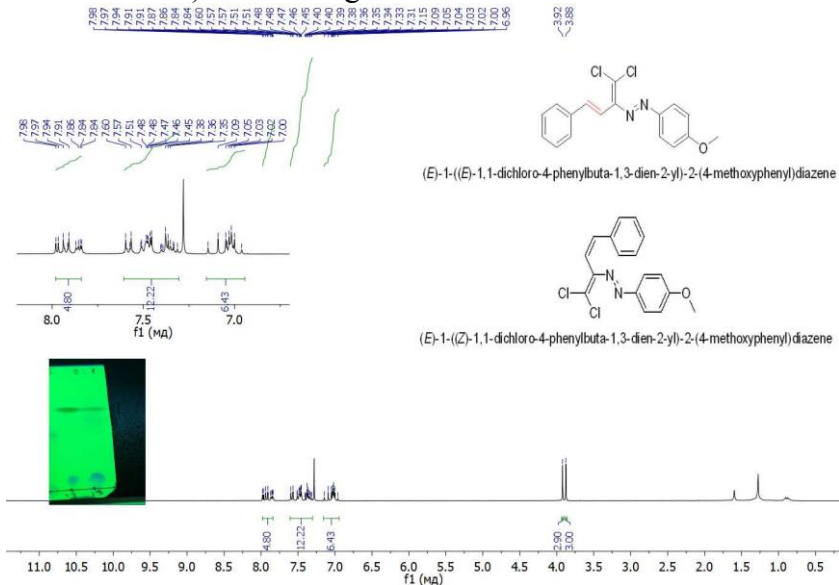
Alınan birləşmənin quruluşundan görüldüyü kimi molekula iki qoşulmuş dien- və vinil fraqmentlərindən ibarət olduğu üçün birləşmənin S-

transoid və S-sisoid formada olmasını təxmin etmək olar. Belə ki, hər iki halda molekul daxili (xlor-hidrogen və azot-hidrogen) hidrogen rabitələri hesabına altı üzvlü tsiklin əmələ gəlməsi məhlulda hər iki davamlı konformerlərin olması ehtimalını artırır. Qeyd edək ki, vinil fraqmentindəki protonların NMR spektrində siqnallarının zəif sahəyə sürüşməsi deyilən hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi ilə izah etmək olar.



(E)-1-((E)-1,1-dixloro-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)-2-fenildiazen

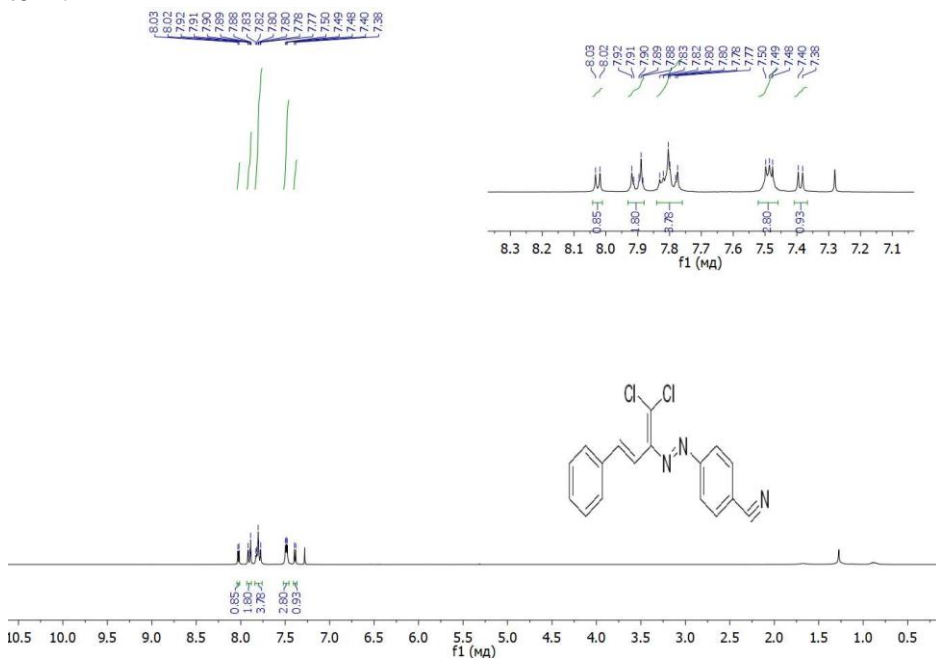
10 birləşməsinin ^1H NMR spektrinin tədqiqi zamanı orada hər iki izomerin olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 3). Qeyd edək ki, NTX-da onların R_f -ləri, demək olar ki, üst-üstə düşür. Müxtəlif nisbətdə elüentlərdən istifadə etdikdə belə kalonka xromatoqrafiyasında bu izomerləri bir-birindən ayırmaq mümkün olmamışdır. Spekrtdə metoksi qrupunun protonlarının **$\delta 3.92$ m.h.** və **$\delta 3.88$ m.h.**-də ikiləşməsi məhlulda hər iki konformerin (S-sisoid və S-transoid) olmasının göstəricisidir.



Şəkil 2. 10-cu birləşmənin ^1H NMR spektri

Yalnız 10-cu birləşmənin sintezi zamanı davamlı *S*-sisoid və *S*-transoid konformerlərin müşahidə edilməsi hidrazin fraqmentində metoksi qrupun olması ilə əlaqədar olmasını kvant mexaniki hesablamaların aparılması ilə izah edilməsi və monokristalların yetişdirilməsindən sonra birmənalı olaraq söyləməyə imkan verəcəkdir. Qeyd edək ki, digər hidrazinlərdə elektroakseptor qruplar olan halda yalnız bir konformerin alınması funksional qrupların birləşmədə elektron paylanmasında xüsusi rola malik olmasını bir daha göstərmiş oldu.

Bütün bu deyilənləri nəzərə alsaq darçın aldehidi üzrə aparılmış reaksiyanın stereokimyasının öyrənilməsi və kvant mexaniki hesablamalar əsasında *E/E* izomerin *S*-sisoid və *S*-transoid formalarının tarazlıq halının tədqiqi zərif-üzvi sintez baxımından nə qədər önəmli olduğunu bir daha göstərir.

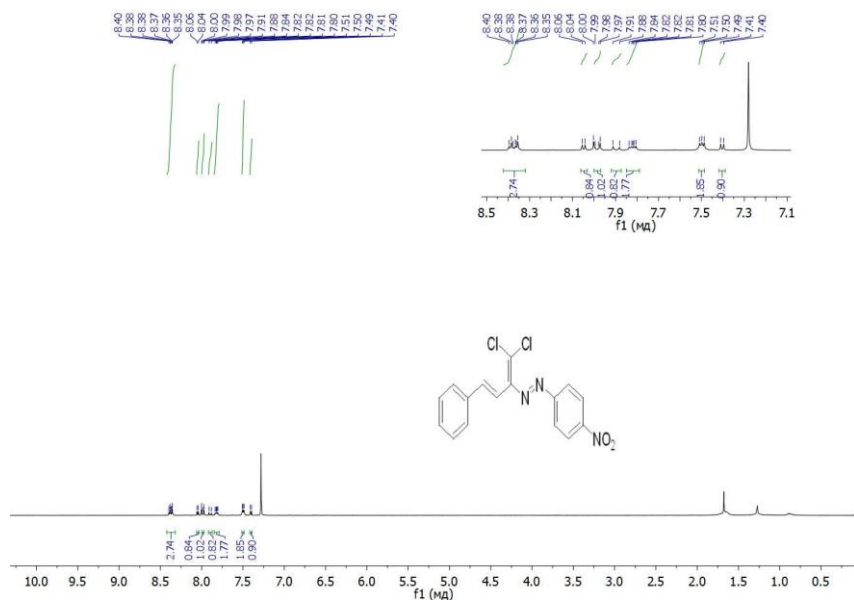


Şəkl. 3. 7 birləşmənin müqayisəli ^1H NMR spektri

Digər birləşmələrin NMR spektrləri müvafiq olaraq araşdırılmış və H atomunun siqnaallarının sürüşməsi (7.38-7.40, 7.48-7.50) $\text{CH}\cdots\text{N}$ və $\text{H}\cdots\text{Cl}$ molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə izah oluna bilər.

Beləliklə, darçın aldehidi ilə aparılmış reaksiyalar zamanı hidrazin fraqmentində elektrodonor və elektroakseptor qrupların *S*-sisoid və *S*-transoid konformerlərin davamlılığına təsir etdiyi tərəfimizdən müəyyən olunmuşdur. Bu tip birləşmələrdə quruluşun birmənalı olaraq dəqiqləşdir-

mək üçün RQA metodundan istifadə olunması nəzərdə turulmuşdur.



Şəkl. 4. 8 birləşmənin müqayisəli ^1H NMR spektri

TƏCRÜBİ HİSSƏ

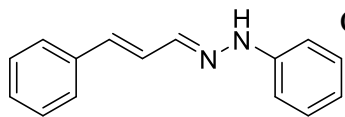
Digər birləşmələrin NMR spektrləri müvafiq olaraq tədqiq edilmiş və H atomunun siqnallarının yerdəyişməsi (7.38-7.40, 7.48-7.50) $\text{CH}\cdots\text{N}$ və $\text{H}\cdots\text{Cl}$ arasında molekul daxili hidrogen bağlarının əmələ gəlməsi ilə izah edilə bilər. Beləliklə, sinnamik aldehidlə reaksiyalar zamanı bizim tərəfimizdən müəyyən edilmişdir ki, hidrazin fraqmentindəki elektrondonor və elektron reseptor qrupları S-sisoid və S-transoid konformerlərinin dayanıqlığına təsir göstərir. Bu tip birləşmələrdə strukturu birmənalı olaraq təyin etmək üçün rentgen metodundan istifadə etmək nəzərdə tutulur.

HİDRAZONLARIN SİNTEZİNİN ÜMUMİ METODİKASI

Müvafiq fenilhidrazin (1 mmol) üzərinə etanol (50-100 ml) və 0.082 q CH_3COONa (1 mmol) əlavə edilir. Damcı qığı vasitəsilə 1 mmol müvafiq darçın aldehidi əlavə olunur və reaksiya qarışığı qarışdırılaraq qızdırılır. Temperatur etanolun qaynama temperaturuna çatdıqda qarışıq əlavə olaraq 20 dəqiqə daha qaynadılır. Daha sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulur və onun üzərinə 50 ml su əlavə edilir. İntensiv qarışdırmaqla temperatur 60°C -yə çatdırılır və qızdırılma dayandırılır. Otaq temperaturuna qədər soyudulmuş reaksiya qarışığı filtdən keçirilir. Alınmış hidrazon otaq temperaturunda qurudulur (15-20 saat). NMR ^1H və ^{13}C spektrləri

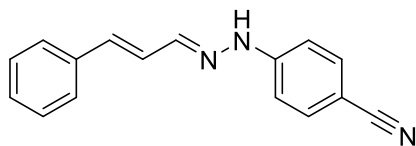
ədəbiyyat göstəriciləri ilə uyğunluq təşkil edir.

Maddə 1. (E)-1-fenil-2-((E)-3-fenilallildien)hidrazin. Bu maddə sinnamik aldehidin fenilhidrazin hidroxlorid ilə reaksiyasından əldə edilmişdir. Analiz.



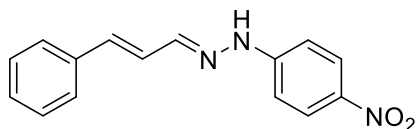
$C_{15}H_{14}N_2$ üçün hesablanmış ($M=222.29$). MP 163-1650 C, Çıxım 77,8%. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10,31 (s, 1H,NH), 7,72 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H,CH), 7,54 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,35 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H,CH), 7,22 (dt, $J = 15,5, 7,4$ Hz, 3H,arom), 6,99 (dd, $J = 8,7, 2,8$ Hz, 3H,arom), 6,82 – 6,70 (m, 2H, arom). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 162,32, 145,36, 139,77, 137,18, 133,29, 129,57, 129,20, 128,18, 126,93, 121,121.5.

Maddə 2. 4-(2-((1E,2E)-3-fenilallildien)hidrazin)benzonitril. Bu maddə

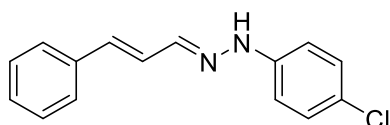


sinnamik aldehidin 4- benzonitril hidrazin hidroxlorid ilə reaksiyasından əldə edilmişdir. Anal. Calcd for $C_{16}H_{13}N_3$ ($M=247.11$). MP 146-148 0C , ÇIXIM 75.8%. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.91 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.63 – 7.54 (m, 4H), 7.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 148.71, 143.26, 136.78, 135.98, 134.10, 129.25, 128.70, 127.14, 126.23, 120.55, 112.47, 99.68.

Maddə 3. (E)-1-(4-nitrofenil)-2-((E)-3-fenilallildien)hidrazin. Bu maddə



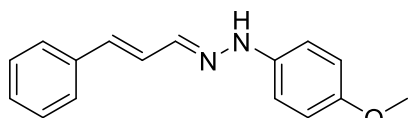
sinnamik aldehidin (4-nitrofenil)hidrazin hidroxlorid ilə reaksiyasından əldə edilmişdir. Anal. Calcd for $C_{15}H_{13}N_3O_2$ ($M=267.28$). MP 162-165 0C , ÇIXIM 82,3%. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 11.24 (s, 1H NH), 8.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H,CH), 8.07 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H,CH), 7.89 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H,arom), 7.59 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H arom), 7.38 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H arom), 7.29 (dd, $J = 13.9, 8.1$ Hz, 1H arom), 7.08 (td, $J = 15.8, 8.8$ Hz, 4H arom). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 150.68, 150.05, 144.98, 138.74, 137.15, 136.65, 129.28, 128.92, 127.29, 126.65, 126.41, 125.98, 111.64.



Maddə 4. Bu maddə sinnamik aldehidin (4-xlorofenil)hidrazin hidroxlorid ilə reaksiyasından əldə edilmişdir. (E)-1-(4-xlorfenil)-2-((E)-3-fenilallildien)hidrazin. Anal. Calcd for $C_{15}H_{13}ClN_2$ ($M=256.73$). mp 135-137 0C , Çıxım 85,6%. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.45 (s, 1H, NH), 7.73 (d,

$J = 9.1$ Hz, 1H, CH), 7.54 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH), 7.35 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, arom), 7.29 – 7.20 (m, 3H, arom), 6.98 (dd, $J = 8.9, 4.9$ Hz, 3H, arom), 6.81 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, arom). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 162.32, 144.33, 140.59, 137.07, 133.99, 129.37, 129.21, 128.31, 126.91, 126.71, 122.42, 113.78.

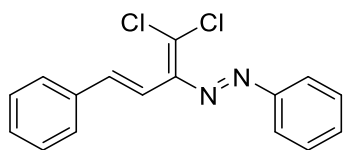
Maddə 5. Bu maddə sinnamik aldehydin (4-metoksifenil)hidrazin hidroklorid ilə reaksiyasından əldə edilmişdir. (E)-1-(4-metoksifenil)-2-((E)-3fenilal-



lildien)hidrazin. Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (M=252.12). MP 112-115 $^{\circ}\text{C}$, ÇIXIM 75.8%. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.12 (s, 1H, NH), 7.67 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, CH), 7.52 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH), 7.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, arom), 7.23 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, arom), 7.05 – 6.92 (m, 3H, arom), 6.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, arom), 6.72 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, arom), 3.68 (s, 3H, arom). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 169.20, 153.07, 139.42, 138.62, 137.33, 132.30, 129.18, 127.97, 127.12, 126.71, 115.07, 113.38, 55.69.

([{2,2-DİXLOR-1-FENİL VINİL}DİAZENİL]FENİL)METANLARIN SİNTEZİNİN ÜMUMİ METODİKASI

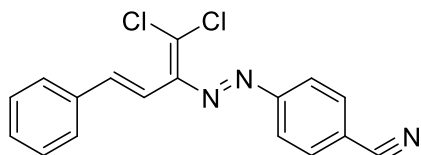
1 mmol başlanğıc hidrazon, 10-15 mL dimetilsulfoksid (DMSO), sonra zəif-əsaslı mühit üçün tetrametiletildiamid (TMEDA) (290 mq; 1,25 mol/ekv) götürülür və yuxarıdakı ardıcılıqla kolbaya əlavə edilir. Daha sonra katalizator kimi CuCl (3 mq; 1 mol%) əlavə edilir. Nəhayət, CCl_4 (10 mol/ekv; 1,5 q) əlavə edilir və reaksiyanın gedişi nazik təbəqəli xromatoqrafiya (NTX) ilə izlənilir. Adətən reaksiya 2-3 saat ərzində başa çatır. Reaksiya qarışığı Maddə 4 (E)-1-((E)-1,1-dikloro-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)-2-fenildiazenlər ayırıcı qıfı köçürüldü və ekstraksiya edildi. Bunun üçün stəkana 50-70 ml su əlavə edilir. Əvvəlcə metilen xloridlə (3x30 ml) çıxarılır. Üzvi faza (3x50 ml) su ilə yuyulduqdan sonra bir dəfə doymuş NaCl məhlulu (1x70 ml) ilə yuyulur. Na_2SO_4 ilə qurudulur, süzülür və vakuum altında fırılan buxarlandırıcı ilə metilen xlorid çıxarılır. Qalıq (eluent metilen xlorid: heksan 1:7, 1:5 və ya 1:3) sütun xromatoqrafiyası ilə yenidən təmizlənir. Reaksiyanın gedişi və maddənin təmizlik dərəcəsi NTX tərəfindən idarə olunur.



Maddə 6. Bu maddə (E)-1-fenil-2-((E)-3-fenilalildien)hidrazinin CCl_4 ilə reaksiyasından əldə edilmişdir. (E)-1-((E)-1,1-dixlor-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)-2-fenildiazen. Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_2$ (M=302.03). MP 94-95 $^{\circ}\text{C}$, ÇIXIM 65%. ^1H NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 7.97 – 7.88 (m, 2H),

7.58 – 7.47 (m, 5H), 7.42 – 7.33 (m, 3H), 7.08 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 162.31, 136.20, 131.93, 129.21, 128.73, 128.68, 126.96, 123.10, 118.14.

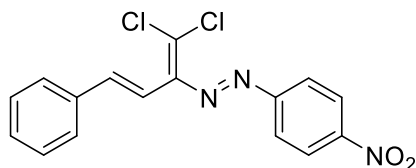
Maddə 7. Bu maddə 4-(2-((1E,2E)-3-fenilalildien)hidrazinil)benzonitril ilə



CCl_4 reaksiyasından əldə edilmişdir. 4-((E)-(E)-1,1-dixlor-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)diazenil)benzonitril. Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2$ ($M=328.19$). MP 140-142 $^\circ\text{C}$, ÇIXIM 60%. ^1H NMR (300

MHz, Chloroform- d) δ 8.03 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.93 – 7.88 (m, 2H), 7.80 (td, $J = 7.7, 7.3, 2.7$ Hz, 4H), 7.52 – 7.46 (m, 3H), 7.39 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 145.33, 141.65, 137.80, 133.31, 132.59, 130.07, 128.76, 128.55, 127.79, 126.17, 118.3

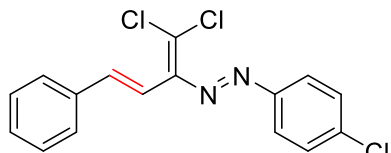
Maddə 8. (E)-1-((E)-1,1-dixlor-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)-2-(4-nitrofenil)-diazen. Bu maddə (E)-1-(4-nitrofenil)-2-((E)-3-fenil allildien) hidrazinin



reaksiyasından əldə edilmişdir. CCl_4 ilə. Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2$ O ($M=348.18$). MP 155-157 $^\circ\text{C}$, ÇIXIM 68 ^1H NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 8.42 – 8.32 (m, 3H), 8.05 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J =$

9.0 Hz, 1H), 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.51 – 7.49 (m, 2H), 7.40 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 162.31, 159.32, 148.22, 130.11, 129.86, 128.76, 128.57, 127.79, 126.19, 125.18, 124.04, 123.48.

Maddə 9. (E)-1-(4-xlorfenil)-2-((Z)-1,1-dixlor-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)diazen. Bu maddə (E)-1-(4-xlorfenil)-2-((E)-3-fenilalildien)hidrazinin CCl_4 .. ilə



reaksiyasından əldə edilmişdir. Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_3$ ($M=337.62$). MP 117-120 $^\circ\text{C}$, ÇIXIM 37%. ^1H NMR (300 MHz,

Chloroform- d) δ 7.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.43 – 7.32 (m, 3H), 7.07 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 162.31, 148.09, 139.94, 139.49, 137.93, 136.62, 136.44, 129.49, 128.76, 126.96, 124.35, 117.80.

Maddə 10 a+b. (E)-1-((E)-1,1-dixlor-4-fenilbuta-1,3-dien-2-il)-2-(4-metoksifenil)diazen. Bu maddə (E)-1-(4-Metoksifenil)-2-((E)-3fenilalildien)hidrazinin CCl_4 ilə reaksiyasından əldə edilmişdir. ÇIXIM 72% ^1H NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 7.98 – 7.84 (m, 5H), 7.61 – 7.30 (m, 12H), 7.15 – 6.94 (m, 6H), 3.92 (s, 3H), 3.88 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 162.32, 136.77, 135.87, 129.68, 128.79, 128.71, 128.59, 128.40, 127.46, 126.95, 126.79, 125.14, 119.61, 118.58, 114.33, 113.93, 101.30, 99.98, 91.92, 55.57, 29.72.

ƏDƏBİYYAT

1. Maharramov, A. M., Shikhaliyev, N. Q., Suleymanova, G. T. Gurbanov, A. V., Babayeva, G. V. Mammadova, G. Z., ... & Pombeiro, A. J., - Pnicogen, halogen and hydrogen bonds in (E)-1-(2, 2-dichloro-1-(2-nitrophenyl) vinyl)-2-(para-substituted phenyl)-diazenes // *Dyes and Pigments*, 2018 , 159, 135-141.
2. Shikhaliyev, N. G., Maharramov, A. M. Bagirova, K. N., Suleymanova, G. T., Tsyrenova, B. D. Nenajdenko, V. G., ... & Tskhovrebov, A. G. - Supramolecular organic frameworks derived from bromoaryl-substituted dichlorodiazabutadienes via Cl \cdots Br halogen bonding // *Mendeleev Communications*, 2021 , 31(2), 191-193.
3. Shikhaliyev N.G., Suleymanova G.T., İsrayılova A.A., Ganbarov K.G., Babayeva G.V., Garazadeh K.A., Mammadova G.Z., Nenajdenko V.G. - Synthesis, characterization and antibacterial studies of dichlorodiazadienes // *Organic Chemistry*. 2019(part vi):64-73.
4. Shikhaliyev N.G., Maharramov A.M., Suleymanova G.T., Babayeva G.V., Mammadova G.Z., Shikhaliyeva I.M., Babazade A.A., Nenajdenko V.G - Halogen-bonding in 3-nitrobenzaldehyde-derived dichlorodiazadienes // *Organic Chemistry*. 2021 Jan 1(part iii):67-75
5. Shixaliyev, N. Q., Ahmadova, N. E., Gurbanov, A. V., Maharramov, A. M., Mammadova, G. Z., Nenajdenko, V. G., ... & Pombeiro, A. J. - Tetrel, halogen and hydrogen bonds in bis (4-((E)-2, 2-dichloro-1-(4-substitutedphenyl) vinyl) diazenyl) phenyl) methane dyes (vol 150, pg 377 // *Dyes and Pigments*, 2018, 158, 533-533.
6. Shikhaliyev, N. Q., Kuznetsov, M. L., Maharramov, A. M., Gurbanov, A. V., Ahmadova, N. E., Nenajdenko, V. G., ... & Pombeiro, A. J. - Noncovalent interactions in the design of bis-azo dyes // *CrystEngComm*, 2019, 21(34), 5032-5038
7. Akkurt M, Shikhaliyev N.Q, Suleymanova G.T., Babayeva G.V., Mammadova G.Z, Niyazova A.A., Shikhaliyeva I.M., Toze F.A. - Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of the two isotypic compounds (E)-1-(4-bromophenyl)-2-[2, 2-dichloro-1-(4-nitrophenyl) ethenyl] diazene and (E)-1-(4-chlorophenyl)-2-[2, 2-dichloro-1-(4-nitrophenyl) ethenyl] diazene // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. 2019 Aug 1;75(8):1199-204.
8. Asgarova A.R., Khalilov A.N., Brito I, Maharramov A.M., Shikhaliyev N.G., Cisterna J, Cárdenas A, Gurbanov A.V., Zubkov F.I., Mahmudov K.T - Hydrogen and halogen bonding in the haloetherification products in chalcone // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2019 Mar 1;75(3):342-7.
9. Nenajdenko V.G., Shikhaliyev N.G., Maharramov A.M., Atakishiyeva G.T., Niyazova A.A., Mammadova N.A., Novikov A.S., Buslov IV, Khrustalev V.N., Tskhovrebov A.G. - Structural Organization of Dibromodiazadienes in the Crystal and Identification of Br \cdots O Halogen Bonding Involving the Nitro Group // *Molecules*. 2022 Aug 11;27(16):5110.
10. Shikhaliyev N.G., Maharramov A.M., Suleymanova G.T., Babazade A.A., Nenajdenko V.G., Khrustalev V.N., Novikov A.S., Tskhovrebov A.G. – Arylhydrazones of α -keto esters via methanolysis of dichlorodiazabutadienes: Synthesis and structural study // *Mendeleev Communications*, 2021 Sep 1;31(5):677-9.
11. Babazade A.A., Suleymanova G.T., Ahmadova N.E., Babayeva G.V., Garazade X.A., Abdulov M.S., Shikhaliyev N.Q., Maharramov A.M. - Synthesis Of Hydrozo Derivatives Of E/Z Isomers Of α -Keto Acid Ethyl Esters Based On Dichlorodiazadienes // *News of Pedagogical University. Mathematics and natural sciences series*, 2021, Vol. 69, No. 4, p.94-102
12. Abdullayeva A.A., Ahmadova N.E., Suleymanova G.T., Ganbarova C.G., Babayeva G.V., Gurbanova N.V., Shikhaliyev N.Q., Maharramov A.M. - Synthesis Of Trizoles

Based On Dichlorodiazadienes // News of the Pedagogical University. Mathematics and natural sciences series , 2019, C. 67, No. 3, p.58-66

13. Nenajdenko, V. G., Shikhaliyev, N. G., Maharramov, A. M., Atakishiyeva, G. T., Niya-zova, A. A., Mammadova, N. A., ... & Tskhovrebov, A.G. - Structural Organization of Dibromodiazadienes in the Crystal and Identification of Br... O Halogen Bonding Involving the Nitro Group // *Molecules*, 2022, 27(16), 5110.
14. Atioğlu Z, Akkurt M, Askerova UF, Mukhtarova SH, Askerov RK, Mlowe S. - Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (3Z)-7-methoxy-3-(2-phenylhydrazinylidene)-1-benzofuran-2 (3H)-one // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. 2021 Sep 1;77(9).
15. Shikhaliyev N.G., Suleymanova G.T., Bagirova K.N., Asgerova U.F., Garazadeh K.A., Babayeva G.V., Ahmedova N.E., Nenajdenko V.G - Synthesis of dihalogendiazadiene and farmazyn derivatives in the catalytic olefinization reaction // *Dimensional systems*. 2018;2:24.
16. Asgarova A.R., et al - Hydrogen and halogen bonding in the haloetherification products in chalcone // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2019, 75.3: 342-347.
17. Akkurt, Mehmet, et al - Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of the two isotypic compounds (E)-1-(4-bromophenyl)-2-[2, 2-dichloro-1-(4-nitrophenyl) ethenyl] diazene and (E)-1-(4-chlorophenyl)-2-[2, 2-dichloro-1-(4-nitrophenyl) ethenyl] diazene // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2019, 75.8: 1199-1204.
18. Məhərrəmov, A. M., et al - Synthesis of compounds of dichlorodiazabutadiene structure from benzoic aldehyde and some of its derivatives based on the catalytic olefination reaction // *Kimya Problemleri*, 2018, 16.2: 230-238.
19. Çelikesir, Sevim Türktekin, et al - Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-1-[2, 2-dibromo-1-(2-nitrophenyl) ethenyl]-2-(4-fluorophenyl) diazene // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2022, 78.4.
20. Özkaraca, Kadriye, et al - Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 4-[2, 2-dichloro-1-[(E)-(4-fluorophenyl) diazenyl] ethenyl]-N, N-dimethylaniline // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2020, 76.6: 811-815.
21. Nenajdenko, Valentine G., et al - Synthesis and structural study of dichlorodiazadienes derived from para-nitro benzaldehyde. *New Materials, Compounds and Applications*, 2019, 3.3: 135-141. Asgerova UF, Ahmedova NE, Mukhtarova SH, Gurbanova NV, Maharramov AM, Shikhaliyev NG, Shastin AV, Nenajdenko VG. A new method for the synthesis of benzofuran-2-one derivatives // *Nanoscale interdisciplinary research: physics, chemistry, biology, mathematics* 2017 (pp. 13-13).
22. Atioğlu Z, Akkurt M, Shikhaliyev N.Q., Askerova U.F., Mukhtarova S.H., Askerov R.K., Bhattarai A. - Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 3-[2-(3, 5-dimethylphenyl) hydrazinylidene] benzofuran-2 (3H)-one // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. 2021 Dec 1;77(12).

СИНТЕЗ (E)-1-((E)-1,1-ДИХЛОР-4-ФЕНИЛБУТА-1,3-ДИЕН-2-ИЛ)-2-АРИЛДИАЗЕНОВ НА ОСНОВЕ КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА

**Ш.А.ИБРАГИМОВА, А.М.МАГЕРРАМОВ, Н.Г.ШИХАЛИЕВ,
Г.Т.АТАКИШИЕВА, Н.В.ГУРБАНОВА**

РЕЗЮМЕ

(E)-1-((E)-1,1-дихлор-4-фенилбута-1,3-диен-2-ил)-2-арилдiazены синтезированы нами на основе коричного альдегида, установлено строение соединений. методом ЯМР. Установлено, что реакция идет в направлении получения изомеров в S-цисоидной и S-трансидной формах.

Ключевые слова: дихлордiazадиены, коричный альдегид, S-цисоидные и S-трансидные конформеры.

SYNTHESIS OF (E)-1-((E)-1,1-DICHLORO-4-PHENYLBUTA-1,3-DIEN-2-YL)-2-ARYLDIAZENES BASED ON CINNAMIC ALDEHYDE

**Sh.A.IBRAHIMOVA, A.M.MAHARRAMOV, N.Q.SHIKHALIYEV,
G.T. ATAKISHIYEVA, N.V.GURBANOVA**

SUMMARY

(E)-1-((E)-1,1-dichloro-4-phenylbuta-1,3-dien-2-yl)-2-aryldiazenes were synthesized by us based on cinnamic aldehyde, the structure of compounds was determined by NMR method. It was determined that the reaction occurs in the direction of obtaining isomers in S-cisoid and S-transoid forms.

Keywords: dichlorodiazadienes, cinnamic aldehyde, S-cisoid and S-transoid conformers

UDC 547.781+661.74

IMIDAZOLE DERIVATIVES AS CATALYSTS IN BIODIESEL PRODUCTION

S.G.GULIYEVA, I.G.MAMEDOV*Baku State University*
bsu.nmrlab@gmail.com

The purpose of this work was to investigate the possibility of using ionic liquids as catalysts in the field of biodiesel production. Fatty acid methyl esters (FAMEs) were prepared from sunflower oil and methanol by the transesterification reaction in the presence of imidazole sulfates. The conversion was 97% using a 1:0,02 molar ratio of oil to the catalyst and a 1:6 molar ratio of oil to methanol for 24 h at 70 °C. The main features of this methodology are that the used catalyst can be reused at least three times without purification. Due to the absence of the saponification process, it is important to note that there is no need to repeatedly wash the biodiesel with hot water.

Keywords: biofuel, biodiesel, biomass, ionic liquid, catalyst.

1. Introduction

The world is presently facing the threat of the depletion of fossil fuels and serious environmental problems. Because of the increasing demand for energy and the scarcity of fossil fuels, researchers have turned their attention to alternative biofuels from biomass in recent years. Biofuels are popular in the fuel industry due to their lower emissions, longer engine life due to better lubrication, biodegradability, higher octane-cetane rating, etc., which indicate that they have significance as a solution to different environmental problems. Biodiesel, which is made from renewable sources, consists of fatty acid alkyl esters and is one of the alternative fuels for internal combustion engines [1-3].

Biodiesel as an alternative fuel is non-toxic, biodegradable, easy to transport and store, etc., and has potential advantages in terms of indicators. Also, we can note that biodiesel, which is a fuel consisting of FAMEs, does not release toxic oxides into the environment because it does not contain aromatic, sulfur, or nitrogen compounds. In addition to these potential benefits, the growing demand for biofuels harms water use and the environment. Thus, crude biodiesel must be refined to meet international standard specifications for biodiesel fuel. In standard biodiesel production, washing

is done with water, which results in the generation of large amounts of wastewater. However, the inability to reuse homogeneous alkaline catalysts remains one of the main drawbacks of the biodiesel production process [4-10].

Ionic liquids, known as organic salts, have recently become relevant as one of the most promising options to replace conventional homogeneous catalysts. They are used in the chemical industry as non-volatile, soluble in organic and inorganic materials with a wide range of liquid temperatures, significant thermal and chemical stability, and recyclable, environmentally friendly materials. Ionic liquids are one of the best alternatives to replace alkali catalysts in biodiesel production [11–15].

The purpose of this presented work is to focus on applying ionic liquids as catalysts in the transesterification processes of vegetable oils for biodiesel production.

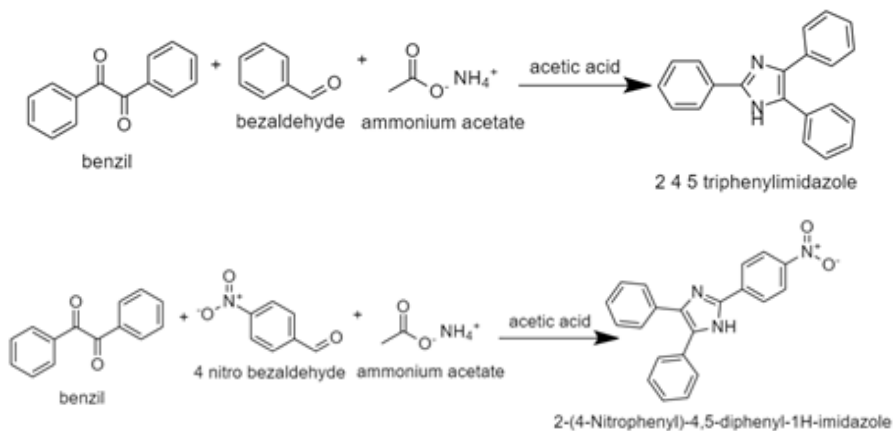
2. Materials and methods

All the chemicals for the synthesis of imidazole sulfates were obtained from commercial sources (Aldrich) and used as received.

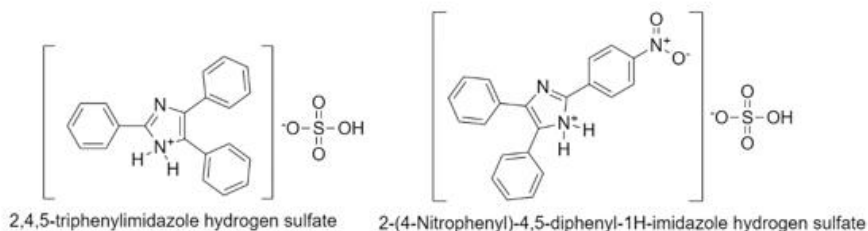
NMR experiments were performed on a Bruker FT NMR spectrometer (UltraShieldTM Magnet) AVANCE 300 (300.130 MHz for ^1H and 75.468 MHz for ^{13}C) with a BVT 3200 variable temperature unit in 5 mm sample tubes using Bruker Standard software (TopSpin 3.1). The ^1H and ^{13}C chemical shifts were referenced to internal tetramethylsilane (TMS). NMR-grade DMSO-d_6 and CDCl_3 were used for the analysis of imidazole and biodiesel samples.

2.1 Preparation of imidazole sulphates

A mixture of benzil (10 mmol), benzaldehyde (or 4-nitrobenzaldehyde, 10 mmol), and ammonium acetate (40 mmol) in 20 ml of acetic acid was placed in a conic flask fitted with a reflux condenser and magnetic stirrer. The reaction mixture was stirred at 110°C for 6 hours. After the reaction is complete, the mixture is added to ice and purified from acetic acid by recrystallization. A solid product is then washed with water and dried.



0.5 g imidazole derivatives are mixed with an equimolar amount of sulfuric acid for 1 hour in a water bath at a temperature of 80°C.



The obtained imidazole sulfates are activated by mixing in the presence of 20 ml of methanol at 40°C for biodiesel synthesis. After complete dissolution, 23 ml of sunflower oil was added to this mixture (Figure 1). Then the reaction mixture was heated to 70°C for the indicated period of reaction times, and the yields of biodiesel were reported in Table 1.

Table 1

Biodiesel yield during different times in the presence of 2,4,5-triphenylimidazole sulfate (TIS) and using 2-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole sulfate (NIDS)

Reaction Time (hour)	Yield of biodiesel (%) (with TIS catalyst)	Yield of biodiesel (%) (with NDIS catalyst)
4	54	36
6	61	45
12	73	57
18	86	71
24	97	89



Fig. 1. The preparation of the biodiesel with ionic liquid

After the completion of the reaction, the obtained product was passed through a separatory funnel to separate the formed phases. The upper layer contained the biodiesel product (methyl esters), the middle layer contained the by-product glycerol, and the lower aqueous layers contained the ionic liquid as a suspension and excess methanol. The top layer (biodiesel) was separated and washed just once with warm water to remove any residual glycerol or methanol. However, after washing and drying the ionic liquid with n-hexane, its use showed no significant difference in biodiesel yield compared to its use without treatment, so it was sent back into production as a catalyst without removing or recycling the excess methanol.

At the reaction time of 24 hours, the conversion was 97% using 2,4,5-triphenylimidazole sulfate (TIS) and 89% using 2-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole sulfate (NDIS).

Biodiesel synthesized from sunflower oil and its blends was characterized by the American Standard of Testing and Materials (ASTM) methods.

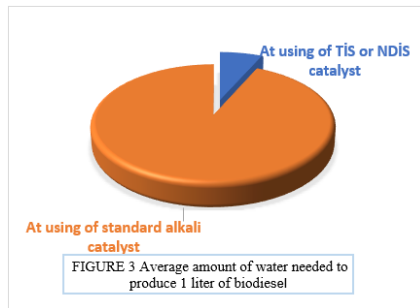
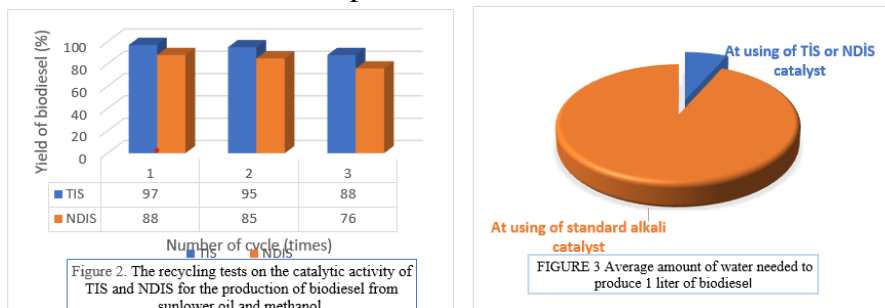
3. Results and Discussion

Ionic liquids as catalysts can be used in biodiesel production, which they present with Bronsted acidity or basicity. This approach aims to facilitate the recovery process and reduce the risk of biodiesel contamination by catalyst molecules [14, 15].

As noted, this work is devoted to applying ionic liquid systems as catalysts in the transesterification processes of sunflower oil with methanol for biodiesel production. In studying biodiesel synthesis, it was determined that TIS and NDIS compounds are active as catalysts in the transesterification reaction. Table 1 shows the reaction time dependence of the catalyst efficiency for biodiesel production in the presence of TIS and NDIS ionic liquid systems. The results show that the biodiesel yield increased as the reaction time increased. But catalyst TIS shows more catalytic activity than NDIS. The lower catalytic activity of NDIS than TIS can be explained by the possibility of an electronic conjugation effect of the nitro group. The catalytic activities of the TIS and NDIS were tested with the same procedure as the first reaction and carried out three times for the reuse of catalysts (Figure 2). From the recycling tests on the catalytic activity, it was found that the activities of both catalysts changed little after three times of reuse. The reaction time is 24 hours, and with the third reuse of the catalyst in the amount of 2%, there is a decrease in the yield of methyl esters of fatty acids by 9% for TIS and 13% for NDIS.

Ionic liquids can also be used to solve a wide range of processing challenges, including managing large amounts of water and time for biodiesel purification [11, 15]. In our case, using TIS and NDIS, the pH value is neutralized by washing the biodiesel only once. It was determined that the

amount of water required to produce 1 l of biodiesel is an average of 14-20 l [16, 17] when standard catalysts are used and 0.5 l when TIS and NDIS ionic liquids are used (Figure 3). As a result, this method eliminates a large amount of wastewater and time problems, unlike the standard methods.



In the continuation of the research, the exploitation characteristics of petroleum diesel, B10, B20 and B50 fuel blends were studied (Table 2).

Despite a slight increase in the density of the studied fuel mixtures, viscosity, ignition temperature, cetane number, etc., their properties comply with the diesel fuel standard and the proposed blends can be used in diesel engines without any modifications.

Table 2

The exploitation properties of B10, B20, B100 and diesel fuels						
Properties	ASTM Methods	ASTM Diesel	Diesel	B10	B20	B50
Density at 20 °C, g/cm ³	D1298	0.8-0.84	0,848	0,857	0,863	0,871
Viscosity, at 20 °C, mm ² /s	D445	-	5,142	5,432	5,524	5,980
Viscosity, at 40 °C, mm ² /s	D445	2-5	3,128	3,441	3,602	3,812
Cetane number	D975-14	40	43,4	43,7	43,8	44,8
Flash point, °C	D93	65	77	98	104	119

4. Conclusions

The presented studies show the use of TIS and NDIS ionic liquids in biodiesel production. Indicated catalytic systems can be a promising alternative for the efficient preparation of biofuels. These compounds have great potential due to the ease of the catalyst's isolation from the reaction, reusability, low risk of environmental pollution, high conversion and

selectivity. Using TIS and NDIS as catalysts in the transesterification process, biodiesel yields reached 97 and 89%, respectively.

Exploitation characteristics of petroleum diesel, B10, B20 and B50 samples were tested according to ASTM standards. The properties of the studied fuels correspond to the diesel fuel standard, and the proposed mixtures can be used in diesel engines without any modifications.

REFERENCES

1. Barman S.C., Kumar N., Singh R., Kisku G.C., Khan A.H., Kidwai M.M., Murthy R.C., Negi M.P.S., Pandey P., Verma A.K., Jain G., Bhargava S.K. Assessment of urban air pollution and its probable health impact// *J. Environ. Bio.* 2010. Vol. 31. P. 913-920.
2. Janaun J., Ellis N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel// *Renew. Sust. Energy Rev.* 2010. Vol. 14(4). P. 1312-1320. DOI: 10.1016/j.rser.2009.12.011
3. Zivkovic S., Veljkovic M. Environmental impacts of the production and use of biodiesel// *Environ. Scien. and Pollut. Resear.* 2018. Vol. 25. P. 191-199. DOI: 10.1007/s11356-017-0649-z
4. Mamedov I., Huseynova S., Javadova O., Azimova N. Pine oil and glycerol ketal as components of B10 fuel blends// *Ind. Jour. Chem. Tech.* 2022. Vol. 29. P. 442-447.
5. Mamedov I., Huseynova S., Javadova O., Azimova N., Huseynova R., Gasimova S. Testing of pine oil and glycerol ketal as components of B10 fuel blend// *Ener. Environ. Stor.* 2022. Vol. 11. P. 11-14. DOI: 10.52924/SMQS5726
6. Mamedov I.G., Javadova O.N., Azimova N.V. Preparation of diesel fuel blends and study of their physical properties// *Appl. Chem. Biotech.* 2020. Vol. 10(2). P. 332-338. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-2-332-338
7. Mamedov I., Mamedova G., Azimova N. Testing of ethylene glycol ketal, dioxane and cyclopentanone as components of B10, B20 fuel blends// *Ener. Environ. Stor.* 2022. Vol. 2. P. 9-12. DOI: 10.52924/RBCY7188
8. Guliyev S., Mamedov I. UV irradiation testing of biodiesel from the Alhagi oil and diesel-biodiesel mixtures// *Appl. Chem. Biotech.* 2022. Vol. 12(3). P. 455-461. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-3-455-461
9. Sarin A. Biodiesel: Production and properties// *Roy. Soc. Chem.* 2012. 280 p.
10. Muhammad N.; Elsheikh Y., Mutalib M., Bazmi A.A., Alikhan R., Khan H., Rafiq., Man Z., Khan I. S. An overview of the role of ionic liquids in biodiesel reactions/ *Jour. Ind. Eng. Chem.* 2015. Vol. 21, P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.01.046
11. Yassin F., Kady F., Ahmed H., Mohamed L., Shaban S., Elfadaly A. Highly effective ionic liquids for biodiesel production from waste vegetable oils// *Egypt. Journ. Petrol.* 2015. Vol. 24(1). 103-111. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.02.011
12. Earle M., Plechkova N., Seddon K. Green synthesis of biodiesel using ionic liquids// *Pure and Appl. Chem.* 2009. Vol. 81(11). P. 2045-2057. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-11-07
13. Sharikh A., Sulaiman S., Azmi A. A review on multiple functions of ionic liquid in biodiesel production// *Jour. Advan. Res. Flu. Mech. Therm. Scien.* 2017. Vol. 39(1). P. 26-35.
14. Andreani L., Rocha, J. Use of ionic liquids in biodiesel production: a review. *Braz. Jour. Chem. Eng.* 2012. Vol. 29(1). P. 1-13. DOI: 10.1590/S0104-66322012000100001
15. Connor S., Pillai S., Ehimen E., Bartlett J. Production of biodiesel using ionic liquids//

- (In book: Nanotechnology-based industrial applications of ionic liquids). 2020. Vol. 10. P. 245-269. DOI: 10.1007/978-3-030-44995-7_12
16. Limmun W., Sansiribhan S. Water-spray washing technique as a purification process in the production of biodiesel/ E3S Web of Conferences. 2020. Vol. 187. P. 1-8. DOI: 10.1051/e3sconf/202018703006
17. Netshifhefhe K., Jordaan H. The water footprint of biodiesel produced from sunflower in south Africa// Water. 2022. Vol. 14(7). P. 1141-1154. DOI: 10.3390/w14071141

İMİDAZOL TÖRƏMƏLƏRİ BİODİZEL İSTEHSALINDA KATALİZATOR KİMİ

S.Q.QULİYEVƏ, İ.Q.MƏMMƏDOV

XÜLASƏ

Təqdim edilən işin məqsədi ion mayelərinin biodizel istehsalında katalizator kimi istifadə imkanlarının tədqiq olunmasıdır. İmidazol sulfatların iştirakında günəbaxan yağı və metanolun transefirəşmə reaksiyasından yağ turşusu metil efirləri (biodizel) hazırlanmışdır. Yağın katalizatora nəzərən 1:0,02, spirtə nəzərən isə 1:6 molyar nisbətində, 70°C-də və 24 saat ərzində çevrilmə dərəcəsi 97% olmuşdur. Təklif olunan bu metodun əsas üstünlüyü ondan ibarətdir ki, sınaqdan keçirilən katalizator təmizlənmədən ən azı üç dəfə təkrar istifadə edilə bilər. Digər üstünlük, sabunlaşma prosesi olmadığına görə biodizelin isti su ilə dəfələrlə yuyulmasına ehtiyac olmamasıdır.

Açar sözlər: bioyanacaq, biodizel, biokütlə, ion mayesi, katalizator

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ БИОДИЗЕЛЯ

С.Г.КУЛИЕВА, И.Г.МАМЕДОВ

РЕЗЮМЕ

Целью данной работы было исследование возможности использования ионных жидкостей в качестве катализаторов в области производства биодизеля. Метилловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) получали из подсолнечного масла и метанола реакцией переэтерификации в присутствии сульфатов имидазола. Конверсия составила 97% при использовании мольного соотношения масла к катализатору 1:0,02 и мольного соотношения масла к метанолу 1:6 в течение 24 часов при 70°C. Основные особенности этой методики заключаются в том, что использованный катализатор можно использовать повторно не менее трех раз без очистки. В связи с отсутствием процесса омыления важно отметить, что нет необходимости неоднократно промывать биодизель горячей водой.

Ключевые слова: биотопливо, биодизель, биомасса, ионная жидкость, катализатор.

BİOLOGİYA

UDC 577.1

ENHANCING HEAVY METAL (Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+}) REMOVAL IN WASTEWATER WITH CHITOSAN-TANNIN FLOCCULANTS: INVESTIGATING THE INFLUENCE OF PH, REACTION TIME, AND STIRRING SPEEDR.F.KHANKISHIYEVA^{1,2},L.S.MAHARRAMOVA³, A.S.MUSAYEVA³¹ *Azerbaijan University of Architecture and Construction*² *Institute of Radiation Problems of Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan*³ *Landau School, Ministry of Science and Education*
renanamazova0@gmail.com

This study investigates an innovative approach to remove heavy metals from wastewater using pomegranate peels and chitosan as a natural and sustainable flocculants. By extracting active tannin compounds from pomegranate peels and combining them with chitosan, an effective flocculants are synthesized. Various factors, including temperature (25°C, 35°C, 45°C and 55°C), adsorption time (ranging from 1 to 420 minutes), pH values (ranging from 2.0 to 6.0), and initial concentrations (ranging from 0.25 to 4.0 mmol L⁻¹) of metal ions, were investigated to determine their impact on the adsorption of heavy metal ions. The chemical structure of the composites was characterized by FT-IR. The natural compounds in the flocculants synergistically combine adsorption and coagulation properties, offering a cost-effective and eco-friendly solution for heavy metal removal from water. This study underscores the potential of nature-inspired methods for addressing the urgent issue of heavy metal wastewater treatment.

Keywords: Wastewater treatment, Natural flocculant, Chitosan, Pomegranate peels, Eco-friendly

1. Introduction

Industrial activities, which include sectors such as mining, electronics manufacturing, electroplating, chemical etching and petrochemicals, are the main contributors to the release of heavy metal ions into the environment (Ahmad *et al.*, 2021). Unlike organic pollutants, which are largely volatile or degradable, pollution caused by heavy metals is a major problem in

modern civilization because it has significant impacts on both individual health and the environment.

A wide range of heavy metal ions such as copper, nickel, cadmium, cobalt, zinc, iron, lead and chromium are found in industrial wastewater, often at concentrations that range widely exceed the limit values recommended by environmental authorities (Ahluwalia & Goyal, 2005). Numerous wastewater treatment methods have been continuously developed to mitigate the negative impact of heavy metal ions on the environment. These methods include coagulation/flocculation, membrane filtration, electrochemical processes, electrodialysis, ion exchange, photocatalysis and biological treatments. However, these techniques come with significant limitations, including incomplete removal of metal ions, the need for additional chemicals, the formation of significant sludge, high operating costs, and more. As an illustration, inorganic salts like aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and ferric chloride (FeCl_3) have been traditionally employed for coagulation-flocculation processes in wastewater treatment. Nevertheless, scientific research conducted globally has unveiled the unfavorable consequence of these compounds, resulting in elevated acidity in the treated water (Cooke *et al.*, 1986). Additionally, there is growing concern that these substances may serve as precursors in the development of neurological disorders, including Alzheimer's disease (Teh *et al.*, 2016).

Basically, flocculation is a treatment process in which polymers are added to form a large collection of flocs, which can then be separated from the aqueous solution through sedimentation. Meanwhile, it is important to highlight that sustainability is an important consideration for water treatment technology.

Natural flocculants (Lee *et al.*, 2014, Ahmad *et al.*, 2005, Sharma *et al.*, 2006, Salehizadeh *et al.*, 2018) e.g. chitosan, nanocellulose, tannin, extracellular biopolymer, plant and grafted bioflocculants and polysaccharides, are extremely popular materials due to their significant resources, biodegradability, high functionality and significant economic and environmental benefits, in addition to their sustainability.

Chitosan is a common natural polysaccharide that has been extensively studied in the field of remediation of wastewater contaminated with heavy metal ions and dyes. (Kołodynska *et al.*, 2011). Chitosan, derived from chitin, the second most abundant polymer in nature after cellulose, is a cationic polymer containing numerous amino and hydroxyl groups. In particular, it shows a strong affinity for heavy metals, especially anionic heavy metals [Nghah *et al.*, 2011]. When applied as a thin layer on an immobilization support, it improves the accessibility of binding sites and mechanical stability, resulting in a hybrid material with a stable structure and excellent adsorption

properties. Chitosan (CS) has emerged as a leading biopolymer for the sorption of heavy metal ions (HMI) mainly due to its rich functional groups -NH₂ and -OH (Upadhyay *et al.*, 2018). To further improve the sorption capacity, various strategies have been used, including functionalization with diacetyl monoxime (Elsayed *et al.*, 2018), polyhexamethyleneguanidine (Aslani *et al.*, 2018) or grafting malic acid (Ibrahim *et al.*, 2019) and glutamic acid (Abdelwahab *et al.*, 2016) onto the Chitosan matrix. However,

On the other hand, tannins, which can be easily extracted from various plant sources, represent another abundant natural biomass. Tannins are rich in neighboring hydroxyl groups and exhibit remarkable chelating abilities toward a variety of metal ions. Pomegranate peels, which make up almost 30% of the fruit, are known for their exceptional antioxidant properties due to their high content of polyphenolic compounds, including punicalagin (Akhtar *et al.*, 2015). However, there is increasing concern that pomegranate peels are underutilized by the industry, resulting in significant waste generation. Therefore, concerted efforts are being made in research to find alternative uses for this waste material to harness its health-promoting bioactivities.

Among the various polyphenols contained in pomegranate peels, tannins and flavonoids are important components, the content of which varies depending on factors such as species, extraction solvent and methods used. Tannins in particular are classified into various structural forms, including gallotannins, ellagitannins, complex tannins and condensed tannins. Punicalagin, an ellagitannin, is the main component of pomegranate peel tannins and has significantly higher concentrations than other fractions (Bacardit *et al.*, 2019). In addition, the catechol hydroxyl groups in complex and condensed tannins give them the ability to chelate iron and transition metals.

Consequently, the aim of this study was to introduce a novel and green fabricated composite (based on tannin and chitosan composite) for enhancing its anion adsorption capacity in the decontamination of heavy metals (Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺) effectively.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Chitosan is supplied by Merck (Sigma-Aldrich, USA CAS Number: 9012-76-4). Tannin extract from pomegranate peels is obtained using the Soxhlet extraction method. All these chemicals were used without any additional purification steps. Deionized water was used to prepare all the solutions.

2.2. Preparation of tannin

The Soxhlet extraction is a technique that involves continuously

cycling a solvent (such as ethanol or water) through a sample material to extract desired compounds (Figure 1.). In this case, pomegranate peels are placed in a thimble and subjected to repeated solvent extraction and condensation cycles. This process allows for the efficient extraction of tannins from the peels, which can then be used as a coagulant in combination with chitosan for the pretreatment of wastewater and removal of heavy metals. To extract tannin from pomegranate peels, the cleaned peels were first cut into pieces, thoroughly washed with distilled water, and then dried in an oven for a duration of 4 hours. Once dried, the peels were ground into a fine powder using a grinder.

Subsequently, the powdered samples were sieved through a 40-mesh sieve to achieve a uniform particle size. To maximize tannin extraction, the process was carried out at elevated temperatures. This involved four rounds of extraction using a water-ethanol mixture (1:1) in a Soxhlet apparatus, following a known method (Karakashov et al., 2015). The tannin extract obtained from the extraction process was collected in a ceramic bowl and further dried in a thermostat until its weight reached a stable state.

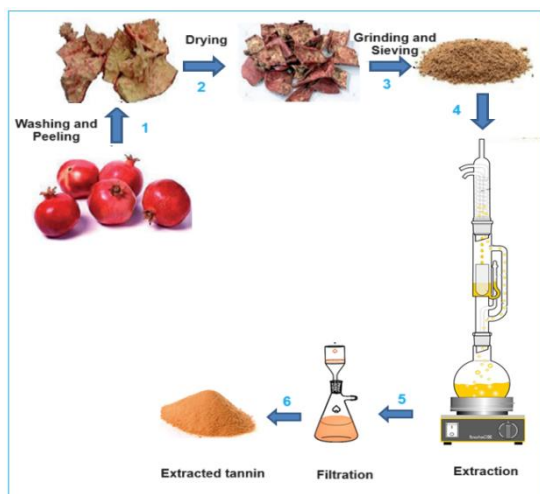


Fig. 1. Soxhlet extraction of tannin

To verify the presence of tannin in the pomegranate peel extract, a test was conducted. A mixture of 5 ml of the extract, 5 ml of distilled water, and 3-4 drops of 0.1% ferric chloride was prepared in a test tube. If tannin was present, a color change to blue would be observed in the reaction mixture, indicating the presence of tannin.

Figure 2. shows that the spectrum of tannic acid where it can find a strong absorption around 3402 cm^{-1} . This band is assigned to the hydroxyl

groups (-OH) H-bonded broad. At 1521-1517 a band due to the C-C aromatic compounds are observed. A weak signal at 1611 cm^{-1} is related to carbonyl groups [12]. Peaks determining during 1600-1400 cm^{-1} are characteristics of aromatic compounds.

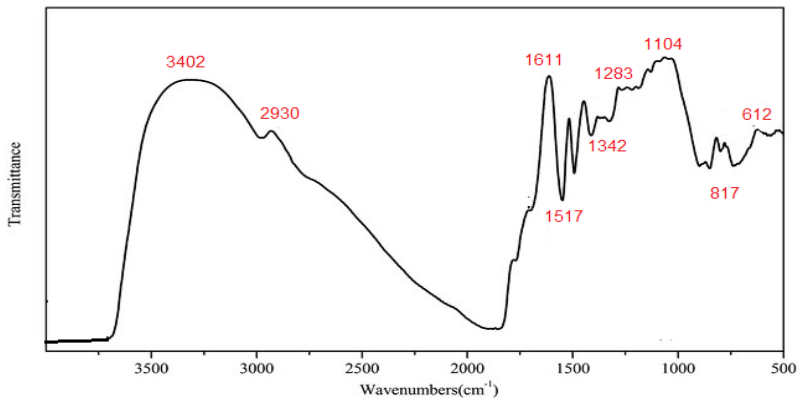


Fig. 2. IR Fourier spectrum of tannin compound extracted from pomegranate peel

This cross-linking process results in improved properties such as increased mechanical strength, enhanced chemical resistance, and better tolerance to environmental conditions. The low cost and advantageous properties of this binding agent make it a suitable choice for the synthesis of the composite, further supporting the development of a cost-effective and efficient flocculant for water and wastewater treatment applications.

2.3. Preparation of chitosan-based flocculants

In the experimental procedure, 4 g of chitosan was introduced into a 500 mL 2-neck round-bottom flask containing 1% acetic acid. The mixture was then stirred at a rate of 100 rpm using a magnetic stirrer for 1 hour. Concurrently, 4 g of tannin was added to 25 ml of distilled water and mixed thoroughly. The two aqueous solutions were then combined and stirred together at a temperature of 25°C for a duration of 6 hours. Subsequently, 1 mL of glutaraldehyde (25%) was introduced into the suspended mixture. The stirring process continued initially at 25°C for 4 hours and then at an elevated temperature of 40°C for another 4 hours.

Through out the experiment, the pH of the medium was maintained at 2 by the addition of hydrochloric acid. The resulting product was a pale yellow material, which was then filtered, washed with distilled water, and dried in an oven at 40°C for 20 hours. Once dried, this modified tannin-chitosan composite was applied as a pretreatment coagulant in wastewater treatment. By combining tannin and chitosan with the modification process,

a synergistic coagulant mixture is created, offering improved capabilities for the efficient removal of heavy metals from wastewater [12]. This innovative approach has the potential to significantly enhance the overall efficiency and effectiveness of wastewater treatment procedures, contributing to a more sustainable and environmentally friendly water management system.

2.4. Chemical characterization of chitosan-tannin composite (CTC)

The structures of the prepared chitosan-based flocculants were characterized through FTIR. The spectra of chitosan-based flocculants were obtained by using a Bruker FTIR spectrometer (Bruker Company, Switzerland) through potassium bromide pellets.

2.5. Adsorption performance test

In the adsorption experiments, a specific quantity of adsorbent was mixed with solutions containing copper, zinc, and nickel ions at room temperature (298 K), and this mixing was accomplished using a magnetic stirrer. The initial concentrations of Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ions were approximately 100 mg/L, and the adsorbent amount varied from 0.1 to 1.5 g/L. The magnetic stirrer operated at 400 rpm to ensure effective dissolution of the adsorbent. After 240 minutes, equilibrium was achieved. The solution was then separated from the adsorbent through centrifugation (8000 rpm for 5 minutes), and 8 mL of the filtered solution was collected from each sample for the final analysis of copper, zinc, and nickel ion concentrations via ICP-MS. The amount of adsorbed Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} (Q_e) and the percentage of removal of copper, zinc, and nickel ions (% removal) can be determined using the following mathematical Equations 1 and 2.

$$\% \text{ Removal} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

where C_0 is the initial concentration of copper, zinc, and nickel ions, C_t (mg/L) is the concentration of copper, zinc, and nickel ions at time t . C_e (mg/L) is the concentration of Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ions at equilibrium, V (L) is the volume of solution, and m (g) is the weight of the adsorbent.

2.5.1. Effect of temperature on Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} removal

0.03 grams of CTC was introduced into 35 ml solutions containing Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} with a concentration of 2.00 mmol L^{-1} , all adjusted to a pH of 6. These prepared solutions were then placed in a constant tempe-

perature shaker at three different temperatures: 25°C, 35°C, 45 °C and 55°C. The solutions were allowed to shake for a duration of 120 minutes at their respective temperatures.

2.5.2. Effect of pH on Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ removal

To adjust the pH range of the Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ solutions to 2.0–6.0, 0.10 mol L⁻¹ HCl and NaOH solutions were prepared. Next, 0.03 g of CTC was introduced into separate solutions containing Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ ions, each with a different pH value within the range of 2.0–6.0. The solutions adhered to the following conditions (V = 35 ml, C₀ = 2.5 mmol L⁻¹). Subsequently, these solutions were placed in a constant temperature shaker at 25°C and were shaken for 120 minutes at 200 rpm.

2.5.3. Effect of stirring speed on Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ removal

A range of solutions was prepared, each containing Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ at an initial concentration of 2.5 mmol L⁻¹ for each metal. The pH of these solutions was adjusted to 5 using appropriate pH-adjusting solutions, ensuring that the pH was consistently monitored and adjusted before commencing each experiment. For each experimental trial, 4.0 g·ℓ⁻¹ of the CTC-based flocculant was precisely weighed out. A sequence of experiments was carried out at varying stirring speeds, including 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, and 500 revolutions per minute (rpm). The selection of these stirring speeds aimed to explore the impact of agitation on the efficiency of metal removal.

2.5.4. Effect of reaction time on Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ removal

At 25°C, 0.03 grams of CTC were added to three separate 35 ml solutions, each with an initial concentration of 2.5 mmol L⁻¹ and a pH of 6. These solutions contained Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ ions. The shaking time for each of these solutions varied, spanning from 1 to 420 minutes, with specific time intervals as follows: 1, 3, 5, 7, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, and 420 minutes.

2.5.5. Effect of metal ions concentration on adsorption capacity

First, 5 mmol L⁻¹ Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ solutions were prepared with Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂·4H₂O and Zn(NO₃)₂·H₂O and distilled water. Then, the solution with concentration of 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 mmol L⁻¹ was obtained by dilution, respectively. At 25°C, pH = 6, 0.03 g CTC was put into the solution, which was shaken at a rate of 200 rpm for 120 min.

3. Result and discussion

3.1. Chemical Characterization

The quality and quantity of metal sorption or chemisorption onto biomass surfaces are greatly influenced by the presence of functional groups on the plant material (Krishnani et al., 2008; Panda et al., 2008).

To gain a deeper understanding of the chemical interactions and structural changes that occur during the synthesis of a chitosan-tannin polymer, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used. Figure 3 shows the results of the FTIR examination of chitosan, tannin and the resulting chitosan-tannin polymer.

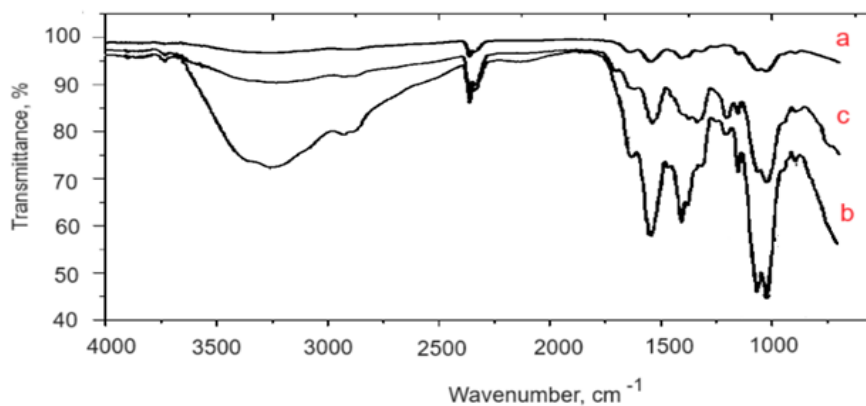


Fig. 3. FTIR of Chitosan (a), Tannin (b) and Chitosan-Tannin composite (c)

For chitosan, the FTIR spectrum showed clear absorption peaks, providing valuable insights into its chemical composition (see Figure 3 a). Notably, a prominent broad peak in the range of 3200–3700 cm^{-1} indicated the presence of O–H and N–H stretching vibrations, which are characteristic of hydroxyl and amino groups in chitosan. Peaks at 2920 cm^{-1} and 2881 cm^{-1} were attributed to the stretching of asymmetric and symmetric CH₂ groups, which confirmed the existence of alkyl groups in the chitosan structure. The presence of an absorption peak at 1642 cm^{-1} was characteristic of amine deformation and confirmed the presence of amino groups. Additional peaks at 1383 cm^{-1} and 1164 cm^{-1} indicated C–N and C–O–C stretching vibrations, respectively, indicating the existence of these functional groups in the chitosan framework. Furthermore, the absorption peak at 1022 cm^{-1} indicated C–O stretching vibrations, while an absorption band at 896 cm^{-1} signaled the presence of β -D-glucose moieties.

In contrast, FTIR analysis of tannin (Fig. 3 b) revealed characteristic peaks for polyphenolic compounds. The spectra showed a broad peak at 3412 cm^{-1} , indicating the presence of polymeric O-H groups. At 2935 cm^{-1} , a peak correlated with the C-H stretching frequencies, confirming the presence of alkyl groups in the tannin. The peak observed at 1614 cm^{-1} was assigned to C=O vibrations, indicating the presence of carbonyl groups. The width of the 1709 cm^{-1} band indicated conjugated carbonyl groups. The appearance of a peak at 1207 cm^{-1} confirmed the presence of C-O-C functional groups. Further validation of the alkyl groups was carried out using the C-H bending frequencies at 1340 cm^{-1} . Furthermore, an absorption peak at 1031 cm^{-1} was due to C-O stretching vibrations. A notable result was the identification of C=C distortion vibrations within benzene rings at 759 cm^{-1} , a common feature of aromatic compounds. The presence of stretching vibrations of aromatic C-C groups at around 1449 cm^{-1} further confirmed the polyphenolic nature of tannin.

When chitosan and tannin fused into a composite, FTIR analysis revealed significant changes in the spectra. Notably, the absorption intensities of -NH₂ and -OH groups (in the range of 3200–3700 cm^{-1}) in the chitosan-tannin polymer were significantly reduced when combined with chitosan alone (Fig. 7c).

This reduction suggested the occurrence of a cross-linking reaction between chitosan and tannin, resulting in a restriction in the accessibility of these functional groups. Furthermore, the decrease in intensity at 1450 cm^{-1} indicated that the majority of primary amino groups (-NH₂) in chitosan had actively participated in the cross-linking process, confirming the formation of a polymer. The divergences in the infrared spectra clearly indicate the manifestation of a cross-linking reaction between chitosan and tannin, which ultimately leads to the creation of a characteristic chitosan-tannin composite material with improved functional group accessibility and improved properties.

3.2. Effect of various parameters on adsorption CSC

3.2.1. Effect of temperature on Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ removal from model solutions using CTC

The results of the temperature effects on heavy metal removal using chitosan-tannin have shown (Fig.4.) that higher temperatures can decrease the adsorption capacity of Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺. The conditions for this experiment involved a contact time of 10 minutes, an adsorbent dosage of 4.0 $\text{g}\cdot\ell^{-1}$, and a temperature maintained at 25 ± 0.5°C. The initial metal concentrations in the solution were set at 50 $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$, with the pH level adjusted to 5.0±0.1.

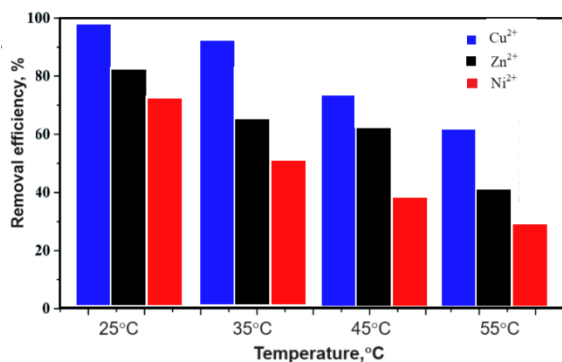


Fig. 4. Effect of temperature on Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ removal from model solutions using CTC

At 25°C, the adsorption efficiency of chitosan-tannin for Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ was found to be 96%, 81%, and 72% respectively. As the temperature increased to 35°C, the adsorption efficiency decreased to 92%, 72%, and 58% for Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ respectively. This trend continued as the temperature increased further. It is important to note that the decrease in adsorption efficiency at higher temperatures indicates that the biosorption of these heavy metals by chitosan-tannin is a non-heat-absorbing reaction. The decrease in removal efficacy at higher temperatures can be attributed to factors such as increased absorption of heavy metals from the solid to liquid phase, surface deactivation of the flocculant, and damage to the active sites on the surface of the flocculant (Siwi et al., 2018).

The literature supports the findings of this study, as previous research has shown that temperature can impact the adsorption capacity and behavior of heavy metals (Chiang et al., 2012). For example, endothermic reactions have been reported for the adsorption of heavy metals by brewery biomass, indicating that the reaction rate is enhanced as temperature increases. This is consistent with the observed trend in our study, where higher temperatures resulted in a decrease in the adsorption efficiency of chitosan-tannin for Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺. In addition to the effects of temperature on the adsorption efficiency, it is worth mentioning that the physical properties of the flocculants can also be affected by high temperatures. High temperatures can increase the fluid's kinetic energy and surface activity, leading to an increase in biosorption. However, high temperatures can also physically damage the flocculants and weaken the bonds between the heavy metal ions and the flocculant material.

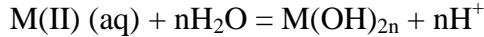
3.2.2. Effect of pH on Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ removal

The influence of solution pH on the biosorption process is a critical parameter that is investigated. Different initial pH values ranging from 2.0

to 7.0 were used in batch experiments. Metal solutions with a concentration of $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ each were brought into contact with the flocculant at a dosage of $4.0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, maintaining a constant temperature of $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ for a period of 10 minutes was maintained. Figure 5 shows how pH affects the removal efficiency of Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ions. It is evident that at an initial pH of 2, minimal biosorption occurred, resulting in the removal of only 64.5% of Ni^{2+} , 32.3% of Cu^{2+} , and 17.2% of Zn^{2+} ions. As the pH was increased from 2 to a range between 5 and 6, there was a significant improvement in removal efficiency depending on the specific metal. However, when the pH reached 7, the amount of metal ions removed by CTC began to decrease, which is consistent with results from similar studies (Goyal et al., 2008; Iqbal et al., 2009). The maximum adsorption of the studied metals occurred at the following optimal pH values: 6.0 for Ni^{2+} (96.5%), 5.0 for Cu^{2+} (81.6%) and 5.0 for Zn^{2+} (72.1%), corresponding to the hydrolysis constants.

At a pH higher than the presented optimal values, several hydroxyl low-soluble species may be formed, such as: $\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for nickel; $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ for copper and $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ (Zhao et al., 1999; Mokhtar et al., 2022; Goyal et al., 2008) in the case of zinc. In order to avoid the precipitation of metal ions no experiments were carried out at pH above 7.0.

The adsorption of heavy metal ions onto the surface of oxide is correlated with the hydrolysis reaction that occurs at different pH values. The cations of divalent metal hydrolyze according to the next equation in aqueous solution:



$\text{M}(\text{OH})_{2n}$ precipitated and adsorbed by surface adsorption process on the sorbent surface by replacing the cations from the adsorbent. Hydrated metal ion has a lower affinity for adsorption than hydroxyl-metal complex, because of hydroxyl-metal complex formation of the decreases the energy essential for heavy metal adsorption

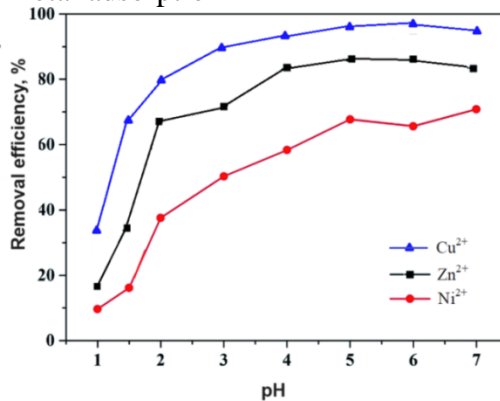


Fig. 5. Effect of pH on Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} removal

3.2.3. Effect of stirring speed on Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} removal

The flocculant using CTC has a low specific gravity, which means it floats on the surface when in contact with the solution. Therefore, stirring the solution is essential to ensure effective contact between the sorbent and the aqueous phase. The influence of stirring speed on the removal efficiency of Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} was studied at different speeds including 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 and 500 revolutions per minute ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$). These experiments were carried out under initial conditions of pH 5, an initial metal concentration of $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, and a flocculant dosage of $4.0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. The results clearly show that as the stirring speed increases, the removal efficiency for all metals examined also increases (see Fig. 5). The maximum removal efficiency was consistently achieved at stirring speeds between 200 and 250 rpm.

However, from 400 rpm, the sorption of metals began to decrease. This observed phenomenon can be attributed to the fact that higher stirring speeds increase the diffusion rate of metal ions to the surface of the flocculant. Since the sorption efficiency remained relatively constant between 200 and 400 rpm, a stirring speed of 400 rpm was chosen as the optimal condition for all subsequent experiments.

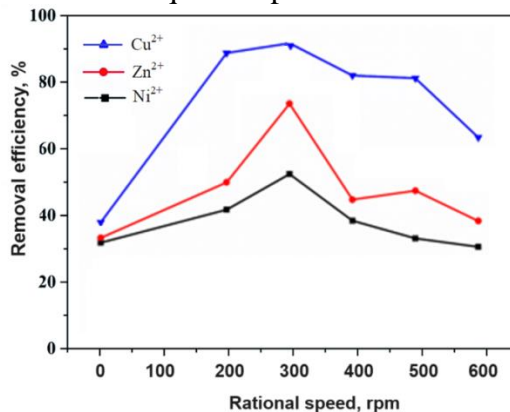


Fig. 6. Effect of stirring speed on Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} removal

A decrease in removal efficiency with further increases of speed up to $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ could be the consequence of vortex phenomena, which reduce the contact surface between phases.

3.2.4. Effect of concentration on adsorption performance

The influence of concentration on adsorption performance is a crucial aspect of adsorption processes. The concentration of the adsorbate (the substance to be adsorbed) in the solution has a significant influence on the

efficiency and effectiveness of the adsorption process. In general, adsorption performance tends to improve as the concentration of the adsorbate in the solution increases. This is because a higher concentration of the adsorbate provides it with more opportunities to interact with the adsorbent, resulting in greater absorption of the adsorbate on the surface of the adsorbent (Sutirman *et al.*, 2020). As a result, the adsorption capacity typically increases as the initial concentration of the adsorbate in the solution increases.

Application of this flocculant has successfully demonstrated the removal of heavy metals such as Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} from wastewater, achieving significant reductions in metal concentrations, with Cu^{2+} reduced by up to 90%, Zn^{2+} by up to 75%, and Ni^{2+} by up to 70%. Fig. 7 shows the removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} ions from water, depending on the dosage of the flocculant and the pH of the water. At this point, adsorption can reach equilibrium and the adsorption capacity remains constant.

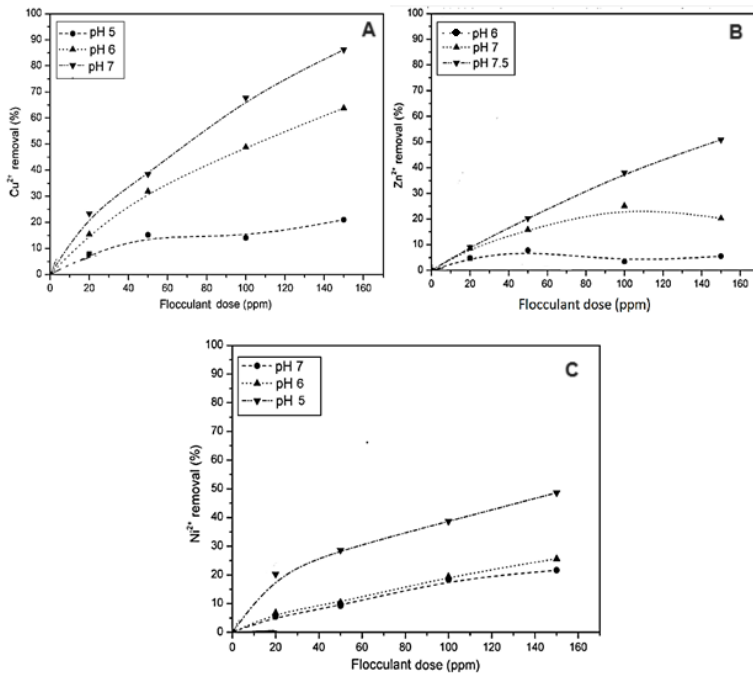


Fig. 7. Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} ions from water, depending on the dosage of the flocculant and the pH of the water

3.2.5. Effect of time on adsorption performance

To investigate the relationship between metal sorption and time, 1.0 gram of CTC was exposed to a 250 ml single metal model solution containing copper, zinc, and nickel ions with an initial concentration of 50.0

$\text{g}\cdot\ell^{-1}$. This experiment was conducted at $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and pH 5.0 in a batch process. The residual metal concentration in the aqueous solution was determined at various time intervals, specifically at 5, 10, 20, 30, and 40 minutes (as shown in Fig. 8).

The metal uptake, in relation to contact time, was observed to occur in two distinct phases. The initial phase, irrespective of the nature of the metal, exhibited extremely rapid adsorption. The maximum adsorption efficiency was achieved within the first 10 minutes of contact between the sorbent and sorbate. This swift phase of metal removal was succeeded by a slower phase, spanning a longer duration, until equilibrium was reached (Ajmal *et al.*, 2001; Horsfall and Spiff 2005).

Sorption equilibrium was achieved after 30 minutes of contact time, resulting in the removal of 96.5%, 89.6%, and 76.2% of the total Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ions.

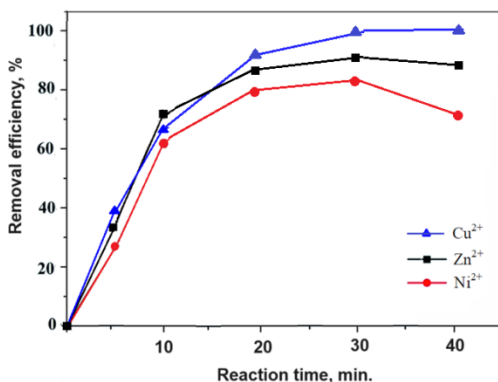


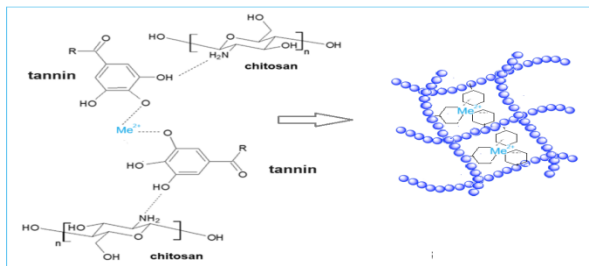
Fig. 8. Effect of time on on Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} adsorption performance

As demonstrated in Figure 8, the adsorption of the three metal ions exhibits a consistent behavior concerning the factor of time. Over time, the three pollutants transition from rapid adsorption to a gradual attainment of adsorption equilibrium. This phenomenon can be elucidated by the abundance of functional groups on the early surface of the chitosan-tannin adsorbent, which offers ample adsorption sites. Additionally, the surface of the CTC is characterized by a surplus of negative charges, resulting in a potent electrostatic attraction for the adsorbed pollutants.

3.3. The formation mechanisms of the CSC composite

Chitosan, a biopolymer with amine and hydroxyl functional groups, can form hydrogen bonds with tannins, which are polyphenolic compounds. This interaction occurs through the oxygen atoms in tannins bonding with the hydrogen atoms in the amine and hydroxyl groups of chitosan. This

hydrogen bonding facilitates the adsorption of tannins onto the chitosan surface. The formation mechanisms of the CSC composite are briefly demonstrated in Scheme 1.



Scheme 1. Schematic representation *mechanism* of interaction between of *chitosan-tannin and metals ions*

Chitosan carries a positive charge in its amine groups, while tannins often contain negatively charged functional groups due to their phenolic structures. This electrostatic attraction between oppositely charged groups can contribute to the binding of tannins to chitosan (Araujo et al., 2002). Tannins are known for their ability to form complexes and chelate with metal ions due to their numerous phenolic groups. Chitosan's amine groups can coordinate with these metal ions, while its hydroxyl groups can also participate in complexation. This can lead to the formation of chitosan-tannin-metal complexes, which contribute to the removal of metal ions from solutions.

Chitosan provides a high surface area with numerous functional groups available for interactions. Tannins, being polyphenolic compounds, have multiple sites for binding. This combination of a large surface area and abundant binding sites on chitosan enhances the adsorption capacity for tannins and other substances.

Conclusion:

This study investigated the potential of a chitosan-tannin composite (CTC) as a flocculant for the extraction of heavy metal ions such as Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from water solutions. The results demonstrated the robust performance of CTC at the standard temperature of 25 °C. Under these conditions, CTC showed impressive removal rates: 96% for Ni^{2+} , 81% for Cu^{2+} and 72% for Zn^{2+} . However, a fascinating discovery emerged when the temperature increased to 35 °C and above, leading to a decrease in adsorption efficiency. This phenomenon indicates that the process of heavy metal adsorption by CTC is not heat absorbing. In addition, was been determined the optimal pH values to maximize adsorption: pH 6.0 for Ni^{2+} (96.5%), pH 5.0 for Cu^{2+} (81.6%) and pH 5.0 for Zn^{2+} (72.1%), which

agrees with the hydrolysis constants. The results showed that the most effective stirring occurred at speeds between 200 and 250 rpm. From 400 rpm, a decrease in metal sorption was observed, which is due to vortex phenomena that reduce the contact area between phases. Higher initial concentrations of adsorbate in the solution resulted in increased adsorption, although with a saturation point where further increases in concentration resulted in decreasing yields. During results, CTC consistently demonstrated its proficiency in removing heavy metals, providing significant reductions in metal concentrations: up to 90% for Cu^{2+} , 75% for Zn^{2+} , and 70% for Ni^{2+} . Furthermore, the achieved equilibrium state highlights the practical applicability of the adsorption process in real-world scenarios.

These results highlight the potential of CTC as an effective tool for mitigating heavy metal contamination in water.

REFERENCES

1. Abdelwahab, H. E., Hassan, S. Y., Mostafa, M. A., & El Sadek, M. M. (2016). Synthesis and characterization of glutamic-chitosan hydrogel for copper and nickel removal from wastewater. *Molecules*, *21*(6), 684. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.035>
2. Ahluwalia S.S. and Goyal D. (2005) Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution. *Eng. Life Sci.* **5** 158-162. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420066>
3. Ahmad A., S.R. Abdullah, H.A. Hasan, A.R. Othman, N.I. Ismail (2021) *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 2579. doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e16278
4. Ahmad, A. L., Ismail, S., & Bhatia, S. (2005). Optimization of coagulation– flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology. *Environmental science & technology*, *39*(8), 2828-2834. DOI: 10.1021/es0498080
5. Ajmal M, Rao R, Ahmad R, Ahmad J and Rao L (2001) Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *J. Hazard. Mater. B* **87** 127-137. DOI: 10.1016/S0304-3894(01)00234-5
6. Akhtar, S., Ismail, T., Fraternali, D., & Sestili, P. (2015). Pomegranate peel and peel extracts: Chemistry and food features. *Food chemistry*, *174*, 417-425. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.035>
7. Apha (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th edn.). American Publishers Health Association, Washington, DC.
8. Araujo G.C.L., Gonzalez M.H., Ferreira A.G., Nogueira A.R.A. and Nobrega J.A. (2002) Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. *Spectrochim. Acta B* **57** 2121-2132 DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00164-7
9. Ashkenazy R., Gottlieb L. and Yannai S. (1997) Characterization of acetone-washed yeast biomass functional involved in lead biosorption. *Biotechnol. Bioeng.* **55** 1-10. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0290(19970705)55:1<1::AID-BIT1>3.0.CO;2-H
10. Aslani, H., Ebrahimi Kosari, T., Naseri, S., Nabizadeh, R., & Khazaei, M. (2018). Hexavalent chromium removal from aqueous solution using functionalized chitosan as a novel nano-adsorbent: modeling and optimization, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies, and toxicity testing. *Environmental Science and Pollution*

- Research*, 25, 20154-20168. DOI: 10.1007/s11356-018-2023-1
11. Aslani, Hassan, et al. "Hexavalent chromium removal from aqueous solution using functionalized chitosan as a novel nano-adsorbent: modeling and optimization, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies, and toxicity testing." *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018): 20154-20168. DOI: 10.1007/s11356-018-2023-1
 12. Bacardit A.D., Olle L.O., Sorolla S.C., Casas C.S., Process for obtaining a tannin extract isolated from grapes, tannin extract obtained and uses thereof, C. Patent 109952110, 2019.
 13. Chiang, Y. W.; Ghyselbrecht, K.; Santos, R. M.; Martens, J. A.; Swennen, R.; Cappuyns, V.; Meesschaert, B. (2012) Adsorption of multiheavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications. *Chem. Eng. J.*, 200–202, 405–415. DOI: 10.1007/s13762-021-03674-8
 14. Dai, J.; Yang, H.; Yan, H.; Shangguan, Y.; Zheng, Q.; Cheng, R. (2011) Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: Chitosan hydrogel beads after the removal of copper (II). *Chem. Eng. J.*, 166, 970–977. DOI: 10.1016/j.cej.2010.11.085
 15. Goyal, P., Sharma, P., Srivastava, S., & Srivastava, M. M. (2008). Saraca indica leaf powder for decontamination of Pb: removal, recovery, adsorbent characterization and equilibrium modeling. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5, 27-34. DOI:10.1007/BF03325994
 16. Horsfall, M. and Spiff, I.A. (2005) Effects of Temperature on the Sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from Aqueous Solution by Caladium Bicolor (Wild Cocoyam) Biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, 1010-1013. <https://doi.org/10.2225/vol8-issue2-fulltext-4>
 17. Iqbal, M., Saeed, A., & Akhtar, N. (2002). Petiolar felt-sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water. *Bioresource Technology*, 81(2), 151-153. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00126-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00126-2)
 18. Lipps W.C., et al., eds. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 24th ed. Washington DC: APHA Press; 2023.
 19. Moktar A., Daaou M., Bendraoua A., Morsli A., Study of Cu²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺ ions adsorption using asphaltenes-chitosan composite beads, *Materials Today Communications*, Volume 33, 2022, 104928, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104928>.
 20. Ngah, W. W., Teong, L. C., & Hanafiah, M. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate polymers*, 83(4), 1446-1456.
 21. Salehizadeh, H., Yan, N., & Farnood, R. (2018). Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotech. advances*, 36(1), 92-119. doi: 10.1016/j.biotechadv.2017.10.002
 22. Sharma, B. R., Dhuldhoya, N. C., & Merchant, U. C. (2006). Flocculants—an ecofriendly approach. *Journal of Polymers and the Environment*, 14, 195-202. DOI: 10.1007/s10924-006-0011-x
 23. Sutirman, Z. A., Rahim, E. A., Sanagi, M. M., Abd Karim, K. J., & Ibrahim, W. A. W. (2020). New efficient chitosan derivative for Cu (II) ions removal: Characterization and adsorption performance. *International journal of biological macromolecules*, 153, 513-522. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.015
 24. Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A., Patel, C. M., & Anitha, K. L. (2021). Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. *Carbohydrate Polymers*, 251, 117000. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117000

ÇİTOZAN-TANNİN FLOKULYANTLARI İLƏ ÇİRKAB SULARDA AĞIR METALLARIN (Ni²⁺, Cu²⁺ VƏ Zn²⁺) ÇIXARILMASININ GÜCLƏNDİRİLMƏSİ: pH, REAKSIYA MÜDDƏTİ VƏ QARIŞDIRMA SÜRƏTİNİN TƏSİRİNİN ARAŞDIRILMASI

R.F.XANKİŞİYEVA, L.S.MƏHƏRRƏMOVA, A.S.MUSAYEVA

XÜLASƏ

Bu tədqiqat təbii və dayanıqlı flokulyant kimi nar qabıqları və xitosandan istifadə edərək çirkab suların ağır metalların çıxarılması üçün innovativ yanaşmanı araşdırır. Nar qabıqlarından aktiv tanin birləşmələri çıxararaq və onları xitozanla birləşdirərək effektiv flokulyantlar sintez edilir. Müxtəlif amillər, o cümlədən temperatur (25°C, 35°C, 45°C və 55°C), adsorbsiya vaxtı (1-dən 420 dəqiqəyə qədər), pH dəyərləri (2.0 ilə 6.0 arasında dəyişir) və ilkin konsentrasiyalar (0,25-4,0 mmol L⁻¹ diapozonunda) metal ionlarının ağır metal ionlarının adsorbsiyasına təsirini müəyyən etmək üçün tədqiq edilmişdir. Kompozitlərin kimyəvi quruluşu FT-IR ilə xarakterizə olunurdu. Flokulyantların tərkibindəki təbii birləşmələr sinergik şəkildə adsorbsiya və laxtalanma xüsusiyyətlərini birləşdirərək, ağır metalların sudan çıxarılması üçün sərfəli və ekoloji cəhətdən təmiz həll təklif edir. Bu tədqiqat ağır metalların çirkab sularının təmizlənməsi ilə bağlı aktual problemin həlli üçün təbii metodların potensialını vurğulayır.

Açar sözlər: Çirkab suların təmizlənməsi, təbii flokulyant, xitosan, nar qabıqları, ekoloji cəhətdən təmiz

ПОВЫШЕНИЕ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Ni²⁺, Cu²⁺ И Zn²⁺) ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ХИТОЗАН-ТАННИНОВЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH, ВРЕМЕНИ РЕАКЦИИ И СКОРОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Р.Ф.ХАНКИШИЕВА, Л.С.МАГЕРРАМОВА, А.С.МУСАЕВА

РЕЗЮМЕ

В этом исследовании исследуется инновационный подход к удалению тяжелых металлов из сточных вод с использованием кожуры граната и хитозана в качестве натуральных и устойчивых флокулянтов. Путем экстракции активных дубильных соединений из кожуры граната и соединения их с хитозаном синтезируют эффективные флокулянты. Различные факторы, включая температуру (25°C, 35°C, 45°C и 55°C), время адсорбции (в диапазоне от 1 до 420 минут), значения pH (в диапазоне от 2,0 до 6,0) и начальные концентрации (в диапазоне от 0,25 до 4,0 ммоль L⁻¹) ионов металлов исследовали для определения их влияния на адсорбцию ионов тяжелых металлов. Химическую структуру композитов охарактеризовали методом FT-IR. Природные соединения флокулянтов синергически сочетают в себе адсорбционные и коагуляционные свойства, предлагая экономичное и экологически чистое решение для удаления тяжелых металлов из воды. Это исследование подчеркивает потенциал природных методов для решения актуальной проблемы очистки сточных вод с тяжелыми металлами.

Ключевые слова: Очистка сточных вод, натуральный флокулянт, хитозан, кожуры граната, экологическая чистая

GEOLOGIYA

УДК 553.3/9

**О СООТНОШЕНИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫХ
ПОРОД И ОРУДЕНЕНИЯ НА ГЛАВНЕЙШИХ
ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ АЗЕРБАЙДЖАНА
(ТУТХУНСКОЕ РУДНОЕ ПОЛЕ)****В.М.БАБА-ЗАДЕ, С.Р.НОВРУЗОВА***vasifbabazadeh1938@bsu.edu.az, samiranovruzova001@gmail.com****Бакинский Государственный Университет***

Как известно, легкокрываемые месторождения, в которых руды обнаруживаются непосредственно на дневной поверхности, в значительной степени уже выявлены, в связи с чем возникает необходимость поисков эндогенных месторождений, расположенных на глубине. Поэтому изучение околорудных изменений, вмещающих руду, имеет огромное практическое и теоретическое значение (англ.-wall rock alteration). Золотоносные кварцевые жилы и гидротермально-измененные зоны представляют собой один из весьма распространенных типов эпitherмальных золото-металльных месторождений. Они широко развиты во многих крупных золотоносных регионах. Наиболее распространенным типом изменений, имеющим большое значение в качестве поискового признака месторождений, является комплекс преобразований, приводящие к формированию пропилитизированных зон. Последние сопровождаются высоко-, средне- и низкотемпературными фациями метасоматитов и импрегнаций пород сульфидами, обычно пиритом. В настоящей статье некоторые вопросы формирования околорудных изменений, установление морфологии, зональности и характерных особенностей минеральных парагенезисов и соотношение их с оруденением, рассмотрены на примере Тутхунского рудного поля Малого Кавказа.

Ключевые слова: центральная часть Малого Кавказа, участок, золото, вторичные кварциты, золото-кварцевые рудные зоны.

Тутхунское рудное поле в административном плане относится к Кельбаджарскому району. Оно занимает частично северный склон Мыхтокянского хребта в верхнем течении р. Тутхун - правого большого притока р. Тертер и расположена на юго-западном фланге Сарыбабинского синклинория в полосе сопряжения последнего с юрско-

меловым комплексом Лачинского антиклинория [5, 7]. Рассматриваемый район, как и вся Гейча-Акеринская зона, связана с развитием северо-восточной ветви трансрегионального мезозойского Анатолийского разлома.

В строении рудного поля принимают участие осадочные и вулканогенно-осадочные образования мела и среднего эоцена, несогласно залегающие на палеозойском (докембрийском?) кристаллическом субстрате и перекрытые андезито-базальтовыми лавами верхнетретично-четвертичного возраста (рис.1).

В рассматриваемой площади широко распространены близкие по возрасту и петрографическому составу интрузивные аналоги более молодых наземных формаций, представленные разнообразной серией магматических образований. Все они послесеноманского и, большей частью, послекампанского возраста.

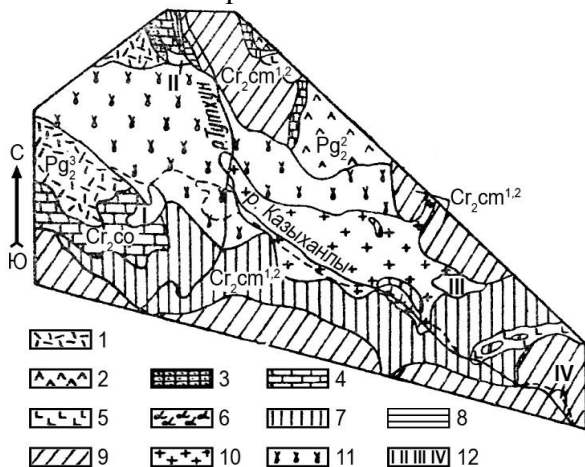


Рис. 1. Схематическая геологическая карта бассейна р. Тутхун (составил А.Мамедов, с учетом данных О.Гамзаева и др.) 1-верхний эоцен-гидротермально-измененные андезиты и туфобрекчи; 2-средний эоцен-туфы и туфопесчаники; 3-нуммулитовые известняки среднего эоцена; 4-кампан-маастрихтский ярус-мергелистые известняки; 5-постсантонские габброиды; 6-постсантонские амфиболиты; 7-сеноманский ярус-роговики; 8-эпидозиты; 9-сеноманский ярус-конгломераты, аргиллиты, песчаники, линзы известняков, туфопесчаники и гравелиты; 10-кварцевые диорит-порфиры, адамеллит-порфиры и гранодиорит-порфиры (III фаза); 11-кварцевые и бескварцевые диориты, тоналиты, гранодиориты (II фаза); 12-скарновые участки: I-Южно-Тюркючеванский; II-Северо-Тюркючеванский; III-Кызылитанский; IV-по тропе из сел. Тюркючеван в сел. Казыханлы

Наиболее древними интрузивными породами являются серпентинизированные и оталькованные ультраосновные породы, приуроченные к локальным антиклинальным структурам и прорванные мел-

кими интрузивными телами основного, среднего и кислого состава.

Анализ литературных данных [1, 4, 6-8] позволяет выделить среди интрузивных пород послепалеозоя две возрастные группы гранитоидных интрузивов: эоценовые и плиоценовые.

Тутхунское рудное поле располагается в Калабойнинской синклинали, приурочиваясь к центральной части Казаханлинской антиклинали. Последняя осложняется послеверхнеэоценовыми субвулканическими и гипабиссальными гранитоидными телами Казыханлы-Заргулинского интрузивного комплекса, отдельными небольшими выходами (от 1 до 5 кв. км) обнажающегося на поверхности. Становление интрузива контролируется [6, 7] внутриблоковым разломом глубоко заложения Казыханлычайской тектонической зоны (рис. 2).

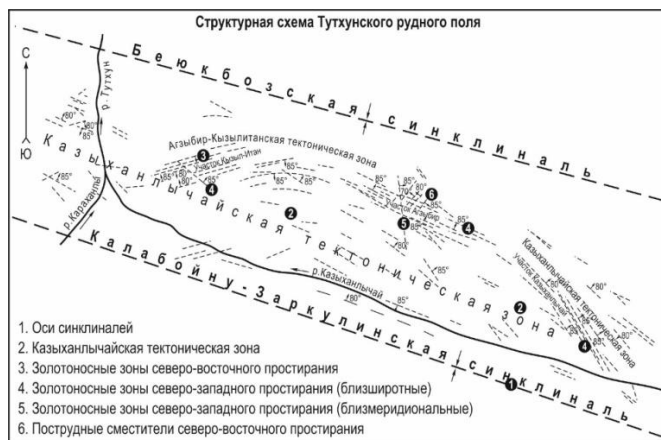


Рис.2

По некоторым косвенным данным в составе Казыханлы-Заргулинского по крайней мере двухфазного интрузива присутствуют габброиды (1 фаза) и гранитоиды (2 фаза). Они прорывают альб-сеноманское и среднеэоценовые отложения, оказывая на них контактовое воздействие, метасоматически преобразуя в пропилиты, листовиты, березиты, и, особенно, вторичные кварциты. По своей форме Казыханлы-Заргулинский интрузив относится к крупному трещинному плутону, вытянутому в северо-западном направлении ($300-310^\circ$), вдоль долины р. Тутхун. Его размеры по простиранию более 10 км, по падению не менее 300 м, мощность 0,2-2 км. Вероятно всего, массив фиксирует один из раннетретичных разломов, сопровождающийся региональными структурами района, в частности, с осью упомянутой выше Казыханлинской антиклинальной складки, сложенной вулканогенно-осадочными образованиями мела. В эндоконтакте интрузива образовались

роговики и скарны. Наиболее распространенными являются скарны, образовавшиеся за счет мергелистых известняков, известковистых песчаников и интрузивных пород с гнездами и линзами магнетита, гематита, пирита и реже халькопирита.

Вдоль тектонических нарушений установлены полнокристаллические породы, главным образом, роговообманково-биотитовые кварцевые диориты, которые в краевых частях переходят в гранодиориты. Породы интрузива вдоль контактов с вмещающими породами и, вероятно, в кровле сопровождаются их субвулканическими аналогами (кварц диоритовыми порфиритами и кварц монцитит порфиритами). Все интрузивные породы третичного возраста представляют единый комплекс комагматических образований, по-видимому, родственных также эоценовых андезитов и их туфов, развитых в пределах смежных синклинальных структур. Все они, вероятно, представляют единую вулканоплутоническую ассоциацию.

Позже них формировались жильные породы, а также субвулканические породы того же комплекса, на завершающем этапе которого образовались золотоносные участки рудного поля. Широко развиты кольцевые и полукольцевые (дуговые) разломы, контролирующие направление жильных схизолитов, а также золотоносных кварцевых жил и гидротермально измененных зон, которые накладываются на все составляющие интрузивного комплекса.

Дайки пересекают породы интрузива и уходят во вмещающие вулканогенно-осадочные образования верхнего мела на расстоянии до нескольких километров от контактов интрузива (рис.3). По минеральному составу дайки приближаются к плутоническим и субвулканическим породам комплекса, но по строению и структурам близки к породам эффузивной фации. Большинство из них могут быть названы интрузивными андезитами и трахиандезитами (рис.4). Именно эту серию жильных образований многие авторы (Ш.Азизбеков, М.-А.Кашкай, Р.Абдуллаев, И.Ситковский и др.) относили к формации поздних «малых» интрузий. Появление в районе золотого оруденения эти авторы связывают с постмагматической деятельностью малых интрузий. Интересно, что М.Б. и Н.И.Бородаевские ранее на примерах многих золоторудных месторождений Урала показали структурную связь между дайками, завершающими развитие гранитоидных интрузивных комплексов и золоторудными жилами. Те и другие используют в своем размещении единые структуры более раннего периода развития.

Большинство даек дорудные, ориентированы на северо-запад и вмещают рудные тела, либо же пересекаются ими. Дайки наиболее ранней серии, представленные пироксен-роговообманковыми порфи-

ритами (диабазовыми порфиритами), преимущественно развиты на Агзыбирском участке (рис.5), частично Кызыл-Итанском и имеют явно подчиненное значение на Казыханлинском и Заргулинском участках. Выше участка Агзыбир, где они наиболее развиты, простирание их восток-северо-восточное. Они представляют собой корни нижнесенонского вулканизма, широко представленного в рудном поле.

Природа трещин, выполненных указанными дайками, своеобразна и свидетельствует об их связи с одним из новых элементов структуры рудного поля. По-видимому, таким элементом, возникшим в этот период, явилось поперечное поднятие, которое подчеркивает выход наиболее древних отложений альба вдоль оси Казыханлы-Заргулинской антиклинали.

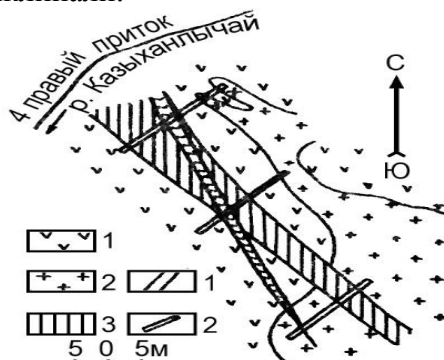


Рис. 3. Взаимоотношение порфиритов (1), гранитоидов (2), даек роговообманкового диоритового порфирита (3) и золотоносных зон СЗ направления (4). Левый склон четвертого правого притока р. Казыханлычай.



Рис. 4. Смещение дайкой интрузивных андезитов жильной апофизы пироксен-роговообманково-диорит порфиритового состава (зарисовка обнажения у слияния рек Казыханлычай и Тутхун).

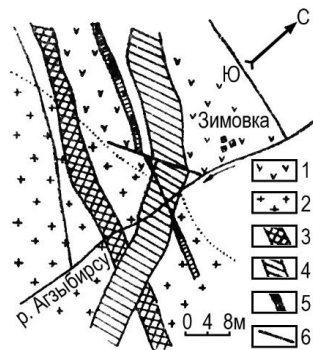


Рис. 5. Возрастное взаимоотношение даек пироксен-роговообманковых порфиров, диоритовых порфиров, гранитоидов и золотоносных зон СЗ направления. Участок Агзыбир. 1-порфириты; 2 гранитоиды; 3-дайка пироксен-роговообманковых порфиров; 4-дайка диорит-порфиров; 5 золотоносная антимонитсодержащая зона № 4; 6-линия сбросо-сдвига

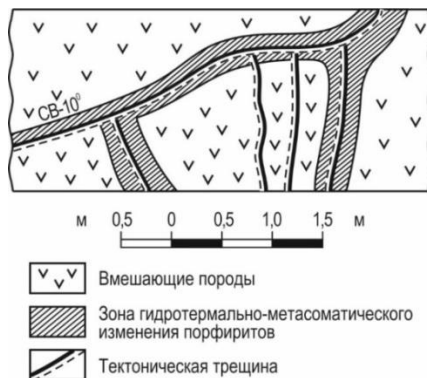


Рис. 6. Стык нарушений северо-западных и северо-восточных направлений

Участки Агзыбир и Кызыл-Итан находятся на крыльях этого поперечного поднятия, при формировании которого наибольшему раскрытию подвергались близмеридиональные трещины, параллельные оси поднятия (рис. 6). Аналогичные дайки ранних серий в других участках пользуются ограниченным распространением и простираются на участке Заргули в близширотном направлении, а на участке Казыханлы в запад-северо-запад (рис. 7). Подобная неоднородность в размещении даек, включая и последующие поколения, свидетельствует о том, что различные части рудного поля, начиная со времени формирования жильных пород и в последующий рудный этап, испытывали неоднородную деформацию. На каждом из рудных участков дайки разных поколений, простирающиеся примерно в одном румбе, тем не менее испытывают азимутальное отклонение простираения от одного поколения к другому.

На участке Агзыбир выделяются четыре последовательных поколений даек, простирающихся в северо-западных румбах с отклонением даек каждого последующего поколения к северу и пересечением даек предыдущих поколений. На всех участках в период усложнения их структуры несколькими поколениями жильных магматических пород план деформации резко изменялся в периоды между внедрениями даек последующего поколения. Позднее сформировались вышеупомянутые дайки интрузивных андезитов и трахиандезитов, интрузивных дацитов и гранодиорит-порфириров. Поблизости от гранитоидных массивов или в контурах последних, дайки сгущаются и возникают структурно обособленные дайковые поля. Наибольшие по размерам и протяженности дайки представляют собой систему преимущественно северо-восточных роев (свит), прослеженных на расстоянии 1-2 и более км.

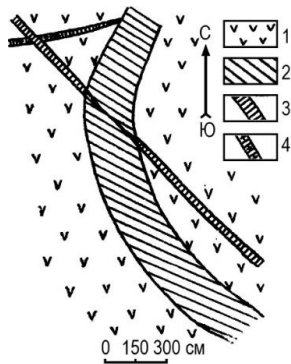


Рис. 7. Возрастное взаимоотношение дайки диоритового порфирита и двух минерализованных трещин различного направления. Участок Казыханлы. 1-порфириты; 2-дайка; 3-золотоносная зона СЗ направления; 4-галенитоносная зона СВ направления

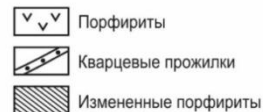
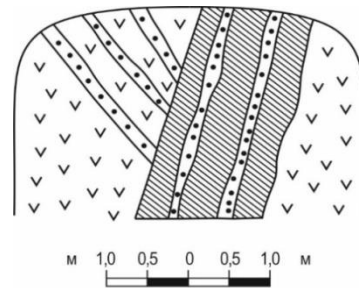


Рис. 8. Проникновение кварцевых прожилков за пределы зон измененных пород (зарисовка забоя штольни).

Образование большинства золоторудных проявлений рассматриваемой площади, да и всего региона, как правило, сопровождается определенными изменениями вмещающих пород [1, 2, 6-8, 10]. Эти изменения, обозначаемые как околожильные или, в более общей форме, как околорудные, гидротермально измененные, распространены обычно более широко, чем собственные рудные тела, но всегда в той или иной мере связаны с образованием рудных тел. Во многих случаях на определении возраста этих новообразований основываются выводы

о возрасте золотого оруденения и соответственно направляются поисково-разведочные работы.

По мнению большинства исследователей, оруденение Тутхунского золоторудного поля генетически связано с интрузивной деятельностью Казыханлы-Заргулинского гранитоидного комплекса, хотя такая связь, скорее всего, может быть названа парагенетической, учитывая наложенный эпигенетический характер минерализованных зон относительно всех магматических образований массива. Об этом свидетельствуют следующие факты: пространственная приуроченность рудных участков и гранитоидных интрузивов к одной и той же структуре; наличие оруденения в гранитоидных телах; наличие аналогичных минералов и элементов – примесей в составе руд и пород; наблюдаемая минералогическая зональность по отношению к интрузивам; локальная приуроченность золотоносных гидротермально измененных пород, а часто и оруденения, к субвулканическим аналогам интрузивных пород, их относительная одновозрастность.

Между тем, при решении вопроса возраста и генезиса золотого оруденения не всегда достаточное внимание уделяется соотношениям гидротермально измененных пород, жильных образований и рудных тел, так как многие исследователи обычно считают оруденение и изменение вмещающих пород результатом единого процесса.

Полученные данные позволяют прийти к принципиально иным выводам по затронутому вопросу.

В Тутхунском рудном поле широко проявились гидротермально метасоматические процессы, приведшие к зеленокаменному перерождению (пропилитизации) пород вулканической фации на больших площадях и образованию кальцит-хлоритовых, хлорит-альбитовых, хлорит-кварц-эпидотовых пропилитов. Пропилитизации подвержены также породы субвулканической и плутонических фаций в эндоконтактной полосе шириною 100-200 м. В отдельных участках на пропилитизацию накладываются локальная аргиллизация и алунитизация. Последние пространственно тесно сопряжены и выражены в образовании за счет первичных вулканитов сольфатарно измененных пород, состоящих из тонкозернистого кварца, глинистых минералов, пирита, алунита, опала.

Более интенсивно гидротермально метасоматические преобразования проявились в лежащем боку золотоносных зон, где вмещающие породы нацело замещены вторичными минералами, т.е. превращены в метасоматические породы. Метасоматиты в направлении снизу вверх и от центра месторождения к его периферии сменяются частично измененными породами.

Внешние зоны отвечают более высокотемпературным фациям пропилитов - альбит-актинолитовым, альбит-эпидот-актинолитовым и биотитовым (слабо), развитые, главным образом, в теле гранитоидов; область среднетемпературной пропилитизации, ближайшие к трещинной полости зоны, сложены слюдясто-карбонатными метасоматитами – эпидот-хлоритовыми, каолинит-серицит-кварцевыми и серицит-хлорит-кварцевыми разностями; область околотрещинной низкотемпературной пропилитизации состоит из кварц- гидрослюдисто-каолиново-карбонатных образований с железистыми карбонатами, сульфидами и подчиненными минералами группы алунита, обычно с прожилками и линзочками халцедоновидного кварца и каолинита. Эти новообразования отмечаются на значительно более низких гипсометрических уровнях вдоль трещин и зон повышенной пористости и трещиноватости, связанных с нарушениями, контактами дайковых пород и т.д.

Таким образом, в строении измененных пород, четко проявлена вертикальная зональность, позволяющей считать их во многом подобными эпитермальным золоторудным месторождениям третичной формации.

Золотоносные тела занимают определенное положение в этой зональности, располагаясь на границе между метасоматитами и частично измененными породами, т.е. зоны, сложенные сульфидами, являются минеральными фациями общего ореола гидротермально-метасоматических изменений.

Строение и состав таких зон отвечает определенным по глубине вскрытия участкам Тутхунского рудного поля и не во всех случаях присутствует совместно. Наиболее низкотемпературные ассоциации лучше выражены на уровнях меньшего среза и проникают на значительную глубину лишь вдоль хорошо проработанных трещинных зон. По своему составу они обнаруживают заметное отличие в породах различного первоначального состава, приближаясь к листовенитам в породах ультраосновного состава, или каолинит-гидрослюдистым березитам в породах кислого состава.

Формирование этих ореолов охватывает преимущественно последайково – предрудный (допродуктивный) период формирования рудных зон, но с ними тесно ассоциируют наиболее поздние в их составе минералы ранней рудной стадии - гнездовидные и прожилковые скопления крупнозернистого кварца и рассеянные вкрапления крупнокристаллического пирита, испытывающие отчетливое дробление и перекристаллизацию в последующие поздние стадии.

В глубинной зоне породы подвергаются пропилитизации под воздействием щелочных перегретых растворов сульфатно-гидрокарбо-

натно-хлоридного состава. Выше, в зоне вскипания таких растворов и парообразования натрово-хлоридных растворов окружающие породы подвергаются обильной серицитизации и окварцеванию. Реакции таких растворов должны быть (Р.Фолк) слабощелочные или нейтральные. Серицитизированные породы выше сменяются кварц-карбонатными (часто с цеолитами) окварцованными породами с адуляром и еще выше каолинитами и вторичными кварцитами. Состав верхних зон свидетельствует о их возникновении в результате воздействия на вулканические породы кислых сульфатных растворов.

К сказанному выше следует добавить, что разным глубинам свойственна изменяющаяся активность щелочей. По видимому, с этим связана быстрая смена натровых парагенезисов минералов выше уровня вскипания растворов парагенезисами калиевых минералов (серицит, адуляр) в силу резкого повышения кислотности среды и падения растворимости сульфата и хлорида калия, относительно аналогичных соединений натрия. Важно отметить, что с измененными вулканическими породами близкого состава и подобного зонального строения ассоциируется подавляющее большинство золоторудных месторождений золото-серебряных и золото-теллурических формаций [2, 3, 9, 11, 12].

По минеральному составу описанные метасоматиты субвулканической фации глубинности проявляют большое сходство с так называемыми серными кварцитами регионов современного и недавнего вулканизма (С.Набоко). Не случайно, на вскрытых эрозией вулканах Курильских островов видны результаты гидротермальных процессов, протекавших в течении всей истории развития вулканизма и продолжающихся в нашу эпоху, что привело к образованию мощной Центрально-Камчатской зоны гидротермально измененных пород с серной минерализацией (С. Набоко, 1966; Г.Власов, 1965; А. Steiner, 1958 и др.). Аналогичные условия проявлений гидротермальных процессов имеет место и на Японских островах, Индонезийском архипелаге и в целом ряде других областей молодого и современного вулканизма.

Фации контактовых метасоматических образований в значительной степени обусловлены составом исходных пород. Вторичные кварциты образовались как за счет гранитоидных интрузивов эоцена (частично располагаясь в зоне эндоконтакта), так и за счет производных плиоценового вулканизма (дацитов, риодацитов, риолитов, их туфов и туфобрекчий).

Вторичные кварциты занимают более высокие гипсометрические отметки, развиваясь преимущественно, в полях распространения эффузивных пирокластических пород. На флангах вторичные кварциты пространственно сменяются пропилитами, сложенными

кварцем, хлоритом, кислым плагиоклазом и карбонатом. Особенно широко развиты вторичные кварциты площадного характера с многочисленными кварцевыми, менее кварц-карбонатными жилько-прожилковыми зонами северо-западного простирания, совпадающие с глубинным разломом Казыханлычайской тектонической зоны (рис.8). Они образуют выдержанные по простиранию мощные зоны изменения шириной от 200 м до 1 км, а также относительно крупные массивы изометрических очертаний. Благодаря обильной лимонитизации поля, массивы вторичных кварцитов своей специфической окраской резко выделяются на темно-сером и зеленовато-сером фоне от вмещающих их гранодиоритов и пропилитизированных пород.

По всей мощности вторичных кварцитов отмечены многочисленные реликты гранодиоритов от почти свежих до сохранивших только структуру последнего. Постоянная приуроченность их к контурам (преимущественно к эндоконтактам) эоценовых гранитоидных интрузий и ряд других геологических данных указывают на генетическую связь этих образований с эоценовыми интрузиями. Вторичные кварциты эоценового возраста представлены высокотемпературными фациями [7]. В них наряду с андалузитом присутствуют также флюорит, турмалин. В апоинтрузивных вторичных кварцитах резко преобладают кварц и серицит (мусковит); среди них по данным микроскопии выделяются такие минеральные фации как монокварцевая, андалузитовая, турмалиновая, серицитовая (мусковитовая), диккитовая, флюоритовая; в переходных к пропилитам зонах выделяются хлоритовая и кальцитовая фации [7]. Мономинеральные (чистые) фации вторичных кварцитов встречаются редко. Они, как правило, обнажаются в осевой части выходов вторичных кварцитов, по бокам которых последовательно залегают следующие разновидности (петрографические типы) [7]: кварц-андалузит-серицитовые, кварц-турмалин-серицитовые (с реликтовым плагиоклазом); кварц-флюорит-серицитовые; кварц-каолинитовые (диккитовые); кварц-серицит-мусковитовые; кварц-серицит-хлоритовые; кварц-серицит-кальцитовые породы. Среди выделенных типов вторичных кварцитов наибольшим развитием пользуются кварц-серицитовая и кварц-каолинитовая (диккитовая), которые встречаются (особенно первая) почти повсеместно и слагают значительные площади.

Оба типа вторичных кварцитов макроскопически представляют собой светло-серые, почти белые легковесные породы, обладающие более высокой пористостью по сравнению с исходными породами.

Минеральный состав вторичных кварцитов (андалузит, флюорит, турмалин, кварц, серицит), связанных с гранитоидными интрузивами

послесреднеэоценового возраста, при подчиненном развитии каолинита, хлорита, кальцита, указывает на более высокотемпературные условия их образования, по сравнению со вторичными кварцитами палеогенового возраста. Кроме того, в них часто наблюдаются реликтовый плагиоклаз, а в переходных к пропилитам зонах эпидот, хлорит, кальцит. Низкотемпературные кварц, халцедон, каолинит, диксит, алуниг, серицит являются главными породообразующими минералами вторичных кварцитов (особенно апоэффузивных) палеогенового возраста.

О давлениях, при которых формировались вторичные кварциты, можно судить по геологическим данным. Как было отмечено, возраст интрузивов, с которыми они связаны, определяется как позднесреднеэоценовый. Мощность надинтрузивной толщи доинтрузивного возраста, составляющая 2,5-3 км (А.Асланян, 1958), может быть принята как минимальная глубина формирования вторичных кварцитов. На глубине 300-500 м гидротермальное изменение, имеющее в пределах рудного поля обычно площадное распространение, пространственно ослабевает. По мнению Д.С.Коржинского (1961), в субвулканических условиях метаморфизма метасоматиты средней и тем более высокотемпературной ступени не образуются. Присутствие халцедона, алунигта, каолинита и других минералов показывают, что они образовались в низкотемпературных условиях.

Анализ всего объема имеющихся разведочных материалов указывает на существенную сложную зависимость между изменяющейся морфологией рудных зон, особенностями их внутреннего строения и концентрации золотого оруденения. Последние крайне не выдержанно и наряду с преобладающим в рудных зонах бедным оруденением (Au обычно до 0,1-2 г/т) обнаруживают более высокую концентрацию, в пределах 10-20 г/т в локальных гнездах и рудных столбах – бонанцах. Недостаток разведочных данных не позволяет в настоящее время судить о размерах таких столбов, их морфологии и скоплении. Вместе с тем, тот же анализ распределения золотого оруденения разведочных рудных зон (в частности, участок Кызыл-Итан, штольни №52 и 56), позволяет высказать предварительные суждения о влиянии некоторых элементов внутреннего строения рудных зон на концентрацию золотого оруденения.

Становится известно, что содержание золота прямо не связано с суммарной мощностью золоторудных прожилков главной рудной стадии. Значительно чаще содержание золота увеличивается в тех участках рудных зон (опробованных на всю мощность измененных пород), где суммарная мощность прожилков является наименьшей. Такие участки рудных зон почти во всех случаях совпадают с местами их за-

метных перегибов, где азимуты простираения и падения зоны резко изменяются в пределах до 10-15°. В межрудные этапы формирования рудных зон такие участки могли служить упорами сколовым перемещениям и благодаря этому оставались относительно закрытыми, что подтверждается сокращением общей мощности прожилков главного рудного этапа и нередким отклонением их в краевые части зон измененных пород, иногда выходом за их пределы.

Несмотря на это, именно в таких участках, по-видимому, возникли более благоприятные условия для отложения золота и ассоциирующих сульфидов и сульфоантимонитов свинца в главную рудную стадию. Наряду со структурным фактором локализации золотого оруденения существует, возможно, более важный физико-химический фактор отложения золота и его спутников. Таким фактором мог служить более застойный режим гидротермальных растворов в местах их более стесненной циркуляции.

Вероятно, в таких условиях транспортируемые растворами сложные соединения тяжелых металлов, в том числе золота, легче подвергались изменению и распаду, что привело и более богатой минерализации участков рудных зон с отмеченными выше особенностями.

Особенности Тутхунского рудного поля – наличие дорудных аргиллизитов, нацело замещающие низкотемпературные пропилиты и гидрослюдистые изменения в надрудной золотоносной зоне частичных изменений, которые носят околотрещинный характер, что привело к образованию обеленных линейных зон, сложенных преимущественно гидрослюдами и глинистыми минералами. Мощность таких зон первые десятки сантиметров, протяженность до десятки метров. Аргиллитовые и гидрослюдистые изменения наложены на пропилитовые, синхронны с рудоотложением и, по-видимому, вызваны теми же гидротермальными растворами. Аргиллизация прослеживается на глубину более 200 м. Для аргиллизированных гранитоидов в пределах рудного поля отмечается несколько рядов зональности (Г.Волостных).

Внутренние зоны аргиллизации содержат один или несколько постмагматических минералов. Каолинит отмечается во всех породах внутренних зон, в том числе и в околорудных. Зона каолинизации возникла, вероятно, либо одновременно с ранним дорудным кварцем, либо раньше его. Указанная закономерность нередко нарушается благодаря фазовости в проявлении глубинного магматизма, обусловивший наложение друг на друга минеральных ассоциаций различных уровней глубинности (Г.Волостных).

Гидротермально-измененные золотоносные зоны являются основным морфологическим типом. Многие из них обладают резко варь-

ирующей мощностью от 10-20 см до 1,5-2 м (среднее 0,4-0,5 м) по их простирацию и поэтому имеют извилистые очертания. Протяженность зон от 40-50 м до 800 м и более. Расстояние между зонами 10-50 м. Золотоносные кварцевые жилы встречаются реже и приурочены к сколовым трещинам в телах гранитоидных массивов. Протяженность их 100-200 м, лишь в отдельных случаях длина их достигает 400-500 м. Преобладают жилы мощностью 15-20 см. Большинство из них имеет простое строение, однако встречаются сложные тела выполнения, обусловленные наращиванием жил по их мощности, простирацию и падению, вследствие многократного приоткрывания трещин и заполнения их новыми порциями гидротерм.

Мощность зон интенсивно измененных пород заметно возрастает при выходе рудных зон из гранитоидов во вмещающие порфириды, что объясняется более высокой пористостью и трещиноватостью порфиридов. Наряду с этим при пересечении рудными зонами даек ранних поколений морфология их по продолжении во вмещающих порфиридах, как правило, не изменяется.

Во всех случаях морфология рудных зон заметно усложняется в местах сопряжения их с более ранними системами трещин и в участках заметного изменения простираения зон, где мощность измененных пород ранней стадии рудного процесса заметно возрастает.

Дальнейшее развитие структур рудных зон и усложнение их морфологии в главную рудную стадию в основном происходит в пределах зон глубокого изменения пород. При тектонических напряжениях этой стадии зоны измененных пород являлись наименее прочными и наиболее пластичными для образования внутри них систем трещин и метасоматического проникновения последующих порций растворов, которыми были сформированы прожилки продуктивной ассоциации.

Естественно, что открытие полостей в таких трещинах возможно на коротких участках изменяющегося простираения. Вот почему все эти прожилки в пределах зон измененных пород прерывисты, линзообразны и в подавляющем своем большинстве заключены внутри зон, совпадая с ними по простираению. Есть основания предполагать, что характер деформации несколько изменяется в позднюю стадию формирования рудных зон. На это указывает почти постоянно секущее положение поздних кварц-карбонатных прожилков, часто выходящих за пределы зон измененных пород. Наиболее интенсивно такие движения проходили вдоль тех рудных зон, которые примыкали к зальбандам даек.

Штокверки переменной мощности, которые представлены жилами и прожилками, связаны с зонами трещиноватости и пользуются развитием на Казыханлинском и Агзыбирском участках. Трещины за-

лечены кварц-карбонатным материалом и сопровождаются пиритом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом, антимонитом, реальгаром, блеклыми рудами, молибденитом, самородным золотом. В отдельных кварцевых жилах (Кызыл-Итанский участок) встречаются богатые скопления пирита, молибденита, блеклых руд и др. В золотоносной полосе изредка встречаются жилы с кварц-карбонатным агрегатом, где карбонатов (кальцит, доломит) примерно сколько же, сколько и кварца [7]. Минерализация характеризуется богатым содержанием сульфидов (10-15%), оксидов, гидроксидов и т.д.

Изложенные выше данные о развитии структуры Тутхунского рудного поля могут служить основанием установления закономерностей размещения золоторудной минерализации в его пределах, которые в первую очередь управляются отношением зон золоторудной минерализации к дайкам и последайковыми элементами структуры рудного поля, локализирующими золотое оруденение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баба-заде В.М., Мусаев Ш.Д., Насибов Т.Н., Рамазанов В.Г. Золото Азербайджана. – Баку: Азербайджан Милли Энциклопедиясы. - 2003. - 424 с.
2. Баба-заде В.М., Кекелия С.А., Абдуллаева Ш.Ф., Кекелия М.А. Основные черты металлогении Кавказа. - Москва: Недра. - 2020, - 187 с.
3. Волков А.В, Савва Н.Е., Колова Е.Е. и др. Au-Ag эпиптермальное месторождение Двойное (п-ов Чукотка, Россия). // Геология рудных месторождений, - 2018, - Т.60, - №6. - с. 590-609.
4. Геология Азербайджана. Т.3. Магматизм (авт.А.Д.Исмаил-заде, Г.В.Мустафаев, М.И.Рустамов, М.Н.Мамедов). – Баку: Nafta-Press, - 2005. - 434 с.
5. Геология Азербайджана. Т.IV. Тектоника (Гейча-Акеринская зона; с.262-317 авт. А.А.Байрамов, Т.Аб.Гасанов, А.Д.Исмаил-заде, Э.Ш.Шихалибейли). – Баку: Nafta-Press, - 2005. - 506 с.
6. Геология Азербайджана. Т.VI. Полезные ископаемые Золоторудные месторождения Малого Кавказа. С. 236-272 (СВ и центральной части авт. Р.К.Гасанов). - Баку: Nafta-Press, - 2005. - 577 с.
7. Кашкай М.А., Алиев В.И., Мамедов А.И. и др. Петрология и металлогения магматических пород бассейна реки Тутхун. – Баку: АН Азерб.ССР, - 1967. - 207 с.
8. Минерально-сырьевые ресурсы Азербайджана (гл.редактор В.М.Баба-заде) (авт. В.М.Баба-заде, Д.М.Ахмедов, В.Г.Рамазанов и др.). – Баку: Азербайджан Милли Энциклопедиясы. - 2005. - 808 с.
9. Стружков С.Ф., Константинов М.М. Металлогения золота и серебра Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. – Москва: Научный мир, - 2005. - 320 с.
10. Сулейманов Э.С. Золоторудные формации Малого Кавказа. – Баку: Элм, - 1982, - 280 с.
11. Li, H. Alteration and mineralization patterns in orogenic gold deposits: Constraints from deposit observation and thermodynamic modeling / H.Li, Q.Wang, L.Yang [et al.] // Chemical Geology, – 2022. Sep.; Vol. 607, Iss. 4, – p. 121012
12. Sillitoe, R.H. Geology of the World's Major Gold Deposits and Provinces [Special publications of the society of economic geologists] / R.H. Sillitoe, R.J. Goldfarb, F.Robert [et al.]. – 2020; Vol. 23, 845p.

AZƏRBAYCANIN BAŞLICA QIZIL YATAQLARINDA HİDROTERMAL DƏYİŞMİŞ SÜXURLARLA FİLİZLƏŞMƏNİN MÜNASİBƏTİ HAQQINDA (TUTXUN FİLİZ SAHƏSİ)

V.M.BABAZADƏ, S.R.NOVRUZOVA

XÜLASƏ

Məlumdur ki, bilavasitə yer səthinə yaxın dərinliklərdə asan kəşf edilən yataqlar xeyli dərəcədə aşkar edilmişdir. Bu səbəbdən dərinlikdə yerləşən endogen yataqların axtarışına ciddi ehtiyac duyulur. Göstərilənləri nəzərə alaraq, filizyerləşdirən hidrotermal dəyişmiş süxurların nə dərəcədə praktiki və nəzəri əhəmiyyət daşımasını etiraf etməliyə (ing. – wall rock alteration). Qızıldaşıyan kvarts damarları və hidrotermal dəyişmiş süxurlar epitermal nəcis metal yataqların ən geniş yayılmış morfoloji tiplərindəndir. Bu yataqlar əksər iri qızıldaşıyan regionlarda geniş inkişaf tapmışdır. Yataqların aşkar edilməsində axtarış amili kimi hidrotermal dəyişmiş süxurların kompleks öyrənilməsi nəzərdə tutulur, hansılar ki, propillitləşmiş zonaların formalaşmasına səbəb olurlar. Propillitlər metasomatitlərin sulfidlərlə, əsasən piritlə hopmuş yüksək-, orta- və aşağı temperaturu fəsiyaları, ilk növbədə törəmə kvarsitlərlə müşayiət olunurlar.

Məqalədə Kiçik Qafqazın Tutxun filiz sahəsi timsalında hidrotermal dəyişmiş süxurların formalaşmasının bəzi məsələləri və onun filizləşməyə olan münasibəti təhlil olunur.

Açar sözlər: Kiçik Qafqazın mərkəzi hissəsi, məntəqə, qızıl, törəmə kvarsitlər, qızıl-kvarts filiz zonaları.

ON THE RELATIONSHIP BETWEEN HYDROTHERMALLY ALTERED ROCKS AND MINERALIZATION AT THE MAIN GOLD DEPOSITS OF AZERBAIJAN (TUTKHUN ORE FIELD)

V.M.BABA-ZADEH, S.R.NOVRUZOVA

SUMMARY

As is known, easily discoverable deposits that are found directly on the earth surface have, largely, already been identified, and therefore there is a need to search for endogenous deposits located at depth. Thus, the study of wall rock alteration in ore-hosting rocks is of great practical and theoretical importance. Gold-bearing quartz veins and hydrothermal alteration zones represent one of the very common types of epithermal alteration in noble metal regions. They are widely developed in many large gold-bearing regions. The most common type of changes, which is of great importance as a prospecting feature of deposits, is a complex of transformations, as a result of which propylitized zones are formed in rocks, accompanied by high, medium and low-temperature facies of metasomatites and impregnation of rocks with sulfides, usually pyrite. In this article, some issues of the formation of this complex of wall rock alteration, the establishment of morphology, zoning and characteristic features of mineral parageneses and their relationship with mineralization are considered using the example of the Tutkhuna ore field within the Lesser Caucasus.

Keywords: central part of the Lesser Caucasus, area, gold, secondary quartzites, gold-quartz ore zones.

УДК 55:502.55

**ИНТЕНСИВНОСТЬ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
ТИТАНА И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ
ИХ В РАСТИТЕЛЬНОСТИ**

С.А.ИСАЕВ, А.М. ИСМАЙЛОВА, А.Г.МАМЕДОВА
Бакинский Государственный Университет
sokrat.paleo@rambler.ru

Отношение среднего содержания элемента в золе растения к его содержанию в почвах, на которых произрастают данное растение (Ах), выявляет потенциально биохимическую подвижность элемента и следовательно, указывает на интенсивность биологического поглощения элемента. Влияние генетического фактора на интенсивность поглощения элементов проявляется при изучении интенсивности поглощения элементов, произрастающих в одинаковых ландшафтно-геохимических условиях. Изучение химического состава растительности, произрастающей на природно-аномальных площадях могут отражать влияния экологического фактора на интенсивность поглощения элементов.

Ключевые слова: растительность, почва, биологическое поглощение элемента, титан

На концентрацию элементов в растительности оказывают влияние как физико-географические условия, так и геологическая обстановка. Существенная роль принадлежит химическому составу почв, генетически связанного с материнскими породами. По [6] в формировании химического состава растений участвуют два ведущих фактора – генетический и экологический. Химический состав растений зависит в первую очередь от систематического положения растений и в меньшей мере зависит от экологических условий, т.е. первостепенное значение имеет генетический фактор. Однако на площадях развития рудных месторождений в почвах возрастает содержание подвижных форм элементов, что способствует повышенной концентрации их в растительности, т.е. на концентрацию химического элемента в растительности, в этом случае, влияет экологический фактор [8].

Отношение среднего содержания элемента в золе растения к его содержанию в почвах, на которых произрастает данное растение (A_x), выявляет потенциальную биогеохимическую подвижность элемента, следовательно, указывает на интенсивность биологического поглощения элемента.

Биогеохимические исследования были проведены в пределах двух геоморфологических структур-Большого и Малого Кавказа. На Большом Кавказе изучалась растительность на южном и юго-восточном склонах и в пределах Гусарской равнины. На южном склоне исследования были проведены на фоновых и природно-аномальных площадях, где в основном развиты породы юрского возраста. На юго-восточном склоне преобладают отложения мелового периода. Гусарская же равнина характеризуется преимущественным развитием неоген-четвертичных отложений. На Малом Кавказе изучена растительность, произрастающая на золотоносных площадях.

Титан. Кларк литосферы-450,0-10%. Максимальные содержания титана ($900,0 \cdot 10^{-3}\%$) сконцентрированы в основных породах (базальты, габбро). Минимальными содержаниями ($30,0 \cdot 10^{-3}\%$) выделяются ультраосновные породы-дуниты и др. Титан образует 67 минералов, из которых важнейшими являются рутил (TiO_2) ильменит ($FeTiO_3$), сфен $Cu[Ti(Si_4)O]$. Титан элемент не только гидролизатор, но также и комплексообразователь, что способствует расширению диапазона водной миграции.

Наименьшая миграция титана наблюдается в кислых, слабокислых, нейтральных и слабощелочных условиях. В сильно щелочных условиях интенсивность водной миграции возрастает. В сильнокислых условиях титан мигрирует катионной форме, образует растворимые соединения сульфат-иона [8], титан относится к малоподвижным мигрантам с коэффициентом водной миграции-0,07 [8], титан возможно необходим для животных, будучи малотоксичный, возможно канцерогенный [6].

Кларк золы растений- $100,0 \cdot 10^{-3}\%$ [7]. По величине коэффициента биологического поглощения (0,1) титан относится к ряду элементов среднего, слабого и очень слабого захвата ($KK < 0,7$) [8].

По [4] в золе растений континентов содержание титана равно $65,0 \cdot 10^{-3}\%$ при $B_c = 0,20$.

Наибольшим коэффициентом биологического поглощения ($A_x = 0,77$) выделяется семейство сложноцветных, минимальной ($A_x = 0,24-0,25$)-сем. зонтичных и кипарисовых. С близкой интенсивностью поглощения ($A_x = 0,62-0,65$) характеризуются бобовые, маревые, эфедровые, а также тутовые, свинчатковые, лоховые и злаковые

($A_x=0,39-0,44$) [7].

Анализ вышеприведенных данных о содержании и концентрации титана в различных видах и семействах растений, произрастающих на различных ландшафтно-геохимических условиях, позволяет сделать некоторые выводы о интенсивности биологического поглощения титана растениями. Во-первых, растения, произрастающие в нормальных условиях, характеризуются коэффициентом биологического поглощения в пределах 0,02-0,06, что указывает на слабый и очень слабый захват этого элемента растительностью. Во-вторых, в злаковых, бобовых и сложноцветных, произрастающих на природно-аномальных площадях (золоторудные месторождения) наблюдается более интенсивная концентрация титана ($B_c=0,5-1,1$). Полынь техногенно нарушенных площадей (нефтезагрязненные почвы) характеризуется более интенсивной концентрацией ($A_x=1,4$) элемента. В зоне окисления колчеданного месторождения интенсивность биологического поглощения титана даурской лиственницей уменьшается в 2 раза. В-третьих, максимальными содержаниями титана вне зависимости от условий произрастания выделяется травянистая растительность, минимальные содержания отмечаются в представителях древесной растительности.

Сравнение интенсивности биологического поглощения титана травянистой и древесной растительности, произрастающих на почвах, сформированных на юрских отложениях, выявляет преимущественную (в 6,8 раз) концентрацию элемента в травянистой растительности.

Из травянистой растительности, произрастающей на нижнемеловых отложениях были изучены лютик (лютиковые), астрагал (бобовые), папоротник. Коэффициент биологического поглощения титана колеблется в пределах 0,06-0,14 и в среднем равен 0,1. Максимальная концентрация отмечается в астрагале, минимальная - в папоротнике с существенной разницей в 2,3 раз.

Кустарниковая растительность на нижнемеловых отложениях характеризуется коэффициентом биологического поглощения в пределах 0,04-0,18 и в среднем равен 0,1.

На нижнемеловых отложениях были изучены представители следующих семейств; буковых (дуб), березовых (граб), кленовых (клен), ореховых (орех грецкий), розоцветных (груша, алыча). Коэффициент биологического поглощения колеблется от 0,02 (алыча) до 0,18 (груша) и в среднем равен 0,07.

На верхнемеловых отложениях были изучены представители двух семейств древесной растительности: буковых (бук, дуб) и березовых (граб, карагач). В интенсивности биологического поглощения титана в этих семействах существенной разницы не наблюдается

($A_x=0,09-0,11$). Среди видов выделяются растения с относительно большей концентрацией титана. Например, наименьшая, концентрация отмечается в карагаче ($A_x=0,03$). Максимальной концентрацией выделяются граб ($A_x=0,15$), дуб ($A_x=0,13$). Бук ($A_x=0,08$) занимает промежуточное положение. В целом древесная растительность, произрастающая на верхнемеловых отложениях, характеризуется коэффициентом биологического поглощения в пределах $0,03-0,15$ и в среднем равно $0,1$.

На Гусарской равнине (неоген-четвертичные отложения) были изучены клевер (бобовые), душица (губоцветные), ромашка (сложноцветные) и коровяк (норичниковые). В этих видах растительности коэффициент биологического поглощения колеблется в пределах $0,02-0,11$ и в среднем равен $0,08$. Максимальная концентрация титана наблюдается в душице и ромашке, минимальная - в коровяке.

Разница в интенсивности накопления (5,5 раз) статистически достоверная. Кустарниковая растительность представлена семейством розоцветных: боярышником и мушмулой. Коэффициент биологического поглощения колеблется от $0,06$ (боярышник) до $0,12$ (мушмула). Разница в интенсивности поглощения (2 раза) статистически достоверная. В среднем интенсивность концентраций титана в этом семействе не превышает $0,09$.

Древесная растительность равнины представлена березой (березовые) и кленом (кленовые). Коэффициент биологического поглощения колеблется от $0,06$ (клен) до $0,08$ (береза) и в среднем равен $0,07$. Разница в интенсивности накопления (1,3 раз) незначительная.

Итак, произрастающая в нормальных (фоновых) условиях растительность, характеризуется следующими особенностями интенсивности поглощения титана:

- 1) Независимо от местопроизрастания минимальной концентрацией титана выделяется древесная растительность. Травянистая растительность на юрских и нижнемеловых отложениях выделяется максимальной концентрацией титана. Минимальная концентрация этого элемента наблюдается в травянистой растительности на неоген-четвертичных отложениях.

- 2) В поглощении титана кустарниковой и древесной растительностью, произрастающих на нижнемеловых и неоген-четвертичных отложениях, отличий не наблюдается. Минимальная концентрация титана наблюдается в древесной растительности на юрских отложениях.

- 3) Сопоставление коэффициентов биологического поглощения (A_x) титана в растительности региона с соответствующими содержаниями титана в почвах выявляет, что с увеличением, содержания титана в почвах ($225,5-469,0 \cdot 10^{-3} \%$) в 2,1 раз интенсивность биологическо-

го поглощения титана травянистой растительностью уменьшается в 3,4 раз. В древесной растительности наблюдается обратная картина: с увеличением содержания Ti в почвах увеличивается интенсивность поглощения в 1,8 раз. В интервале содержания титана в почвах $225,5-367,0 \cdot 10^{-3}\%$ (увеличение в 1,6 раз) интенсивность поглощения титана древесной растительностью, увеличивается в 2,5 раз. В кустарниковой растительности при содержании титана в почвах в интервале $225,5-469,0 \cdot 10^{-3}$ существенных отличий в концентрации титана не наблюдается. Таким образом, в нормальных (фоновых) условиях интенсивность биологического поглощения титана древесной растительностью находится в прямой зависимости от содержания этого элемента в почвах, для травянистой растительности характерна обратная зависимость.

Экологический фактор, влияющий на концентрацию элементов растительностью, проявляется при изучении растительности, произрастающих на природно-аномальных площадях.

Травянистая растительность Кацдагского медно-пирротинового (татарник, папоротник) и Филизчайского колчеданно-полиметаллического (папоротник, ежевика) месторождений характеризуется коэффициентом биологического поглощения в пределах $0,001-0,003$ и в среднем равно $0,0025$. Наибольшая концентрация (в 2-3 раза) титана наблюдается в растительности Кацдагского месторождения. По интенсивности поглощения титана отдельными видами травянистой растительности Филизчайского месторождения отличий не наблюдается.

Сопоставление содержания титана в почвах над месторождениями с соответствующими коэффициентами биологического поглощения (A_x) в травянистой растительности месторождения показывает, что на колчеданных месторождениях (Кацдагское, Филизчайское) южного склона Большого Кавказа при содержании в почвах титана в пределах $311,5-496,2 \cdot 10^{-3}\%$ (увеличение в 1,6 раз) наблюдается уменьшение интенсивности поглощения титана травянистой растительностью в 2,5 раз. На золотоносных месторождениях (Перизаманлинское, Дагкесаманское) Малого Кавказа при содержании в почвах титана в пределах $52,0-140 \cdot 10^{-3}\%$ (увеличение в 2,7 раз) интенсивность биологического поглощения титана травянистой растительностью относительно высокая ($A_x=0,3-0,32$).

Кустарниковая растительность (бузина, рододендрон, черника) Филизчайского колчеданно-полиметаллического месторождения при содержании в почвах титана в количестве $496,2 \cdot 10^{-3}\%$ независимо от вида и семейства растительность характеризуется слабым и очень слабым захватом этого элемента ($A_x=0,001$), На Дагкесаманском золотополиметаллическом месторождении при содержании в почвах титана в

количестве $140,0 \cdot 10^{-3}$ % кустарниковая растительность характеризуется коэффициентом биологического поглощения в пределах 0,24-0,38 и в среднем равно 0,30. Таким образом, на золотоносных площадях Малого Кавказа при содержании титана в почвах в пределах $52,0-140 \cdot 10^{-3}$ % (увеличение в 2,7 раз) в кустарниковой растительности наблюдается увеличение интенсивности поглощения этого элемента в 1,4 раз.

Древесная растительность Кацдагского месторождения (бук, береза, клен) при содержании в почвах титана в количестве $311,5 \cdot 10^{-3}$ % характеризуется коэффициентом биологического поглощения в пределах 0,001-0,005 и в среднем равно 0,003. Максимальная концентрация наблюдается в клене (кленовые), минимальная - в березе (березовые). Растительность Филлизчайского колчеданно-полиметаллического месторождения (бук, граб, клен, каштан, тисс) при содержании в почвах титана в количестве $496,2 \cdot 10^{-3}$ % характеризуется коэффициентом биологического поглощения в пределах 0,001-0,002 и в среднем равно 0,0014.

На Дагкесаманском золото-полиметаллическом месторождении при содержании титана в почвах в количестве $140,0 \cdot 10^{-3}$ % коэффициент биологического поглощения в древесной растительности (граб, фиштак) колеблется в пределах 0,22-0,28 и в среднем равно 0,25. Разница в концентрации незначительная. Древесная растительность Перизаманлинского золото-сульфидного рудопроявления (бук, дуб, граб, клен) при содержании в почвах титана в количестве $52,0 \cdot 10^{-3}$ % характеризуется коэффициентом биологического поглощения в пределах 0,07-0,28 и в среднем равно 0,29. Наибольшая разница в интенсивности поглощения наблюдается в семействе буковых: наибольшая концентрация отмечается в дубе, минимальная в буке. Таким образом, на золоторудных месторождениях Малого Кавказа при содержании титана в почвах в интервале $52,0-140,0 \cdot 10^{-3}$ % интенсивность поглощения титана древесной растительностью увеличивается в 1,3 раз.

Сравнительный анализ интенсивности биологического поглощения титана растительностью природно-аномальных площадей с фоновыми показателями выявили следующие особенности в интенсивности поглощения:

1. Интенсивность биологического поглощения титана травянистой растительностью как фоновых, так и природно-аномальных площадей, находится в обратной зависимости от содержания этого элемента в почвах.

2. В кустарниковой растительности как фоновых, так и золоторудных площадей наблюдается прямая зависимость интенсивности поглощения от содержания в почвах, только на золоторудных площадях

это проявляется более контрастно. Интенсивность поглощения титана кустарниковой растительностью колчеданных месторождениях находится в обратной зависимости от содержания в почвах.

3. В древесной растительности, произрастающей на фоновых (нормальных и золотоносных площадях интенсивность поглощения титана находится в прямой зависимости от содержания этого элемента в почвах. Интенсивность же поглощения древесной растительности, произрастающих над колчеданных месторождениями находится в обратной зависимости от содержания в почвах. Эта закономерность [4] стыкуется с данными об уменьшении интенсивности поглощения титана древесной растительностью, произрастающей над халькопирит-пирротиновом месторождении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.А. Ландшафтно-геохимические исследования и окружающая среда. – Ростов: РГУ, - 1999, - 219 с.
2. Бойченко Е.А. Изменение соотношений металлов в эволюции растений биосферы. – Москва: Наука, - 1994. - 412 с.
3. Геохимия ландшафтов рудных провинций (Перельман А.И., Касимов Н.С. и др.) – Москва: Наука, - 1999, - 610 с.
4. Добровольский В.В. Основы биохимии. – Москва: Высшая школа. - 1998. - 413 с.
5. Ермаков В.В. Биохимические критерии и проблема взаимодействия микроэлементов. Экологические аспекты. – Москва: Наука. - 2012, - 314 с.
6. Ильин В.В. Биохимия микроэлементов (Mn, Cr, Ti, V, Mo). – Новосибирск: Наука, - 1993, - 389 с.
7. Исаев С.А., Бабаев Ф.М. Эколого-геохимическая оценка изменений в биосфере Абшеронского полуострова. – Баку: МБМ. - 2007, - 472 с.
8. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. – Москва: Астeya. - 2000. - 768 с.
9. Шварцев С.М. Гидрогеохимия зоны гидрогенеза. – Москва: - 1999, - 190 с.

TİTANIN BİOGEOKİMYƏVİ UDULMA İNTENSİVLİYİ VƏ ONUN BİTKİLƏRDƏ TOPLANMASINA TƏSİR EDƏN AMİLLƏR

S.A.İSAYEV, A.M.İSMAYİLOVA, A.Q.MƏMMƏDOVA

XÜLASƏ

Bitki nümunələrində titanın orta miqdarlarının, onun bitdiyi torpaqlarda olan miqdara nisbəti elementin potensial biokimyəvi çevikliyini aşkar edir, bu da nəticə etibarilə, elementin bioloji udulma intensivliyini göstərir. Genetik amilin elementlərin udulma intensivliyinə təsiri eyni landşaft-geokimyəvi şəraitlərdə həyat sürən bitkilərdə təzahür edir. Təbii anomal sahələrdə (kolçedan, qızıl filiz yataqlarında) olan bitkilərin kimyəvi tərkibinin öyrənilməsi ilə udulma intensivliyinə ekoloji təsir aşkar olunur.

Açar sözlər: bitki örtüyü, torpaq, elementlərin bioloji udulması, titan,

INTENSITY OF ABSORPTION BIOGEOCHEMICAL OF TI AND FACTORS AFFECTING THEIR CONCENTRATION IN PLANTS

S.A.ISAYEV, A.M.ISMAILOVA, A.G.MAMMADOVA

SUMMARY

The ratio of the average content of an element in the ash of a plant to its content in soils. On which this plant (Ah) grows, the element potential for biochemical mobility affects and, therefore, indicates the intensity of biological absorption of the element. The influence of the genetic factor on the intensity of absorption of elements is manifested when studying the intensity of absorption of elements growing in the same landscape and geochemical conditions. The study of the chemical composition of plants growing on natural-anomalous areas may reflect the influence of the ecological factor on the intensity of absorption of elements.

Keywords: plant, biological absorption of elements, titanium

УДК 548.706.6

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТА
ЮГАВАРАЛИТА - $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ К.Г.РАГИМОВ¹, В.Н.ХРУСТАЛЕВ², У.А.ЮЗБАШОВА¹¹Бакинский Государственный Университет²Российский университет дружбы народов

ker_ahp@mail.ru

Для уточнения структуры цеолита югаваралита определены параметры ячейки ($a=6,7206(2)\text{Å}$, $b=13,9915(5)\text{Å}$, $c=9,8564(4)\text{Å}$; $\beta=108,2680(10)^\circ$; $v=880,14(5)\text{Å}^3$, пр.гр. Pn) и получен полный набор интенсивностей отражений на дифрактометре АРЕХ-II ($\text{Mo}, \text{K}\alpha$ -излучения). По результатам РСА уточнена координаты атомов с анизотропными температурными поправками $R_t=0,016$ ($wR_z=0,047$) и установлена кристаллохимическая формула минерала $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$. Выявлено, что в структуре цеолита образуются тетраэдрические радикалы трех типов: четырехчленные кольца с составом ($\text{AlSi}_3\text{O}_{12}$), тетраэдрические цепочки с составом ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$) и (Si_4O_{12}). В результате полимеризации разнотипных тетраэдрических радикалов образуется каркас в котором формируется ствол колодец с восьмичленными сечениями. В последнем располагаются атомы кальция, которые координируются с четырьмя мостиковыми атомами кислорода и четырьмя молекулой воды, где $(\text{Ca}-\text{H}_2\text{O})_{\text{cp}}=2,464\text{Å}$ и $(\text{Ca}-\text{O})_{\text{cp}}=2,50-3,0\text{Å}$. В каркасе длины связей и значения валентных углов: $(\text{Si}-\text{O})_{\text{cp}}=1,610\text{Å}$, $(\text{Al}-\text{O})_{\text{cp}}=1,733\text{Å}$, $(\text{O}-\text{Si}-\text{O})_{\text{cp}}=109,30\text{Å}$, $(\text{O}-\text{Al}-\text{O})_{\text{cp}}=109,53\text{Å}$. Выявлены структурно-генетические особенности формирования тетраэдрического каркаса югаваралита и вяжущие свойства Са-цеолитов.

Ключевые слова: цеолит, югаваралит, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура цеолита югаваралита из различных месторождений мира, была объектом исследования ряда авторов (Kerr I.S., Williams D.J, 1967, Leimer, H.W, Slaughter, M, 1969, Hawkins, D.B. 1986). В работе (Williams D.J, 1965) показано, что в тетраэдрическом каркасе югаваралита по межатомным расстояниям выделяются AlO_4 и SiO_4 тетраэдры. Установлено, что атомы кальция координируются четырьмя атомами кислорода и четырьмя молекулами воды. Авторы работы (Leimer, H.W, Slaughter, M, 1969) указывают, что атомы Al и Si в

тетраэдрических позициях статистически распределены. Атомы кальция статистически распределены в двух кристаллографических позициях и координируются четырьмя атомами кислорода и пятью молекулами воды. Одна позиция полностью заполнена молекулой воды, а в остальных кристаллографических позициях статистически разупорядочена. В работе (Kvick F., Artioli G., Smith J.V. 1986) установлены положения AlO_4 и SiO_4 тетраэдров и выявлено, что атом кальция координируется с четырьмя мостиковыми кислородами и с четырьмя молекулой воды. С учетом неоднозначных результатов полученных в результате вышеуказанных расшифровок прецизионно уточнена структура цеолита.

Определение структуры. Образцы югаваралита представлены из коллекции минералогического музея Киевского Государственного Университета. Описанный состав минерала (в вес %): SiO_2 -59.86; Al_2O_3 -18.64; Fe_2O_3 -0.05; CaO -11.06; MgO -0.01; Na_2O -0.11; K_2O -0.01; H_2O^+ -6.53; H_2O^- -2.89. На основе химического анализа вычислена эмпирическая формула минерала: $Al_2CaH_8O_{20}Si_6$.

Для уточнения структуры отобраны прозрачные, бесформенные монокристаллы югаваралита. В табл.1, представлены кристаллографические характеристики, экспериментальные данные и результаты исследования структуры цеолита. Структура расшифровано прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном приближении. Уточненные координаты базисных атомов и анизотропные температурные поправки проведена на основе пространственной группы – Pn (табл. 2, 3). По результатам рентген структурного анализа кристаллохимическая формула минерала представлена в виде: $Ca_2(H_2O)_8Al_4Si_{16}O_{32}$.

По значениям длины связей (табл. 4) в структуре цеолита четко выделяются (SiO_4) и (AlO_4) тетраэдры, в результате полимеризации которых образуются тетраэдрические радикалы трех типов: в первом типе радикалов (SiO_4) и (AlO_4) тетраэдры образуют четырехчленные кольца с составом $(AlSi_3O_{12})$, во втором и третьем типе тетраэдры создают цепочки. Одна цепочка состоит только из (SiO_4) тетраэдров, в другой цепочке кремно-кислородные и алюминий-кислородные тетраэдры чередуются. Составы цепочек соответственно (Si_4O_{12}) и $(Al_2Si_{12}O_{12})$. В результате полимеризации разнотипных тетраэдрических радикалов образуется каркас, где формируется тетраэдрический ствол - колодец с восьмичленными сечениями (рис 1.). Образование тетраэдрического каркаса югаваралитового типа из вторичных структурных составляющих, можно представить в виде: $2(AlSi_3O_{12})$ (четырёхчленная кольца)+ $Al_2Si_2O_{12}$ (смешанная цепочка) + (Si_4O_{12}) (цепоч-

ка) \rightarrow Al₄Si₁₂O₃₂ (каркас).

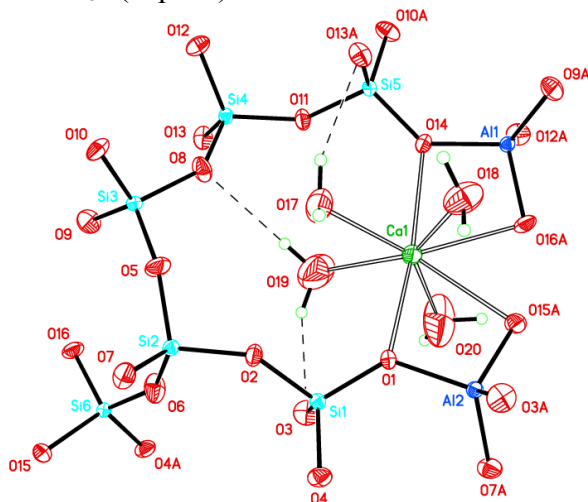


Рис.1. Расположения атомов кальция и молекулы воды в структуре югаваралита (пунктирными линиями показаны водородные связи)

В тетраэдрическом каркасе в восьмичленных пустотах располагаются атомы кальция и молекулы воды. Атомы кальция координируются четырьмя молекулами воды и четырьмя мостиковыми кислородами, которые связывают (SiO₄) и (AlO₄) тетраэдры. Координационные молекулы воды с мостиковыми кислородами образуют водородные связи. Как видно из табл. 3 атомы находящийся в тетраэдрической позиции, имеют более стабильные анизотропные температурные параметры. Незначительные отклонение в значениях температурных множителей наблюдаются в положениях атомов кальция и молекул воды, вероятно это связано с неоднородностью длины связей между Ca-O(H₂O).

В структуре югаваралита в тетраэдрических кольцах и цепочках межатомные расстояния Si-O меняются в незначительных пределах, где (Si-O)_{ср.}=1,610Å в каждом (AlO₄) тетраэдре одно расстояние удлиненная, а остальные соответствуют идеально тетраэдрическому расстоянию, где (Al-O)_{ср.}=1,733Å (табл.4). В тетраэдрических кольцах значения валентных углов между (SiO₄) тетраэдрами в пределах O-Si-O=105,15-112,39; (O-Si-O)_{ср.}=109,3Å. В (AlO₄) тетраэдре значения пяти O-Al-O валентных углов в пределах 1077,45-114,02. В каждом тетраэдре значение одного угла укорочена 98,90 и 99,44°, (O-Al-O)_{ср.}=109,59°. В цепочке где (SiO₄)₄ и (AlO₄) тетраэдры чередуются, значения валентных углов Si₁-O₁-Al₂=130,45° и Al₂-O₃-Si₁=157,20°. В цепочках составленных из (SiO₄) тетраэдров, значения валентных углов Si₁₄-O₁₁-

$\text{Si}_5=146,25^0$, значения $\text{Si}_5\text{-O}_{13}\text{-Si}_4=152,16^0$. Значения длины связей и валентных углов в тетраэдрах кольца и цепочек показывают, что алюмо-кислородные тетраэдры относительно кремно-кислородных тетраэдров деформированы (табл.4).

В кольцах значения валентных углов между кремно-кислородными тетраэдрами $(\text{Si-O-Si})_{\text{cp.}}=152,82^0$, между разнотипными тетраэдрами $(\text{Al-O-Si})_{\text{cp.}}=153,94^0$. В цепочках из кремно-кислородных тетраэдров $(\text{Si-O-Si})_{\text{cp.}}=149,08^0$ и из алюмо-кремно-кислородных тетраэдров $\text{Si-O-Al}^1=130,45^0$ и $\text{Al-O-Si}^1=157,20^0$.

Значения валентных углов между тетраэдрическими кольцами и цепочками изменяются примерно в одинаковых пределах $(\text{Si-O-Si}^1)_{\text{cp.}}=137,29^0$; $(\text{Al-O-Si})_{\text{cp.}}=139,06^0$. Увеличение значения угла $\text{Si}_6\text{-O}_{15}\text{-Al}_2$ до $162,73^0$, вероятно связано влиянием Ca-O_{15} связей.

В восьмивершиннике атомов кальция выделяются межатомные расстояния двух типов с средними значениями $(\text{Ca-H}_2\text{O})_{\text{cp.}}=2,464$ и $(\text{Ca-O})_4=2,503\text{Å}$. Неоднородность межатомных расстояний в (AlO_4) тетраэдре и в Ca -полиэдре (табл. 4) связаны с распределением формального баланса валентности на анионах, которая компенсируется уменьшением или увеличением межатомных расстояний.

Установленные закономерности о генезисе и свойства ломонти-та (Якубович О.В. и др.,1985; Рагимов К.Г. и др.,2016), наблюдаются и в структуре югаваралита. Как отмечено тетраэдрический каркас цеолита формируется в результате полимеризации тетраэдрических колец и цепочек. Межатомные расстояния $\text{Ca-H}_2\text{O}$ и Ca-O показывают, что в процессе дегидратации цеолита, атомы кальция выделяются не в ионном, а в гидратированной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ форме. Как известно, последний обладает вяжущим свойством, поэтому Ca -содержащие цеолиты могут использоваться в качестве наполнителей цемента, где в процессе твердения тетраэдрический каркас цеолита вступит в роли арматура.

Таблица 1

Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и уточнения структуры югаваралита $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Эмпирическая формула	$\text{Al}_2\text{CaH}_8\text{O}_{20}\text{Si}_6$	
M	590.64	
T, K	296(2) K	
Излучение, λ , Å	0.71073 Å	
Сингония	Моноклинная	
Прост. группа	Pn	
Параметры ячейки	$a = 6.7206(2) \text{Å}$ $b = 13.9915(5) \text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 108.2680(10)^\circ$.

	$c = 9.8569(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
$V, \text{ \AA}^3$	$880.14(5) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
$D_x, \text{ г/см}^3$	2.229 Mg/m^3	
Коэффициент абсорбции	0.969 mm^{-1}	
F(000)	596	
Размеры кристалла	$0.15 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}^3$	
Тета-диапазон для сбора данных	$2.618 \text{ to } 28.329^\circ$.	
Диапазоны индексов	$-8 \leq h \leq 8, -18 \leq k \leq 18, -13 \leq l \leq 13$	
Собранные рефлекссы	10016	
Независимые рефлекссы	4341 [R(int) = 0.0097]	
Полнота до тэты = 25.242°	99.6 %	
Коррекция поглощения	Полуэмпирический от эквивалентов	
Max. и min. трансмиссии	0.900 и 0.860	
Метод уточнения	МНК по F^2	
Данные/ ограничения/ параметры	4341 / 2 / 262	
GOF	1.054	
Окончательный R фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0157, wR_2 = 0.0466$	
wR_2 (все данные)	$R1 = 0.0158, wR_2 = 0.0466$	
Абсолютный структурный параметр	0.015(6)	
$\Delta\rho_{\text{max.}} / \Delta\rho_{\text{min.}}$	0.425 и $-0.347 \text{ e. \AA}^{-3}$	

Таблица 2

Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре югаваралита $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ U(eq) определяется как одна треть следа ортогонализированного тензора U_{ij}

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	4604(1)	7841(1)	8161(1)	17(1)
Si(1)	5607(1)	9636(1)	5826(1)	8(1)
Si(2)	7206(1)	8508(1)	3735(1)	9(1)
Si(3)	6811(1)	6269(1)	3521(1)	9(1)
Si(4)	4620(1)	4982(1)	5130(1)	8(1)
Si(5)	4922(1)	5243(1)	8300(1)	8(1)
Si(6)	3659(1)	8748(1)	856(1)	8(1)
Al(1)	3383(1)	6447(1)	439(1)	9(1)
Al(2)	798(1)	9933(1)	3914(1)	9(1)
O(1)	5869(2)	9351(1)	7460(2)	14(1)
O(2)	7059(2)	8908(1)	5249(2)	13(1)
O(3)	3237(3)	9549(1)	4878(2)	19(1)
O(4)	6467(2)	10718(1)	5754(2)	14(1)
O(5)	7436(3)	7366(1)	3913(2)	20(1)
O(6)	5078(3)	8781(1)	2505(2)	21(1)
O(7)	9215(3)	8934(1)	3431(2)	17(1)

O(8)	5823(3)	5894(1)	4732(2)	18(1)
O(9)	5274(3)	6097(1)	1970(2)	20(1)
O(10)	9014(3)	5715(1)	3797(2)	16(1)
O(11)	4159(2)	5299(1)	6579(2)	13(1)
O(12)	5937(3)	4019(1)	5291(2)	18(1)
O(13)	2441(2)	4834(1)	3878(2)	16(1)
O(14)	4116(3)	6187(1)	8903(2)	14(1)
O(15)	4808(3)	9233(1)	-168(2)	16(1)
O(16)	3154(3)	7676(1)	274(2)	16(1)
O(17)	7180(4)	7110(2)	7248(2)	37(1)
O(18)	7958(3)	7680(2)	10163(3)	36(1)
O(19)	2731(6)	7467(2)	5661(3)	62(1)
O(20)	992(5)	8521(3)	7518(3)	68(1)

Таблица 3

**Анизотропные температурные параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре югаваралита $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фактор анизотропного сдвига
данные в форме: $-2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ca(1)	26(1)	11(1)	17(1)	0(1)	12(1)	-2(1)
Si(1)	9(1)	9(1)	9(1)	0(1)	3(1)	0(1)
Si(2)	10(1)	7(1)	9(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Si(3)	11(1)	7(1)	10(1)	0(1)	4(1)	1(1)
Si(4)	8(1)	10(1)	8(1)	0(1)	3(1)	0(1)
Si(5)	8(1)	9(1)	8(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Si(6)	10(1)	8(1)	8(1)	0(1)	4(1)	0(1)
Al(1)	10(1)	8(1)	9(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Al(2)	9(1)	8(1)	9(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
O(1)	21(1)	12(1)	10(1)	0(1)	8(1)	1(1)
O(2)	15(1)	15(1)	10(1)	-2(1)	4(1)	3(1)
O(3)	9(1)	23(1)	21(1)	1(1)	0(1)	1(1)
O(4)	14(1)	11(1)	20(1)	0(1)	7(1)	-3(1)
O(5)	28(1)	8(1)	27(1)	-1(1)	13(1)	-2(1)
O(6)	17(1)	32(1)	11(1)	-1(1)	1(1)	5(1)
O(7)	17(1)	15(1)	23(1)	-5(1)	12(1)	-7(1)
O(8)	23(1)	18(1)	16(1)	-1(1)	11(1)	-9(1)
O(9)	19(1)	24(1)	12(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
O(10)	15(1)	15(1)	17(1)	-4(1)	3(1)	5(1)
O(11)	14(1)	18(1)	9(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
O(12)	14(1)	16(1)	23(1)	0(1)	6(1)	5(1)
O(13)	9(1)	23(1)	13(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
O(14)	21(1)	11(1)	13(1)	-2(1)	9(1)	1(1)
O(15)	21(1)	12(1)	19(1)	2(1)	13(1)	0(1)
O(16)	19(1)	8(1)	21(1)	-2(1)	8(1)	0(1)

O(17)	54(1)	29(1)	36(1)	-7(1)	27(1)	-4(1)
O(18)	24(1)	30(1)	47(1)	-6(1)	3(1)	4(1)
O(19)	86(2)	47(2)	38(1)	-9(1)	0(1)	20(2)
O(20)	41(2)	119(3)	30(1)	-12(2)	-7(1)	31(2)

Таблица 4

**Межатомная расстояния d (Å) и валентные углы ω
в структуре югаваралита $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

<i>Связь</i>	<i>d</i>	<i>Связь</i>	<i>d</i>
Si(1) - тетраэдре		Si(2) - тетраэдре	
Si(1) - O(3)	1,578 (4)	Si(2) - O(7)	1,589 (4)
- O(1)	1,615(3)	- O(6)	1,604(3)
- O(4)	1,630(4)	- O(5)	1,609(4)
- O(2)	1,631(2)	- O(2)	1,626(2)
(Si(1)-O) _{ср.}	1,613	(Si(2)-O) _{ср.}	1,607
Si(3) - тетраэдре		Si(4) - тетраэдре	
Si(3) - O(9)	1,572(2)	Si(4) - O(12)	1,593(2)
- O(5)	1,609(2)	- O(13)	1,605(2)
- O(10)	1,617(2)	- O(11)	1,615(2)
- O(8)	1,625(2)	- O(8)	1,623(2)
(Si(3)-O) _{ср.}	1,606	(Si(4)-O) _{ср.}	1,609
Si(5) - тетраэдре		Si(6) - тетраэдре	
Si(5) - O(14)	1,610(2)	Si(6) - O(15)	1,601(2)
- O(10)#3	1,611(2)	- O(16)	1,603(2)
- O(13)#4	1,612(2)	- O(6)	1,607(2)
- O(11)	1,613(2)	- O(4)#5	1,627(2)
(Si(5)-O) _{ср.}	1,611	(Si(6)-O) _{ср.}	1,612
Al(1) - тетраэдре		Al(2) - тетраэдре	
Al(1)- O(9)	1,711(2)	Al(2) - O(3)	1,703(2)
- O(16)	1,731(2)	- O(7)	1,729(2)
- O(12)#7	1,731(2)	- O(15)#9	1,733(2)
- O(14)#6	1,770 (2)	- O(1)#5	1,761 (2)
(Al-O) _{ср.}	1,733	(Al-O) _{ср.}	1,732
Ca(2)-полиэдре		Ca(2)-полиэдре	
Ca(1)-O(17)	2,415(2)	Ca(1)-O(1)	2,456(2)
Ca(1)-O(19)	2,447(3)	Ca(1)-O(14)	2,479(3)
Ca(1)-O(20)	2,497(3)	Ca(1)-O(15)	2,526(3)
Ca(1)-O(18)	2,497(3)	Ca(1)-O(16)	2,572(3)
(Ca-H ₂ O) _{ср.}	2,464	(Ca-H ₂ O) _{ср.}	2,503
Угол	ω	Угол	ω

O(3)-Si(1)-O(1)	110,24(3)	O(7)-Si(2)-O(6)	112,14(10)
O(3)-Si(1)-O(4)	110,60(3)	O(7)-Si(2)-O(5)	109,60(10)
O(1)-Si(1)-O(4)	110,07(3)	O(6)-Si(2)-O(5)	110,60(10)
O(3)-Si(1)-O(2)	110,39(9)	O(7)-Si(2)-O(2)	110,08(9)
O(1)-Si(1)-O(8)	107,66(8)	O(6)-Si(2)-O(2)	108,37(9)
O(4)-Si(1)-O(2)	107,80(9)	O(5)-Si(2)-O(2)	105,86(9)
(O-Si(1)-O) _{cp}	109,46	(O-Si(2)-O) _{cp}	109,44
O(9)-Si(3)-O(5)	115,01(10)	O(12)-Si(4)-O(13)	108,16(9)
O(9)-Si(3)-O(10)	112,25(9)	O(12)-Si(4)-O(11)	113,46(9)
O(5)-Si(3)-O(10)	105,15(9)	O(13)-Si(4)-O(11)	109,50(9)
O(9)-Si(3)-O(8)	111,69(10)	O(12)-Si(4)-O(8)	112,66(9)
O(5)-Si(3)-O(8)	105,55(9)	O(13)-Si(4)-O(8)	108,69(10)
O(10)-Si(3)-O(8)	106,54(9)	O(11)-Si(4)-O(8)	104,30(9)
(O-Si(3)-O) _{cp}	109,36	(O-Si(4)-O) _{cp}	109,29
O(14)-Si(5)-O(10)#3	111,53(9)	O(15)-Si(6)-O(16)	105,15(9)
O(14)-Si(5)-O(13)#4	111,20(9)	O(15)-Si(6)-O(6)	111,99(10)
O(10)-Si(5)-O(13)#4	107,02(9)	O(16)-Si(6)-O(6)	112,39(10)
O(14)-Si(5)-O(11)	108,42(9)	O(15)-Si(6)-O(4)#5	111,89(9)
O(10)#3-Si(5)-O(11)	109,52(9)	O(16)-Si(6)-O(4)#5	108,76(9)
O(13)#4-Si(5)-O(11)	109,10(9)	O(6)-Si(6)-O(4)#5	106,71(9)
(O-Si(5)-O ¹) _{cp}	109,29	(O-Si(6)-O ¹) _{cp}	109,48
O(9)-Al(1)-O(16)	112,73(9)	O(3)-Al(2)-O(7)#8	107,45(9)
O(9)-Al(1)-O(12)#7	112,95(9)	O(3)-Al(2)-O(15)#9	112,36(9)
O(9)-Al(1)-O(12)#7	108,17(8)	O(7)#8-Al(2)-O(15)#9	112,61(9)
O(9)-Al(1)-O(14)#6	111,51(9)	O(3)-Al(2)-O(15)#9	111,49(9)
O(9)-Al(1)-O(14)#6	99,44(8)	O(7)#8-Al(2)-O(1)#5	114,02(9)
O(9)-Al(1)-O(14)#6	111,25(9)	O(15)#9-Al(2)-O(1)#5	98,90(8)
(O-Al(1)-O) _{cp}	109,34	(O-Al(2)-O ¹) _{cp}	109,74

Преобразования симметрии, определяющие эквивалентные координаты атомов:

#1 $x, y, z+1$ #2 $x+1/2, -y+2, z+1/2$ #3 $x-1/2, -y+1, z+1/2$
 #4 $x+1/2, -y+1, z+1/2$ #5 $x-1/2, -y+2, z-1/2$ #6 $x, y, z-1$
 #7 $x-1/2, -y+1, z-1/2$ #8 $x-1, y, z$ #9 $x-1/2, -y+2, z+1/2$
 #10 $x+1, y, z$ #11 $x+1/2, -y+1, z-1/2$ #12 $x+1/2, -y+2, z-1/2$

Преобразования симметрии, определяющие эквивалентные координаты атомов:

#1 $x, y, z+1$ #2 $x+1/2, -y+2, z+1/2$ #3 $x-1/2, -y+1, z+1/2$
 #4 $x+1/2, -y+1, z+1/2$ #5 $x-1/2, -y+2, z-1/2$ #6 $x, y, z-1$
 #7 $x-1/2, -y+1, z-1/2$ #8 $x-1, y, z$ #9 $x-1/2, -y+2, z+1/2$
 #10 $x+1, y, z$ #11 $x+1/2, -y+1, z-1/2$ #12 $x+1/2, -y+2, z-1/2$

Таблица 5

Координаты водорода ($\times 10^4$) и параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для югаваралита $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	U(eq)
H(17A)	7379	6502	7556	55
H(17B)	8419	7418	7523	55
H(18A)	8728	8207	10168	54
H(18B)	8779	7169	10180	54
H(19A)	3431	7001	5348	92
H(19B)	2628	8002	5114	92
H(20A)	823	8651	8376	101
H(20B)	-225	8639	6816	104

Таблица 6

Водородные связи в структуре югаваралита $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(17)-H(17A)...O(13)#4	0.90	2.27	3.136(3)	161.2
O(17)-H(17B)...O(20)#10	0.90	2.32	3.178(5)	159.7
O(18)-H(18A)...O(4)#2	0.90	2.31	3.173(3)	161.5
O(18)-H(18B)...O(12)#4	0.90	2.19	3.085(3)	176.5
O(19)-H(19A)...O(8)	0.91	2.44	3.346(4)	170.6
O(19)-H(19B)...O(3)	0.91	2.23	3.060(4)	151.2
O(20)-H(20A)...O(4)#9	0.91	2.41	3.282(3)	160.6
O(20)-H(20B)...O(2)#8	0.91	2.02	2.929(3)	179.8

ЛИТЕРАТУРА

1. Kerr I.S., Williams D.J. The crystal structure of yugawaralite. Z. Kristallogr., 1967, 125, 220-225
2. Kerr I.S., Williams D.J. The crystal structure of yugawaralite. Acta Crystallogr., 1969, B25, 1183-1190
3. Leimer, H.W., Slaughter M. The determination and refinement of the crystal structure of yugawaralite. Z. Kristallogr., 1969, 130, 88-111
4. Kvik Å., Artioli G., Smith J.V. Neutron diffraction study of the zeolite yugawaralite at 13 K. Z. Kristallogr., 1986, 174, 265-281
5. Якубович О.В., Симонов М.А. Уточнение кристаллической структуры цеолита ломонтита $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллография, 1985, 30, 624-626
6. Hawkins, D.B. Zeolite Studies I. Synthesis of some alkaline earth zeolites. Mater. Res. Bull., 1967, 2, 951-958
7. Рагимов К.Г., Багирова А.Ф., Ширинова А.Ф., Чирагов М.И. Кристаллохимические особенности ломонтита в эоценовой вулканогенной толще Талыша (Азербайджан). Известия НАНА, науки о Земле, 2016, №3-4, 16-21.

YUQAVARALIT SEOLİTİNİN - $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ KRİSTAL QURULUŞUNUN DƏQİQLƏŞDİRİLMƏSİ

K.Q.RƏHİMOV, V.N.XRUSTALEV, Ü.A.YÜZBAŞOVA

XÜLASƏ

Yuqavaralit seolitinin kristal quruluşunun dəqiqləşdirilməsi üçün monoklinik qəfəsin parametrləri ($a=6,7206(2)\text{Å}$, $b=13,9915(5)\text{Å}$, $c=9,8564(4)\text{Å}$; $\beta=108,2680(10)^\circ$; $v=880,14(5)\text{Å}^3$, fəza qrupu Pn) və əksetmə intensivliklərinin tam yağımlı APEX-II difraktometrində (Mo, K α şüalanması) alınmışdır. Rentgen quruluş analizinin nəticələrinə görə atom koordinatları anizotrop temperatur düzəlişləri $R_t=0,016$ ($wR_z=0,047$) dəqiqləşdirilmiş və birləşmənin kimyəvi formulu - $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$ kimi müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yuqavaralitin quruluşunda üç tip tetraedrik radikallar: $(\text{AlSi}_3\text{O}_{12})$ tərkibli dördüzvlü halqalar, $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12})$ və $(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ tərkibli tetraedrik zəncirlər əmələ gəlir. Müxtəlif növ tetraedrik radikalların polimerləşməsi nəticəsində səkkiz həlqəli en kəsiyinə malik quruluş gövdəsi əmələ gəlir. Quruluşun boşluqlarında yerləşən kalsium atomlarının koordinasiyasında yerləşən dörd körpü oksigeni və dörd su molekulunda atomlar arası məsafələr $(\text{Ca}-\text{H}_2\text{O})_{\text{or.}}=2,464\text{Å}$ və $(\text{Ca}-\text{O})_{\text{or.}}=2,50-3,0\text{Å}$ təşkil edir. Karkas tetraedrlərində rabitələrin uzunluğu və valent bucaqlarının qiyməti: $(\text{Si}-\text{O})_{\text{or.}}=1,610\text{Å}$, $(\text{Al}-\text{O})_{\text{or.}}=1,733\text{Å}$, $(\text{O}-\text{Si}-\text{O})_{\text{or.}}=109,30^\circ$, $(\text{O}-\text{Al}-\text{O})_{\text{or.}}=109,53^\circ$ kimidir.

Yuqavaralitin tetraedrik karkasının əmələ gəlməsinin struktur-genetik xüsusiyyətləri və Ca-seolitlərin bağlayıcılıq xüsusiyyətləri aşkar edilmişdir.

Açar sözlər: seolit, yuqavaralit, kristal quruluşu, rentgen quruluş təhlili.

REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF ZEOLITE YUGAWARALITE - $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

K.Q.RAGİMOV, V.N.KhRUSTALEV, U.A.YUZBASHOVA

SUMMARY

To clarify the structure of yugawaralite, the cell parameters were determined ($a=6,7206(2)\text{Å}$, $b=13,9915(5)\text{Å}$, $c=9,8564(4)\text{Å}$; $\beta=108,2680(10)^\circ$; $v=880,14(5)\text{Å}^3$, space group Pn) and a complete set of reflection intensities was obtained on the APEX-II diffractometer (Mo, K α radiation). Based on the results of X-ray diffraction, the atomic coordinates with anisotropic temperature corrections $R_t=0.016$ ($wR_z=0.047$) were refined and the crystal chemical formula of the mineral $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$ was established. It was revealed that tetrahedral radicals of three types are formed in the structure of yugawaralite: four-membered rings with the composition $(\text{AlSi}_3\text{O}_{12})$, tetrahedral chains with the composition $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12})$ and $(\text{Si}_4\text{O}_{12})$. As a result of the polymerization of different types of tetrahedral radicals, a framework is formed in which a well trunk with eight-membered cross-sections is formed. The latter contains calcium atoms, which are coordinated with four bridging oxygens and four water molecules, where $(\text{Ca}-\text{H}_2\text{O})_{\text{avg.}}=2.464\text{Å}$ and $(\text{Ca}-\text{O})_{\text{avg.}}=2.50-3.0\text{Å}$. In the framework, bond lengths and bond angle values: $(\text{Si}-\text{O})_{\text{avg.}}=1.610\text{Å}$, $(\text{Al}-\text{O})_{\text{avg.}}=1.733\text{Å}$, $(\text{O}-\text{Si}-\text{O})_{\text{avg.}}=109.30^\circ$, $(\text{O}-\text{Al}-\text{O})_{\text{avg.}}=109.53^\circ$.

Structural and genetic features of the formation of the tetrahedral framework of yugawaralite and the astringent properties of Ca-zeolites have been revealed.

Keywords: zeolite, yugawaralite, crystal structure, X-ray structure analysis.

UOT 550.42

**NADİR, SƏPƏLƏNMİŞ ELEMENTLƏR VƏ ONLARIN
KİÇİK QAFQAZ ƏRAZİSİNDƏ YAYILMA
QANUNAUYGUNLUQLARI
(ZƏYƏMÇAY-QOŞQARÇAY ARASI ƏRAZİNİN TİMSALINDA)**

¹ F.F.ABDULLAYEV, ²T.H. TƏHMƏZOVA
¹Nüvə Tədqiqatları Departamenti, Azərbaycan
²Bakı Dövlət Universiteti, Azərbaycan
faxraddin53@mail.ru, ttahmazova@yahoo.com

Məqalədə nadir və səpələnmiş elementlərin Kiçik Qafqaz ərazisinin Zəyəmçay-Qoşqarçay arası hissəsində intişar tapmış intruzivlərdə yayılma qanunauyğunluqları haqqında məlumat verilir. Onların qranitoid tərkibli süxurlarda daha çox rast gəlinəndi göstərilir. Bu elementlərin sərbəst minerallar əmələ gətirmədiyini və hər birinin onlara xas olan digər minerallarla əlaqədar olmasını nəzərə almaqla sonrakı tədqiqatlar zamanı diqqətin qranodioritlərə, xüsusən də kvars-diorit tərkibli süxurlara və onlarda olan uyğun monomineral fraksiyaların, xüsusən də filiz minerallarının öyrənilməsinə yönəltmək tövsiyə edilir.

Açar sözlər: Kiçik Qafqaz, nadir və səpələnmiş element, intruziv, qranitoid, analiz, qanunauyğunluq.

Nadir və səpələnmiş elementlər (Li, Se, Ga, Be, Rb, V, Nb, İn, Cs, Ta, Ge, Te, Ti, Zr, Hf, Mo, W, Cd, Re, Sc, Y, La) digər elementlərdən yer qabığında az yayılmaları, nadir müstəqil faydalı qazıntı yataqları, az miqdarda ehtiyatları və çətin hasilatı ilə fərqlənirlər. Əgər nadir elementlər müstəsna hallarda mineral birləşmələri əmələ gətirirsə, səpələnmiş elementlərin xüsusi mineral birləşmələri yoxdur və onlar əksər hallarda özlərinə oxşar və ya yaxın kimyəvi-kristallik, izomorf qarışıqlar şəklində səpələnirlər. Kifayət qədər mühüm strateji əhəmiyyət kəsb edən bu elementlər filiz kütlələrində səpələnmiş halda toplanırlar [1, 2, 3, 7, 8, 9].

Azərbaycan ərazisində müxtəlif yataqların filizləri içərisində nadir və səpələnmiş elementlər H.Əfəndiyev, F.Vəkilova, A.Heydərov, S.Bəktaşi, N.Novruzov, Z.Abdullayev, B.Balakişiyeva, Z.Babayeva, Z.Məmmədov, N.İlyasov, N.Zülfüqarlı, A.Məqribi, P.Qavrilyuk, Q.Hüseynov və b. tərəfindən öyrənilmişdir [4, 484-500].

Bu istiqamətdə aparılmış işlər içərisində Kiçik Qafqazın Azərbaycan hissəsindəki alunitlərdə də vanadium, dəmir filizində isə kobalt kimi metalların aşkar edilməsini göstərmək olar.

Tədqiqat işləri zamanı Amerika Birləşmiş Ştatlarında istehsal olunmuş rentgenflüorossent spektrometr İnnov-X qrupundan olan “Delta-X” Premium portativ analizatorundan istifadə edilmişdir. Belə ki, bu cihaz vasitəsilə təbii açılışlarda ölçmə işləri aparılmış və metalların miqdarı təyin edilmişdir (şəkil 1).



Şək. 1. “Delta-X” Premium portativ analizatoru

Sınaqların laborator analizi İCAP-6000 spektrometri ilə yerinə yetirilmişdir.

Məqalədə müəlliflərin 2013-2015-ci illərdə Kiçik Qafqazın şimal-şərq ya-

macında apardığı tədqiqat işlərinin nəticələri əks etdirilmişdir və bununla da Li, Rb, Cs, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cd, İn, Te, Ge, Re, Sc, Y, La kimi elementlərin yayılma qanunauyğunluqları və perspektivlilik amilləri nəzərdən keçirilmişdir.

Kiçik Qafqazda, o cümlədən Zəyəmçay-Qoşqarçay arası ərazidə Mezozoy yaşlı intruziv massivlər geniş yayılmışlar. Belə massivlərə Şəmkir və Daşkəsən-Gədəbəy qrupu intruzivləri aiddir [2].

Şəmkir qrupu intruzivlərinə Şəmkir antiklinoriumu ərazisində yerləşən Barum-Barsum, Cəyir, Atabəy-Slavyanka, Bayan, Qabaqtəpə, Daşbu-laq, Ərtəpə, Çanaqçı və s. xırdaölçülü intruzivlər aiddir ki, bunlarda da nadir və səpələnmiş elementlərin yayılma ehtimalı vardır.

Gədəbəy qrupuna uyğun olaraq sahələri 10 km², 80 km² və 16 km² olan Gədəbəy, Atabəy və Gilanbir hipabissal çoxfazlı massivlər və Çanaqçı kimi intruzivlər aiddir.

Barum-Barsum intruzivi Şəmkir antiklinoriumunun mərkəzi ox hissəsinə təsadüf etməklə, 20 km² ərazidə müşahidə olunur. İntruziv izometrik formaya malik olmaqla, başlıca olaraq qranodioritlərdən təşkil olunmuşdur. İntruziv ərazisində aplit, qranodiorit – aplit və s. damar tipli süxurlara da rast gəlinir. Bu intruziv əsasi tərkibli Alt Bayos vulkanitlərini və Üst Bayos kvars plagioporfirlərini yarıır. Bunların da hesabına burada kaolinləşmə, epidotlaşma və törəmə kvarsitlər müşahidə edilir. İntruzivdə rubidiuma 41,0 ppm miqdarda rast gəlinmişdir. Berillium, sezium, litium isə müşahidə olunmamışdır. Turş süxurlarda rubidiumun klarkının 0,004% olduğunu nəzərə

alsaq, onda bu elementin miqdarının Barum-Barsum intruzivində klarkdan aşağı və klark hüdudlarında olduğu aydın olur. Burada niobium, tantal və hafnium müşahidə olunmasa da, titan 376,0-7334,0, sirkonium 2,0-226,0, vanadium “iz”-12422,0, molibden 72,2-161,0, volfram 22,0-4314,0 ppm miqdarında rast gəlinmişdir. Göründüyü kimi volframın ayrı-ayrı sınaqlardakı miqdarı klarkdan ($W-1,5 \cdot 10^{-4}$) yüksəkdir. Burada digər elementlərdən fərqli olaraq vanadiumun miqdarı klarkdan yüksək olmaqla sənaye əhəmiyyəti kəsb edəcək miqdardadır. Intruzivdə yayılmış səpələnmiş elementlərdən çox az miqdarda kadmiyum təyin edilmişdir.

Barum-Barsum intruzivində nadir elementlərdən skandium və lantan kimyəvi analizin həssaslıq həddindən aşağı olmuşdur. İttriumun miqdarı isə “iz”-79 ppm miqdarında rast gəlinmişdir.

Daşbulaq intruzivi kvars dioritlərdən ibarət olmaqla 5 km² yaxın ərazini əhatə edir. Intruziv qeyri-düzgün formaya malikdir və Cəyirçayın sol sahilində eyniadlı kənd ərazisində yerləşir. Intruzivin ətraf süxurları Üst Bayos yaşlı süxurlardan ibarətdir. Intruziv cənub qərbdə piroklastik süxurları yarmışdır. Intruzivin təmas xətlərində Bat yaşlı çöküntülərin kvarslaşması, kaolinləşməsi, limonitləşməsi və epidotlaşması müşahidə olunur. Daşbulaq qranitoidinin quruluşunda qranodioritlər, kvars-dioritlər iştirak edir. Bu süxurlar açıq-boz və yaşılımtıl-boz rənglidirlər. Süxurun mineraloji tərkibində plagioklaz, çöl şpatı, kvars, hornblend, biotit və digər ikincidərəcəli minerallar iştirak edir. Filiz minerallarına çox az miqdarda rast gəlinir.

Intruziv ərazisində rubidiuma 1,0 ppm miqdarında rast gəlinir ki, bu da klarkdan azdır. Litium, sezium və berillium kimi elementlər müşahidə olunmur. Burada titana, sirkoniuma, vanadiuma, molibden və volframa rast gəlinsə də onların miqdarı uyğun olaraq 1544-1910 ppm; 116-184 ppm; 19-44 ppm; 7-225; 11-131 ppm-dir. Hafnium, niobium və tantal kimi elementlər çox az miqdardadır. Göründüyü kimi, Daşbulaq intruzivində iştirak edən metalların miqdarı onların yer qabığındakı klarkından azdır və buna görə də onlar təcrübi əhəmiyyət kəsb etmir. Bu intruzivdə səpələnmiş elementlərin (Cd, İn, Te, Ge, Re) miqdarı “iz”dən ibarətdir.

Nadir elementlərdən ittrium 27-34 ppm arasında müşahidə edilmişdir ki, bu da onun klarkından on dəfələrlə çoxdur. Burada skandium və lantan “iz” miqdarındadır.

Cəyir intruziv massivi Cəyirçay dərəsində intişar tapmışdır və Şəmkir şəhərindən 20 km cənub- qərbdə yerləşir. Intruziv 10 km²-dən çox ərazini əhatə edir. Intruziv şimal-qərb istiqamətində uzunsov olmaqla qeyri-düzgün formaya malikdir. Əsasən kvars-dioritlərdən təşkil olunmuşdur. Intruzivin ətraf süxurları Üst Bayos yaşlı kvars plagioporfirlər və piroklastik süxurlardan ibarətdir. Cəyir intruzivinin yan süxurlarla təmasında Şəmkir antiklinoriumu ərazisindəki digər intruzivlərə nisbətən daha intensiv hidrotermal

dəyişmə müşahidə olunur ki, bu da bu intruzivin şaquli yatımı və ölçülərinin kiçik olması ilə izah edilir. Hidrotermal dəyişmələr kvarslaşma, kaolinləşmə və bəzi yerlərdə törəmə kvarsitlərə keçmələrdən ibarətdir.

Cəyir intruzivi kvars-dioritlərdən başqa qranodioritlərlə də təmsil olunur. Bunlardan başqa bu intruziv üçün damar süxurları da xarakterikdir.

Kvars-dioritlərdə bu süxurlar üçün səciyyəvi olan digər minerallarla yanaşı filiz minerallarından maqnetit, apatit, sfen müşahidə olunmuşdur. Damar tipli süxurlar apilit və diabaz tərkibliyə malikdir.

Kimyəvi analizlərin nəticələrinə görə Cəyir intruzivində litiuma “iz”-0,001%, rubidiuma “iz”-0,003%, seziyuma “iz”-0,006%, berilliuma isə “iz”-0,0004% miqdarda rast gəlinmişdir. Bu sınaqlarda cihazla ölçmələr zamanı yalnız rubidiuma 2,0-56,0 ppm miqdarında rast gəlinmişdir. Litium, seziyum və berilliumun miqdarının cihazın həssaslıq miqdarından az, yəni “iz” olduğu aşkarlanmışdır. Göründüyü kimi, bu ərazidə yüngül elementlərin miqdarı klarkdan yüksək deyildir.

Bu ərazilərdə kimyəvi üsulla hafnium və niobium təyin edilmişdir ki, bunların da miqdarı uyğun olaraq “iz”-0,005 və “iz”-0,0006% qədər olmuşdur. Bu elementlərin cihazla ölçmə nəticələri belədir: titan-1279,0-5159,0; sirkonium-50,6-176,0; vanadium-22,0-350,0; molibden-“iz”-214,0; volfram-50 ppm, hafnium, niobium və tantal isə “iz” miqdarındadır.

Cəyir intruzivini təşkil edən süxurlarda səpələnmiş elementlərdən yalnız kadmiyum və qalliuma uyğun olaraq “iz”-0,0008 və “iz”-0,0003% miqdarında rast gəlinmişdir. Cihazla ölçmələrin nəticələrinə görə bu elementlər “iz” miqdarında iştirak edir.

Kimyəvi analizlərin nəticələrinə görə bu ərazidə nadir torpaq elementlərdən skandium “iz”-0,006%; ittrium “iz”-0,005%; lantan 0,0001-0,005% olmuşdur.

Nəticə etibarını ilə Cəyir intruzivində aşkarlanmış nadir torpaq və səpələnmiş elementlərin miqdarı onların yer qabığındakı klarkı qədər və ya cüzi miqdarda ondan artıqdır.

Atabəy intruzivi Zəyəmçay və Cəyirçay arası ərazidə yerləşir. Bu massiv petroqrafik cəhətdən müxtəlif tərkibə malik olmaqla, əsasən plagiokvartlardan ibarətdir. Intruzivin mineraloji tərkibində plagioklaz, kvars, hornblend, biotit, maqnetit, sfen, epidot, xlorit və s. minerallar iştirak edir. Kimyəvi analizlərin nəticələrinə görə Atabəy intruzivində az miqdarda olsa da litiuma “iz”dən-0,001%, rubidiuma “iz”dən-0,001%, seziyuma “iz”dən-0,001%, berilliuma isə 0,0001-0,0002% rast gəlinmişdir. Bu sınaqlarda cihazla ölçmələr zamanı, ancaq rubidiuma 3,0-18,0 ppm miqdarında rast gəlinmişdir. Litium, seziyum və berilliumun miqdarının cihazın həssaslıq miqdarından az, yəni “iz” olduğu aşkarlanmışdır. Göründüyü kimi, burada bu elementlərin miqdarı klarkdan yüksək deyildir.

Bu ərazi üçün göstərilən elementlərdən kimyəvi üsulla hafnium və niobium təyin edilmişdir ki, bunların da miqdarı uyğun olaraq “iz”dən-0,005 və “iz”dən-0,0006% qədər olmuşdur.

Elementlərin cihazla ölçmənin nəticələri belədir: titan 1217,0-4557,0 ppm; sirkonium 63,3-201,0 ppm; vanadium 19,0-561,0 ppm; molibden “iz”-214,0 ppm; volfram 16,0-132,0 ppm.

Atabəy intruzivini təşkil edən plagiokranitlərdə göstərilən elementlərin miqdarı cüzi miqdarda yer qabığındakı klarkından çox olsa da onların miqdarı sənaye əhəmiyyəti kəsb edəcək dərəcədə deyildir.

Qabaqtəpə intruzivi 32 km² yaxın bir ərazini əhatə etməklə qeyri-düzgün formaya malikdir. O, şimal-qərb istiqamətində 7 km qədər uzanır və forması ştokabənzərdir. İntruziv kvars dioritlə təmsil olunur. İntruzivdə çox cüzi miqdarda və tək-tək hallarda, rubidiuma kimyəvi analiz həssaslığından aşağı miqdarda 0,0007%, berilliuma isə “iz”-0,001% miqdarında rast gəlinmişdir. Turş süxurlarda rubidiumun klarkının 0,004% berilliumun isə 0,0005% olduğunu nəzərə alsaq, onda bu elementlərin uyğun olaraq qranodiorit tərkibli Qabaqtəpə intruzivində miqdarının klarkdan aşağı və klark həddlərində olduğu aydın olur. İntruzivdə litium və seziumun miqdarı kimyəvi analiz həssaslıq həddindən aşağı miqdardadır. Burada niobium, səpələnmiş elementlərdən kadmiyum təyin edilmişdir ki, bunların da miqdarı uyğun olaraq “iz”-0,0006 %, “iz”-0,0009 % arasında dəyişmişdir.

Qabaqtəpə intruzivində nadir elementlərdən skandium və ittrium kimyəvi analiz həssaslıq həddindən aşağı olmuşdur. Lantanın miqdarı isə “iz”-0,0008% miqdarında dəyişməklə rast gəlinmişdir.

Daşkəsən-Gədəbəy qrupu intruzivləri çoxfazlı və daha böyük əraziyə malik olmaqla, Daşkəsən və Gədəbəy intruzivləri kimi iki müstəqil qrup əmələ gətirir. Hər iki qrup əsasi və turş maqmanın məhsulundan ibarətdir. Bu intruzivlər 40 km² sahəni əhatə edir, Şəmkir antiklinoriumu ilə Daşkəsən sinklinoriumunun keçid hissəsində yerləşir.

Daşkəsən intruzivi çoxfazlı olmaqla 16 km² ərazini əhatə edir və endairə istiqamətində uzunsov bir formaya malikdir. İntruziv Bat çöküntülərini yarmaqla piroklastik effuzivlər, terrigen karbonat tərkibli çöküntülər arasında yerləşir. M.A.Qaşqay Daşkəsən intruzivinin dörd fazada formalaşmasını müəyyənləşdirmişdir [3].

Bunlardan birinci fazanın əsasi tərkibli, ikincinin qranodiorit, üçüncünün damar tipli leykokrat qranitaplit və plagioplit tipli, dördüncü fazanın isə əsasi tərkibli dayka süxurlarından ibarət olduğu müəyyən edilmişdir.

Daşkəsən intruzivində rubidium “iz”-102 ppm miqdarında müşahidə edilmişdir. Litium, sezium və berillium elementləri isə cihazın həssaslıq həddindən az olmuşdur. Titan 643-4804 ppm, sirkonium 65-329 ppm, vanadium “iz”-131 ppm, molibden 72-161 ppm, nəhayət, volfram isə 13-40 ppm

arasında aşkarlanmışdır. Alınan nəticələr Daşkəsən intruzivində bu elementlərin yer qabığında yayılma klarkından az olduğunu göstərir. Burada səpələnmiş elementlərin (Cd, In, Te, Ge və Re) və nadir torpaq elementlərinin (Sc, La) miqdarı “iz” qədərdir. Bu intruziv üçün də itriumun miqdarınının 3-27 ppm olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

Daşkəsən qrupu intruzivlərə aid olan Kəmərqaya kəndinin cənub hissəsində yerləşən eyniadlı əsasi (qabbro) tərkibli süxurlarda yerinə yetirilmiş ölçmələrin məqsədi bu süxurlarda olan nadir və səpələnmiş elementlərin miqdarınının qranitoidlərdə olan miqdar ilə müqayisə etməkdən ibarət olmuşdur. Kəmərqaya intruzivi 0,25 km² yaxın ərazini tutur və qeyri-düzgün formaya malikdir. İntruziv Üst Bayos yaşlı kvars porfirləri yarar. Təmas zonasında zəif buynuzlaşma, epidotlaşma müşahidə olunur. Burada Li, Rb, Cs və Be kimi elementlərin miqdarı “iz”, yəni cihazın həssaslıq hüdudundan aşağı olmuşdur. Titan 1147-4421 ppm; sirkonium 101-131 ppm; vanadium 28-62 ppm, volfram 13-23 ppm miqdarında olmuşdur. Hafnium, niobium, tantal, molibden kimi digər elementlər isə “iz” qədərdir.

Kəmərqaya əsasi tərkibli intruzivində itrium 5-9 ppm müşahidə edilmişdir. Bu intruziv üzrə alınan nəticələr göstərir ki, Zəyəmçay-Qoşqarçay arası ərazidə intişar tapmış əsasi tərkibli intruzivlərdə yayılmış nadir və səpələnmiş elementlərin miqdarı turş tərkibli intruzivlərdəkindən qat-qat azdır.

Gədəbəy intruzivi də çoxfazlı olmaqla qabbroidlərdən, kvars dioritlərdən və qranit-aplitlərdən ibarətdir. Burada birinci faza süxurları qabbro, qabbro-diorit və dioritlərlə təmsil olunur. Qabbroidlər tünd boz rəngdən qaraya qədər olmaqla, iri dənəli struktura malikdir. Birinci faza süxurları arasında dioritlər çoxluq təşkil edir. İkinci faza süxurları, əsas etibarilə, qranitoidlərdən ibarətdir ki, bunların da arasında kvars-diorit və qranodioritlər daha çox yayılmışdır. Kvars-dioritlərin mineraloji tərkibi plagioklaz, kvars, hornblend, biotit, piroksen, digər filiz və aksesessor minerallardan ibarətdir.

Qranodioritlər orta dənəli strukturaya malikdir və mineraloji tərkibində yuxarıda göstərilən minerallar iştirak edir və bu mineralların miqdarı qranodioritlərdəkindən müxtəlifliyi ilə fərqlənir. Gədəbəy intruzivində rubidiuma “iz”-39,0 ppm arasında rast gəlinmişdir. Digər elementlərdən litium, sezium, berillium isə “iz” qədər olmuşdur.

Kimyəvi analizə görə litium, rubidium və berillium aşkarlansa da, onların miqdarı klarkdan da az olmuşdur ki, bu da uyğun olaraq 0,0002-0,0009 və orta 0,0004%; 0,0008-0,007% və 0,0002-0,002% təşkil etmişdir. Eyni üsul ilə hafnium və niobium təyin edilmişdir ki, bunların da miqdarı uyğun olaraq 0,0006-0,004 % və 0,0004-0,001% , təşkil etmişdir.

Digər elementlərin miqdarı aşağıdakı kimidir: titan 349-2600 ppm; sirkonium 42,5-176 ppm; vanadium 15-62 ppm; volfram isə 15-138 ppm

olmuşdur. Burada hafnium, niobium, tantal və molibdenin miqdarı “iz”-dən ibarət olmuşdur.

Gədəbəy intruzivində səpələnmiş elementlərin miqdarı yox dərəcə-sindədir. Belə ki, burada cüzi miqdarda kadmiuma rast gəlinmişdir. Cihazla ölçmələrə görə kadmiumun miqdarı “iz”-32 ppm aşkarlanmışdır. İndium, tellur, germanium və renium isə “iz” miqdarında olmuşdur. Kimyəvi analizə görə isə kadmiumun miqdarı 0,0002% təşkil etmişdir. Ərazidə müşahidə edilmiş nadir elementlər skandium və itriumdan ibarət olmuşdur ki, bunların da miqdarı uyğun olaraq “iz” və 6,0-30,0 ppm olmuşdur. Digər tərəfdən kimyəvi analizə görə isə bunların miqdarı “iz”-0,009 və 0,0005-0,003 %-dir. Burada nadir elementlərin aşkarlanmış klarkı aşağı miqdardadır.

Gilanbir massivi turş maqma hesabına iki ardıcıl fazada əmələ gəlmişdir. Bu massivi əmələ gətirən birinci faza kvars dioritlər və plagiokranitlərdən, ikinci faza kvars dioritləri leykokrat qranitlərdən və aplit plagiokranitlərdən ibarətdir. Burada plagiokranitlər üçün albit və turş oliqoklazın çox olması səciyyəvidir.

Plagiokranit tərkibli Gilanbir intruzivi Şəmkirçayın orta axımında 16 km² ərazidə intişar tapmışdır. Bu intruziv massivi ən çox plagiokranitlərdən ibarətdir ki, bunlar da tam kristallik olmaqla açıq boz rəngə malikdirlər. Bunların mineraloji tərkibində plagioklaz, kvars, çöl şpatı, hornblend, apatit, maqnetit, epidot, xlorit və s. iştirak edir. Burada, ancaq rubidiuma rast gəlinmişdir ki, onun da miqdarı 4,0-102,0 ppm təşkil etmişdir. Litium, sezium və berilliumun miqdarı isə “iz” olmuşdur. Titan 101-31258 ppm; sirkonium 3,8-1269 ppm; vanadium 6,0-2822 ppm; volfram isə 22-4314 ppm miqdarında aşkarlanmışdır. Burada hafnium, niobium, tantal və molibden cihazın həssaslıq həddündən aşağı, yəni “iz” miqdarında olmuşdur.

Gilanbir intruzivində səpələnmiş elementlərdən “iz”-10 ppm miqdarında kadmium müşahidə edilmişdir. Yerdə qalan səpələnmiş elementlər isə cihazın həssaslıq həddündən aşağı olmuşdur. Bu intruzivdə nadir elementlərdən 778 ppm qədər itriumu rast gəlinmişdir. Nəticələr göstərir ki, Gilanbir intruzivində titan və vanadiumun miqdarı sənaye əhəmiyyəti kəsb edəcək dərəcədədir.

Ərazidə ölçüləri çox da böyük olmayan bir sıra turş tərkibli intruzivlərə rast gəlinir ki, bunlardan da biri Nuzgər intruzividir. Bu intruziv qranitoid tərkibli olmaqla endairə istiqamətinə yaxın uzanmaya malikdir. Burada kvars porfirlər çoxluq təşkil edir.

Nuzgər intruzivində rubidium 0,0007%, niobium 0,0002%, kadmium 0,0006%, lantan 0,0002% miqdarında təyin edilmişdir ki, bunlar da, göründüyü kimi, sənaye əhəmiyyəti kəsb edəcək dərəcədə deyildirlər.

Çanaxçıçay şimal-qərb istiqamətli dərinlik qırılmasına uyğun gələn çoxfazlı intruzivdir və Çanaxçıçayın sirk hissəsinə təsadüf etməklə, hər

tərəfdən riolit-dasit tərkibli süxurlarla əhatə olunmuşdur. İntruzivin ekzotəmas hissəsində qabbroidlərə rast gəlinir ki, bu da birinci faza süxurlarıdır. İkinci faza süxurları isə kvars-dioritlərdən təşkil olunmuşlar. İntruziv kütlənin mərkəzi hissəsini isə qranodiorit tərkibli süxurlar təşkil edir. Göründüyü kimi, Çanaxçıçay intruzivinin üç fazada əmələ gəldiyini söyləmək olar. Belə ki, intruziv ərazisində qabbroidlərə, kvars-dioritlərə və qranodioritlərə rast gəlinir. Burada litium 0,001-0,002%, berillium 0,001-0,002% arasında intişar tapmışdır. Hafnium, niobium, tantal və volframdan başqa, həmçinin titan, sirkonium, vanadium və molibden də təyin edilmişdir. Niobiumun miqdarı 0,002%-0,004% miqdarında aşkarlanmışdır. Digər metallara isə “iz” miqdarında rast gəlinmişdir.

Səpələnmiş elementlərdən germanium və qalliumun miqdarı təyin edilsə də, burada germanium və qallium aşkarlanmamış, kadmiyumun miqdarı isə 0,001-0,002% arasında dəyişdiyi təyin edilmişdir. Bu süxurlarda nadir elementlərdən ittrium və lantanın miqdarı uyğun olaraq 0,001-0,002% “iz”-0,001% təyin edilmişdir.

Bu tip intruzivlərdən biri də Daşkəsən filiz rayonunun şimal hissəsində, Qızılca kəndinin cənub hissəsindəki təmas zonası boyunca törəmə kvarsitlərə keçmiş kvars porfirlərdir. Burada kaolinləşmə, dəmirləşmə geniş təşəkkül tapmışdır. Burada litium 0,0001-0,002%; rubidium 0,001-0,005%, berillium 0,0001-0,0002% miqdarında intişar tapmışdır. Bu intruzivdə hafnium, niobium, tantal və volframdan başqa, titan, sirkonium, vanadium və molibden təyin edilmişdir ki, bunların da miqdarı uyğun olaraq 0,04-0,24%; “iz”-0,003%;0,002-0,007% və 0,0006-0,005% aşkarlanmışdır.

Bu intruzivdə səpələnmiş elementlərdən germanium 0,0002-0,001%, qallium isə 0,0001-0,007% arasında təyin edilmişdir ki, bunların da miqdarı onların yer qabığındakı klarkından qat-qat çoxdur.

Bu süxurlarda nadir elementlərdən ittrium və lantan təyin edilmişdir. Bunlardan birincinin miqdarı 0,0007-0,004%, ikinci isə 0,0001-0,001% təyin edilmişdir. Bu elementlərdən ittriumun miqdarı klarkdan dəfələrlə çoxdur.

Qızılca sahəsində intişar tapmış damar tipli süxurlarda germanium, molibden və ittriumun miqdarı digər intruzivlərə nisbətən çoxluq təşkil edir.

Zəyəmçay-Qoşqarçay arası ərazidə müşahidə olunan intruzivlərdən biri də Daşkəsən qrupuna aid olan Bayan subintruzividir. Bu intruziv Bayan kəndindən 5 km şimal-şərqdə yerləşməklə, günbəzvarı formaya malikdir və digər intruzivlərdən özünün sütunvarı ayrılımları ilə seçilir. İntruzivi təşkil edən süxurlar qranodiorit, kvars-dioritlərdən ibarətdir. İntruzivdə Li, Rb, Cs, Be kimi elementlərin miqdarı cihazın həssaslıq həddindən az, yəni “iz” miqdarında olmuşdur. Kimyəvi analizlə “iz”dən-0,0001% rubidium, 0,0002-0,004% miqdarında berillium aşkarlanmışdır. Nəticələrə görə bu ərazidə

berilliumun klarkdan çox, lakin onun sənaye əhəmiyyətli miqdarından az olduğu məlum olur.

Bayan intruzivində sirkonium, vanadium və volframa rast gəlinmişdir ki, onların da miqdarı uyğun olaraq 28-167 ppm; 1827-13164 ppm; 381-5586 ppm-dir. Ölçmələrin nəticəsindən intruziv üçün vanadium və volframın miqdarının klarkdan və bu elementlərə olan sənaye əhəmiyyətli miqdardan çox olduğu aşkarlanmışdır.

Bu intruzivdə səpələnmiş elementlərdən, ancaq kadmiuma rast gəlinmişdir ki, onun da ölçmələrə görə miqdarı 166,0-1343,0 ppm, kimyəvi analizə görə isə “iz”dən-0,0009% aşkarlanmışdır. Ölçmələrə əsasən digər səpələnmiş elementlərin (indium, tellur, germanium, renium və qallium) miqdarı “iz”, kimyəvi analizə görə isə aşkar edilməmiş kimi təyin edilmişdir. Burada nadir elementlərdən ittriuma “iz”dən-30,0 ppm, yəni klark hüdudunda, analizə əsasən isə az miqdarda lantana (0,0001-0,0002%) rast gəlinmişdir.

Barum-Barsum intruzivi Alt Bayos andezit bazalt formasiya süxurlarını, qərb istiqamətində isə Üst Bayos riolit plagioporfiridləri və onların piroklastolitlərini kəsməklə yan süxurlara güclü təsir etmişdir. Bu intruziyasından qərbdə sahəsi çox da böyük olmayan Ərtəpə kvarts-diorit intruzivi yerləşir. Intruzivin yer səthinə çıxışı 4 km² təşkil edir. Şimal-şərq və cənub istiqamətlərində Təmas müstəvisi yan süxurlara tərəf az meyilliliyə malik olub, ştokvari formaya malikdir. Intruziv hüdudlarında Li, Rb, Cs və Be kimi elementlər “iz” miqdarında, sirkonium 29,0-295,0 ppm, vanadium 19,0-44,0 ppm, volframa isə 162,0-7185,0 ppm miqdarında rast gəlinmişdir. Ti, Hf, Nb, Ta və Mo kimi elementlərin miqdarı “iz”, yəni cihazın həssaslıq hüdudundan aşağı olmuşdur. Ərtəpə intruzivini təşkil edən süxurlarda səpələnmiş elementlərdən 240,0-1461,0 ppm kadmium təyin edilmişdir. Digər səpələnmiş metalların (İn, Te, Ge və Re) miqdarı “iz” kimi təyin edilmişdir. Nadir elementlərdən, ancaq ittriuma 11,0 ppm qədər rast gəlinmişdir, digərləri isə (Sc, La) “iz” miqdarındadır. Ərtəpədə volframın miqdarı klarkdan çox-0,2 % olmaqla sənaye əhəmiyyəti kəsb edəcək miqdardadır.

Zəyəmçay-Qoşqarçay arası ərazidə yayılmış və xarakterizə olunan intruzivlər əsasi və turş maqma məhsulları olmaqla, çox fazalıdırlar. Onların çoxu ştokabənzər formadadır və Kiçik Qafqaz struktur qırışıqlığı istiqamətinə uyğun uzanırlar.

Nəticələr göstərir ki, Kiçik Qafqazın turş tərkibli intruzivlərində yayılan nadir və səpələnmiş elementlər əsas etibarilə onların yer qabığında yayılma miqdarı səviyyəsindədir. Lakin bu elementlər arasında V, W, Y və Ge bu və ya digər miqdarla klarkdan çoxdur və onlara daha çox kvarts-diorit tərkibli süxurlarda rast gəlinmişdir. Belə ki, kvarts-diorit tərkibli Bayan intruziyası üçün V, W və kvarts-diorit tərkibli Qızılca intruzivi üçün Y, Ge kimi elementlər səciyyəvi olduğundan bu intruzivlərin yayıldığı sahələr

perspektivli sahələr kimi ayrılı bilər.

Bayan intruzivi daxilində vanadium və volfram elementinin miqdarının minimal sənaye əhəmiyyətli tutumundan çox olduğu təsdiqlənmişdir. Belə ki, alınan nəticələrə görə vanadium 0,67%, volfram isə 0,41% miqdarında olmuşdur.

Qızılca sahəsində itrium və germanium aşkarlanmışdır. Bunların da miqdarı uyğun olaraq 0,002% və 0,0007% olmuşdur.

Ehtimal etmək olar ki, kvars-diorit tərkibli intruzivlərdə vanadiumun iştirakı bu intruzivlərdə aksesör mineral şəklində iştirak edən və vanadium saxlayan titanmaqnetit mineralları ilə əlaqədardır. Bu intruzivdə volframın iştirakı turş tərkibli süxurlarda iştirak edən sfen, ilmenit və maqnetit kimi aksesör minerallarla əlaqədar ola bilər.

H.V.Mustafayevin tədqiqatlarına əsasən, yuxarıda adları çəkilən turş tərkibli intruzivləri təşkil edən süxurəmələgətirən minerallar iki generasiyada əmələ gəlmiş, ölçüləri 8 mm qədər olan plagioklaz, kaliumlu-natriumlu çöl şpatları, biotit, hornblend, piroksen və aksesör minerallardan ibarətdir [5].

A.İ.Ginzburqun fikrincə germanium öz minerallarından başqa sfaleritin də tərkibində 10, bəzən 100 q/t iştirak edir [6]. Qızılca sahəsində yayılmış germaniumun bu sahəni təşkil edən kvars-diorit və törəmə kvarsitlərdə iştirak edən sfaleritlə əlaqəli olduğunu söyləmək olar. İtrium isə qələvi süxurlarla əlaqədardır.

Daşkəsən, Gədəbəy, Qabaqtəpə, Bayan, Cəyir və Barum-Barsum qranitoidlərində birinci generasiya plagioklaz ölçülərinin böyüklüyü, dəyişməzliyi, yəni tərkibinin sabitliyi və az da olsa, filizliliyi ilə xarakterizə olunur. İkinci generasiya plagioklazlar isə ölçülərinin kiçikliyi (1-2 mm) və müxtəlif növ filiz mineralları saxlaması, xüsusilə də sulfid filizi saxlaması ilə xarakterizə olunur. Plagioklazların hər iki generasiyasında sirkon, maqnetit və çox cüzi miqdarda digər minerallar iştirak edir.

Kaliumlu-natriumlu çöl şpatları plagioklazlardan fərqli olaraq yuxarıda göstərilən qranitoidlərdə məhdud şəkildə yayılmışdır. Onların miqdarı adətən 1-2% arasında dəyişir. Turş tərkibli intruzivlərdə biotit mineralı da iştirak edir. Biotit mineralının ölçüləri 1-3 mm arasında dəyişməklə, çox hissəsi üzrə xloritləşmə və filiz mineralları müşahidə olunur. Biotit özündə aksesör minerallar kimi maqnetit, sirkon, apatit kimi minerallar saxlayır. Bu mineralın digər bir xüsusiyyəti onun titanlı olmasıdır.

Qranitoidlərdə rast gəlinən digər minerallardan biri də hornblenddir və bu mineral kvars dioritdə rast gəlinən digər rəngli minerallardan daha çox olmaqla onun miqdarı 10-20%-ə çatır. Bəzi hallarda onlar dəyişmə prosesinin təsirindən epidotlaşma, talklaşmaya və s. məruz qalmışlar. Bu mineralın aşınmasından isə maqnetit, ilmenit kimi bir sıra filiz mineralları

əmələ gəlmişdir.

Nəticə etibarlı ilə təyin edilmişdir ki, Kiçik Qafqazın şimal-şərq yama-cında, xüsusən də Zəyəmçay-Qoşqarçay arası ərazidə olan turş tərkibli qranitoidlərin, eyni zamanda bu sahədə yerləşən sulfid yataqlarının nadir və səpələnmiş elementlərə olan potensialı çox azdır. Bunların arasında nadir elementlər baxımından bu və ya digər dərəcədə sənaye əhəmiyyəti kəsb edə biləcək yataqlar qızıllı-misli kükürd kolçedanı filizləridir ki, bunlardan da Gədəbəydə selen, tellur və germaniumdur. Nadir metallara görə perspektivli sayılan Qaşqarçayın mis-mərgümüş filizlərində selen, tellur və germanium, mis-porfir filizlərində isə bismut, selen və tellurdur. Gədəbəy ərazisində isə Qaradağ, Xar-xar mis-molibden yatağı selen, tellur və reniuma perspek-tivlidir.

Zəyəmçay-Qoşqarçay arası ərazidə yerləşən intruzivlərdə olan nadir və səpələnmiş elementlərin yayılmasını qiymətləndirmək üçün onların klark, sənaye və aşkarlanmış sənaye əhəmiyyətli miqdarları aşağıda müqayisəli şəkildə verilmişdir (cədvəl 1).

Qeyd etmək lazımdır ki, alınan kəmiyyətlər kimyəvi analizin və “ Delta-X ” Premium analizatorunun nəticələrinə əsaslanmışdır. Belə ki, “ Delta-X ” Premium analizatorundan alınmış (ppm) kəmiyyətlər 1 ppm=0,0001 % müqabilində %-lərlə ifadə olunaraq hesablanmışdır.

Cədvəl 1

Nadir və səpələnmiş elementlərin klark, sənaye və aşkarlanmış sənaye əhəmiyyətli miqdarı

Sıra №	Elementlərin adı	Klark, % (kvart-s-dioritlərdə)	Turş tərkibli intruzivlər				
			Sənaye əhəmiyyətli miqdar, %	İntru-zivlərin adı	İntru-zivlərin tərkibi	Əsas minerallar	Aşkarlanmış sənaye əhəmiyyətli orta miqdar, C-%
1	Li	0,004	0,7-1,0			spodumen lepidolit	<C
2	Rb	0,02	-			lepidolit	“”
3	Cs	0,0005	-			pollusit	
4	Be	0,00055	0,02			beril, xrizoberil	“”
5	Ti	0,8	10-20			rutil, ilmenit, loparit	
6	Zr	0,02	1,0-1,5			sirkon	“”
7	Hf	0,0001	>0,1			sirkon	“”

8	V	0,004	0,01-0,08	Bayan	kvars-diorit	plagioklaz, kvars, hornblend, maqnetit epidot, sirkon, apatit, ilmenit, pirit	0,7
				Barum-Barsum	qranodiorit		2,3
				Cəyir	kvars-diorit		0,07
				Gilanbir	plagioqranit		0,02
9	Nb	0,002	0,1-0,4			kolumbit, tantalit piroxlor, loparit	<C
10	Ta	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,1-0,2			kolumbit tantalit, piroxlor	“”
11	Mo	0,0001	0,6-1,0			molibdenit molibdeşelit	“”
12	W	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,1-1,5	Bayan	kvars-diorit	plagioklaz, kvars, kaolinit, öl şpatı, biotit, hornblend	0,4
				Ərtəpə	“”		0,3
13	Cd	$1,3 \cdot 10^{-5}$	>1,0			ostavit kadmoselit	“”
14	İn	$2,6 \cdot 10^{-5}$	>0,1			indium	<C
15	Te	$1 \cdot 10^{-7}$	0,002			qalenit, enargit sfalerit, xalkopirit kassiterit	“”
16	Ge	0,00014	-	Qızılca	“”	sfalerit	0,0007
17	Re	$7 \cdot 10^{-8}$	-			molibdenit kolumbit, tantalit	<C
18	Sc	0,0003	>50			ferrosilit, klaustalit	“”
19	Y	$2,9 \cdot 10^{-4}$	-	Daşbulaq	kvars-diorit	plagioklaz, kvars, hornblend və s.	0,005
				Daşkəsən	qranodiorit		0,0014
				Qızılca	kvars-diorit		0,002
20	La	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,2-5,5			monasit, loparit	<C

Nəticə etibarlı ilə aşkarlanmış qanunauyğunluqlar aşağıdakılardan ibarətdir:

1. Ərazidə sənaye əhəmiyyəti kəsb edəcək nadir və səpələnmiş elementlərdən volfram 0,3-0,4%, vanadium 0,007-0,7%, germanium 0,0007% və ittriya 0,002-0,005% miqdarında rast gəlinmişdir.
2. Bu elementlər, bilavasitə kvars-diorit tərkibli intruzivlərlə əlaqədardır. Bunlardan vanadiuma eyni zamanda plagiogranit tərkibli intruzivlərdə də müşahidə edilmişdir.
3. Nadir və səpələnmiş metallar turş tərkibli intruzivlərə nisbətən əsasi tərkibli intruzivlərdə az miqdarda yayılmışdır.

4. Yuxarıda göstərilən metallardan başqa, digər elementlər ərazidə klark miqdarı hüdudunda yayılmışdır.
5. İttrium elementi Daşbulaq, Daşkəsən və Qızılca intruzivində, vanadium elementi Barum-Barsum, Cəyir, Gilanbir və Bayan intruzivində, volfram Bayan, Ərtəpə intruzivində və germanium isə Qızılca intruzivində yayılmışdır.
6. İttrium, vanadium, volfram və germaniumun miqdarının kvars-diorit tərkibli intruzivlərdə yüksək miqdarda olmasına səbəb bu süxurlarda uyğun olaraq sfen qrupundan olan ittrotitan, vanadiumlu maqnetit, şeelit və sfalerit minerallarının miqdarının çox olması ilə əlaqədardır.
7. Atabəy, Cəyir və Bayan intruzivlərində yerinə yetirilmiş ölçmələrə görə götürülmüş sınaqlar eyni zamanda kimyəvi üsullada tədqiq edilmişdir. Kimyəvi analizin nəticələri "Delta-X" Premium analizatorunun göstəricilərindən yüksəkdir. Buna da səbəb kimi kimyəvi analizin dəqiqliyini, digər tərəfdən isə analizator ilə yerinə yetirilən ölçmələrin qeyri-amorf səth üzərində aparılmasıdır.
8. Ərazidə müşahidə edilən nadir və səpələnmiş elementlər filiz, xüsusən də sulfid filizi minerallarının miqdarından asılıdır. Belə ki, sulfid minerallarının çox yayıldığı sahələrdə nadir və səpələnmiş elementlərin də miqdarına daha çox rast gəlinir.

Nadir və səpələnmiş elementlər özlərinin sərbəst minerallarını əmələ gətirmədiyini və hər birinin onlara xas olan digər minerallarla əlaqədar olmasını nəzərə almaqla sonrakı tədqiqatlar zamanı diqqət qranodioritlərə, xüsusən də kvars-diorit tərkibli süxurlara və onlarda olan uyğun monomineral fraksiyaların, xüsusən də filiz minerallarının öyrənilməsinə, həm də nadir və səpələnmiş elementlərin texniki növləri üzrə öyrənilməsinə yönəldilməlidir.

ƏDƏBİYYAT

1. Azadəliyev C.Ə. Filizəmələgəlmə proseslərində metalların geokimyası və mineralogeniyası. - Bakı: Nafta-Press, - 2006. - 304 s.
2. Абдуллаев Р.Н. Мезозойский вулканизм северо-восточной части Малого Кавказа. – Баку: АН Азерб.ССР., - 1963. - 228 с.
3. Кашкай М.А. Петрология и металлогения Дашкесана. Москва, Недрa 1965, 888 с.
4. Минерально-сырьевые ресурсы Азербайджана. – Баку: Озан, - 2005, - 808 с.
5. Мустафаев Г.В. Мезозойские гранитоиды Азербайджана и особенности их металлогении. – Баку: Элм, - 1977, - 234 с.
6. Смирнов В.И., Гинзбург А.И., Григорьев Е.М. и др. Курс рудных месторождений. – Москва: Недрa, - 1986. - 360 с
7. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. Geoscience Frontiers. Volume 10, - 2019, - pp.1285-1303
8. Subhash Jaireth, Dean M. Hoatson, Yanis Mieztis. Geological setting and resources of

- the major rare-earth-element deposits in Australia. Ore Geology Reviews. Volume 62, - 2014, - pp.72-128
9. Nora K. Foley, Benedetto-De Vivo, R. Salminen. Rare Earth Elements: The role of geology, exploration, and analytical geochemistry in ensuring diverse sources of supply and a globally sustainable resource Preface. 2013, Journal of Geochemical Exploration. - pp.1–5

**РЕДКИЕ, РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ
РАСПРОСТРАНЕНИЕ НА ТЕРРИТОРИИ МАЛОГО КАВКАЗА
(на примере МЕЖДУРЕЧЬЯ ДЗЕГАМЧАЙ И ГОШГАРЧАЙ)**

Ф.Ф.АБДУЛЛАЕВ, Т.Г.ТАХМАЗОВА

РЕЗЮМЕ

В статье приведены сведения о закономерностях распределения редких и рассеянных элементов в интрузивах, обнаруженных в районе между Дзегамчай и Гошгарчаем в Азербайджанской части Малого Кавказа. Показано, что они чаще встречаются в породах гранитоидного состава. Учитывая, что эти элементы не образуют самостоятельных минералов и каждый из них связан с другими характерными для них минералами. При дальнейших исследованиях рекомендуется сосредоточить внимание на гранодиоритах, особенно кварц-диоритовых породах, и изучении соответствующих мономинеральных фракций, особенно на рудных минералах.

Ключевые слова: Малый Кавказ, редкие и рассеянные элементы, интрузия, гранитоид, анализ, закономерность.

**RARE-EARTH, TRACE ELEMENTS AND THEIR DISTRIBUTION
IN THE TERRITORY OF THE LESSER CAUCASUS
(based on the DZEGAMCHAY AND GOSHGARCHAY INTERFLUVE)**

F.F.ABDULLAYEV, T.H.TAHMAZOVA

SUMMARY

The article provides information about the patterns of distribution of rare-earth and trace elements in intrusions discovered in the area between Dzegamchay and Goshgarchay in the Azerbaijani part of the Lesser Caucasus. It has been shown that they are more common in rocks of granitoid composition. Considering that these elements do not form independent minerals and each of them is associated with other minerals characteristic of them. It is recommended that future research focus on granodiorites, especially quartz-diorite rocks, and the study of the corresponding monomineral fractions, especially ore minerals.

Keywords: Lesser Caucasus, rare-earth and trace elements, intrusion, granitoid, analysis, pattern.

УДК 553.07

**ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И
МОРФОЛОГИЯ РУДНЫХ ТЕЛ МУНУНДАРИНСКОГО
ЗОЛОТО-КВАРЦ-СУЛЬФИДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ****У.И.КЕРИМЛИ****Бакинский Государственный Университет
ulker.kerimli.76@mail.ru**

В статье рассматриваются геологическая позиция Мунундаринского золото-кварц-сульфидного месторождения. Отмечается, что месторождение представлено 20 кварцевыми жилами с золото-медным и золото-полиметаллическим оруденением. Золотоносные кварцевые жилы приурочены к разрывным нарушениям северо-восточного простираия. На месторождении выделяются три последовательные стадии рудообразования: 1) кварц-молибденит-халькопиритовая; 2) полисульфидная кварц-пиритовая, золотоносная; 3) кварц-карбонатная.

Ключевые слова: золото-кварц-сульфидное месторождение, Парагачайское рудное поле, кварц-карбонатная жильная масса, зоны брекчирования

Мунундаринское золото-кварц-сульфидное месторождение расположено на ЮЗ склоне Зангезурского хребта, в верховьях р.Парагачай, на абсолютных высотах 2390-2750 м. Месторождение охватывает небольшую ЮВ часть Парагачайского золото-медно-молибденового рудного поля и локализовано в обособленных медно-золоторудных жилах северо-восточного простираия (40-70°).

Проведенными в 1961-64 гг. М.А.Агасиевым поисково-разведочными работами на площади месторождения, около 2 кв. км, установлено более 20 крутопадающих жильных зон и тел с золото-медным и полиметаллическим оруденением, протяженностью 200-900 м. Из них жилы №№1, 2, 3, 6-17, 19, 20 расположены на ЮВ фланге месторождения, т.е. на собственно Мунундаринском участке, а жилы №№4, 5 и 18 – на его северном фланге (на участке Ширинсу). Мощность жил 0,2-1,2 м, в раздвух наблюдается расширение до 2-3 м. Установленный вертикальный размах оруденения непосредственно на самом месторождении по данным подземных горных выработок составляет 400 м, а в рудном районе более

900 м. Жилы (№1, 2 и 4) изучены поверхностными и подземными горными выработками. Околорудные изменения вмещающих пород выражены серицитизацией, окварцеванием, хлоритизацией, карбонатизацией и пиритизацией. Главные рудные минералы – пирит и халькопирит; второстепенные – галенит, сфалерит, тетраэдрит, теннантит; редкие – арсенопирит, бурнонит, калаверит, аргентит, петцит и алтаит, золото самородное. Основными жильными минералами являются кварц, второстепенными – кальцит, анкерит, сидерит, родохрозит, хлорит. Содержание золота в жилах крайне неравномерное и колеблется от «сл.» до 600 г/т. Среднее содержание золота в относительно изученных жилах №№1 и 2 составляет 3,2-16,4 г/т, по разведанным рудам в целом – 6,3 г/т. Среднее содержание серебра в жилах №№1 и 2 16,6 и 39,8 г/т соответственно (в среднем по разведанным рудам 22,8 г/т). Средние содержания других компонентов в рудах составляют: меди – 0,65%, свинца – 0,36%, цинка – 0,26%, селена – 0,0004%, теллура – 0,0054%, висмута – 0,006% (1, 4).

Морфология рудных тел сложная, представлены они маломощными жилами (5-40 см), которые по простиранию и падению часто сливаются. Жилы осложнены продольными, реже косо ориентированными подвижками с глиной трения. Рудные тела местами представлены кварцевой или кварц-карбонатной жильной массой с интенсивным околожильным изменением, но чаще – зонами окварцованных, каолинизированных и хлоритизированных пород с редкими прожилками кварца и кальцита (2). Золото приурочено к сахаровидному, гребенчатому, мелкозернистому кварцу с халькопиритом и пиритом и сопровождается медно-полиметаллической минерализацией.

По предварительным данным рудные тела месторождений являются продуктами следующих трех последовательных стадий рудообразования: 1) кварц-молибденит-халькопиритовая; 2) полисульфидная кварц-пиритовая, золотоносная; 3) кварц-карбонатная. При этом в продуктах второй стадии выделяются следующие парагенетические ассоциации минералов: кварц-пиритовая, кварц-галенит-сфалеритовая и золото-теллуридная.

Собственно золоторудные жильные тела характеризуются крайне незначительным развитием продуктов второй стадии, незначительным развитием полиметаллов и относительно широким – теллуридов.

Текстура руд брекчиевая, полосчатая, прожилковая и вкрапленная, структура – неравномерно зернистая.

Глубина зоны окисления составляет от единичных до первых десятков метров. В зоне окисления развиты малахит, азурит, борнит, ковеллин, реже халькозин, гидроокислы железа и каолинит. По данным М.М.Константинова и др., пробность золота из различных жильных

образований, определяющаяся атомно-абсорбционным методом, составляет 710-950, в том числе золота из кварц-халькопиритовых жил 710-770, из кварц-пиритовой сыпучки 800-875 и из кварц-пиритовых жил 937-947, а предполагаемый температурный интервал рудоотложения – 260-340°C (установлено методом декрепитации кварца и кальцита из продуктивной ассоциации минералов).

Месторождение можно отнести к золото-сульфидно-кварцевой формации. Руды существенно сульфидные. Содержание сульфидов в руде составляет 31,8-43,0%, SiO₂ – 37,5-43,7% (таблица 1).

Таблица 1

**Количество сульфидов в руде Мунундаринского месторождения
золота по данным технологических исследований
(в % от общей рудной массы)**

Сульфиды	Проба 1 (из жилы №1 с 70-90 м интервала штольни №1)	Проба 3 (из жилы №1 с 0,0-30,0 м интервала штольни №2)	Пробы 1 и 3 (среднее)
Пирит	42,0	26,8	34,4
Халькопирит	0,6	3,6	2,1
Галенит	0,15	1,07	0,61
Вторичные сульфиды меди	0,3	0,4	0,35
Итого:	43,05	31,87	37,53

Средние и нижние горизонты золото-полиметаллических жил вскрыты эксплуатационными горными выработками – штольнями №1, 2, 3 и 4. В этих выработках рудные тела содержат промышленные концентрации золота и меди в среднем 20 г/т и 0,3%, соответственно (таблица 2).

Таблица 2

**Параметры золотоносных жил Мунундаринского месторождения
(по материалам геолого-разведочных работ)**

№№ п.п.	№№жил	Прослеженная длина, м	Абсолютные отметки, м	Средняя мощность, м	Среднее содержание золота, г/т
1	3	300	2590–2750	0,35	0,44
2	4	400	2445–2600	0,70	3,0
3	5	300 и 100	2570–2740	0,60	3,5
4	6	150	2530–2630	0,85	1,3
5	7	180	2560–2630	1,2	2,3
6	8	100	2550–2600	0,3	0,3
7	9	150	2480–2590	0,5	1,5

8	10	120	2435–2470	0,2	3,6
9	11	80	2430–2450	0,3	0,2
10	12	240	2390–2410	0,32	10,7
11	13	30	2570–2590	0,75	2,7
12	14	30	2570–2590	0,3	-
13	15	270	2460–2590	0,57	0,70
14	16	260	2460–2600	0,50	0,50

Жила №1 – расположена между ручьями Мунундара и Малый Чангылдере. Абсолютные отметки выхода зоны на дневную поверхность составляет 2400-2600 м. Наиболее перспективное рудное тело на месторождении, прослежено с поверхности на длину 700 м (до выклинки). Средние содержания золота 1,7 – 5,2 г/т, при мощности от 0,10 до 1,8 м. Азимут простираения жилы СВ 40-60°, падение СЗ 70-85°.

Жила №1 прослежена на глубину тремя разведочными горизонтами (шт. №1 – горизонт 2450,8 м, шт. №1 – 2394,4 м, шт. №3 кварцлаг №2– 2300 м). В кондиционных рудных интервалах средняя мощность жилы 0,4-1,8 м, ср. содержание золота 5,2-14,1 г/т, меди 0,63-1,93%. В безрудных интервалах мощность жилы колеблется в пределах 0,5-2,9 м, содержание золота от «сл.» до 3,5 г/т, меди 0,01-0,92%.

Разведка жилы №1 на глубине показала, что промышленное оруденение в плоскости ее не имеет сплошной характер и локализовано в дугообразно изогнутых рудных телах шириной от 10 до 100 м, разделенных друг от друга непромышленными участками шириной 10-40 м. На отрезке жилы от зоны брекчирования на юго-западе до пересечения ее кварц-молибденитовой жилой «Главная» (700 м) рудоносной является около 40% данной протяженности (рис.1).

Наиболее протяженные промышленные участки жилы тяготеют к зоне брекчирования, а в вертикальном разрезе – к верхним горизонтам (при возрастающей мощности самих жил на глубину).

Глубина выклинки медно-золоторудных тел по жиле №1 имеет характерную ступенчатую закономерность: расположенное ближе к зоне брекчирования рудные тела выкливаются на относительно меньшей глубине. В то же время более удаленные от зоны брекчирования рудные тела выкливаются на большой глубине и оруденение в его контуре разубоживается непромышленными интервалами (1,3).

Касательная к пунктам выклинивания выявленных геологической разведкой рудных тел на глубине проходит примерно под 30° к горизонту. Глубина выклинивания рудных тел от 2290 м на ЮЗ фланге

(близ зоны брекчирования) до 2150 м на СВ фланге (в месте пересечения с жилой «Главная»).

Учитывая, что промышленное золотое оруденение по жиле №1 устанавливается на дневной поверхности начиная с отметки 2470 м, то средний перепад высотных отметок оруденения составляет 230 м, а в максимуме может достичь 320 м. Пройденными выработками рудное тело вскрыто на глубине 260 м.

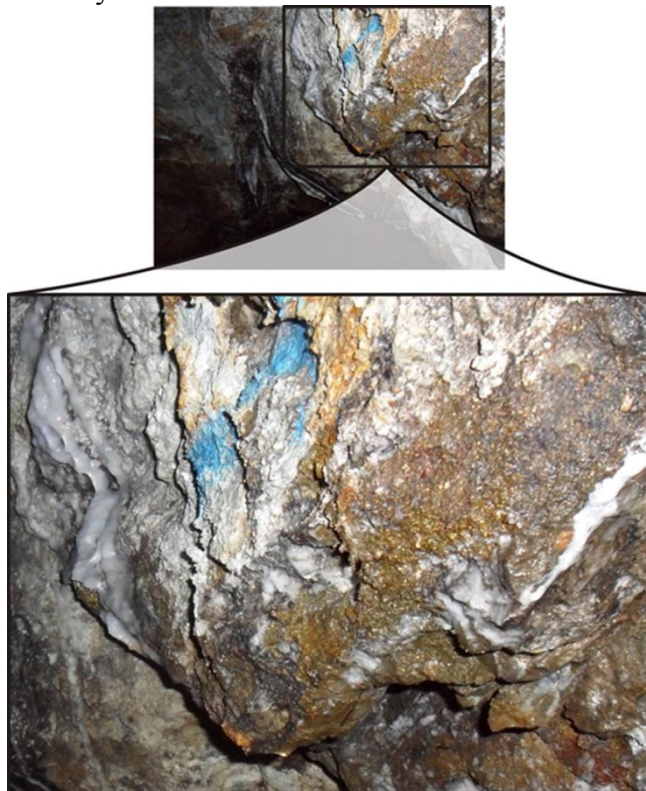


Рис. 1. Мунундаринское месторождение. Зона-жила №1. Полосчатая брекчиевидная текстура, состоящая из кварца, каолина, частиц вмещающих пород и цементирующей железистой массы.

Жила №2 расположена в верховьях ручья Мунундара в 150-180 м к ЮВ от зоны №1. Прослежена на дневной поверхности от Мунундаринской широтной зоны брекчирования на ЮЗ до контакта гранодиоритового массива на СВ на длину 250 м. Простираение жилы СВ 40-50°, падение СЗ \angle 80-85°.

По данным поверхностного опробования в кондиционной части жилы (зоны) средняя мощность составляет 0,67 м, среднее содержание золота 8,4 г/т, на горизонте штолен 8,0-20,4 г/т (на нижнем штольневом

горизонте, т.е. на 240 м ниже от выхода жилы на дневную поверхность, отмечен 8-10 метровый интервал жилы, где содержание золота достигает 300-340 г/т). Жила подсечена и двумя скважинами на 90 м ниже нижнего штольневого горизонта, в котором установлено ее продолжение и золотоносность (0,6-1,6 г/т), сульфидно-кварцевого тела на этих уровнях, т.е. на глубине 340-360 м от поверхности). По изученным на 3-4 горизонтах интервалом рудных зон №№1 и 2 на глубине до 300-340 м, средние параметры месторождения следующие (таблица 3.19): мощность рудных тел 1,02 м, содержание золота – 6,3 г/т, серебра – 22,8 г/т, меди – 0,7%, свинца – 0,3%, цинка – 0,26%, селена – 30 г/т, висмута 70 г/т, теллура – 350 г/т.

Сбросовая зона мощностью 1-2,5 м (азимут простирания 260-280°, падение на юг $\angle 50-60^\circ$) разбивает жилу на две части. Часть жилы, расположенная в лежачем боку сбросовой зоны, изучена шт.№57 (горизонт 2458 м), шт.№4 (гор. 2408 м) и квершлегом из шт. №3 (гор.2300 м). Другая часть жилы, расположенная в висячем боку сбросовой зоны, изучена штольнями №57 (гор. 2458 м) и №5 (гор. 2475,2 м).

Несмотря на осложнение жилы №2 пострудной тектоникой, принцип распределения промышленного оруденения внутри жилы в виде дугообразного рудного тела с острой выклинкой на глубине, сохраняется и здесь.

Остальные жилы Мунундаринского месторождения менее изучены, в большинстве случаев поверхностно. Протяженность их 300-700 м, мощность 0,1-1,0 м, содержание золота от «сл.» до 6,2 г/т.

Ниже приводится сводная таблица подсчета запасов по жилам №1 и 2 (таблица 3.20).

В 1972 г. на Мунундаринском месторождении были возобновлены прерванные в 1964 г. разведочные работы для изучения жилы №2 на этом участке и жилы №4 – на участке Ширинсу (северный фланг Парагачайского месторождения). Прослеживание по простиранию жилы №2 осуществлялось путем проходки рудных штреков №№1 и 2 из квершлега №2 шт. №3 на горизонте 2300 м (5).

Жила №4 вместе с жилами №№5, 18 и др. отходит от Ширинсуинской зоны субширотного простирания. Ее протяженность 400 м. Мощность с поверхности 0,4-2,0 м, содержание золота от «сл.» до 6,2 г/т, в среднем 1 г/т.

В тальвеге ручья Ширинсу на протяжении 45 м, в связи с преобладанием в жильной массе кварца содержание золота в жиле резко увеличивается и при средней мощности 0,6 м составляет в среднем 18,2 г/т.

На глубине жила прослежена на трех горизонтах: шт. №4

(гор. 2523,3 м), шт. №6 (гор. 2455,3 м) и шт. №10 (гор. 2410 м) соответственно на 61, 45 и 88 м.

Результаты проходки данных выработок также указывают на увеличение содержания золота с глубиной в соответствии с постепенной сменой преобладающего состава жильной массы с карбонатного на кварцевый.

Вышеприведенные данные приводят к следующим выводам:

1. Мунундаринское золоторудное месторождения и Ширинсуинский участок располагаются в эндоконтакте Мегри-Ордубадского батолита, в полосе развития краевой фации граносиенитового интрузива (гранодиориты, диориты), в контурах Парагачайского медно-молибденового месторождения.

2. Месторождение представлено 20 кварцевыми жилами с золото-медным и золото-полиметаллическим оруденением протяженностью от 200 до 700 м, мощностью 0,1-1,0 м с развитием промышленного оруденения до глубины 200-260 м.

3. Золотоносные кварцевые жилы приурочены к разрывным нарушениям СВ простирания (40-60°) с крутыми падениями на СЗ и ЮВ. При этом жилы, падающие на СЗ, имеют существенно кварцевый состав, густо насыщены сульфидами и несут промышленное золотое оруденение. Жилы, падающие на ЮВ, имеют кварц-карбонатный и карбонатный состав, золотое оруденение в них не превышает 4-5 г/т.

4. Детальное изучение наиболее перспективных жил №№1, 2 и 4 показало, что: а) с глубиной жильная масса из преимущественно карбонатной переходит в кварц-карбонатную и кварцевую; в связи с этим наблюдается возрастание содержания золота; б) распределение промышленного оруденения внутри контура жил носит характер дугообразно изогнутых рудных тел шириной в среднем сечении около 50 м. Рудные тела в направлении от поверхности на глубину плавно сужаются и выклиниваются на глубине 200-260 м. При этом жила №2 распространяется на максимальную глубину указанного диапазона. Соседние рудные тела разделены друг от друга непромышленными участками шириной в среднем сечении 30-40 м.

Суммарные подсчитанные запасы золота по жилам №№1 и 2 с учетом прогнозируемых по жиле №4 составляет по категориям В+С₁+С₂ 2,2 т. Кроме того, ожидается прирост запасов золота по жилам №№5, 18 и др. в количестве 0,8 т.

Таким образом, весь Мунундаринский объект (с участком Ширинсу) на существующей стадии геологической изученности оценивается по золоту в 3,0 т.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баба-заде В.М., Керимли У.И. Эндогенная металлогения и прогноз благороднометалльного оруденения юга Малого Кавказа // - Баку: Бакинский Университет, - 2013, - 316 с.
2. Керимли У.И. Пространственная и генетическая сопряженность благороднометаллического, медно-полиметаллического, медно-молибденового и медно-порфирирового оруденения Мисхано-Зангезурской зоны // Вестник Бакинского Университета. Серия естественных наук. - 2012, - №4, - с.75-82
3. Керимли У.И., Абдуллаева Ш.Ф., Мацугина П.Г., Баба-заде В.М. Некоторые особенности систематики золоторудных и золотосодержащих месторождений коллизионных зон (юг Малого Кавказа, Азербайджан) // Вестник Бакинского Университета. Серия естественных наук. - 2014, - №1, - с.116-126
4. Керимли У.И. Эндогенная минерация и прогноз благороднометалльного оруденения коллизионного этапа развития Мисхано-Зангезурской зоны (юго-западная контактовая полоса Мегри-Ордубадского гранитоидного интрузива) // Авт. дисс. на соиск. ученой степени доктора философии по наукам о Земле. - Баку: - 2015, - 240 с.
5. Минерально-сырьевые ресурсы Азербайджана (гл. ред. В.М.Баба-заде) (колл. авт.: В.М.Баба-заде, Д.М.Ахмедов, В.Г.Рамазанов и др.) // - Баку: Озан, - 2005, - 808 с.

MUNUNDƏRƏ QIZIL-KVARS-SULFİD YATAĞININ GEOLOJİ QURULUŞUNUN XÜSUSİYYƏTLƏRİ VƏ FİLİZLƏRİN MORFOLOJİYASI

Ü.İ.KƏRİMLİ

XÜLASƏ

Məqalədə Munundərə qızıl-kvars-sulfid yatağının geoloji mövqeyinə baxılır. Qeyd edilir ki, yataq qızıl-mis və qızıl-polimetal filizləşməsi daşıyan 20 kvars damarı ilə təmsil olunub. Qızıldaşıyan kvars damarları şimal-şərq istiqamətli qırılma pozulmalarına uyğunlaşmışlar. Yataqda üç ardıcıl filizləmələgəlmə mərhələsi ayrılır: 1) kvars-molibden-xalkopirit; 2) polisulfid kvars-pirit; 3) kvars-karbonat.

Açar sözlər: qızıl-kvars-sulfid yatağı, Parağaçay filiz sahəsi, kvars-karbonat damar kütləsi, brekçiyalaşma zonası

FEATURES OF THE GEOLOGICAL STRUCTURE AND MORFOLOGY OF ORE BODIES OF MUNUNDARA GOLD- QUARTZ SULFIDE DEPOSIT

U.I.KERIMLI

SUMMARY

The article discusses the geological position of the Munundara gold-quartz-sulfide deposit. It is noted that the deposit is represented by 20 quartz veins with gold-copper and gold-pollymetallic mineralization. Gold-bearing quartz veins confined to north-eastern faults. Three successive stages of ore formation are distinguished at the deposit: 1) quartz-molybdenite-chalcopyrite; 2) polysulfide quartz-pyrite, gold-bearing; 3) quartz-carbonate

Keywords: gold-quartz-sulfide deposit, Paragachay ore deposit, quartz-carbonate vein mass, brecciation zones

UOT 550.38**TƏRSDƏLLƏR SAHƏSİNİN MEZOKAYNOZOY
ÇÖKÜNTÜLƏRİNİN GEOLOJİ QURULUŞU VƏ
KOLLEKTORLUQ XÜSUSİYYƏTLƏRİNƏ DAİR****Ş.V.PAŞAYEVA, C.C.ŞƏRİFOV***Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti*
sh73.73@mail.ru

Braxiantiklinal struktur quruluşa malik olan Tərsdəllər neft-qaz yatağı Kür-Qabırçı NQR-in ən perspektivli sahəsidir. Yatağı əhatə edən sahədə qazılmış axtarış-kəşfiyyat quyularından əldə olunmuş süxur nümunələrinin kollektor xüsusiyyətləri öyrənilmiş və fiziki xassələri əks etdirən cədvəl tərtib edilmişdir. Cədvəldə neftli-qazlı sahələrin geoloji quruluşunda iştirak edən müxtəlif tip süxurların kollektor xüsusiyyətləri, sahə və stratigrafik vahidlər üzrə qanunauyğun paylanması faktiki məlumatlarla öz əksini tapmışdır. Yataqda aparılmış geoloji-geofiziki axtarış-kəşfiyyat məlumatları bir daha araşdırılmışdır.

Araşdırmalar zamanı məlum olmuşdur ki, sahədə süxurların keçiriciliyi aşağı, məsaməliliyi isə karbohidrogen yığılması üçün münasib olmuşdur.

Açar sözlər: petrofizika, sıxlıq, dalğaların yayılma sürəti, məsaməlilik, kollektor süxurlar.

GİRİŞ

Məlum olduğu kimi, Azərbaycanın ərazisinin neft-qaz perspektivliyi, əsasən böyük qalınlığa və kəsilişində yaxşı neftqaztörədici lay dəstələri və neftqaztoplanma zonaları, həmçinin karbohidrogen (KH) potensialına malik Mezozoy və Paleogen-Miosen çöküntülərilə əlaqələndirilir. Bu çöküntülərin rezervuarlarında iri neft-qaz yataqları aşkar olunmasa da, ölkənin ayrı-ayrı neftli-qazlı rayonlarının (Xəzəryanı-Quba, Abşeron, Samaxı-Qobustan, Gəncə, Muradxanlı, Kür-Qabırçı çaylararası və s.) bir sıra sahələrində onların kollektorlarında müşahidə olunmuş intensiv neft-qaz təzahürləri və qazılmış quyulardan alınmış sənaye əhəmiyyətli axımlar bu çöküntülərin perspektivli olmasını deməyə əsas verirlər [1,3]. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, Mezozoy kəsilişinin geoloji quruluşu və neft-qazlılığı bu günə qədər axtarış qazılması ilə hələ də kifayət qədər aydınlaşdırılmadığından onun KH resursları tam realizə olunmayıb. Xüsusən kompleksin daxilində Tabaşir və Yuranın terrigen-karbonatlı rezervuarları ölkənin simal-sərq his-

səsində yeni neft-qaz yataqlarının axtarışı üçün daha əlverişli şəraitlə səciyyəvidirlər. Bizim tərəfimizdən yerinə yetirilmiş tədqiqatlarda Kür və Qabırrı çaylararası neftli-qazlı rayonunun quruluşunda Mezokaynozoy çöküntü kompleksində iştirak edən və qazıma ilə öyrənilmiş ən qədim çöküntülər – Üst Tabaşir yaşlı çöküntülər cəlb edilmişdir.

Ümumi məlumatlar

Tərsdəllər sahəsində çöküntülərin maksimal qalınlığı 1117 m təşkil edir. Burada Eosen yaşlı çöküntülər bir-birindən litoloji xüsusiyyətlərinə görə fərqlənən üç şöbəyə (Alt, Orta, Üst) ayrılır. Bölgənin cənub-qərbində Alt Eosen əsasən qumlu-gilli çöküntülərdən ibarətdir. Orta Eosen çöküntüləri Kür və Qabırrı çaylararası ərazinin Cənub-Qərb zonasının yamac hissəsində toplanmış olduğu göstərilir. Üst Eosen dövründə çöküntütoplanma isə hövzəsinin sahil xətti üzrə və demək olar ki, Orta Eosenlə üst-üstə düşür. Ərazidəki Eosen çöküntülərinin neft-qazlılığı Alt və Orta Eosen intervallarına aid edilir. Orta Eosen kəsilişindən Dəmirtəpə-Udabno, Tərsdəllər və Gürzundağ sahələrində sənaye əhəmiyyətli neft axımları alınmışdır. Belə ki, Tərsdəllər sahəsində qazılmış 9 sayılı quyuda Üst Tabaşirdən çıxarılmış tufogen kern yüngül neftlə doymuşdur. Ümumiyyətlə, Kür-Qabırrı çaylararası neftli-qazlı rayonunda əsas neftli-qazlı lay dəstələri Üst Tabasir, Eosen və Oligosen-Miosen çöküntüləridir. Bu çöküntülərdə terrigen (gilli, qumlu, alevritli), karbonat, vulkanogen-çökmə və vulkanogen süxurlardan ibarət kollektorlar üstünlük təşkil edir.

Tabasir çöküntüləri sözü gedən bölgədə geniş yayılmış və aşağı hissədə vulkanogen (Turon-Alt Konyak), orta hissədə vulkanogen-çökmə (Üst Konyak-Alt Santon) və üst hissədə (Üst Santon-Maastrixt) karbonatlı litofasiyada təmsil olunmuşdur.

Tədqiqatın nəticələri

Vulkanogen mənşəli süxurlar tərkibcə əsas etibarilə porfirit, bazalt, andezitlərdən və onların törəmələrindən ibarətdir və bunlar da tutum və süzülmə xüsusiyyətlərinə görə kaverna-məsəməli-çatlı tipli kollektorlara aid edilir. Vulkanogen süxurlar bir neçə sahədə quyular vasitəsilə açılmış və onların kollektor xassələri tədqiq olunmuşdur. Bölgənin şərq hissəsində Tərsdəllər sahəsində 9 sayılı quyudan götürülmüş vulkanogen mənşəli süxur nümunələrin kollektor xassələrinin tədqiqi onların məsəməliliyinin 4,8-6,5 %-ə, keçiriciliyinin (0,01-0,02) mD və çatların xüsusi sıxlığının 22-57 m⁻¹ arasında dəyişdiyi məlum olub. Nümunələrin karbonatlığı 1,0-11,2% arasında dəyişir.

Tərsdəllər sahəsində əhəngdaşı nümunələrinin orta karbonatlılığı 77,8 %, məsəməliyi 4,5 %, keçiriciliyi 0,01mD, gilli-mergelin karbonatlığı

44,6%, məsaməliyi 9,1 %, keçiriciliyi 0,01 mD-dir. Braxiantiklinal qırışıqlığa malik olan Tərsdəllər yatağı Kür-Qabırrı çaylararası, neftli-qazlı rayonunun (NQR) şərq hissəsində, Kür çayının sol sahilində, Mingəçevir su hövzəsindən qərbdə yerləşir. Yatağın relyefi Kür çayına doğru əyilmiş, çox da böyük olmayan yüksəkliklərlə, yarpaqlarla parçalanmış düzənliyi təsvir edir. Bu yataq və eləcə də ona yaxın olan strukturlar neft-qazlılıq nöqtəyi-nəzərdən perspektivli hesab edilsə də onların potensialı kifayət qədər öyrənilməmişdir. Tərsdəllər sahəsində ilk dəfə 1955-1956-cı illərdə əks olunan dalğa üsulunun (ƏDÜ) tətbiqi ilə seysmik işlər aparılmış və bu işlər 1972-ci ilə qədər NQR-in ayrı-ayrı sahələrində də davam etdirilmişdir. 1983-cü ildə Tərsdəllər sahəsində 1№-li quyuda Orta Eosen çöküntülərindən 200-250 m³/gün olaraq sahənin kollektorluq xüsusiyyətləri müfəssəl öyrənilmişdir (cədvəl 1).

Cədvəl 1

Tərsdəllər sahəsində çöküntülərin kollektorluq xüsusiyyətləri

Quyuyu №-si	Straq- rafiya	İnterval, m	Karbonatlıq, % min-max/orta	Məsaməlilik, % m _{min} -m _{max} /orta	Keçiricilik, % 10 ⁻¹⁵ , m ²	Sıxlıq, q/sm ³		Uzununa dalğalanan yayılma sürəti	
						Quru		Nəm	
						G _{min} -G _{max} /G _{orta}	G _{min} -G _{max} /G _{orta}	V _{min} -V _{max} /V _{orta}	V _{min} -V _{max} /V _{orta}
1	Çökrak	1695-2900	1,6-32,7/13,3(4)	10,0-17,9/14,34(5)	0,1-2,1/1,4(3)	2,16-2,33/2,25(2)	2,34-2,46/2,40(2)	2874	2750-3100/2920(2)
3	Üst Eosen	1613-1623	0	21,5-21,5/12,5(2)	-	2,09-2,12/2,11(2)	2,18-2,35/2,27(2)	570	1950-2780/2360(2)
5	Üst Eosen	2625-2823	11,5-73,6/50,76(7)	3,53-18,1/8,2(10)	0,001(8)	2,38-2,58/2,46(6)	2,41-2,61/2,52(7)	1090-4180/1900(7)	1760-2540/2150(5)
	Üst Təbaşir	2915-2941	28,8-92,4/74,0(4)	4,01-5,75/5,09(7)	0,001-0,003	2,54-2,72/2,63(8)	2,63-2,73/2,68(6)	2720-4300/3440(4)	2720-3750/3240(2)
9	Orta Eosen	2906-3169	0,8-81,7/32,45(64)	1,7-20,1/8,85(69)	0,001-0,04/0,01(40)	2,29-2,56/2,43(15)	2,33-2,72/2,52(18)	2560-3740/3040(9)	2215-4040/3280(9)
	Üst Təbaşir	3155-4012	1,0-83,9/27,06(29)	2,23-30,0/8,32(33)	0,01-385,0/27,6(15)	2,17-2,82/2,48(17)	2,27-2,90/2,70(17)	2560-4770/3800(9)	2450-4360/3070(13)
11	Orta Eosen	2485-3705	1,0-85,4/17,8(22)	6,0-15,6/14,1(36)	0,001-0,05	2,15-2,58/2,38(24)	2,19-2,65/2,43(19)	1580-2950/2550(13)	2630-3660/3000(7)
24	Üst Eosen	3243-4236	0,6-51,2/16,3(19)	3,7-13,2/9,8(9)	0,01(6)	2,22-2,33/2,27(2)	2,27-2,48/2,35(12)	2500-3580/2850(10)	2780-3100/2940(2)
	Orta Eosen	4276-4342	1,0-78,7/38,7(10)	4,3-18,4/11,7(10)	0,01-8,5	2,37-2,56/2,46(4)	2,45-2,69/2,52(4)	2700-3400/3100(4)	3150-3780/3370(4)
	Alt Eosen	4395-4452	16,1-38,0/26,8(6)	8,0-12,5/11,2(5)	0,01-0,07/0,03(5)	2,41-2,51/2,46(2)	2,56-2,58/2,57(2)	2750/-	3400(2)
26	Üst Eosen	3335-3476	7,5-33,2/21,7(5)	3,1-19,1/8,9(5)	0,01-0,03	2,17-2,37/2,27(2)	2,36-2,47/2,41(2)	-	2800-3100/2950(2)

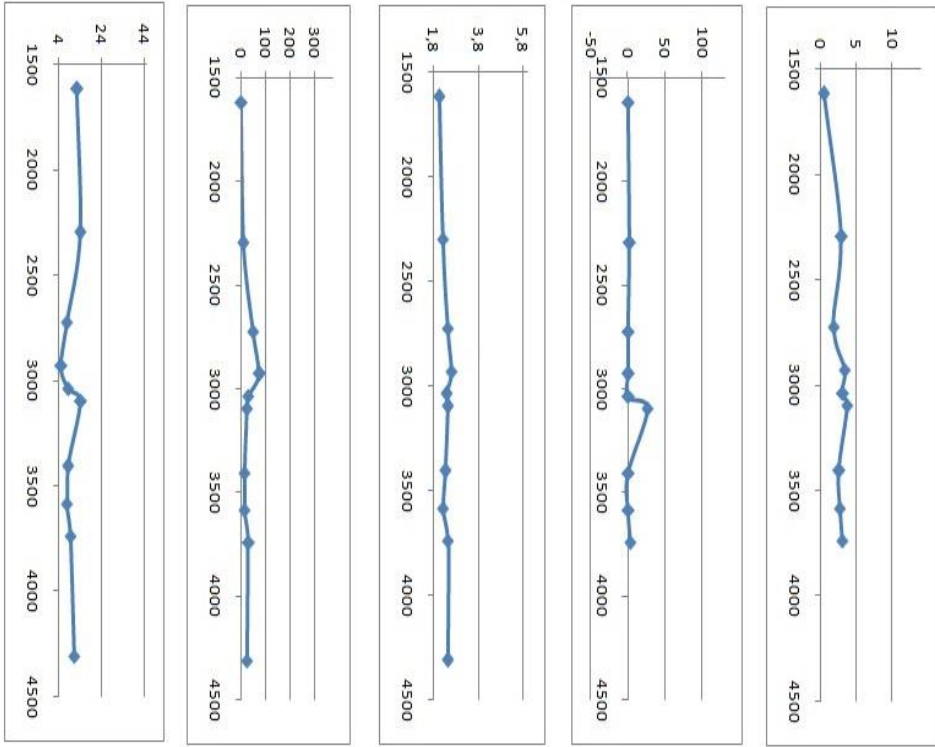
Süxur nümunələrinin analiz nəticələrinə görə müəyyən edilmişdir ki, Tərsdəllər strukturunun geoloji quruluşunda iştirak edən Paleogen və Eosen yaşlı çöküntülər əsasən alevrolit, mergel, əhəngdaşları və tuflu alevrolitlərlə xarakterizə olunur. Mergelin sıxlığı 2,16 q/sm³, məsaməliliyi 2,5%, maqnit həssaslığı çox kiçik, uzununa elastiki dalğaların yayılma sürəti isə 3500

m/san-dir. Paleogen əhəngdaşları, demək olar ki, maqnitli deyil, onların sıxlığı $2,56 \text{ q/sm}^3$, məsaməliliyi 5,1%, uzununa elastiki dalğalarının yayılma sürəti isə 3000 m/san-yə çatır. Süxur nümunələrinin laboratoriyada tədqiqi nəticələrinə əsasən, eosen yaşlı süxurların fiziki xassələrinin aşağıdakı qiymətləri müəyyən edilmişdir.

Alevrolitlərin sıxlığı $2,45 \text{ q/sm}^3$, məsaməliliyi 5,0 %, ultrasəs dalğalarının yayılma sürəti isə 1300 m/san-dir, əhəngdaşlarının sıxlığı $2,65 \text{ q/sm}^3$, məsaməliliyi 5,24%, ultrasəs dalğalarının yayılma sürəti 2950 m/san, maqnit həssaslığı isə yoxdur. Argillitlərin sıxlığı $2,25 \text{ q/sm}^3$, məsaməliliyi 15,5%, maqnit həssaslığı zəifdir, ultrasəs dalğalarının yayılma sürəti isə 2700 m/san təşkil edir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, eyniadlı və eyniyaşlı süxurların fiziki xassələri geoloji-fiziki proseslər nəticəsində dəyişmiş və müxtəlif qiymətlər almışdır. Bu nəticələr təzyiq və temperatur altında aparılan petrofiziki tədqiqatlar nəticəsində də bir daha öz nəticəsini tapmışdır. Süxurların kollektor xüsusiyyətlərini əks etdirən cədvəli və digər geofiziki materialları araşdıraraq belə nəticəyə gəlmək olar ki, qırılmalarla hüdudlanmış yarımqapalı antiklinal olan Tərsdəllər yatağında ümumi sahə üçün vahid qanunauyğunluq izlənilmir [2,4]. Lakin süxurların sıxlığı və uzununa elastiki dalğaların yayılma sürəti əsasən dərinlikdən və tektonik proseslərdən asılı olduğundan sıxlığın və sürətin qiymətləri dərinlik artdıqca geniş diapazonda dəyişir (cədvəl 1, şəkil 1).

Quyuların hidrogeoloji tədqiqat məlumatlarına görə məhsuldar eosen çöküntülərinin keçiriciliyi 0,001-dən $8,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ hüdudunda dəyişdiyi müəyyən edilmişdir.

Ümumiyyətlə, mövcud geoloji-geofiziki materialların və dərin qazıma işlərinin nəticələrinin araşdırılması göstərir ki, tədqiq olunan bölgənin tektonik quruluşunun mürəkkəbliyi həm də onunla əlaqədardır ki, əksər sahələrdə Mezozoy-Paleogenin struktur planı ilə üstdə yatan cavan çöküntülərin (Neogen-Antropogen) struktur planları bir-birinə uyğun gəlmirlər. Belə ki, bölgənin Simal-Sərq hissəsində Çatma tektonik zonası daxilində Paleogen-Tabasir stratigrafik kompleksi üçün pozulmalarla mürəkkəbləşmiş subqafqaz istiqamətli qırışqlar səciyyəlidir və onlar üst struktur mərtəbəyə nisbətən heç bir qanunauyğun olmayan şəkildə istiqamətlənmişlər. Geoloji-geofiziki araşdırmaların nəticələri göstərir ki, rayonun bu zonasında Üst Tabasir kəsilişində terrigen-karbonatlı çöküntülər üstünlük təşkil edə bilərlər və onlar burada böyük dərinlikdə (6000 m-dən dərin) yatsalar da, gələcəkdə neft-qaz obyektləri kimi maraq doğururlar. Qeyd edildiyi kimi, Oligosen-Miosenin qumlu-alevritli rezervuarlarının da bölgənin Simal-Simal Sərq zonasında neftli-qazlı olması güman olunur. Bu stratigrafik vahidlərin neft-qazlılıq perspektivliyi Eosen və Üst Tabasirə qazılacaq quyularla aydınlaşdırıla bilər.



Sə. 1. Tərsdəllər yatağında ümumi sahəsi üçün dərinlik uzrə sūxurların fiziki xassələrinin qiymətləri.

- a) Məsəməlilik əmsalı- K_m ; b) karbonatlıq - C; c) sıxlıq - p;
d) kerciricilik – $K_{keç}$; e) elastiki dalğaların sürəti - V_p .

Bölgənin Cənub-Qərb hissəsində Paleogen çöküntülərinin yer səthinə yaxınlaşdıqları sahələrdə əksqafqaz istiqamətli yastı lokal qalxımlar inkişaf etmişdir. Bu cür tektonik elementlər çox güman ki, Yurayaqədər mövcud olan qırışıqlıq bünövrəsi üstündə inkişaf etmiş qalxımları əhatə edən lokal struktur formalarıdır. Aparılmış seysmik və qravimetrik kəşfiyyatın nəticələri də deyilənləri təsdiq edir.

Nəticə

Aparılmış tədqiqatları ümumiləşdirərək aşağıdakı nəticələrə gəlmək olar:

1. Sahədə geofiziki-kəşfiyyat (əsasən kosmik kəşfiyyat) işlərini tətbiq etməklə neftli-qazlı obyektlərin axtarışı üçün Paleogen-Tabaşir mərtəbəsinin tektonikasının öyrənilməsinə yönəldilməsi məqsədəuyğun hesab edilir.

2. Araşdırılan sahədə süxurların kollektor xüsusiyyətlərinin geniş diapazonda dəyişməsinə, əsasən tektonik dəyişikliklərlə, çöküntü kompleksinin litoloji cəhətdən qeyri-bircinsliliyi, süxurların yatma dərinliyinin müxtəlifliyi və həmçinin tektonik şəraitin mürəkkəbliyi ilə əlaqələndirmək olar.

3. Tədqiqat obyektlərinin eyni strukturlarının dərin qatlarında neft-qazlılığı proqnozlaşdırmaq üçün kəşfiyyat geofizikası üsulları ilə yanaşı, həmçinin süxurların petrofiziki tədqiqatlarla təyin edilmiş süzülmə-tutum xarakteristikalarının dəyişmə nəticələrindən də istifadə etmək məqsədəuyğundur.

ƏDƏBİYYAT

1. Yusubov N.P., Quliyev H.Ə. Kür-Qabırçı çaylararası NQR-də geofiziki tədqiqatların bəzi nəticələri və həll edilməsi məsələləri / Azərbaycan Neft Təsərrüfatı. – 2008, - № 2. - s. 23-27.
2. Hasanov A.B., Sultanov L.A., Pashaev Z.M. Petrophysical properties and brief geochemical characteristics of the deep-lying oil bearing rocks of the Kura Depression. Scientific journal “Fundamentalis scientiam”. Vol. 1, №22. Madrid, Spain, - 2018, - p. 16-19
3. Qurbanov V.Ş., Nərimanov N.R., Mansurova Ş.İ. Kür dağlararası çökəkliyinin kristallik bünövrəsinin neft-qazlılıq perspektivliyi / Azərbaycan Neft Təsərrüfatı. – 2013, - № 11. - s. 10-18.
4. Султанов Л.А., Наджафкулиева В.М., Аббасова Г.Г. О закономерности распределение скорости продольных волн и плотности осадочных пород Прикаспийско-Кубинской и Междуречья Куры и Габырры/Теоретические основы и технологии поисков и разведки Нефти и Газа. – Москва: - 2014. - № 1, - с. 7-12.

О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ И КОЛЛЕКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ МЕЗОКАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЙОНА ТАРСДАЛАР

Ш.В.ПАШАЕВА, Дж.Дж.ШАРИФОВ

РЕЗЮМЕ

Нефтегазовое месторождение Тарсдалер, имеющее брахиантиклинальное структурное строение, является наиболее перспективным районом Кур-Габирри НКР. Изучены коллекторские свойства образцов горных пород, полученных из разведочных скважин, пробуренных на прилегающей к месторождению территории, и составлена таблица, отражающая физические свойства. В таблице с фактическими данными отражено закономерное распределение различных типов пород, участвующих в геологическом строении месторождений нефти и газа, по характеристикам коллекторов, площади и стратиграфическим подразделениям. Повторно изучены результаты геолого-геофизических поисково-разведочных работ, проведенных на месторождении.

В ходе исследований было установлено, что проницаемость пород месторождения низкая, а пористость пригодна для накопления углеводородов.

Ключевые слова: петрофизика, плотность, скорость распространения волн, пористость, породы-коллекторы.

**ABOUT THE GEOLOGICAL STRUCTURE AND COLLECTION
CHARACTERISTICS OF MESOCANOZOIC DEPOSITS
OF THE TARSDALLAR AREA**

Sh.V.PASHAEVA, Sh.J.JABRAIL

SUMMARY

The Tarsdaler oil and gas field, which has a brachyanticlinal structural structure, is the most promising region of Kur-Gabirri NKR. The reservoir properties of rock samples obtained from exploration wells drilled in the area adjacent to the deposit were studied, and a table reflecting the physical properties was compiled. The table with actual data reflects the regular distribution of various types of rocks involved in the geological structure of oil and gas fields, according to reservoir characteristics, area and stratigraphic units. The results of geological and geophysical prospecting and exploration work carried out at the field were re-examined.

During the studies, it was found that the permeability of the deposit's rocks is low, and the porosity is suitable for the accumulation of hydrocarbons.

Keywords: petrophysics, density, wave speed, porosity, reservoir rocks.

COĞRAFIYA**UOT 551.482****XƏZƏR DƏNİZİNİN BAKI ARXİPELAQI AKVATORİYASINDA
NEFT ÇİRLƏNDİRİCİSİNİN YAYILMASI****İ.M.ABDULLAYEV¹, S.B.ƏSƏDOV²****¹Bakı Dövlət Universiteti, ²“Neftqaz elmi tədqiqat layihə” İnstitutu
fev.1950@mail.ru**

Xəzər dənizinin çirklənməsi müasir dövrün ən mühüm problemlərindən biridir. Xüsusən son illər Xəzərdə intensiv neft-qaz hasilatının artması, həmçinin müxtəlif mənbələrdən çirkləndiricilərin dənizə axıdılması ekoloji vəziyyətin pisləşməsinə səbəb olur. Qəza nəticəsində dənizə dağılmış neft və neft məhsullarının müxtəlif hidrometeoroloji şəraitlərdə yayılmasını riyazi model əsasında öyrənmək daha effektiv tədqiqat metodlarından sayılır. İşdə ikiölçülü qeyri stasionar model (“Cardinal”) əsasında Bakı arxipelaqı akvatoriyasında dağılmış neft çirkləndiricisinin yayılması öyrənilmişdir.

Açar sözlər: Xəzər dənizi, Bakı arxipelaqı akvatoriyası, çirklənmə mənbələri, çirkləndiricilərin yayılması, neftin konsentrasiyası, axın sahəsi, küləyin sürət və istiqaməti

Xəzər dənizi son 15-20 ildə neft və neft məhsulları ilə daha çox çirklənməyə məruz qalmışdır ki, bu da neft-qaz hasilatının artması ilə əlaqədardır. Bakı arxipelaqı Xəzər dənizinin cənub hissəsində Bakı buxtasından cənuba doğru çox da böyük olmayan adalar qrupundan (Xərə-Zirə, Səngi-Muğan, Qum adası və s.) ibarətdir (şəkil 1). Bakı arxipelaqı akvatoriyasında əsas çirklənmə mənbələrinə neft-qaz mədənlərinin istismarı zamanı, neft quyularının qazılması zamanı, qəza zamanı, qurultdan daxil olan çirkləndiricilər, həmçinin dəniz nəqliyyatından və sahil zonasından dənizə axıdılan kommunal-məişət çirkab suları aiddir. Dənizə axıdılan çirkləndiricilərin əsas tərkibi neft və neft məhsullarından, fenollardan, sintetik üzən aktiv maddələrdən, pestisidlərdən, metallardan və s. (turşular, üzvi və asılı maddələr, sulfatlar, quru kütlə) ibarətdir [1, 2].

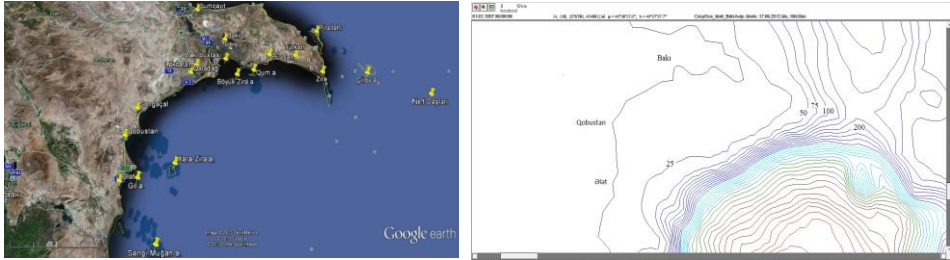
Akvatoriyada qeyd olunan mənbələrdən, xüsusilə qazımanın, sualtı boru xətlərinin, tankerlərin və s. qəzası nəticəsində neft və neft məhsullarının dənizə dağılması halları daha təhlükəli hesab olunur. Dənizdə müxtəlif

hidrometeoroloji şəraitlərdə neft və neft məhsullarının yayılmasının model-
ləşdirilməsi və onun proqnoz edilməsi böyük əhəmiyyətə malikdir.

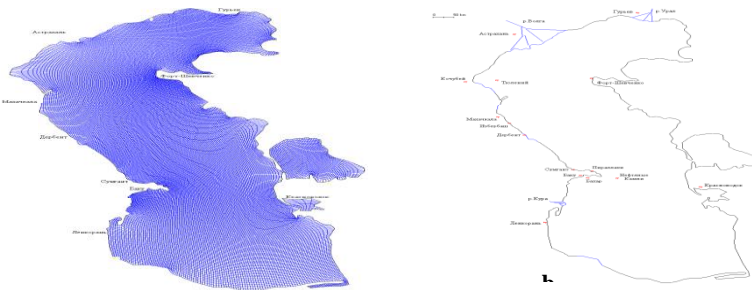
Xəzər dənizi akvatoriyasında uzundalğalı hidrodinamiki proseslərin və
çirkləndiricilərin (aşqarların) daşınmasının əyrixətli asılı-sərhəd koordinat-
ları metodu əsasında hesablanması ədədi modelinə baxılmışdır. Bu tən-
liklərin həlli metodu “Cardinal” modelində təsvir edilmişdir [3, 4, 5, 6].

“Cardinal” proqram təminatından istifadə edərək Xəzər dənizi, xüsu-
silə Bakı arxipelaqı akvatoriyası üzrə hidrometeoroloji, batometrik, neftin fi-
ziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini göstərən məlumatlar daxil edilmişdir [7, 8, 9].
Bakı arxipelaqı akvatoriyasında 25 m-lik izobatlar üzrə hesablanmış bato-
metrik xəritə şəkil 1-də təsvir edilmişdir.

Axın sahəsinin və neft çirkləndiricisinin yayılması üzrə hesabat iki-
ölçülü qeyri-stasionar model əsasında 143x301 düyünlü setkada, məkan və
zaman üzrə uyğun olaraq 500 m və 80 saniyə addımı ilə aparılmışdır (şəkil
2, a). Axın sahəsinin və çirkləndiricilərin yayılması əsasən yaz (mart) və pa-
yız (sentyabr) ayları üçün aparılmışdır. Akvatoriya üzrə axın sahəsinin he-
sablınması zamanı Xəzər dənizinin 15 hidrometeoroloji məntəqəsində 6
saatlıq interval ilə küləyin sürət və istiqaməti üzrə müşahidə məlumatların-
dan istifadə edilmişdir (şəkil 2, b). Hesabat zamanı Volqa, Ural və Kür çay-
larının su sərfələri də nəzərə alınmışdır.



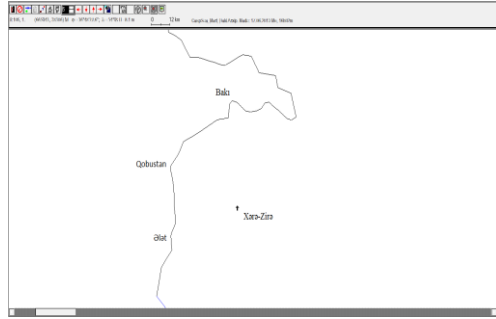
Şəkil 1. Bakı arxipelaqı akvatoriyası və batometrik xəritə



Şəkil 2. Xəzər dənizinin xəritəsi:

a - əyrixətli setka; b - hidrometeoroloji məntəqələrin yerləşməsi

Xəzərin Bakı arxipelaqı akvatoriyasında neft və neft məhsulları çirkəndiricisinin yayılmasını hesablamaq üçün Xərə-Zirə adası yaxınlığında ehtimal edilən qəza mənbəyi seçilmişdir (şəkil 3). Ehtimal edilən qəza nəticəsində dənizə dağılmış neftin çəkisi 400 kq, onun konsentrasiyası isə vahidə bərabər götürülmüşdür. Qəza mənbəyində dənizin dərinliyi təxminən 30 m-ə bərabərdir.



Şəkil 3. Xəzərin Bakı arxipelaqı akvatoriyasında ehtimal edilən qəza mənbəyi

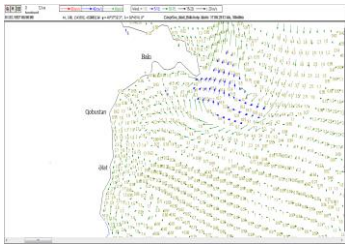
Bakı arxipelaqının Bakı, Xərə-Zirə və Qum adası məntəqələrində küləyin fəsillər üzrə təkrarlanması öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, yazda əsasən Bakıda ŞmŞmQ (24 %), ŞmQ (11 %), CŞ (11 %) və CQ (10 %); Xərə-Zirə məntəqəsində Şm (27 %) CCŞ (15 %), CŞ (12 %) və ŞmŞmQ (11 %); Qum adasında isə C (25 %), Şm, ŞŞmŞ (15 %), ŞmŞmQ (14 %) küləklərinin təkrarlanması üstünlük təşkil edir. Payızda Bakı məntəqəsində ŞmŞmQ, Şm və C (51, 21 və 16 %), Xərə - Zirədə Şm və C (42 və 16 %), Qum adasında isə Şm, ŞmŞmQ və C (22, 21 və 19 %) küləklərinin təkrarlanması daha çoxdur. Səngi-Mugan adasında qasırğalı şimal-şərq (88%) istiqamətli küləklər üstünlük təşkil edir.

Axın sahəsinin hesabı, qeyd edildiyi kimi mart və sentyabr ayları üçün aparılmışdır. Mart ayı üçün hesablanmış axın xəritələrini analiz edək. Dərinlik üzrə ortalaşmış külək axın sahələrinin əsasən 6 saat, 24 saat, 6, 8 və 10 gün ərzində hesablanmış xəritələri şəkil 4-də təsvir edilmişdir.

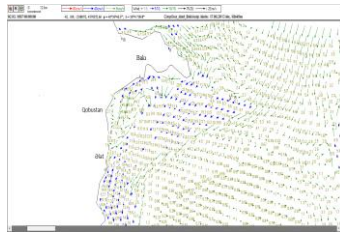
Xəzərin Bakı arxipelaqı akvatoriyasında hesablanmış külək axınları sahəsinin 6 saatdan sonrakı vəziyyətini analiz etsək görərik ki, Abşeron yarımadası qarşısında, həmçinin cənuba doğru akvatoriyada antisiklonik axın yaranmışdır (bax şəkil 4). Burada axınların maksimal sürəti 17-20 sm/san-dır. Qərb sahili boyunca axınlar cənuba doğru istiqamətlənmişdir. Burada maksimal və minimal axın sürətləri uyğun olaraq 8 və 0.2 sm/san təşkil edir. Hesablanmış 24 saat sonrakı axın xəritəsindən görünür ki, Abşeron yarımadasının cənubunda, Bakı buxtası-Qobustan sahilləri akvatoriyasında antisiklonik axın yaranmışdır. Axının maksimal sürəti 25 sm/san, minimal isə 2-5 sm/san olmuşdur. Şah dilindən açıq dənizə doğru axınlar cənub-qərb isti-

qamətində yönəlmişdir. Axının maksimal və minimal sürəti uyğun olaraq 25-28 və 1.2-2 sm/san olmuşdur. 6 gün sonrakı axın xəritəsinin analizi göstərir ki, axınlar əsasən qərb sahili, həmçinin akvatoriya üzrə şimal və şimal-şərq istiqamətində yönəlmişdir. Axınların maksimal sürəti 15-18 sm/san, minimal sürəti isə 1.5-4.5 sm/san olmuşdur. 8 gün sonrakı axın xəritəsi 24 saatlıq axın xəritəsi ilə demək olar ki, üst-üstə düşür. Burada sahil zonasında axınlar cənuba doğru (maksimal və minimal axın sürəti 42 və 5-6 sm/san), açıq dənizdə isə şimal-şərq istiqamətində (maksimal sürət 2-3 sm/san) yönəlmişdir.

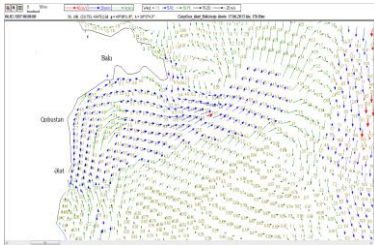
Bakı arxipelaqı akvatoriyasında (Qobustan və Ələtə qədər) hesablanmış 10 gün sonrakı axın xəritəsinin analizi göstərir ki, böyük antisiklonik axın formalaşmışdır. Antisklonun mərkəzində axınların sürəti 0.8-1 sm/san, kənarlarında isə 3-7 sm/san təşkil edir.



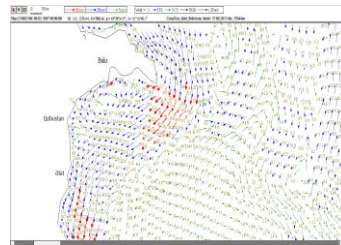
6 saat sonra



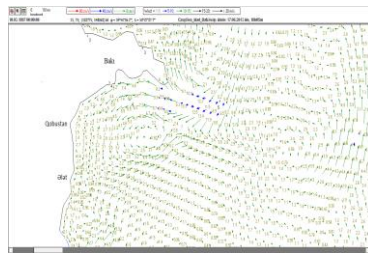
24 saat sonra



6 gün sonra



8 gün sonra

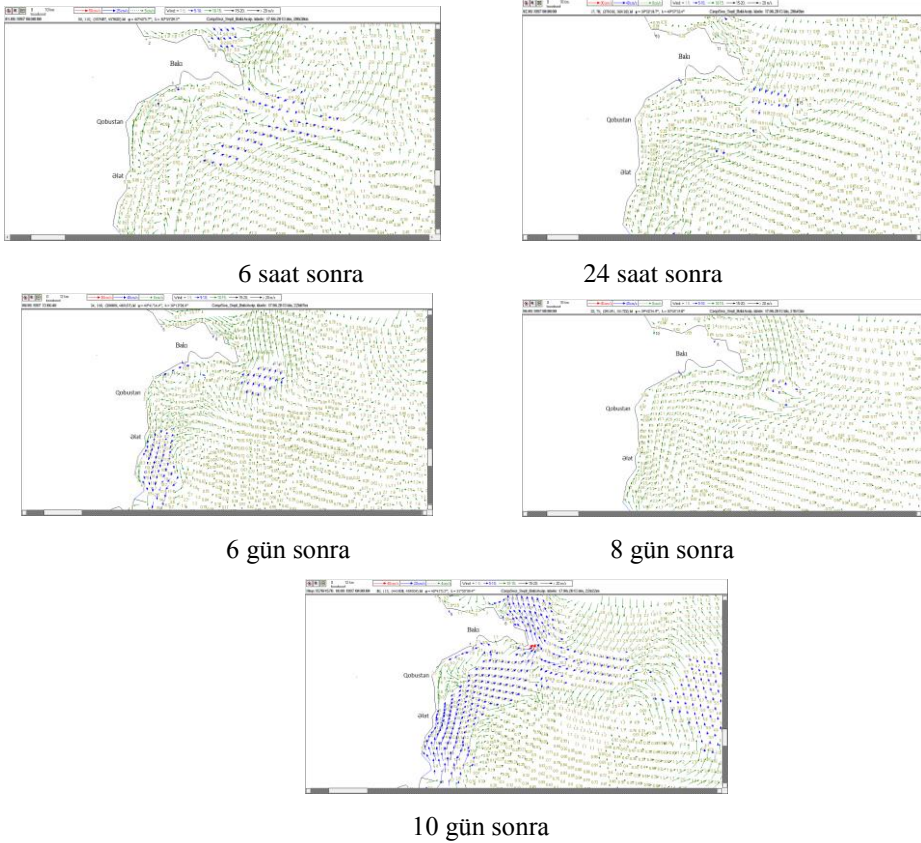


10 gün sonra

Şək. 4. Xəzərin Bakı arxipelaqı akvatoriyasında dərinlik üzrə ortalasılmış külək axınlarının istiqaməti və sürəti, mart

Qeyd etdiyimiz kimi axın sahəsi sentyabr ayı üçün də hesablanmışdır. Sentyabr ayı üçün hesablanmış axın xəritələrini analiz edək. Dərinlik üzrə ortalaşmış külək axın sahələrinin 6 saat, 24 saat, 6, 8 və 10 gün ərzində hesablanmış xəritələri şəkil 5 - də təsvir edilmişdir.

Xəzərin Bakı arxipelaqı akvatoriyasında hesablanmış külək axınları sahəsinin 6 saatdan sonrakı vəziyyətini analiz etsək görərik ki, Bakı buxtasından cənuba doğru siklonik və antisiklonik sirkulyasiya müşahidə edilir. Açıq dənizdə isə axınlar cənub-şərq istiqamətində yönəlmişdir. Axınların maksimal və minimal sürəti uyğun olaraq 8-10 və 1.3-4 sm/san intervalında dəyişir. Hesablanmış 24 saat sonrakı axın xəritəsi demək olar ki, təkrarlanır. Akvatoriyada maksimal axın sürəti 8-10 sm/san, minimal isə 1-4 sm/san -yə bərabərdir.

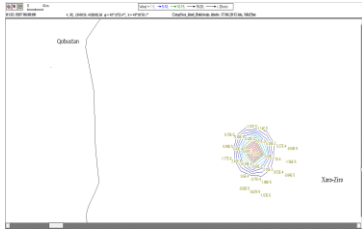


Şək. 5. Xəzərin Bakı arxipelaqı akvatoriyasında dərinlik üzrə ortalaşmış külək axınlarının istiqaməti və sürəti, sentyabr

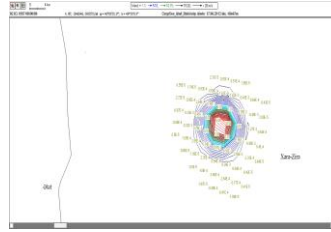
6 gün sonrakı axın xəritəsinin analizi göstərir ki, axınlar qərb sahili boyunca şimala doğru, açıq dənizdə isə cənub-şərq istiqamətində yönəlmişdir. Axınların sürəti 0.8-4 sm/san intervalında dəyişir. 8 gün sonrakı axın

xəritəsinin analizi göstərir ki, axınlar açıq dənizdən sahilə doğru və cənub istiqamətində yönəlmişdir. Maksimal axın sürəti 13-15 sm/san - yə bərabərdir. 10 gün sonrakı axın xəritəsinin analizi göstərir ki, Kür çayı mənsəbindən qərb sahilı boyunca axınların bir hissəsi şimala doğru istiqamətlənmişdir. Açıq dənizdə isə siklonik və antisiklonik axın sahələri formalaşmışdır. Axınların maksimal sürəti 14-15 sm/san olmuşdur. Açıq dənizdə axınların sürəti 0.2-4 sm/san intervalında dəyişir.

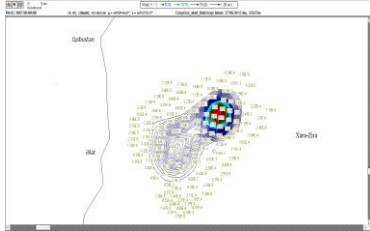
Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, ikiölçülü qeyri-stasionar model nəticəsində alınmış axın sahələri əsasında Xərə-Zirə adası yaxınlığında götürülmüş hər hansı ixtiyarı bir mənbədən dənizə dağılmış neft çirkləndiricisinin yayılması və onun konsentrasiyası hesablanmışdır. Neft çirkləndiricisinin qeyd olunmuş mənbədən mart və sentyabr ayları üçün 6 saat, 24 saat, 6, 8 və 10 gün sonra yayılması sahəsi və neft konsentrasiyasının miqdarı hesablanmışdır (şəkil 6, 7).



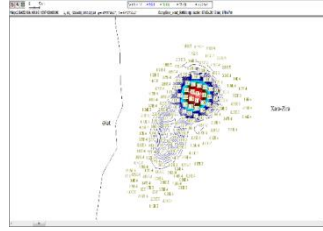
6 saat sonra



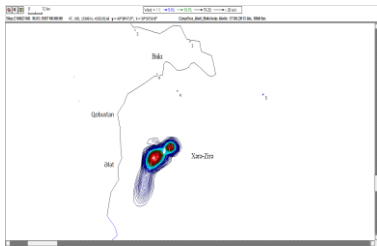
24 saat sonra



6 gün sonra



8 gün sonra



10 gün sonra

Şək. 6. Bakı arxipelaqı akvatoriyasında neftin yayılması və konsentrasiyasının izoxətləri, mart

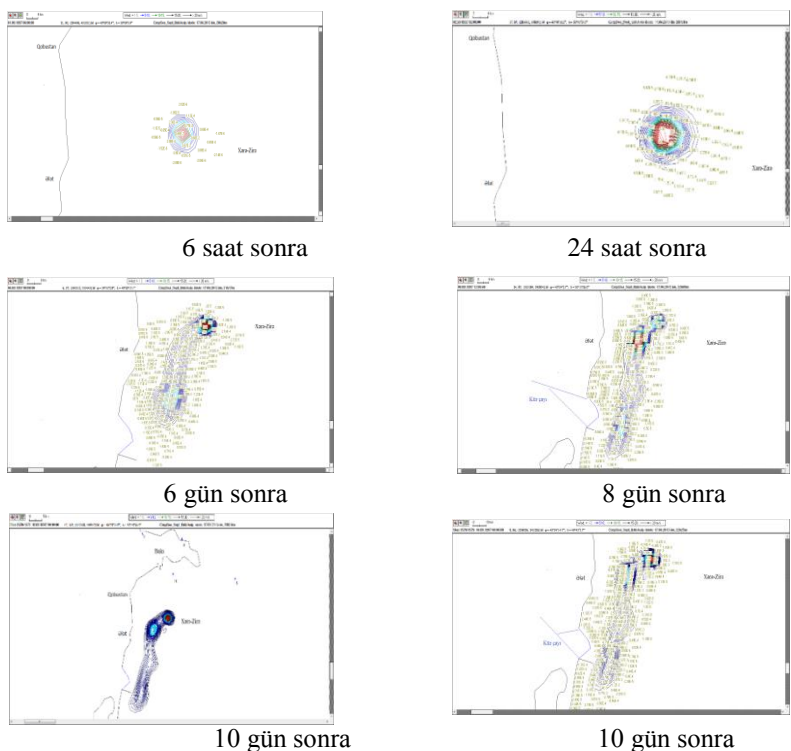
Bakı arxipelaqı akvatoriyasında götürülmüş ixtiyari qəza mənbəyindən 6 saat sonra yayılmış neft çirkləndiricisi dairəvi genişlənmişdir. Mənbənin mərkəzində neftin konsentrasiyası 0.01 kq/m^3 , kənarlarda isə $0.4 \cdot 10^{-3} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur (şəkil 6). Çirkləndiricilərin 24 saat sonra yayılma sahəsindən görünür ki, neft dairəsi bir az genişlənmiş, onun mərkəzində konsentrasiyanın miqdarı 0.04 kq/m^3 , kənarlarında isə $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur. Akvatoriyada neft çirkləndiricisinin 6 gün sonrakı yayıldığı zonanı analiz etsək, görürük ki, o cənub-qərb istiqamətində yönəlmiş, onun əsas və ikinci mərkəzində konsentrasiyanın miqdarı 0.11 və 0.02 kq/m^3 , kənarında isə $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur. Çirkləndiricilərin 10 gündən sonrakı yayılması cənub-qərb istiqamətində davam etmiş və iki çirklənmə mərkəzi yaranmışdır. Onların mərkəzində konsentrasiyanın miqdarı 0.07 kq/m^3 , kənarında isə $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur.

Sentyabr ayı üçün aparılmış hesablamaların nəticəsindən məlum olur ki, Bakı arxipelaqı akvatoriyasında qəza mənbəyindən 6 saat sonra yayılmış neft çirkləndiricisi dairəvi genişlənmişdir (şəkil 7).

Mənbənin mərkəzində neftin konsentrasiyası $0.9 \cdot 10^{-2} \text{ kq/m}^3$, kənarlarda isə $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur. Çirkləndiricilərin 24 saat sonra yayılma sahəsindən görünür ki, neft dairəsi bir az genişlənmiş, onun mərkəzində konsentrasiyanın miqdarı 0.04 kq/m^3 , kənarlarda isə $20.4 \cdot 10^{-4} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur. Akvatoriyada neft çirkləndiricisinin 6 gün sonrakı yayıldığı zonanı analiz etsək, görürük ki, o cənub-qərb istiqamətində uzun məsafədə yayılmış, onun əsas və ikinci mərkəzində konsentrasiyasının miqdarı 0.04 və 0.02 kq/m^3 , kənarında isə $0.34 \cdot 10^{-4} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur. Çirkləndiricilərin 8 gündən sonrakı yayılması cənub-qərb istiqamətində davam etmiş və Kürün mənsəbindən də cənuba keçmiş, üç çirklənmə mərkəzi yaranmışdır. Onların mərkəzində konsentrasiyanın miqdarı 0.02 , 0.03 və 0.02 kq/m^3 , sahilə isə $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur. Çirkləndiricilərin 10 gündən sonrakı uzunsov formada yayılması cənub-qərb istiqamətində davam etmiş, iki çirklənmə mərkəzi yaranmışdır. Onların mərkəzində neftin konsentrasiyasının miqdarı 0.06 və 0.04 kq/m^3 , sahilə isə $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ kq/m}^3$ olmuşdur.

Alınan nəticələr onu göstərir ki, ehtimal edilən qəza mənbəyindən neft çirkləndiricisinin yayılmasına əsasən külək və küləyin dəniz səthində yaratdığı axın sahəsi bilavasitə təsir edir. “Cardinal” modelindən istifadə edərək aşağıdakı məsələləri həll etmək mümkündür:

- akvatoriyada ekoloji vəziyyətin yaxşılaşması üçün təkliflərin hazırlanması;
- qəza nəticəsində dənizə dağılan çirkləndiricilərin qarşısının alınması üçün qabaqlayıcı tədbirlərin hazırlanması və s.;
- akvatoriya üzərində qısa müddətli küləyin proqnoz məlumatlarını bilərək akvatoriyaya qəza nəticəsində dağılan çirkləndiricilərin yayılmasını proqnozlaşdırmaq.



Şəkl. 7. Bakı arxipelaqı akvatoriyasında neftin yayılması və konsentrasiyasının izoxətləri, sentyabr

Bu bizə dənizə dağılan çirkləndiricilərin ləğv edilməsi üçün effektiv tədbirlər görməyə imkan verir.

ƏDƏBİYYAT

1. Мехтиев А.Ш. Гюль А.К., Техногенное загрязнение Каспийского моря. - Баку: Элм, - 2006, - 180 с.
2. Abdullayev İ.M., Əsədov S.B., Məmmədov Q.M., Vəliyev A.V. Xəzər dənizinin çirklənməsinin müasir vəziyyəti və aşqarların hərəkət dinamikası. Bakı Universitetinin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, №2. – Bakı: - 2006
3. Абдуллаев И.М., Асадов С.Б. Моделирование гидрофизических процессов на акватории Бакинского архипелага в Каспийском море. «Гейдар Алиев и Развитие Географии в Азербайджане». Посвященная юбилея 90-летию общенационального лидера Гейдара Алиева. Республиканская Научная Конференция. – Баку: - 2013. - с. 124-128.
4. Вольцингер Н.Е., Клеванный К.А. Полуэявный метод решения уравнений мелкой воды в криволинейных координатах // Колебания и волны в механике сплошной среды. Межведомственный сб-к научных трудов. - Горький: Горьковский политехнический ин-т, - 1989. – с. 96 - 102.
5. Клеванный К.А., Асадов С.Б. Расчет циркуляции вод в Каспийском море Материалы Итоговой сессии Ученого совета 30-31 января 2002. - СПб.: РГГМУ, - 2002. - с. 145-146

6. Карлин Л.Н., Асадов С.Б. Моделирование загрязнения при аварийных разливах нефти в Каспийском море. "Международная и региональная важность нефтяного трубопровода Баку-Тбилиси-Джейхан". // Материалы международной конференции.. – Баку: - 2002. - с. 110-112.
7. Багир-заде Ф.М., Нариманов А.А., Бабаев Ф.Р. Геолого-Геохимические особенности месторождений Каспийского моря. – Москва: 1988. – 208 с.
8. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Т. 6. Каспийское море. Вып.1 Гидрометеорологические условия. - Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат. - 1992. - 360 с.
9. Атлас волнения и ветра Среднего и Южного Каспия. – Ленинград: Гидрометеоиздат. - 1968. - 92 с.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА АКВАТОРИИ БАКИНСКОГО АРХИПЕЛАГА КАСПИЙСКОГО МОРЯ

И.М. АБДУЛЛАЕВ, С.Б.АСАДОВ

РЕЗЮМЕ

Загрязнения Каспийского моря является важным проблемам на современном этапе. В последние годы интенсивность возрастание добычи нефти и газа, а также разлива загрязнения на море из разных месторождений привел к резкому ухудшению экологического состояния на Каспийском море. Моделирование распространения нефти и нефтепродуктов на море при разных гидрометеорологических условиях имеет большое значение. В статье изучено распространение разлива нефтяного загрязнения на акватории Бакинского архипелага на основе двухмерного нестационарного модели ("Cardinal").

Ключевые слова: Каспийское море, акватория Бакинского архипелага, месторождение загрязнения, распространение загрязнения, концентрации нефти, поле течения, направление и скорость ветра

DISTRIBUTION OF OIL POLLUTANT IN THE BAKU ARCHIPELAGO WATER AREA OF THE CASPIAN SEA

I.M.ABDULLAYEV, S.B.ASADOV

SUMMARY

Pollution of the Caspian Sea is one of the most important problems of modern times. Especially in recent years, the increase in intensive oil and gas production in the Caspian Sea, as well as the discharge of pollutants into the sea from various sources, lead to the deterioration of the ecological situation. Studying the spread of oil and oil products spilled into the sea as a result of an accident in different hydrometeorological conditions based on a mathematical model is considered one of the more effective research methods. Based on the two-dimensional non-stationary model ("Cardinal"), the distribution of spilled oil pollutant in the water area of the Baku archipelago was studied.

Keywords: Caspian Sea, Baku Archipelago water area, sources of pollution, spread of pollutants, oil concentration, flow area, wind speed and direction

UOT 911.2**ŞAMAXI-QOBUSTAN ALÇAQDAĞLIĞINDA ANTROPOGEN
TƏSİRLƏR VƏ LANDŞAFTLARIN OPTİMALLAŞDIRILMASI
İSTİQAMƏTLƏRİ****A.A.İSMAYILOVA**
Bakı Dövlət Universiteti
aygun.ismayilova.73@mail.ru

Məqalədə Böyük Qafqazın cənub-şərq yamaclarının landşaftları ilə antropogen amillər arasında mürəkkəb qarşılıqlı əlaqə tədqiq edilir. Tədqiqat ərazisində təbii landşaft kompleksləri, o cümlədən antropogen amillər müəyyənləşdirilmiş, problemlərin həlli istiqamətləri verilmişdir. Ərazinin ekosistemləri insanın təsərrüfat fəaliyyəti ilə əhəmiyyətli dərəcədə dəyişikliklərə məruz qalmışdır. Tədqiqatda biomüxtəlifliyin qorunmasının, torpağın dayanıqlı istifadəsinin və su ehtiyatlarının idarə edilməsinin vacibliyini vurğulayaraq, landşaftlar üçün əsas optimallaşdırma istiqamətləri müəyyən edilmişdir. Tədqiqat regionunda əməkdaşlığı və idarəetmə sistemlərini inkişaf etdirməklə, ekoloji dayanıqlığa, eyni zamanda sosial-iqtisadi inkişafa nail olmaq mümkündür.

Açar sözlər: landşaft, antropogen amillər, optimallaşdırma, Şamaxı, Qobustan

1.Giriş

Son dövrlərdə respublikamızda landşaft geokompleksləri əhalinin və təsərrüfat fəaliyyətinin artması ilə güclü antropogen yüklənməyə məruz qalmaqdadır. Təbii resursların qorunması ilə bağlı ölkədə bir sıra hüquqi və inzibati tədbirlər görülsə də, regionlarda təbiətdən dayanıqlı istifadə edilməsi istənilən səviyyədə deyil. Bəzən cəmiyyətdə təbii ehtiyatların mühafizəsi və təhlükəsizliyi haqqında məlumatlılığın olması təbii komplekslərin transformasiyasına gətirib çıxarır. Regionlarda təbii fəlakətlərin, dağıdıcı proseslərin intensiv xarakter alması, biomüxtəlifliyin azalması, torpaq örtüyünün deqradasiyası nəticə etibarilə təbii-antropogen komplekslərin daha geniş sahə tutmasına səbəb olmuşdur.

Tədqiqat ərazisi olan Şamaxı-Qobustan alçaqdağlığı Böyük Qafqazın cənub-şərq əyilmə zonasının cənub yamacında yerləşir. Ərazidə təbii landşaftların antropogen dəyişməsi və yaranmış ekoloji vəziyyətlə bağlı təbii-ərazi komplekslərinin bərpa edilməsi istiqamətində tədqiqatların aparılması, tədbirlər sisteminin hazırlanması böyük aktuallığı ilə diqqəti cəlb edir. Ərazidə landşaftların yayılma qanunauyğunluqlarının və antropogen transformasiyası problemlərinin öyrənilməsi, ekocoğrafi potensialın qiymətlən-

dirilməsi həm elmi-nəzəri, həm də praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Hazırda respublika ərazisində əhalinin ətraf mühitə texniki təsir imkanlarının artması ilə təsərrüfat fəaliyyətinin bütün növləri landşaftlara daimi və ya dövrü olaraq təsir göstərməkdədir. Müxtəlif təbii ehtiyatlar təsərrüfatın müxtəlif sahələrində intensiv şəkildə istifadə edilir. Bu səbəbdən demək olar ki, əlverişli landşaft sahələri və zonaları kəskin dəyişikliyə məruz qalmışdır. Müasir dövrdə antropogen təsirlər nəticəsində formalaşmış geosistemlər landşaft tədqiqatlarının əsas obyektinə çevrilmişdir.

Ölkəmizdə landşaft komplekslərinin formalaşma qanunauyğunluqları, tipoloji və morfoloji xüsusiyyətləri, həmçinin təkamül proseslərinin öyrənilməsində B.Ə.Budaqov [3], M.A.Müseiybov, A.A.Mikayılov [12], Y.Ə.Qəribov [4], M.C.İsmayılov [13] və s. kimi alimlərimizin mühüm rolu olmuşdur. Bundan başqa landşaft komplekslərinin yüksəklik strukturları üzrə müxtəlif tiplərinin formalaşmasının öyrənilməsi məsələləri M.A.Müseiybov, N.K.Kərəmov [11], B.Ə.Budaqov, X.İ.Ömərova [14] və digərlərinin elmi-tədqiqat işlərində öz əksini tapmışdır.

2.Təhlil və müzakirə

Təbii landşaftlar. Tədqiqat ərazisi olan Şamaxı-Qobustan alçaqdağlığı Böyük Qafqazın cənub-şərq əyilmə zonasının cənub yamacını əhatə edir. Ərazidə yayılmış əsas landşaft tipləri bunlardır:

Yarımsəhra landşaftları cənub-qərbdə Nəvahi düzənliyindən başlayıb şimal-şərqdə Boğaz düzənliyinə kimi, qərbdə Ləngəbiz tirəsinin şərq ətəklərindən şərqdə Güzdək yastanıadək olan əraziləri əhatə edir. Ərazi üçün arid-denudasion relyefmələgətirici proseslər, gilli karst və bedlend relyef formaları səciyyəvidir. Qobustan öndağlığında yarğan-qobu və pilləkənvari relyef forması intensiv inkişaf etmişdir. Burada az meyilli düzən sahələr əkin altında, digər ərazilər isə qış otluqları kimi istifadə olunur.

Quru-çöl (bozqır) landşaftı Ləngəbiz tirəsinin cənub-qərb ətəklərindəki maili düzənlikləri əhatə edir. Ərazinin relyefi zəif parçalanmış prolüvial-dellüvial mənşəli maili düzənliklərdən ibarətdir. Ərazidə səth suları çox az olduğundan, yalnız müvəqqəti axarlardan ibarətdir. Əsasən boz, boz-qonur, şabalıdı, açıq-şabalıdı torpaqlar inkişaf etmişdir [6].

Meşə-çöl landşaft kompleksləri 500-600 m yüksəklikdə yayılmışdır. Bu landşaftlar Pirsaatçay, Qozluçay, Çigilçay və Gilgilçayın orta axarlarında, xüsusən də Qobustanın şimal-qərb hissələrində daha geniş yayılmışdır. Torpaq örtüyü əsasən şorlaşmamış, bəzi yerlərdə zəif şorakətləşmiş şabalıdı və tünd şabalıdı, qismən qara torpaqlardan ibarətdir.

Dağ-meşə landşaft kompleksi tətqiq olunan ərazidə orta və qismən alçaq dağlığın 700-800 m-dən 1800-1900 m-ə dək olan mütləq yüksəkliklərində inkişaf etmişdir. Burada meşələr, əsasən ağcaqayın, görüş, qaraçöhrə, qarağac və s. ağacların qarışıqından olan vələs, palıd və fıstıq meşələrindən

ibarətdir. Əsasən qəhvəyi dağ-meşə, qonur dağ-meşə, meşədən sonrakı qara torpaqların müxtəlif növləri inkişaf etmişdir.

Dağ-çəmən landşaftları tədqiq olunan ərazinin şimal-qərbində Pir-saatçay hövzəsində 1700-1800 m mütləq yüksəkliklərdən yuxarıda yerləşir. Subalp və alp çəmənliklərindən yay otlaqları, biçənək sahəsi və qismən əkin sahəsi kimi istifadə olunur. Dik yamaclarda sistemsiz otarılma ilə əlaqədar torpaq və ot örtüyü yarırsız hala salınmış, eroziya şırımlarının inkişafına səbəb olmuşdur.

Qayalıq subnival landşaft tipi tədqiq olunan ərazinin 3100-3200 m-dən yüksək olan suayrıcı qurşaq zonasında müxtəlif enliyə və uzunluğa malikdir. İqlim şəraiti çox sərtidir. Burada orta illik temperatur 0⁰C-dən artıq olmur. Subnival landşaft kompleksi daxilində qədim və müasir buzlaqların və qar örtüyünün yaratdığı relyef formaları geniş yayılmışdır.

Antropogen təsirlər. Böyük Qafqazın cənub-şərq yamacında yayılmış landşaft kompleksləri və onların daxilində yayılmış təbii ekosistemlər praktiki olaraq insanlar tərəfindən dəyişilmişdir [9]. Ərazinin müasir landşaft komplekslərinə tam və qismən dəyişdirilmiş mürəkkəb təbii-antropogen landşaftlar sistemi kimi baxmaq mümkündür. Burada təbii coğrafi sistemlərlə yanaşı, onların antropogen dəyişmiş formaları, həmçinin antropogen komplekslər də yayılmışdır. Landşaftların antropogen transformasiyasının əsas xüsusiyyəti bu geosistemlərdə biotopların “tranzit mövqeyi” səbəbindən düzənlik ekosistemlərinə nisbətən antropogen amillərin təsirinə qarşı daha dayanıqsız olmalarıdır.

Meşələrdə odun tədarükünün aparılması, bəzi tala sahələrdə torpaqların şumlanması və heyvanların həddən artıq otarılması burada qeyri-sabit dinamikaya malik landşaftların formalaşmasına gətirib çıxarmışdır [8].

Tətqiqatlar zamanı müəyyən olunmuşdur ki, ərazinin cənub-şərq hissəsində qış otlaqlarından normadan artıq otarılma nəticəsində geosistemin təbii vəziyyəti dəyişmişdir. Belə ki, otarma normasına düzgün əməl edilməməsi və səmərəsiz istifadə nəticəsində bitkilərin növ tərkibi, zənginliyi və proyektiv örtüyü dəyişilmişdir. Çöl tətqiqatı zamanı müəyyən olunmuşdur ki, normadan artıq otarılan ərazilərdə efimerli-yovşanlı bitkilərdən ibarət örüslərdə efimerlərin növ tərkibi kasıblaşmış, yovşanlar üstünlük təşkil etməyə başlamışdır. Nisbətən meyilli yamaclarda otarma nəticəsində bitki örtüyü deqradasiyaya məruz qaldığından ərazi az məhsuldarlığa malik daşlı örüslərə çevrilmişdir.

Həddən artıq antropogen yüklənmə ilə əlaqədar landşaftların inkişafının təbii rejimi pozulmuş, bir çox yerlərdə onların bioloji məhsuldarlığı aşağı düşmüşdür. Müşahidələr göstərir ki, antropogen yüklənmənin güclənməsi ilə əlaqədar bəzi yerlərdə meşə qurşağının aşağı sərhədi cənub yamaclarda yuxarı qalxmışdır [10]. Məsələn, İsmayilli rayonunun ərazisində, Buy-nuz kəndinə yaxın dağların yamaclarında alçaq dağlıq qurşaqda meşələr

olmayan sahələr 650-750 m hündürlükdən keçir, Talıstan, Diyallı, Sadyan kəndlərində onlar 1000-1300 m hündürlüyə qalxmışdır [7].

Beləliklə, bu ərazilərdə antropogen təsir nəticəsində baş verən landsaftların təbii yüksəklik diferensiasiyasının pozulması əyani şəkildə və aydın görünür. Bütövlükdə, çöl və kameral tədqiqatların nəticələri göstərir ki, Böyük Qafqazın cənub-şərq əyilmə zonasının cənub yamacında ən böyük antropogen yükləmələr və landsaftların kəskin transformasiyası meliorasiya və kənd təsərrüfatı işləri aparıldığı ərazilərdə özünü daha qabarıq şəkildə büruzə verir [2]. Dağətəyi-alçaq dağlıq meşə, çöl və yarımsəhra kompleksləri yerli əhali tərəfindən bağçılıq, üzümçülük, taxılçılıq, bostançılıq məqsədilə kənd təsərrüfatı əkinləri kimi geniş istifadə olunur [5].

Bununla belə, rayonlar üzrə statistik mənbələrin təhlili göstərir ki, son illərdə kənd təsərrüfatı bitkiləri altında becərilən torpaqların sahəsi xeyli dərəcədə azalmışdır [1]. Şamaxı və Qobustan rayonlarında kənd təsərrüfatı bitkilərinin cəmi əkin sahəsi 2018-ci ildə 73961 ha olmuşdursa, bu rəqəm 2022-ci ilin göstəricilərində 43555 ha-a bərabər olmuşdur (cədvəl 1). Bu isə 41% azalma deməkdir. Region üzrə eyni tendensiya dənli bitkilərdə, həmçinin payızlıq və yazlıq buğda əkinlərində də müşahidə edilməkdədir (cədvəl 2). Şamaxı rayonu ərazisində 2018-ci ildə 30603 ha sahədə buğda əkil-diylə halda, 2022-ci ildə bu rəqəm 12170 ha-ya qədər enmişdir. Təhlilimizin nəticəsi kimi burada əkin sahələrinin azalmasının bir neçə səbəbi ola bilər. Bunlar, torpaqlarda eroziya, şorlaşma və səhrələşmə prosesinin getməsi ilə kənd təsərrüfatına yararlılığın azalması, quraqlıq, çayların suvarma qabiliyyətinin azalması, torpaqdan istifadə rejiminin dəyişdirilməsi, məhsulların becərilmə rentabelliyyətinin azalması, sosial-iqtisadi amillər və s. ola bilər. Bu amillər bir-birinə qarşılıqlı təsir göstərdiyindən problemlərin həlli zamanı mürəkkəb dinamikanı nəzərə almaq vacibdir.

Cədvəl 1

Kənd təsərrüfatı bitkilərinin cəmi əkin sahəsi, ha

	2018	2019	2020	2021	2022
Qobustan	31 673	32 215	24 026	30 977	21 910
Şamaxı	42 288	44 065	22 200	34 788	21 645

Cədvəl 2

Kənd təsərrüfatı bitkilərinin əkin sahəsi, ha

Dənillərin və dənli paxlalı bitkiləri					
İllər	2018	2019	2020	2021	2022
Qobustan	31 412	31 987	23 844	30 792	21 724
Şamaxı	40 774	42 850	20 790	33 427	20 149
Payızlıq və yazlıq buğda					
Qobustan	21 164	22 258	17 511	18 922	13 230
Şamaxı	30 603	29 865	13 680	22 823	12 170

Tədqiqatlarımıza əsasən ümumiləşmiş şəkildə alçaq dağlıq və dağətəyi landşaft komplekslərinə mənfi antropogen təsirin aşağıdakı əsas nəticələrini ayırmaq olar:

- antropogen təsir nəticəsində ərazidə torpaq örtüyünün deqradasiyası, dağ yamaqlarının müxtəlif dərəcədə eroziyaya məruz qalması, tez-tez sürüşmə və sel hadisələrinin baş verməsi;

- təbii ekosistemlərin antropogen mənşəli komplekslərlə, o cümlədən əkin yerləri, otlaqlar, biçənəklər, təkrar meşə sahələri ilə əvəz olunması;

- təbii ekosistemlərin texnogen və aqrar landşaftlar arasında kiçik areallar, “adalar” şəklində qalması;

- ekosistem səviyyəsində biomüxtəlifliyin zəifləməsi, canlıların özünizamlama və özünübərpa qabiliyyətini itirməsi, biotopların tərkib və strukturunda parçalanmanın baş verməsi.

Optimallaşdırma istiqamətləri. Tədqiqat ərazisində landşaft komplekslərinə mövcud antropogen təsirlərlə bağlı bir neçə optimallaşdırma istiqamətləri müəyyən edilmişdir. Bu optimallaşdırma istiqamətləri insan fəaliyyətinin mənfi təsirlərini azaltmaq və regionun ekosistemlərinin davamlı idarə edilməsini və mühafizəsini təşviq etmək məqsədi daşıyır:

Biomüxtəlifliyin qorunması: Landşaftları optimallaşdırmaq üçün biomüxtəlifliyin qorunmasına diqqət yetirmək çox vacibdir. Buna yerli bitki və heyvan növlərinin, o cümlədən antropogen fəaliyyətlər nəticəsində təhlükə altında olan və ya mənfi təsirə məruz qalan növlərin qorunması yolu ilə nail olmaq mümkündür.

Eroziya proseslərinin qarşısının alınması: Meşələrin bərpası, terrasların salınması və torpaqların düzgün idarə edilməsi kimi mübarizə tədbirlərinin həyata keçirilməsi torpaq eroziyasının qarşısının alınmasına və landşaftın bütövlüyünün qorunmasına kömək edə bilər.

Torpaqdan dayanıqlı istifadənin təşviqi: Ekosistemlərə mənfi təsirləri minimuma endirməklə yanaşı, torpağın uzunmüddətli məhsuldarlığını təmin edən davamlı kənd təsərrüfatı və torpaqdan istifadə təcrübələrini təşviq etmək olduqca vacibdir. Əkin dövryyəsinə və otlaqlarda öyrüş normalarına əməl edilməsi həyata keçirilməlidir.

Su ehtiyatlarının idarə edilməsi: Ekosistemlərin, ətraf mühitin qorunması, həmçinin yerli icmaların ehtiyaclarını təmin etmək üçün çayların, o cümlədən digər su ehtiyatlarının dayanıqlı idarə olunması təmin edilməlidir.

Kəndlərin inkişafının planlaşdırılması: Təbii ehtiyatların qorunması ilə balanslaşdırılan torpaqdan istifadə planlarını hazırlamaq və həyata keçirmək üçün yerli icmalar və dövlət orqanları ilə əməkdaşlıq etmək tələb olunur. Buraya mühafizə olunan ərazilərin ayrılması və həssas ekosistemlər ətrafında bufer zonaların yaradılması aid ola bilər.

Təhsil və maarifləndirmə: Buraya yerli əhalinin, torpaq mülkiy-

yətçilərinin və maraqlı tərəflərin dayanıqlı torpaq idarəçiliyinin əhəmiyyəti və regionun unikal ekosistemlərinin qorunub saxlanmasının dəyəri barədə məlumatlılığın artırılması və maarifləndirilmə işləri daxildir.

Meşə ekosistemlərinin bərpa: Deqradasiyaya uğramış meşə landşaftlarını bərpa etmək üçün meşələrin bərpa layihələrini həyata keçirmək vacibdir. Bu proses, yerli bitki və ağac növlərini bərpa etməyə, canlılar üçün yaşayış mühitini təmin etməyə kömək edə bilər.

Tədqiqat və monitorinqlərin aparılması: İnsan fəaliyyətinin təsirlərini qiymətləndirmək və mühafizə səylərinin effektivliyini izləmək üçün tədqiqat və monitorinqlərin aparılması optimallaşdırma tədbirlərinin tərkib hissəsi olmalıdır. Belə tədbirlərin həyata keçirilməsi adaptiv idarəetmə strategiyaları haqqında məlumat mənbəyi rolunu oynaya bilər.

Şamaxı-Qobustan alçaqdağlığında landşaftların optimallaşdırılması tədbirləri ekoloji, sosial və iqtisadi amilləri nəzərə alan vahid yanaşmanı əhatə edir. İnsanların ehtiyacları ilə regionda unikal ekosistemlərin qorunması arasında balans əsas şərtidir. Dayanıqlı torpaq idarəçiliyi və mühafizə tədbirləri vasitəsilə mənfəət antropogen təsirləri azaltmaq və landşaftların uzunmüddətli sağlamlığını və tamlığını təmin etmək mümkündür.

3.Nəticə

Böyük Qafqazın cənub-şərq əyilmə zonasının cənub yamacında yerləşən Şamaxı-Qobustan alçaqdağlığı zonasının landşaftlarına və ekosistemlərinə əhəmiyyətli dərəcədə antropogen təsirlərin olduğu tədqiqatımız nəticəsində müəyyən edilmişdir. Kənd təsərrüfatı, həddindən artıq otarma və meşələrin qırılması kimi fəaliyyətlərdən qaynaqlanan təsirlər regionun təbii mühitində nəzərəcarpacaq dəyişikliklərə səbəb olmuşdur. Apardığımız müşahidələr və tədqiqatın nəticəsi təkcə antropogen təzyiqlər qarşısında ekosistemlərin kövrəkliyini deyil, həm də bu problemlərin həlli ilə təbiətin və cəmiyyətin xeyrinə landşaftların optimallaşdırılması potensialını ortaya qoyur.

Müəyyən edilmiş optimallaşdırma istiqamətləri insan fəaliyyəti ilə təbii ehtiyatların qorunması arasında daha dayanıqlı və balanslaşdırılmış birgə yaşayışa nail olmaq üçün yol xəritəsini təmin edir. Bu istiqamətlərə biomüxtəlifliyin qorunması, eroziyaya qarşı tədbirlər, torpaqdan dayanıqlı istifadə və yerli icmalarla birgə fəaliyyət daxildir. Bu cür strategiyalar insan müdaxilələrinin mənfəət təsirlərini yumşaltmaq və ekosistemlərin dayanıqlığını artırmaq məqsədi daşıyır.

Landşaftların optimallaşdırılmasında əsas səylər məsuliyyətli idarəçilik və regionun uzunmüddətli rifahı prinsiplərinə əsaslanmalıdır. Maarifləndirməni, əməkdaşlığı və adaptiv idarəetməni təşviq etməklə ətraf mühit və sosial-iqtisadi amillər arasında mürəkkəb qarşılıqlı əlaqəni uyğunlaşdırmaq mümkündür.

ƏDƏBİYYAT

1. Azərbaycanın kənd təsərrüfatı, Azərbaycan Respublikasının Dövlət Statistika Komitəsi. Statistik məcmuə. – Bakı: 2023. - 708 s.
2. Aslanov H.Q. Meliorasiya torpaqşünaslığı. - Bakı: Elm, - 1999, - 346 s.
3. Budaqov B.Ə. Landşaftşünaslıq / Coğrafiya elmi 50 ildə. - Bakı: Elm, - 1996, - s. 3-53.
4. Budaqov B.Ə., Qəribov Y.Ə. Təbii landşaftların antropogenləşməsinin əsas istiqamətləri / Azərbaycan Respublikasının konstruktiv coğrafiyası. - Bakı: Elm, - 2000, - s. 159-165.
5. Əfəndiyev V.Ə, Nağıyev S.Q. Əhali coğrafiyası. - Bakı: BDU, - 2006, - 337 s.
6. Əliyev H.Ə. Həyəcan təbili. - Bakı: Elm, - 2002, - 175 s.
7. Əliyev H.Ə., Həsənov X.N. Təbiətin keşiyində. - Bakı: Maarif, - 1993. - 310 s.
8. Əliyeva N.Ə. Böyük Qafqazın şimal-şərq yamacının meşə örtüyünün antropogen deqradasiyası // BDU-nun Xəbərləri, təbiət elmləri seriyası, №2. - Bakı: 2003, s.144-147
9. İsmayilova A.A. Antropogen landşaftların məkan-zaman differensiyasiyası və onların yaratdığı coğrafi mərkəzlərin aşkar edilməsi / Gənc alimlərin və aspirantların respublika konfransı. - Bakı: 1997, - s. 96-97.
10. Qəribov Y.Ə. Cənub-Şərqi Qafqazın yüksək dağ ekosistemlərinin antropogen transformasiyasının ekoloji nəticələri / H.Əliyev və Azərbaycanda Coğrafiya elminin inkişafı, elmi konfransı. - Bakı: 2013, - s. 47-50.
11. Müseyibov M.A., Kərəmov N.K. və b. Azərbaycanın landşaft xəritəsi. QUTK, 1975.
12. Müseyibov M.A., Mikayılov N.K. Qlobal və regional səhrələşmə problemləri və onları yaradan səbəblər // Bakı Universitetinin Xəbərləri, təbiət elm.seriyası, - №2. - Bakı: - 2001, - s. 118-126.
13. İsmayılov M.J., Zeynalova S.M., Guliyeva S.Y. Transformation and Dynamics of Structural-genetic Features of the Landscapes of the Caspian Coast Plains (on the Example of the Salyan, South-east Shirvan and Lankaran Plains). Comptes rendus de l'Acad'emie bulgare des Sciences. Tome 76, No 6, 2023, - pp. 925-935
14. Будагов Б.А., Омарова Х.И. Основные особенности ландшафтов Юго-восточного Кавказа. Изв. АН Азербайджанской ССР // серия наук о Земле, - №3-4, - 1970.

АНТРОПОГЕННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ЛАНДШАФТА В НИЗМЕННОСТИ ШАМАХИ-ГОБУСТАН

А.А.ИСМАИЛОВА

РЕЗЮМЕ

Статья исследует сложное взаимодействие между ландшафтами и антропогенными факторами на юго-восточных склонах Большого Кавказа. В исследовательской зоне были выявлены природные ландшафтные комплексы, включая антропогенные элементы, и предложены решения для смягчения проблем. Деятельность человека значительно изменила экосистемы региона. Исследование подчеркивает важность сохранения биоразнообразия, устойчивого использования земель и управления водными ресурсами как фундаментальных направлений оптимизации ландшафтов. Путем содействия сотрудичеству и разработке систем управления в исследовательской зоне можно добиться экологической устойчивости, содействуя при этом социально-экономическому развитию.

Ключевые слова: ландшафт, антропогенные факторы, оптимизация, Шамахи, Гобустан.

ANTHROPOGENIC EFFECTS AND LANDSCAPE OPTIMIZATION DIRECTIONS IN SHAMAKHI-GOBUSTAN LOWLANDS

A.A.ISMAYILOVA

SUMMARY

The article explores the complex interplay between landscapes and anthropogenic factors on the southeast slopes of the Greater Caucasus. Natural landscape complexes, including anthropogenic elements, have been identified in the research area, and solutions to the problems have been proposed. Human exploitation activities have significantly altered the ecosystems of the region. The research underscores the importance of preserving biodiversity, sustainable land use, and water resource management as fundamental optimization directions for landscapes. By fostering collaboration and developing management systems in the research region, it is possible to achieve ecological resilience while promoting socio-economic development.

Keywords: landscape, anthropogenic factors, optimization, Shamakhi, Gobustan

EKOLOGIYA

УДК 543, 546

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**¹У.Г.АХМАДЖОНОВ, ²Д.А.ЗИЯЕВ, ¹А.А.НАБИЕВ,³С.Р.ГАДЖИЕВА, ³Т.И.АЛИЕВА, ²З.А.СМАНОВА¹*Ташкентский Химико-Технологический Институт Ташкент*²*Национальный Университет Узбекистана Имени Мирзо Улугбека*³*Бакинский Государственный Университет**tarana_chem@mail.ru*

Разработана ускоренная и простая по аппаратурному оформлению методика определения ионов свинца в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии с использованием ртутного угольно-пастового электрода. Оптимизированы условия определения ионов свинца. Установлено, что при pH 5.5 оптимальным фоновым электролитом является 1,0 М раствор LiNO₃. Разработанная методика применена в анализе питьевых вод.

Ключевые слова: Свинец, инверсионная вольтамперометрия, ртутный угольно-пастовый электрод, природные и питьевые воды.

В последние годы одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством, является охрана окружающей среды [1-2]. Для контроля объектов окружающей среды предлагаются много оптических и электрохимических методов их определения [3-6].

Одним из перспективных с точки зрения общего направления развития современной аналитической химии интенсивно развивающихся методов определения металлов является сорбционные методы, позволяющие совмещать концентрирование с последующим определением металлов на твердой матрице [7-9]. В работах последних лет показана перспективность применения приема иммобилизации органических реагентов для улучшения их химико-аналитических параметров и

создания на их основе сенсоров [10-16].

Идея электрохимического концентрирования вещества на поверхности электрода получила свое развитие в создании различных вариантов инверсионных электрохимических методов анализа, отличающихся такими важными качествами, как:

- возможность определения более 40 химических элементов периодической системы и многих органических веществ;

- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых металлов и органических веществ уровня следовых количеств;

- высокая селективность и хорошие метрологические характеристики методик;

- относительная простота технической реализации методов и сравнительная дешевизна приборов [17-18].

Эти достоинства инверсионных электрохимических методов объясняют повышенный интерес к данному направлению исследований.

При сжигании нефти и бензина в биосферу поступает не менее 50 % всего антропогенного выброса свинца, что является основной составляющей в глобальном цикле данного элемента. Более того, автомобильные выхлопы дают около 50 % общего неорганического свинца, поступающего в организм человека, что является следствием его высокой доли (75 %) в этих выбросах [19].

Значительное повышение содержания свинца в окружающей среде, в том числе в природных водах, обусловлено его широким применением в промышленности. Так, ежегодное мировое потребление свинца составляет около 3 млн. тонн [20]. Одним из серьезных источников загрязнения поверхностных вод соединениями свинца является сжигание углей и применение тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в моторном топливе, а также вынос в водоемы со сточными водами рудообогатительных фабрик, металлургических предприятий, химических производств и шахт [21].

Для большинства промышленных районов уровень содержания свинца колеблется от 10 до 80 мкг/л [22]. В то же время поступление сточных рудничных вод может повышать его содержание в окружающих водах до ≥ 500 мкг/л [23].

Уровни общего содержания свинца в атмосферных осадках обычно колеблются от 1 до 50 мкг/л. Однако в густонаселенных районах они могут превышать 1000 мкг/л, приводя к существенному загрязнению снежного покрова и почв и соответственно нарушая обмен веществ в живых организмах [23]. В организме человека в процессах отложения и переноса свинец сходен с кальцием, что обуславливает его высокие концентрации в скелете [24]. Свинец, попадая в организм,

адсорбируется эритроцитами, почками, костной и нервной тканью. Хроническое отравление свинцом приводит к развитию нефрита [25].

До недавнего времени развитие метода инверсионной вольтамперометрии сдерживалось необходимостью использования ртутных и углеродсодержащих электродов. Первые обладают высокой токсичностью, недостатком вторых является короткий срок службы и как следствие необходимость регенерации поверхности электродов. Эти проблемы нам удалось решить и создать целую гамму оригинальных сенсоров, включающую варианты долгоживущих сенсоров с обновляемой поверхностью электрода и разовых сенсоров на основе толсто пленочных графитовых электродов [26].

Целью работы явилось возможность инверсионно-вольтамперометрического определения свинца в модельных сложных смесях и реальных объектах использованием химического сенсора на основе ртутного угольно-пастового электрода.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Стандартные растворы металлов готовили растворением металлов (х.ч.) в разбавленных (1:1) кислотах с последующим разбавлением бидистиллированной водой [27]. Свинец азотнокислый перекристаллизовывают и высушивают при $(104 \pm 1)^\circ\text{C}$ до постоянной массы. 1,599 г высушенной соли растворяют в небольшом объеме бидистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. В колбу добавляют 5 см³

азотной кислоты плотностью 1,40 г/см³ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 1 года. Концентрация свинца в основном растворе равна 1 мг/см³. Стандартные растворы необходимой концентрации готовят последовательным разбавлением исходного раствора свинца.

Серию буферных растворов готовили из 1М НАс, НСl, NaOH, NH₄OH, NaAc [28].

Оборудование. Атомно-абсорбционный спектрометр “Shumadzu AA -7700” (Япония), в котором в основном использовались пламя воздуха и ацетилен, вольтамперометрический анализатор Полярограф ABC 1.1 (Россия). Для контроля кислотности среды использовали цифровой рН-метр “PHS-3E” и рН метр METTLER TOLEDO (Five Easy рН/mV), электропроводность измеряли на кондуктометре METTLER TOLEDO (Five Easy Conductivity), использовали магнитную мешалку “MS7-H550-S”. Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-IT200LA, аналитические весы ABS 120-4N. Использован дистиллятор

Neal Force CR-RO30. Химический анализ на содержание различных солей не делался. Удельная электропроводность бидистиллированной воды 0.475 мСм/м. Определения на приборах проводились в условиях эксплуатации, рекомендованных производителем.

Методы. *Методики измерения аналитического сигнала:* Анализ проводили в два этапа: первый - измерение аналитического сигнала (АС) фонового электролита для выявления возможных примесей фона, искажающих вольтамперную кривую и вносящих погрешность в точное определение металла; второй – измерение полезного АС металла в анализируемой пробе [29-30].

Методика измерения аналитического сигнала фонового электролита: Электролизер, промытый дистиллированной водой, заполняют 15 мл фонового электролита, помещают в него рабочий и вспомогательный электроды и электрод сравнения, задают режимы электролиза: устанавливают потенциал накопления (E_n), время накопления (t_n), диапазон тока, амплитуду и скорость развертки и снимают вольтамперограмму не менее трех раз. Регистрируют лишь третье измерение, поскольку первые два являются тренировкой электрода, повышающей воспроизводимость токов ионизации и соответственно точность результатов измерений.

Методика измерения аналитического сигнала определяемого компонента: Промытый дистиллированной водой электролизер заполняют 15 мл анализируемой пробы и, проведя вышеперечисленные предварительные подготовительные операции, снимают вольтамперограмму. При определении концентрации металлов по методу добавок, в анализируемую пробу вводят известное содержание стандартного раствора и снимают вольтамперограмму.

Расшифровку вольтамперограмм проводили, руководствуясь рекомендациями [31-32].

Математическая обработка результатов исследований проводилась в соответствии с рекомендациями и процедурами согласно [33-38].

Концентрацию определяемого металла в исследуемой пробе (C_x) вычисляли по формуле [37]:

$$C_x (\text{мг} / \text{дм}^3) = \frac{k \cdot h_x \cdot D}{(h_d - h_x) \cdot V}$$

где k – коэффициент, выражающий отношение общего объема раствора анализируемой пробы к объему отобранной аликвоты;

h_x и h_d – высоты пиков определяемого элемента в растворе до и после добавки соответственно, мм;

D – величина добавки, мг/дм³;

V – объем пробы, дм³.

Для определения C_n строили кривые зависимости S_r от определяемого содержания компонента в пробе (c_i). По кривой $S_r = f(c_i)$ находили C_n , как минимальное содержание элемента, определяемое по ИВ методикам с $S_r = 0,33$. В качестве примера на рисунке 1 приведены кривые зависимости $S_r = f(c_i)$ для свинца.

S_r

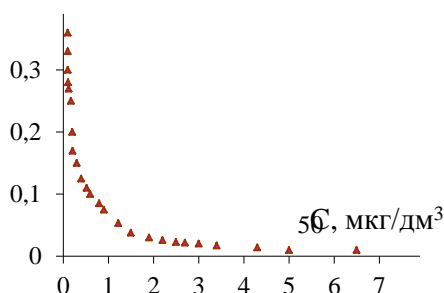


Рис. 1. Кривые зависимости значения относительного стандартного отклонения (S_r) от определяемых концентраций Pb (C):

В случаях, когда S_r не могло охарактеризовать истинную картину анализа, мы прибегали к сравнению двух средних значений (t -критерий) и двух средних квадратичных ошибок (F -критерий).

Для оценки калибровочных графиков использовали регрессионный анализ, рассчитывая коэффициент корреляции (r), для описания тесноты связи параметров x -(C_i) и y -(h_i).

Чем ближе значения r к 1, тем ближе изучаемая зависимость к функциональной (не стохастической) зависимости между исследуемыми величинами, а при $r = 0$ имеет место отсутствие корреляционной связи между величинами x и y .

Результаты и их обсуждение

Как известно, для ИВ методов исследований первостепенное значение имеет выбор типа индикаторного электрода и особенно электродного материала, от которых зависят достоверность полученных результатов, их воспроизводимость и оценка пределов обнаружения элементов, а также области применения отдельных вариантов ИВ при определении компонентов в различных по природе объектах.

Поэтому, для выбора индикаторного электрода, прежде всего, проводили предварительные исследования по выявлению лучших по

электрохимическим характеристикам и эксплуатационным параметрам электродов при ИВ определениях исследованных металлов, результаты которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Сравнительные характеристики электрохимического поведения свинца на различных по природе электродах

Me	C _{Me} , мкг/дм ³	Природа и концентрация фона	д.т., мкА	τ _н , с	ПЭ		УПЭ		РУПЭ	
					E _м , В	h, мм	E _м , В	h, мм	E _м , В	h, мм
Pb	2,0	0,2 М HCl	1,0	60	-	-	-0,43	20	-0,43	140
	2,0	1М LiNO ₃	1,0	60	-	-	-0,38	40	-0,38	180

Из данных таблицы видно, что введение в исследуемый раствор небольших количеств ионов какого-нибудь вспомогательного элемента позволяет получить неискаженный полезный аналитический сигнал (АС), снизить предел обнаружения и улучшить воспроизводимость определения металлов. Нами в качестве вспомогательного элемента была выбрана ртуть(II), которая после введения в анализируемый раствор восстанавливается на электроде вместе с ионами определяемых металлов в режиме “in situ”, образуя ртутный угольно-пастовый электрод (РУПЭ). Формирование ртутной поверхности в таком режиме было выбрано потому, что такой способ покрытия электрода отличается более равномерным распределением ртутных капель на его поверхности, обуславливающим повышение точности ИВ определения.

Эксперименты показали, что использование РУПЭ повышает чувствительность и экспрессность определений свинца (рис. 2), а также устраняет образование интерметаллических соединений и твердых растворов.

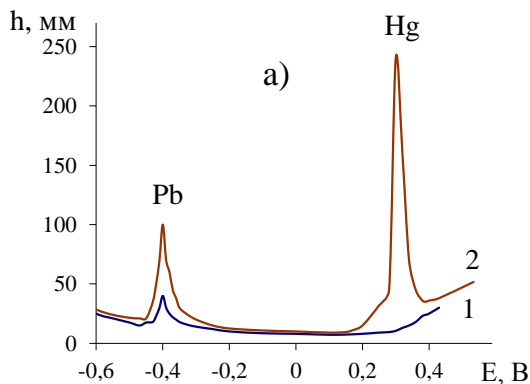


Рис. 2. Вольтамперные кривые свинца (а), полученные на фоне LiNO₃ на:
1 – УПЭ; 2 – РУПЭ.

С целью оптимизации условий инверсионно-вольтамперометрического (ИВ) определения свинца изучили зависимость его АС от концентрации ртути(II), которая представлена на рисунке 3.

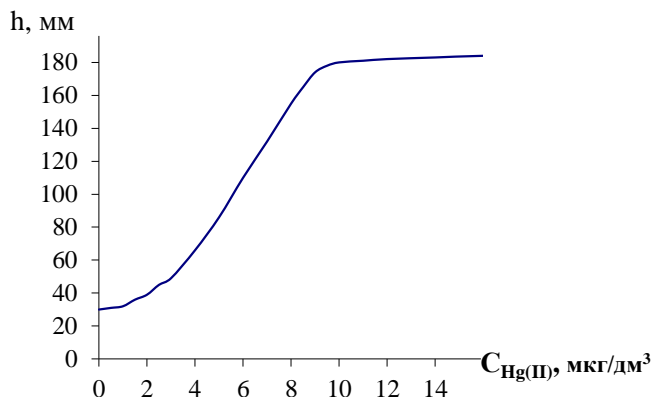


Рис. 3. Зависимость АС свинца (1,0 мкг) от концентрации добавленной ртути

Из рисунка следует, что десятикратные количества ртути(II) по отношению к свинцу приводят к достижению максимума АС, который переходит в плато при дальнейшем увеличении содержания ртути(II) в растворе. Очевидно, что превышение 10-кратного количества ртути в растворе при определении свинца методом ИВ нецелесообразно.

Эксперименты подтвердили преимущества РУПЭ перед УПЭ при определении свинца и поэтому все дальнейшие исследования по определению свинца проводили на РУПЭ.

Основным фактором, влияющим на формирование АС металлов, является природа и концентрация фонового электролита, поэтому для выбора оптимального режима работы изучено электрохимическое поведение свинца на различных по природе и концентрациях фонах. В качестве фоновых электролитов были использованы: гидроксиды, хлориды, нитраты и роданиды щелочных металлов и аммония, хлористоводородная, серная, фосфорная, азотная, уксусная и муравьиная кислоты, буфер Бриттона-Робинсона (б. Б.-Р.), ацетатный буфер (Ас. б.), смеси гидроксида аммония, уксусной и хлористоводородной кислот различных концентраций и рН, оказывающих существенное влияние на АС определяемых металлов.

Изучение ИВ поведения свинца проводили на РУПЭ. Некоторые из полученных нами данных приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты по изучению влияния природы фонового электролита на потенциал максимального тока (E_M) и высоту пика (h) (д.т. 1,0 мкА; $\tau_n=90$ с; $C_{Pb}=1,0$ мкг/дм³)

Природа и концентрация фона	Pb	
	E_M , В	h , мм
0,1 М H_3PO_4	-0,23	8
0,2 М HCl	-0,42	20
0,2 М HNO_3	-0,35	11
Б.Б.-Р., рН 6,8	-0,40	20
Б.Б.-Р., рН 5	-0,40	30
1,0 М KCl	-0,43	25
1,0 М $NaCl$	-0,42	12
1,0 М $LiCl$	-0,42	8
1,0 М KNO_3	-0,38	10
1,0 М $NaNO_3$	-0,38	11
1,0 М $LiNO_3$	-0,38	40

Из данных таблицы 2 видно, что наибольшие величины АС свинца наблюдаются на нитрате лития, поэтому оптимизация условий ИВ определения этих металлов проводили на этом фоновом электролите.

В таблице 3 и рис.4 представлены зависимости высот пиков свинца от концентрации фонового электролита (нитрата лития). рН из которого видно, что оптимальным является 1 М раствор $LiNO_3$ при рН 5.5.

Таблица 3

Результаты изучения зависимости АС свинца(II) от концентрации фонового электролита ($C_{Pb}=1,0$ мкг/дм³; д.т. = 1,0 мкА, $\tau_n=90$ с)

C_{LiNO_3} , М	0,25	0,5	1,0	2,0
h , мм Pb	27	35	40	40,5

Из рисунка 4 видно, что АС свинца увеличивается с уменьшением рН и наибольшая чувствительность определения достигается в слабощелочной среде.

Эксперименты показали, что потенциалы накопления металлов влияют на высоты анодных пиков определяемых металлов, а также оказывают значительное влияние на полноту их выделения на электроде и образование на нем интерметаллических соединений, приводящих к искажению форм пиков, соответственно к получению не надежных и не достоверных результатов. Некоторые из полученных нами данных по изучению влияния потенциала накопления (E_n) на АС свинца приведены на рис. 5.

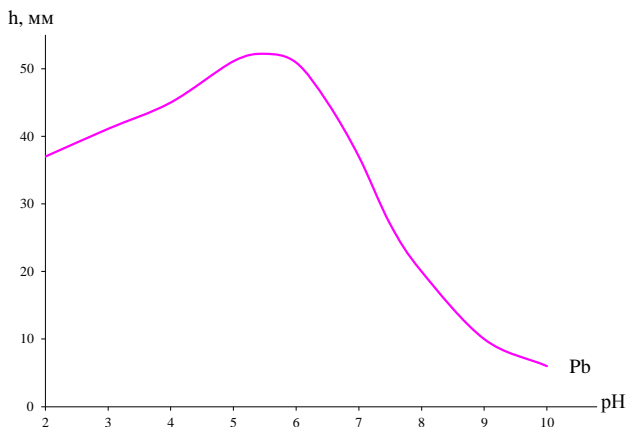


Рис. 4. Зависимость характера АС свинца от pH фонового электролита

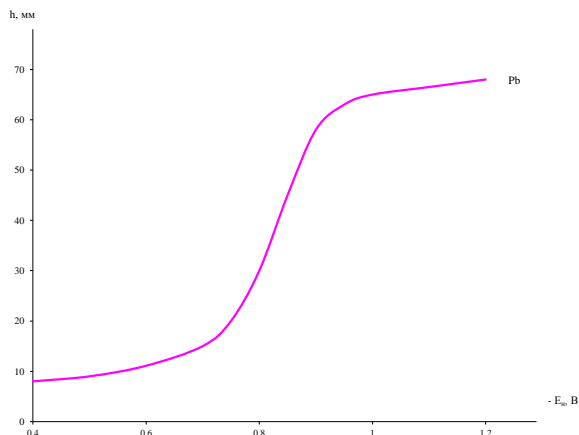


Рис. 5. Влияние E_n на АС свинца
(Фон 1,0 М LiNO₃; д.т. 1,0 мкА; $t_n = 90$ с; $C_{Pb} = 1,0$ мкг/дм³)

Из рисунка 5 видно, что для свинца оптимальным потенциалом накопления является $E_n = -1,0$ В, т.к. дальнейшее его изменение в более отрицательную область не приводит к заметному повышению АС.

Для повышения чувствительности ИВ определений металлов существует несколько приемов: уменьшение диапазона тока, изменение масштаба на самописце, увеличение времени накопления металла на электроде и др. [31, 39]. Эффект от использования первых двух параметров, как правило, зависит от конструкции прибора (его чувствительности), влияние же времени накопления на АС зависит от природы

определяемого элемента и его содержания в растворе.

На рис. 6 в качестве примера приведена зависимость высот пиков свинца от времени их накопления на электроде.

Как видно из рисунка, при определении свинца целесообразно выбирать время накопления 2 мин. и менее, поскольку высота пика от времени накопления далее становится независимой - постоянной.

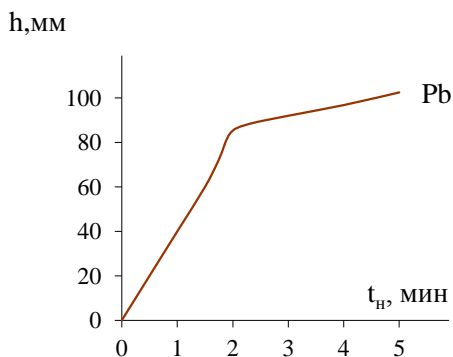


Рис.6. Влияние времени накопления металлов на электроде на АС свинца

Влияние скорости развертки потенциала на аналитические сигналы свинца

Эксперименты показали, что при повышении скорости анодной развертки потенциала от 20 до 100 мВ/с на вольтамперограммах свинца наблюдается соответственно увеличение их АС, однако при скоростях более 60 мВ/с происходит ухудшение и искажение анодных пиков металлов (рис. 7.), соответственно уменьшение правильности и воспроизводимости полученных результатов.

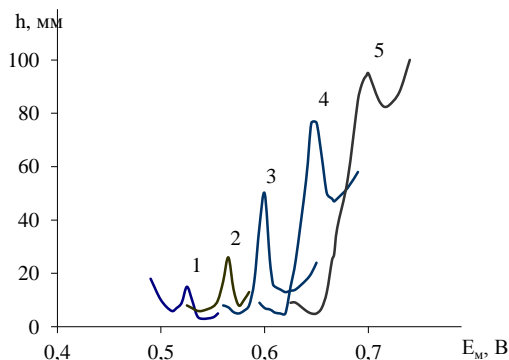


Рис. 7. Влияние скорости развертки потенциала на высоту и форму пиков металлов.

Значения скорости, мВ/с:

1 – 20; 2 – 40; 3 – 60;

4 – 80; 5 – 100.

Кроме того, вследствие увеличения скорости развертки потенциалов анодные пики свинца смещаются в положительную область, а значения полуширины их пиков изменяются от 0,13 до 0,17, что указывает на необратимость процессов восстановления ионов металлов при оптимизированных условиях на исследованных электродах [40].

Нами установлено, что оптимальной скоростью развертки потенциала при ИВ определении свинца является 60 мВ/с, что и было выбрано для дальнейших исследований.

Проведены эксперименты по определению ионов свинца в индивидуальных растворах (табл.4).

Таблица 4

Результаты ИВ определения свинца в индивидуальных растворах

Введено Me, мкг		Найдено Me, мкг ($P=0,95; n=5; \bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Pb	0,2	0,19±0,05	0,03	0,155
	5,0	4,97±0,35	0,22	0,045
	30,0	29,49±1,16	0,12	0,004

Количественное определение исследованных элементов проводили по методу добавок, т.к. в оптимизированных диапазонах концентраций металлов калибровочные графики прямолинейны (рис. 8).

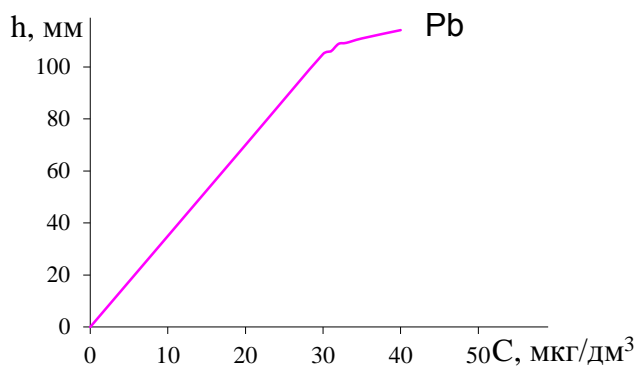


Рис. 8. Калибровочные графики свинца

Рассчитаны некоторые метрологические и другие параметры, значения которых представлены в таблице 5.

Таблица 5

**Результаты некоторых метрологических характеристик,
полученных при разработке ИВ методик определения свинца**

Me	Диапазон линейности концентраций на калибровочных графиках, мкг/дм ³	r*	C _n , мкг/дм ³	C _{min} , мкг/дм ³
Pb	0,20 – 30,0	0,996	0,20	0,10

* r – степень корреляции

Из данных таблицы 5 видно, что нижние границы определяемых содержаний, рассчитанные по 3s-критерию, находятся на уровне ПДК и ниже.

В таблицах 6 приведены результаты, влияния на АС посторонних металлов при их различных соотношениях, правильность которых устанавливали методом “введено – найдено”.

Для установления возможности определения свинца в реальных объектах были составлены модельные смеси разных сочетаний, имитирующие различные по природе воды. Методика и условия ИВ определения свинца в анализируемых смесях были такими же, как и при анализе их индивидуальных растворов (таблице 7).

Таблица 6

Результаты влияния посторонних сопутствующих мешающих катионов на правильность и воспроизводимость ИВ определения свинца (C_{рб} = 1,0 мкг; X – сопутствующий металл, P = 0,95)

[Pb] : [X]	Найдено Pb, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
Pb : Cu 1:100	1,02±0,09	5	0,08	0,078
Pb : Cd 1:100	0,981±0,074	4	0,06	0,066
Pb : Zn 1:80	1,01±0,08	4	0,07	0,069
1:100	1,12±0,11	5	0,10	0,085
Pb : Cr 1:10	0,991±0,095	5	0,08	0,083
1:25	0,972±0,102	4	0,09	0,091
1:50	0,66±0,085	5	0,07	0,112
Pb : Mn 1:100	1,00±0,15	5	0,13	0,131
Pb : Fe 1:100	0,983±0,214	4	0,186	0,189

Таблица 7

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения свинца в модельных смесях

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено Me, мкг (P=0,95; n=5)			
	Me	$\bar{x} \pm \Delta X$	S	S _r
Pb(1,0)+Cr(2,0)+Cu(1,0)	Pb	1,04±0,13	0,11	0,105
Pb(1,0)+Cr(2,0)+Cd(4,0)	Pb	0,981±0,084	0,07	0,075
Pb(2,0)+Cr(1,0)+Zn(15)	Pb	1,99±0,10	0,09	0,045
Pb(1,0)+Cr(1,0)+Cd(13,0)+Cu(10,0)	Pb	0,971±0,122	0,11	0,109
Pb(3,0)+Cr(5,0)+ Fe(15,0)+Mn(10,0)	Pb	2,90±0,29	0,25	0,086
Pb(0,5)+ Cr(3,0)+ +Cd(2,0)+Cu(10,0)+Fe(30,0)	Pb	0,509±0,072	0,06	0,123

Как видно из данных таблицы 8, ИВ определение свинца в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях возможно, причем относительное стандартное отклонение во всех случаях не превышает 0,123, что говорит о сравнительно хорошей правильности и воспроизводимости разработанных методик.

На основе проведенных исследований можно заключить, что выбранный нами РУПЭ по своему рабочему режиму, метрологическим, эксплуатационным и др. характеристикам несколько не уступает другим твердым электродам. На основе УПЭ в процессе проведения экспериментов можно получить и РУПЭ, что позволяет определять как элементы, для которых ртуть является мешающим агентом, так и другие металлы, для которых ртуть является положительной «подложкой», повышающей чувствительность ИВ методик определения различных металлов.

Поведение ТМ в природных и других водах может быть весьма разнообразным. При исследовании поведения Cd, Mn, Ni, Co, Cu, Pb, Zn и Cr в слабоминерализованных речных водах авторами [41] установлено, что Cd, Mn полярографически фиксируются количественно в течение длительного времени и их поведение в дистиллированной воде не отличается от такового в речной воде. АС Ni и Co после их непосредственного введения в речную воду значительно ниже, чем в дистиллированной воде, но во времени они достаточно стабильны. АС других исследованных металлов, так же адекватны, как и в предыдущем случае и этот параметр также несколько ниже, чем в дистиллированной воде, даже при непосредственном их введении в речную воду. Результаты анализа вод приведены в таблице 8.

Таблица 8

**Результаты определения ионных форм металлов в речной воде
(n=5, P=95)**

Металл	Вода, %	Введено Ме, мкг	Найдено Ме, мкг
Pb ²⁺	100 дистиллированной	2,0	1,94±0,11
	100 речной	2,0	1,48±0,07
	80 речной + 20 дист.	2,0	1,56±0,08
	20 речной + 80 дист.	2,0	1,74±0,07
	5 речной + 95 дист.	2,0	1,89±0,06

В речной воде величины АС металлов, а следовательно и их фиксируемые концентрации несколько ниже, чем в дистиллированной воде, хотя форма пиков (кривых) и потенциалы их восстановления практически адекватны. При добавлении же дистиллированной воды к речной величины АС исследованных металлов увеличиваются, а формы кривых и потенциалы их восстановления не меняются. Близость пиков по природе и форме, а также потенциалов восстановления металлов в речной и дистиллированной водах, по-видимому, объясняется восстановлением одной и той же формы металлов, находящихся как в речной, так и дистиллированной водах в виде их аквакомплексов.

Методика определения свинца в речной воде: В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 20-40 см³ пробы анализируемой воды, добавляют 6,89 г LiNO₃, доводят до метки анализируемой водой и перемешивают.

Аликвоту (15 см³) приготовленного для анализа раствора помещают в электролитическую ячейку, устанавливают оптимизированные режимы работы установки и снимают вольтамперограммы свинца.

При определении свинца к анализируемой пробе воды добавляют 0,2 мл 1·10⁻⁶ М раствора Hg(NO₃)₂, устанавливают потенциал накопления -1,0 В, диапазон тока 0,5 мкА и через 2 мин. регистрируют вольтамперограммы от потенциала накопления до +0,4 В со скоростью развертки 60 мВ/с.

По наличию на вольтамперограмме пика при -0,4 В судят о наличии в пробе анализируемой воды свинца. Концентрацию свинца находят также методом добавок.

При определении валового содержания элементов анализируемую пробу брали в объеме 100 мл, добавляли 1,0 мл концентрированной азотной кислоты или же 1,0 мл 30 %-го пероксида водорода и упаривали до влажных солей, затем полученную массу растворяли фоновым электролитом и снимали вольтамперограммы.

Нами проведен анализ проб питьевой (“у крана”) и речной вод,

результаты которых приведены в таблицах 9 и 10.

Таблица 9

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения свинца в речных водах (P=0,95; n=5)

№ пробы	Концентрация Pb, мкг/дм ³		
	$\bar{x} \pm \Delta X$	S	S _r
1	10,72±0,38	0,33	0,031
2	8,95±0,35	0,30	0,034
3	9,27±0,40	0,35	0,038
4	6,54±0,50	0,44	0,067

Таблица 10

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения свинца в питьевой воде («у крана») (P=0,95; n=4)

№ пробы	Концентрация Pb, мкг/дм ³		
	$\bar{x} \pm \Delta X$	S	S _r
1	3,43±0,41	0,29	0,087
2	2,84±0,37	0,27	0,095
3	1,35±0,20	0,14	0,101
4	5,62±0,49	0,35	0,063

На основе проведенного анализа речной и питьевой вод можно заключить, что свинец в них присутствуют в количествах, не превышающих ПДК.

В таблице 11 представлены некоторые метрологические характеристики, полученные с помощью разработанной ИВ и контрольными методиками при определении свинца.

Таблица 11

Сравнительные результаты, полученные при анализе различных по природе вод ИВ и контрольными методиками (n=5; P=95)

№ пробы	Найдено Pb, мкг/дм ³			
	ИВ		АА*	
	$\bar{x} \pm \Delta X$	S _r	$\bar{x} \pm \Delta X$	S _r
1	3,68±0,37	0,096	3,58±0,23	0,106
2	4,07±0,53	0,080	4,13±0,58	0,092
3	7,34±0,41	0,053	7,45±0,39	0,062

*- атомно-адсорбционный анализ (контрольный).

Данные таблицы 11 свидетельствуют о точности разработанных ИВ методик по сравнению с контрольным и показывают, что предложенные ИВ методики анализа питьевой воды г. Ташкента показал, что она вполне пригодна для использования населением, поскольку содержание в ней свинца не превышает ПДК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Онищенко Г.Г. О санитарно-эпидемиологическом состоянии окружающей среды // Гигиена и санитария. -2013. -№ 2. -с. 4-10.
2. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Научный потенциал регионов на службу модернизации. -2012. -№ 2 (3). -с. 127-134.
3. Хейфец Л.Я., Кабаненко Л.Ф., Черевик А.В. Использование разностной хроноамперометрии для определения ионных форм металлов в природных водах.// Журн. аналит. химии. 1996. - Т. 51.-№ 9. - с. 1006 – 1008.
4. Madusmanova, N.K., Smanova, Z.A., Zhuraev, I.I. Properties of the New Analytical Reagent 2-Hydroxy-3-Nitrosonaphthaldehyde Journal of Analytical Chemistry 2020 75(1), с. 135-138.
5. Наволоцкая Д.В., Ермаков С.С., Егорова Е.А., Николаев К.Г. Инверсионно-кулонометрическое определение кадмия, свинца и меди на модифицированных печатных электродах.// Вестник Санкт-Петербургского ун-та. - 2013. №2. - с. 136-140.
6. Qutlimurotova N., Mahmadiyev S., Smanova Z., Yakhshiyeva Z., Tursunkulov Z. Amperometric determination of cerium (III) using 2,7-dinitrozo-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid solution //Periodico Tche Quimica 2020. 17(36), с. 735-749.
7. Madatov, U., Rakhimov, S., Shahidova, D., (...), Basant, L., Berdimurodov, E.A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N,N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix 2022International Journal of Environmental Analytical Chemistry
8. Купчик Е.Ю. Определение цинка, кадмия, свинца и меди в образцах кофе методом инверсионной вольтамперометрии. // Вісник одеського національного університету. - 2015. - Т. 20. №4 (56). - с. 68-74.
9. Трубочева Л. В., Купцова Н. В. Определение содержания подвижных форм тяжёлых металлов (кадмия, свинца и меди) в почвах методом инверсионной вольтамперометрии. // Вестник Удмуртского ун-та. - 2008. № 4-2. - с. 112-118.
10. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Муринов Ю. И. Вольтамперометрия модифицированными и ультрамикроеклектродами. - Москва: Наука, - 1994. - 240 с.
11. Фрайден Дж.Современные датчики. Справочник. — М.: Техносфера, 2006. 592 с.
12. Эггинс Б.Химические и биологические сенсоры. - Москва: Техносфера, - 2005. - 336 с.
13. Comprehensive analytical chemistry, Vol. 49. Electrochemical sensor analysis / Eds. S. Alegret, A. Merkogi. Amsterdam: Elsevier, 2006. - 974 p.
14. Nurmukhammadov, Zh.Sh., Smanova, Z.A., Tadzhimukhamedov, Kh.S., Inatova, M.S. Synthesis and properties of a new analytical reagent, 2-hydroxy-3- nitrosonaphthalene-1-carbaldehyde 2014 Russian Journal of Organic Chemistry 50(6), - с. 895-897
15. Ashirov M.A.; Yusupova M.R.; Akhmadjanov U.G.; Smanova Z.A.; Khabiyev A.; Baigenzhenov O.; Berdimurodov E.T. Sulfarsazen-immobilized PPA Matrix as a New Efficient Analytical Reagent for Hg(II) Determination// 2023. Том 10, Выпуск 2, Страницы 135 – 148 April.
16. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии, медицине. – Москва: - 2009. - 331 с.
17. Агасян Л.К., Жданов С.И., Каменев А.И. Инверсионная вольтамперометрия./ - Москва: Химия. – 1989. – 378 с.
18. Филов В.А. Химические загрязнители окружающей среды, токсикология и вопросы информации // Рос. хим. журнал. -2004. -Т. 48. -№ 2. -с. 4-8.
19. Медведев И.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах // - Саратов: Ракурс, - 2017. -178 с.

20. Вода питьевая. Отбор проб: ГОСТ 24481-80. - Москва: Госкомитет СССР по стандартам, -1986. – 4 с.
21. Вода питьевая. Методы определения содержания Pb, Zn, Ag: ГОСТ 18293-72. - Москва: Госкомитет СССР по стандартам, - 1980. – 19 с.
22. Дымов А.М. Технический анализ./ - Москва: Металлургия. – 1964. – 335 с.
23. Давыдова С.Л. О токсичности ионов металлов //Серия «Химия», - №3, - 1991, - 243 с.
24. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - Москва: Мир, - 1987. - с. 297.
25. Мудрый И.В. Тяжёлые металлы в системе почва – растение – человек. // Гигиена и санитария. – Москва, 1997. - № 1. – с.14-16.;
26. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. Бином. Лаборатория знаний, 2014, - 116 с.
27. Лурье Ю.Ю.Справочник по аналитической химии. - Москва: Химия. - 1979. - 480 с.
28. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - Москва: Наука. -1981. - 202 с.
29. Майрановский С.Г. Методы измерения в электрохимии./ - Москва: Мир. – 1977. – 289 с.
30. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. / - Москва: Мир. – 1974. – 375 с.
31. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз./ - Москва: Химия. - 1972. – 192 с.
32. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия./ М.: Мир. - 1980. – 274 с.
33. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества./ - Москва: Физматгиз. – 1960. – 439 с.
34. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа./ - Ленинград: Химия. – 1984. – 168 с.
35. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений./ - Москва: Наука. - 1971. - 576 с.
36. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы планирования эксперимента./ - Москва: Мир. – 1981. – 520 с.
37. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных./ - Москва: МГУ. – 1970. – 221 с.
38. Алексеев Р.Н., Коровин Ю.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа./ М.: Атомиздат. – 1972. – 264 с.
39. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента./ - Москва: Наука. – 1971. – 192 с.
40. Хейфец Л.Я., Васюков А.Е. Возможности и перспективы использования вольтамперометрии в анализе природных вод.// Журн. аналит. химии. – 1996. –Т. 51. - №5. – с. 470 – 479.
41. Каплин А.А., Пикула Н.П., Хустенко Л.А. Анализ природных и сточных вод электрохимическими методами.// Методы анализа объектов окружающей среды./ - Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние. – 1988. - с. 87– 142.
42. Нейман Е.Я., Долгополова Г.М. Электроды и электродные материалы в инверсионной вольтамперометрии.// Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35. - № 5. – с. 976-991.

**INVERSION VOLTAMPEROMETRİYA ÜSULUNDAN İSTİFADƏ ETMƏKLƏ
TƏBİİ SULARDA QURĞUŞUNUN TƏYİN EDİLMƏSİ ŞƏRTLƏRİNİN
ÖYRƏNİLMƏSİ**

**U.Q.AXMADCONOV, D.A.ZİYAYEV, A.A.NƏBİYEV, S.R.HACIYEVA,
T.İ.ƏLİYEV, Z.A.SMANOVA**

XÜLASƏ

İnversion metodunda civə-karbon qarışıqlı elektrodundan istifadə edərək, təbii sulara qurğuşun ionlarının təyin edilməsi üçün sürətləndirilmiş və sadə aparat əsaslı üsul işlənib hazırlanmışdır. Qurğuşun ionlarının təyin edilməsi şərtləri optimallaşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, pH 5,5-də optimal fon elektrolit 1,0 M LiNO₃ məhluludur. Hazırlanmış metodologiya içməli suyun analizində tətbiq edilmişdir.

Açar sözlər: Qurğuşun, soyuma voltammetriyası, civə karbon pastası elektrodu, təbii və içməli sular.

**INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR DETERMINATION OF LEAD
IN NATURAL WATERS BY THE METHOD OF INVERSION
VOLTAMPEROMETRY**

**U.G.AHMADJANOV, D.A.ZIYAEV, A.A.NABIEV, S.R.HAJIYEVA,
T.İ.ALIYEVA, Z.A.SMANOVA**

SUMMARY

An accelerated and simple hardware-based method for determining lead ions in natural waters by stripping voltammetry using a mercury carbon-paste electrode has been developed. The conditions for determining lead ions have been optimized. It was found that at pH 5.5 the optimal background electrolyte is a 1.0 M LiNO₃ solution. The developed methodology was applied to the analysis of drinking water.

Keywords: Lead, stripping voltammetry, mercury carbon-paste electrode, natural and drinking waters.

UOT 479.24; 9/47.924**AZƏRBAYCAN XALQ CÜMHURİYYƏTİ TARİXİNDƏ
AQRAR İSLAHATLARIN LAYİHƏLƏNDİRİLMƏSİ****Ə.E.ƏHMƏDOV****Bakı Dövlət Universiteti
emrah_sniper246@list.ru**

Azərbaycan Xalq Cümhuriyyəti (AXC) Cənubi Qafqaz regionunun keşməkeşli tarixində mühüm səhifə kimi dayanır. Birinci Dünya Müharibəsinin və 1917-ci il Rusiya İnkilabının baş verməsindən sonra yaranan AXC müstəqil və demokratik dövlət qurmaq istəyən Azərbaycan xalqı üçün ümid çırağı kimi meydana çıxdı. 1918-ci ildən 1920-ci ilə qədər mövcud olmuş bu yenidən yaranmış respublika çoxsaylı problemlərlə mübarizə aparırdı ki, bunlardan ən mühümlərindən biri aqrar islahatlara ehtiyac idi. AXC qeyri-sabitlik dövründə dövlət quruculuğunda belə məsələlərə yer verməsi dövlətin hər sahədə inkişaf etmək istəyinin göstəricisi idi. Osmanlı İmperiyası və Rusiya İmperiyası dağıldıqca AXC öz müqəddəratını təyin etmək üçün qısa bir fürsətdən istifadə etdi. Cənubi Qafqazda yerləşən, şimalda Rusiya Sovet Federativ Sosialist Respublikası ilə qərbdə yeni yaradılmış Ermənistan Demokratik Respublikası arasında yerləşirdi. Bu coğrafi mövqe həm üstünlük, həm də zəiflik idi, çünki AXC qonşu dövlətlərin xarici təzyiqləri ilə üzləşdi. AXC-nin tarixi konteksti onun aqrar islahatlarının əhəmiyyətini anlamaq üçün çox vacibdir. İqtisadiyyatı əsasən aqrar olan kənd təsərrüfatı Azərbaycan cəmiyyətinin can damarı idi. Bununla belə, bu sektor qeyri-bərabər torpaq bölgüsü ilə pozulmuşdu, çox vaxt rus və ya fars əsilli iri torpaq sahibləri böyük mülklərə sahib idilər, bir çox kəndli isə torpaqsız, ya da az torpaqla təmin olunurdu. Torpaq mülkiyyətindəki bu bərabərsizliklər AXC-nin dövlət quruculuğu səylərinin təməl daşı kimi aqrar islahatlara ehtiyacını alovlandırırdı.

Bu məqalədə Azərbaycan Xalq Cümhuriyyətinin apardığı aqrar islahatlar, torpaqların yenidən bölüşdürülməsi cəhdləri, vergi sistemində islahatlar və bu yolda qarşıya çıxan çətinliklər araşdırılmışdır. Bununla yanaşı məqalədə Azərbaycan Xalq Cümhuriyyətinin aqrar siyasətinin qısamüddətli və çətinliklərlə dolu olsa da, Azərbaycanın tarixi və kənd təsərrüfatının inkişaf trayektoriyasına necə qalıcı təsirlər qoyduğu işıqlandırılmışdır.

Açar sözlər: Aqrar islahatlar, aqrar siyasət, kənd təsərrüfatı, mülklər, pay torpaqları

Giriş

Azərbaycan Xalq Cümhuriyyəti (AXC) Cənubi Qafqaz regionunda 1918-ci il mayın 28-dən 1920-ci il aprelin 28-dək mövcud olmuş qısamüddətli müstəqil dövlət idi. AXC qısa müddət ərzində bir sıra qanunlar və islahatlar həyata keçirdi. Bu islahatlardan ən əhəmiyyətliələrindən biri aqrar

məsələlər: ölkədə torpaq mülkiyyəti və kənd təsərrüfatı məsələlərinin həlli idi. AXC hakimiyyəti dövründə həyata keçirilən əsas aqrar qanun və siyasətlərə aşağıdakı nümunəni göstərmək olar:

Torpaqların yenidən bölüşdürülməsi: AXC hökuməti torpaq bərabərsizliyi və torpaqların bir neçə torpaq mülkiyyətçisinin əlində cəmləşməsi problemini həll etmək zərurətini dərk etdi. Nəticədə onlar torpaqsız kəndlilərə torpaq ayırmaq və zadəganların hakimiyyətini azaltmaq üçün torpaqların yenidən bölüşdürülməsi siyasətini tətbiq etdilər. Torpaq mülkiyyətinə gəldikdə isə torpaqların zadəganların və mülkədarların nəzarətində olduğu feodal torpaq mülkiyyəti sistemini ləğv edən qanunlar qəbul edildi. Əvəzində onlar torpaqları aktiv şəkildə becərən fərdlərin və ya ailələrin şəxsi mülkiyyətini yaratmağa çalışırdılar. Əlbəttə, bu dövərdə vahid idarəetmə sistemi torpaqların paylanılmasında və islahatların həyata keçirilməsində önəmli idi. AXC torpaq islahatlarının həyata keçirilməsinə nəzarət etmək üçün yerli səviyyədə torpaq komitələri yaratdı. Bu komitələr yenidən bölüşdürülə bilən torpaq sahələrini müəyyən etmək, torpaq mübahisələrini həll etmək və torpaqdan məhsuldar istifadəni təmin etmək üçün məsuliyyət daşıyırdılar. 1917-ci ildə Şimali Azərbaycan kəndlərində yoxsul təsərrüfatları 54,4%, ortabablar 34%, qolçomaqlar 6% təşkil edirdi. Dövlət və mülkədar torpaq sahibliyi üstün idi. Bütün kənd təsərrüfatının 29,5%-i mülkədarlara, 68,7%-i dövlətə məxsus olduğu halda, yalnız 1,8%-i kəndlilərin payına düşürdü.

Əsas material

AXC icarədarlar və pay sahibləri üçün qoruma tətbiq etdi, bu da onların torpaq mülkiyyətində müəyyən hüquqa malik olmasını və torpaq mülkiyyətçilərinin istismarına məruz qalmamasını təmin etdi. AXC hökuməti dövlətə gəlir əldə etmək üçün torpaq vergisi sistemini tətbiq etdi. Bu vergi hökumət üçün gəlir mənbəyi və torpaqdan səmərəli istifadəni təşviq etmək üçün nəzərdə tutulmuşdu. Kənd təsərrüfatı sektorunda məhsuldarlığı artırmaq üçün kənd təsərrüfatı təhsili və təliminin təkmilləşdirilməsi üçün səylər göstərilmişdir. Qeyd etmək vacibdir ki, AXC qısa müddət ərzində mühüm problemlərlə, o cümlədən siyasi qeyri-sabitlik və qonşu dövlətlərin, xüsusən də Bolşevik Rusiyasının xarici təzyiqləri ilə üzləşmişdir. Nəticədə aqrar islahatların həyata keçirilməsi miqyasına görə məhdudlaşdı və maneələrlə üzləşdi. 1920-ci ilin aprelində Sovet Rusiyasının Qırmızı Ordusu tərəfindən işğal olunaraq zəbt olunduqdan sonra AXC-nin mövcudluğu qısaldı və nəticədə Azərbaycan Sovet Sosialist Respublikasının yaranması və AXC-nin müstəqilliyinin sona çatması ilə nəticələndi. AXC dövründə başlanmış aqrar islahatların bir çoxu sonralar sovet hökumətinin Azərbaycanda apardığı siyasətə inteqrasiya olundu.

Azərbaycan Xalq Cümhuriyyətinin (AXC) həyata keçirdiyi torpaqların yenidən bölüşdürülməsi səylərinin miqyasını başa düşmək üçün ilk növbədə onun yarandığı dövrdə üzləşdiyi ağır torpaq bölgüsü problemlərini dərk etmək çox vacibdir. Bu məsələlərin əsasında Azərbaycan cəmiyyətini narahat edən və geniş narazılıq mənbəyi olan torpaq mülkiyyətində dərin kök salmış bərabərsizliklər dayanırdı.

Qeyri-bərabər torpaq mülkiyyətinin olması ciddi problemlərə yol açır. 1918-ci ildə yarandığı dövrdə AXC kəskin bərabərsizliklə səciyyələnən torpaq mülkiyyəti mənzərəsini miras aldı. Əkin sahələrinin əksəriyyəti böyük torpaq sahiblərinin kiçik bir azlığının əlində cəmləşmişdi, onların çoxu rus və ya fars əsilli idi. Bu mülkədarlar bəzən minlərlə hektardan ibarət geniş mülklərə sahib idilər, halbuki kənd sakinlərinin əksəriyyəti, ilk növbədə, Azərbaycan kəndliləri kiçik, çox vaxt qeyri-adekvat torpaqlarda dolanmaq üçün mübarizə aparırdılar və ya tamamilə torpaqsız idilər. Torpağın bu qeyri-bərabər bölgüsü sosial və iqtisadi bərabərsizlik dövrünü davam etdirirdi. İri torpaq sahibləri əhəmiyyətli sərvət və gücə malik idilər, kəndlilər isə yoxsulluq və hüquqsuzluqla üzləşirdilər. Torpağa çıxışın olmaması kəndlərin inkişafına mane oldu və kənd təsərrüfatı məhsuldarlığını boğdu, əhalinin əksəriyyətinin üzləşdiyi iqtisadi problemləri daha da gücləndirdi. Torpaq bölgüsü məsələləri bölgədəki etnik və mədəni gərginliklə daha da kəskinləşdi. Rus, fars və azərbaycanlı torpaq sahiblərinin olması problemə əlavə mürəkkəblik qatırdı. Etnik parçalanmalar və tarixi rəqabət çox vaxt torpaq mübahisələrinin və münaqişələrin şiddətlənməsində rol oynayırdı. Azərbaycan kəndlilərinin torpaq uğrunda mübarizəsi yaxın vaxtlarda baş vermiş hadisə deyil, dərin tarixi köklərə malik idi. Onlar çoxdan torpaq islahatını və yenidən bölüşdürülməsini tələb edirdilər və bu torpaq mülkiyyətçiliyi və aqrar ədalət istəyi AXC-nin torpaq məsələsini həll etmək səylərinin hərəkətverici qüvvəsi idi. Mülkədarlar və burjuaziya cümhuriyyəti ümumi böhran keçirirdi. Satış bazarı yoxluğu üzündən neft sənayesi məhv olurdu. Neft anbarları ağzına qədər dolmuşdu. Belə ki, 3,300 min ton nefti aparmağa yer yox idi, yalnızca bir əlac qalmışdı ki, o da gələcəkdə nefti dənizə töküb on minlərlə işçi işdən çıxсын. İngilislər Rusiyaya neft göndərilməsinə icazə vermədilər. Hökumət özü də aparılmasını istəmirdi.

AXC rəhbərliyi etiraf edirdi ki, torpaq bölgüsü məsələlərinin həlli təkcə sosial ədalət məsələsi deyil, həm də siyasi imperativdir. Kənd əhalisinin dəstəyini qazanmaq yeni respublikanın sabitliyi və legitimliyi üçün vacib idi. Aqrar islahatlar kəndlilərin sədaqətini təmin etmək və onların dövlət quruculuğunda fəal iştirakını təmin etmək vasitəsi kimi qəbul edilirdi. Burada sosialistlər üzə çıxdılar. 1919-cu ilin fevralında parlament torpaq komissiyası seçdi və torpaq qanun layihəsi hazırlamağı ona tapşırırdı. Komissiyanın başında sosial-demokrat dururdu. Komissiyanın öz layihəsi üstündə əzmi və

ya çoxlu işlədiyi məlum deyildir. Hər halda komissiyanın məruzəsi ancaq oktyabrın 2-sində parlamentdə dinlənildi. Bu qanun layihəsi üzrə istər xəzinə, dövlət, vəqf, xənadan və həmçinin xüsusi şəxslər əlində olan meşələr, sular, torpaqlar pulsuz olaraq komitələrin ixtiyarına keçməsi tələb olunurdu. Kənd təsərrüfatı istehsal forması haqqında məsələ, müəssis məclisin həllinə qədər təxirə salınır. Torpağın mülkədarlar tərəfindən alınması haqqında danışırkən eyni zamanda torpaqdan istifadə formaları məsələsini süquta keçirirlər. Bu məsələnin həll edilməmiş buraxılmasına, qanun layihəsinin yarımçıq olduğunu göstərir. Ona görə də onun baş tutmayacağı qabaqcadan bilinirdi. Parlamentin üzvləri olan müsavətçilər, layihədə saziş olmadığına əsaslanaraq onun əleyhinə çıxmaqda tamamilə haqlı idilər.

Aqrar islahatlar aşağıdakı səbəblərə görə vacib idi:

1. Sosial bərabərlik: Torpaqların qeyri-bərabər bölgüsü uzun müddət narazılıq və cəmiyyətdə parçalanma mənbəyi olmuşdur. Aqrar islahatlar bu ədalətsizliklərin aradan qaldırılması və Azərbaycan əhalisi arasında sosial bərabərlik hissinin aşılınması üçün həyati əhəmiyyət kəsb edirdi.

2. İqtisadi sabitlik: Kənd təsərrüfatı Azərbaycan iqtisadiyyatının əsasını təşkil edirdi. Torpaq islahatları tək-cə mülkiyyətin yenidən bölüşdürülməsi məsələsi deyildi; onlar kənd təsərrüfatının məhsuldarlığını artırmaq, kənd iqtisadiyyatını sabitləşdirmək və ərzaq təhlükəsizliyini təmin etmək vasitəsi idi.

3. Siyasi legitimlik: AXC rəhbərliyi kənd əhalisinin dəstəyini qazanmağın siyasi legitimlik üçün mühüm əhəmiyyət kəsb etdiyini başa düşürdü. Aqrar islahatlar Azərbaycan cəmiyyətinin əksəriyyətini təşkil edən kəndlilərin sədaqətini qazanmağın bir yolu idi.

4. Millət quruculuğu: Aqrar islahatlar dövlət quruculuğu prosesinin bir hissəsi idi, cəmiyyətdə ayrı-seçkilikləri aradan qaldırmağa və ümumi məqsəd hissi yaratmağa kömək edirdi.

1920-ci il martın əvvəllərində Əkinçilik Nazirliyi "Xüsusi sahibkar torpaqlarının dövlət torpaq fonduna keçirilməsi və Azərbaycan Xalq Cümhuriyyəti əhalisinin torpaqla təmin olunması haqqında qanun"un yeni layihəsi üzərində işi başa çatdırdı və baxılmaq üçün Nazirlər Şurasına təqdim etdi. Yeni qanun layihəsi Gürcüstan sosial-demokrat hökumətinin Azərbaycan sosial-demokratları tərəfindən bəyənən aqrar qanunu əsasında hazırlanmışdı. Bu layihə kənd yerlərində olan xüsusi sahibkarların-hüquqi şəxslərin bütün torpaqlarının, o cümlədən monastır, vəqf, məscid və kilsə torpaqlarının, habelə şəhər ərazisinin şəhər mülkiyyətinə daxil olmayan sahələrinin sahiblərindən alınıb əvəzi ödənilmədən dövlət torpaq fonduna verilməsini nəzərdə tuturdu. Mülkiyyəti əlindən alınan sahibkarların ixtiyarında saxlanan torpaq sahəsinin ölçüsü həmin yerlərin təsərrüfat şəraitinə uyğun olaraq, kənd yerlərində becərilən bitki təsərrüfatları üçün 7-10 desyatın (7-

10 ha), taxılçılıq təsərrüfatı üçün 15-20 desyatin (15-20 ha), maldarlıq təsərrüfatları üçün 40-50 desyatin (40-50 ha), şəhərdə isə müvafiq olaraq 1,5-3 desyatin, 3-5 desyatin, 10-12 desyatin müəyyən edilirdi. Sahibkarların mülk və bağları da bura daxil idi.

Nəticələr

Əslində, aqrar islahatlar təcrid olunmuş siyasət tədbirləri deyil, AXC-nin müstəqil və dayanıqlı millətin yaradılması ilə bağlı daha geniş baxışında dayaq nöqtəsi idi. Bu islahatlar AXC-nin ədalətə və xalqın rifahına sadıqlıyının simvolu idi. Bu islahatların həyata keçirilməsində AXC-nin üzləşdiyi çətinliklər və məhdudiyətlər kifayət qədər böyük olsa da, onların əhəmiyyətini qiymətləndirməmək olmaz. Onlar daha ədalətli və demokratik cəmiyyətə doğru cəsəratli addım atdılar. AXC-nin aqrar siyasətinin irsi Azərbaycan tarixinin salnaməsində qalaraq, keşməkeşli bir dövrdə müstəqilliyə və ədalətə can atan xalqın sarsılmaz ruhunun sübutu kimi xidmət edir.

Azərbaycan Xalq Cümhuriyyətinin apardığı aqrar islahatları və onların böyük təlatümlər dövründə dövlət quruculuğu kontekstində dərin əhəmiyyətini hərtərəfli başa düşmək məqsədi daşıyır. Bu islahatlar qısa ömürlü respublikada həyata keçirilsə də, kənd təsərrüfatının və xalqın özünün inkişafına davamlı təsir göstərdi.

Birinci Dünya Müharibəsindən sonra AXC-nin yaranması və imperiyaların parçalanmasını nəzərə alaraq tarixi konteksti araşdırmaqla başladıq. Bu kontekst dövlət quruculuğunun aləti kimi aqrar islahatların aparılmasının vacibliyini vurğuladı. Bu islahatlar torpaq mülkiyyətində dərin kök salmış bərabərsizlikləri aradan qaldırmaq və kənd əhalisinin dəstəyini qazanmaq üçün həyati əhəmiyyət kəsb edirdi. AXC-nin torpaqları iri torpaq sahiblərindən torpaqsız kəndlilərə yenidən bölüşdürmək söyləri araşdırıldı. Bu söylərə Torpaq Komitələrinin yaradılması, torpaq araşdırmaları, zəbt və müsadirə, torpaq sahələrinin ayrılması və yerli təşəbbüslər daxildir. Bununla belə, bu islahatların həyata keçirilməsində üzləşdiyimiz çətinlikləri və məhdudiyətləri də qeyd edildi. Torpaq Vergisi İslahatı və Çətinliklər: Xarici münaqişələr, etnik gərginliklər və bəzi torpaq mülkiyyətçilərinin müqavimətinin yaratdığı çətinlikləri dərk edərək AXC-nin torpaqla bağlı vergi sistemində islahatlar aparmaq cəhdləri araşdırıldı. AXC-nin aqrar islahatları Azərbaycan tarixinin trayektoriyasında qalıcı irs rolunu daşıyır. Bu islahatlar məhdud əhatə dairəsinə və müddətinə baxmayaraq, regionda gələcək torpaq siyasətinin əsasını qoymuşdur.

ƏDƏBİYYAT

1. Ağayev M. Müsavatın Aqrar Siyasəti. – Bakı: - 1930, - 64 s.
2. Azərbaycan Cümhuriyyəti. - Bakı: Elm, - 1990, - s.116.

3. Azərbaycan Dövlət Demokratiyası Respublikası (ADR) (1918-1920). – Bakı: - 1998.
4. Azərbaycan Dövlət Demokratiyası Respublikası (ADR) (1918-1920) parlament – Bakı: - 1998.
5. Azərbaycan Respublikası Dövlət Arxiv Fondu. 77 Fond, siyahı 1, iş 117.
6. Ağayev M.B. Azərbaycan burjuva fikrində sinif, sinfi mübarizə və millət məsələləri (1917-1920-ci illər) // Azərbaycan SSR EA-nın «Xəbərləri» (tarix, fəlsəfə, hüquq seriyası), - 1987, - №1, - s.96-102.
7. Azərbaycan Xalq Cümhuriyyəti Parlament (Stenoqrafik hesabatlar) - Bakı: - 1998. - I c. – s. 33.
8. Azərbaycan Xalq Cümhuriyyəti Parlament (Stenoqrafik hesabatlar) - Bakı: - 1998, - II c. – s. 67.
9. Azərbaycan Respublikası Dövlət Arxiv Fondu. 278-ci Fond, siyahı 1, iş 71.
10. Azərbaycan Respublikası Dövlət Arxiv Fondu 77-ci Fond, siyahı 1, iş 310.

ПЛАНИРОВАНИЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РЕФОРМ В ИСТОРИИ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ДЕМОКРАТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

A.Ə.AXMAĐOV

РЕЗИЮМЕ

В данной статье рассматриваются сельскохозяйственные реформы, проведенные Азербайджанской Демократической Республикой, попытки перераспределения земель, реформы в налоговой системе и преодолеваемые в процессе этих изменений трудности и вызовы. Кроме того, в статье подчеркивается, как несмотря на краткосрочные сложности и комплексности в сельскохозяйственной политике Азербайджанской Демократической Республики, она пролила свет на долгосрочное воздействие, оказанное на историческую и сельскую развитие Азербайджана.

Ключевые слова: аграрные реформы, аграрная политика, сельское хозяйство, собственность, паевые земли.

THE PLANNING OF AGRICULTURAL REFORMS IN THE HISTORY OF THE AZERBAIJAN DEMOCRATIC REPUBLIC

A.E.AHMADOV

SUMMARY

In this article, the agricultural reforms carried out by the Azerbaijan Democratic Republic, attempts at land redistribution, reforms in the tax system, and the challenges faced in this process are explored. Additionally, the article highlights how despite the short-term difficulties and complexities in the agricultural policy of the Azerbaijan Democratic Republic, it shed light on the lasting impact it had on Azerbaijan's historical and rural development trajectory.

Keywords: Agrarian reforms, agrarian policy, agriculture, estates, share lands.

MÜNDƏRİCAT

KİMYA

İbrahimova Ş.A., Məhərrəmov A.M., Şıxaliyev N.Q., Atakışiyeva G.T., Qurbanova N.V. Darçın aldehidi əsasında (e)-1-((e)-1,1-dixloro-4-fenilbuta- 1,3-dien-2-il)-2-arildiazenlərin sintezi.....	5
Quliyeva S.Q., Məmədov İ.Q. İmidazol törəmələri biodizel istehsalında katalizator kimi.....	17

BİOLOGİYA

Xankışiyeva R.F., Məhərrəmov L.S., Musayeva A.S. Çitozan-tannin flokulyantları ilə çirkab sularında ağır metalların (Ni ²⁺ , Cu ²⁺ və Zn ²⁺) çıxarılmasının gücləndirilməsi: pH, reaksiya müddəti və qarışdırma sürətinin təsirinin araşdırılması	24
---	----

GEOLOGİYA

Babazadə V.M., Novruzova S.P. Azərbaycanın başlıca qızıl yataqlarında hidrotermal dəyişmiş süxurlarla fəsiləşmənin münasibəti haqqında (Tutxun filiz sahəsi).....	42
İsayev S.A., İsmayılova A.M., Məmmədova A.Q. Titanın biogeokimyəvi udulma intensivliyi və onun bitkilərdə toplanmasına təsir edən amillər	58
Rəhimov K.Q., Xrustalev V.N., Yüzbaşova Ü.A. Yuqavaralit seolitinin - CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ·4H ₂ O kristal quruluşunun dəqiqləşdirilməsi.....	66
Abdullayev F.F., Təhməzova T.H. Nadir, səpələnmiş elementlər və onların Kiçik Qafqaz ərazisində yayılma qanunauyğunluqları (Zəyəmçay-Qoşqarçay arası ərazinin timsalında).....	76
Kərimli Ü.İ. Munundərə qızıl-kvars-sulfid yatağının geoloji quruluşunun xüsusiyyətləri və filizlərin morfolojiyası.....	90
Paşayeva Ş.V., Şərifov C.C. Tərsdöllər sahəsinin mezokaynozoy çöküntülərinin geoloji quruluşu və kollektorluq xüsusiyyətlərinə dair	98

COĞRAFIYA

Abdullayev İ.M., Əsədov S.B.

Xəzər dənizinin Bakı arxipelaqı akvatoriyasında neft çirkləndiricisinin yayılması..... 105

İsmayılova A.A.

Şamaxı-Qobustan alçaqdağlığında antropogen təsirlər və landşaftların optimallaşdırılması istiqamətləri 114

EKOLOGİYA

Axmadconov U.Q., Ziyayev D.A., Nəbiyev A.A., Hacıyeva S.R.,

Əliyeva T.İ., Smanova Z.A.

İnversion voltamperometriya üsulundan istifadə etməklə təbii sulara qurğuşunun təyin edilməsi şərtlərinin öyrənilməsi 122

Əhmədov Ə.E.

Azərbaycan Xalq Cümhuriyyəti tarixində aqrar islahatların layihələndirilməsi 140

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

**Ибрагимова Ш.А., Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г.,
Атакишиева Г.Т., Гурбанова Н.В.**

Синтез (е)-1-((е)-1,1-дихлор-4-фенилбута-1,3-диен-2-ил)-2-арилдiazенов
на основе коричневого альдегида..... 5

Кулиева С.Г., Мамедов И.Г.

Производные имидазола как катализаторы в производстве биодизеля 17

БИОЛОГИЯ

Ханкишиева Р.Ф., Магеррамова Л.С., Мусаева А.С.

Повышение удаления тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}) из сточных
вод с помощью хитозан-танниновых флокулянтов: исследование
влияния рН, времени реакции и скорости перемешивания..... 24

ГЕОЛОГИЯ

Баба-заде В.М., Новрузова С.Р.

О соотношении гидротермально измененных пород и оруденения
на главнейших золоторудных месторождениях Азербайджана
(Тутхунское рудное поле)..... 42

Исаев С.А., Исмаилова А.М. Мамедова А.Г.

Интенсивность биогеохимического поглощения титана и факторы,
влияющие на концентрацию их в растительности 58

Рагимов К.Г., Хрусталеv В.Н., Юзбашова У.А.

Уточнение кристаллической структуры цеолита югаваралита –
 $CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 4H_2O$ 66

Абдуллаев Ф.Ф., Тахмазова Т.Г.

Редкие, рассеянные элементы и их распространение на территории
Малого Кавказа (на примере междуречья Дзегамчай и Гошгарчай)..... 76

Керимли У.И.

Особенности геологического строения и морфология рудных
тел Мунундаринского золото-кварц-сульфидного месторождения 90

Пашаева Ш.В., Шарифов Д.Д.

О геологическом строении и коллекционных характеристиках мезокайнозойских отложений района Тарсдаллар..... 98

ГЕОГРАФИЯ

Абдуллаев И.М., Асадов С.Б.

Распространение нефтяного загрязнения на акватории Бакинского архипелага Каспийского моря..... 105

Исмаилова А.А.

Антропогенные воздействия и направления оптимизации ландшафта в низменности Шамахи-Гобустан..... 114

ЭКОЛОГИЯ

Ахмаджонов У.Г., Зияев Д.А., Набиев А.А., Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Сманова З.А.

Изучение условий определения свинца в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии 122

Ахмадов А.Э.

Планирование сельскохозяйственных реформ в истории Азербайджанской Демократической Республики 140

CONTENTS

CHEMISTRY

- Ibrahimova Sh.A., Maharramov A.M., Shikhaliyev N.Q.,
Atakishiyeva G.T., Gurbanova N.V.**
Synthesis of (e)-1-((e)-1,1-dichloro-4-phenylbuta-1,3-dien-2-il)-
2-aryldiazenes based on cinnamic aldehyde..... 5
- Guliyeva S.G., Mamedov I.G.**
Imidazole derivatives as catalysts in biodiesel production..... 17

BIOLOGY

- Khankishiyeva R.F., Maharramova L.S., Musayeva A.S.**
Enhancing heavy metal (Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+}) removal in wastewater
with chitosan-tannin flocculants: investigating the influence
of pH, reaction time, and stirring speed..... 24

GEOLOGY

- Baba-zadeh V.M., Novruzova S.R.**
On the relationship between hydrothermally altered rocks and mineralization
at the main gold deposits of Azerbaijan (Tutkhun ore field)..... 42
- İsayev S.A., İsmailova A.M., Mammadova A.G.**
Intensity of absorption biogeochemical of Ti and factors
affecting their concentration in plants 58
- Ragimov K.Q., Khrustalev V.N., Yuzbashova U.A.**
Refinement of the crystal structure of zeolite yugawaralite –
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 66
- Abdullayev F.F., Tahmazova T.H.**
Rare, scattered elements and their distribution in the territory
of the Lesser Caucasus (using the example of the Dzegamchay
and Goshgarchay interfluvium) 76
- Kerimli U.I.**
Features of the geological structure and morphology of ore bodies
of mundara gold- quartz sulfide deposit 90
- Pashaeva SH. V., Sharifov J. J.**
About the geological structure and collection characteristics
of mesozoic deposits of the Tarsdallar area 98

GEOGRAPHY

Abdullayev İ.M., Asadov S.B.

Distribution of oil pollutant in the Baku archipelago water area
of the Caspian Sea 105

Ismayilova A.A.

Anthropogenic effects and landscape optimization directions
in Shamakhi-Gobustan lowlands 114

EKOLOGY

Ahmadjanov U.G., Ziyaev D.A., Nabiev A.A., Hajiyeva S.R.,

Aliyeva T.İ., Smanova Z.A.

Investigation of the conditions for determination of lead in natural
waters by the method of inversion voltamperometry 122

Ahmadov A.E.

The planning of agricultural reforms in the history
of the Azerbaijan Democratic Republic 140

Redaktoru: Məryəm Qədimova

Korrektoru: Babaşova Solmaz

Kompüter tərtibçisi: Azadə İmanova

Çapa imzalanmışdır: 04.12.2023

Formatı: 70x100 1/16. Həcmi 9,5 ç.v. Sayı 100

Bakı Dövlət Universitetinin Nəşr Evində çap olunmuşdur.

AZ 1148, Bakı şəh., ak. Z. Xəlilov küç. 33

Tel: (+99412) 538 87 39 / 538 50 16

e-mail: bdumetbee@gmail.com

www.bsu.edu.az