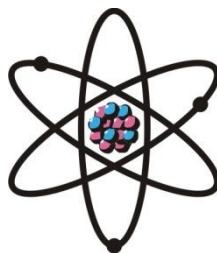


**ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ,
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**

Журнал основан
в январе 1952 г.



№ 2 (187)
2022 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Г.И.Кохирова – главный редактор, член-корреспондент, доктор физико-математических наук; **С.А.Исхоков** – зам. главного редактора, член-корреспондент, доктор физико-математических наук, профессор; **С.Х.Абдулаева** – ответственный секретарь; **О.Амирзода** – доктор технических наук; **Х.М.Ахмедов** – академик, доктор химических наук; **П.Б.Бабаджанов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **А.Бадалов** – член-корреспондент, доктор химических наук, профессор; **И.Н.Ганиев** – академик, доктор химических наук, профессор; **М.И.Илолов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **С.Р.Мавлони** – кандидат геолого-минералогических наук; **У.М.Мирсаидов** – академик, доктор химических наук, профессор; **С.Х.Негматуллаев** – академик, доктор технических наук; **Д.Н.Низомов** – член-корреспондент, доктор технических наук, профессор; **С.О.Одинаев** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **Н.Р.Раджабов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **Ф.Рахими** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **З.Х.Рахмонов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **Т.Х.Салихов** – член-корреспондент, доктор физико-математических наук, профессор; **А.Р.Файзиев** – член-корреспондент, доктор геолого-минералогических наук, профессор; **Д.Х.Халиков** – академик, доктор химических наук, профессор.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

М.Ш.Шабозов, З.Ш.Малакбозов. О наилучшей совместной полиномиальной аппроксимации функций в пространстве Харди..... 7

ИНФОРМАТИКА

А.А.Каримов. Об автоматическом распознавании на основе униграмм шифров авторефератов по экономике 22

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М.М.Кабиллов, А.С.Баротов. Влияние температурной зависимости коэффициентов переноса на параметры волны горения в двух моделях фильтрационного горения газов 30

ФИЗИКА

С.Одинаев, Д.А.Абдурасулов, А.А.Абдурасулов. О вкладе ближнего ориентационного и радиального порядка молекул в теплоёмкость изотропной фазы нематических жидких кристаллов..... 37

С.К.Каримов. Взаимосвязь диэлектрических и механических свойств плёнок на основе полимера и жидкого кристалла 49

ФИЗИКА АТМОСФЕРЫ

С.Р.Шарипов. Анализ катионного состава атмосферного аэрозоля полуаридной зоны Таджикистана..... 55

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М.А.Халикова, Х.Б.Кабгов, И.Ф.Рахимов, С.Ш.Сафаров. Гуминовые кислоты как добавка к кормам для домашних птиц 62

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н.М.Джамолов. Физико-химические основы переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана смесью минеральных кислот 69

И.Б.Хахимов, И.Н.Ганиев, З.Р.Обидов, Ф.А.Рахимов. Кинетика окисления сплава $Zn_{22}Al$, легированного хромом, в твёрдом состоянии 77

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А.С.Содатдинова. Термодинамика сольватации 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-этанольном растворителе..... 83

Д.Т.Исозода, О.А.Азизов, И.Мирсаидзода, А.Бадалов. Термодинамическое обоснование процессов получения борогидридов элементов IА-группы из местных руд Таджикистана 90

К.С.Мабаткадамзода. Устойчивость комплексов Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в 1 моль/л H_2SO_4 98

ГЕОХИМИЯ

М.М.Мамадвафоев, Д.А.Давлатшоев. Геохимические особенности пород интрузивных комплексов и источники рудного вещества Кафандарского рудного поля (Восточный Гиссар)..... 106

ГИДРОЛОГИЯ

А.А.Гулахмадов. Анализ особенностей альпийского климата и его влияния на водные ресурсы Таджикистана..... 115

М.С.Сафаров, А.Р.Фазылов. Селевая активность в бассейне реки Арчакапа 125

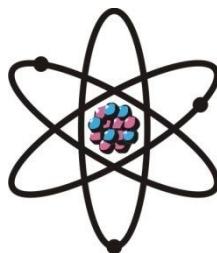
УПРАВЛЕНИЕ ВОДНЫМИ РЕСУРСАМИ

Г.Н.Петров, А.С.Кодиров, Х.М.Ахмедов. О правовых вопросах регулирования взаимоотношений стран в области совместного использования водных ресурсов 136

НОВЫЕ КНИГИ 146

ШҮЪБАИ
ИLMҲОИ ФИЗИКАЮ МАТЕМАТИКА,
ХИМИЯ, ГЕОЛОГИЯ ВА ТЕХНИКА

Маҷалла аз моҳи
январӣ соли 1952
нашр мешавад



№ 2 (187)
с. 2022

ҲАЙАТИ ТАҲРИРИЯ:

Кохирова Г.И. – сармуҳаррир, узви вобаста, доктори илмҳои физикаю математика;
С.А.Исҳоқов – муовини сармуҳаррир, узви вобаста, доктори илмҳои физикаю математика,
профессор; **С.Ҳ.Абдулоева** – котиби масъул; **О.Амирзода** – доктори илмҳои техникӣ;
Ҳ.М.Аҳмедов – академик, доктори илми химия; **А.Бадалов** – узви вобаста, доктори илми хи-
мия, профессор; **П.Б.Бобоҷонов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профес-
сор; **И.Н.Ғаниев** – академик, доктори илми химия, профессор; **М.И.Илолов** – академик, док-
тори илмҳои физикаю математика, профессор; **С.Р.Мавлони** – кандидати илмҳои геология ва
минералогия; **Ҷ.М.Мирсаидов** – академик, доктори илми химия, профессор;
С.Х.Неъматуллоев – академик, доктори илмҳои техникӣ; **Д.Н.Низомов** – узви вобаста, докто-
ри илмҳои техникӣ, профессор; **С.О.Одинаев** – академик, доктори илмҳои физикаю матема-
тика, профессор; **Ф.Раҳимӣ** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор;
З.Ҳ.Раҳмонов – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **Н.Р.Рачабов** –
академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **Т.Х.Салихов** – доктори илмҳои
физикаю математика, профессор; **А.Р.Файзиев** – узви вобаста, доктори илмҳои геология ва
минералогия, профессор; **Ҷ.Х.Ҳолиқов** – академик, доктори илми химия, профессор.

МУНДАРИҶА

МАТЕМАТИКА

М.Ш.Шабозов, З.Ш.Малакбозов. Оид ба наздиккунии беҳтарини ҳамҷояи полиномиалии
аппроксиматсияи функсияҳо дар фазои Харди..... 7

ИНФОРМАТИКА

А.А.Каримов. Ба таври автомати муайян кардани ҳарфҳои авторефератҳо оид ба иқтисодиёт
дар асоси униграмҳо 22

ФИЗИКАИ МАТЕМАТИКӢ

М.М.Қобилов, А.С.Баротов. Таъсири вобастагии ҳароратонаи коэффисиентҳои интиқол ба
параметрҳои сӯзиш дар ду модели сӯзиши филтронаи газҳо..... 30

ФИЗИКА

- С.Одинаев, Д.А.Абдурасулов, А.А.Абдурасулов.** Саҳми тартиби тамоилӣ ва радиалии молекулаҳо дар гармиғунҷоиши фазаи изотропии моеъкристаллҳои нематикӣ **37**
- С.К.Каримов.** Алоқамандии хосиятҳои диэлектрикӣ ва механикии пардаҳои дар заминаи полимер ва кристалли моеъ ташаккул ёфта **49**

ФИЗИКАИ АТМОСФЕРӢ

- С.Р.Шарипов.** Таркиби катионии аэрозоли амосфераи минтақаи нимхушки Тоҷикистон **55**

ХИМИЯИ ОРГАНИКӢ

- М.А.Ҳоликова, Х.Б.Кабгов, И.Ф.Рахимов, С.Ш.Сафаров.** Кислотаҳои гуминӣ ҳамчун маводи илова барои хуроки парандаҳои хонагӣ **62**

ХИМИЯИ ФИЗИКАВӢ

- Н.М.Чамолов.** Асосҳои физикию-химиявии коркарди сиенитҳои нефелинии кони Турпии Тоҷикистон бо омехтаи кислотаҳо **69**
- И.Б.Ҳакимов, И.Н.Ғаниев, З.Р.Обидов, Ф.А.Рахимов.** Кинетикаи оксидшавии хӯлаи $Zn_{22}Al$, ки бо хром чавхаронида шудааст, дар ҳолати сахт **77**

ХИМИЯИ ҒАЙРИОРГАНИКӢ

- А.С.Содатдинова.** Термодинамикаи солвататсияи 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлули обӣ-этанолӣ **83**
- Д.Т.Исозода, О.А.Азизов, И.Мирсаидзода, А.Бадалов.** Тараққиёти термодинамикии протсессҳои истеҳсоли борогидридҳои элементҳои гуруҳи IA аз маъданҳои маҳаллӣ дар Тоҷикистон **90**
- К.С.Мабатқадамзода.** Устувории пайвастиҳои комплекси Fe(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар 1 мол/л H_2SO_4 **98**

ГЕОХИМИЯ

- М.М.Мамадвафоев, Д.А.Давлатшоев.** Хусусиятҳои геохимиявии ҷинсҳои комплексҳои интрузивӣ ва манбаҳои маҳлули маъдандори майдони маъдандори Кафандар (Ҳисори Шарқӣ) .. **106**

ГИДРОЛОГИЯ

- А.А.Гулаҳмадов.** Таҳлили хусусиятҳои иқлими кӯҳӣ ва таъсири он ба захираҳои обии Тоҷикистон **115**
- М.С.Сафаров, А.Р.Фазылов.** Фаъолияти селӣ дар хавзаи дарёи Арчакапа **125**

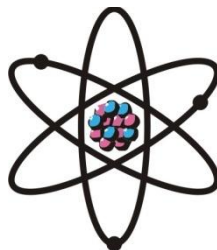
ИДОРАКУНИИ ЗАХИРАҲОИ ОБ

- Г.Н.Петров, А.С.Кодиров, Ҳ.М.Ахмедов.** Оид ба масъалаҳои ҳуқуқии танзими муносибатҳои мутақобилаи давлатҳо дар соҳаи истифодаи муштараки захираҳои обӣ **136**

- КИТОБҲОИ НАВ** **146**

**DEPARTMENT OF
PHYSICAL, MATHEMATICAL, CHEMICAL,
GEOLOGICAL AND TECHNICAL SCIENCES**

The journal was established
in January 1952



№ 2 (187)
2022

EDITORIAL BOARD

G.I.Kokhirova Doctor of Physical and Mathematical, Editor-in-Chief; Prof. **S.A.Iskhokov**, Doctor of Physical and Mathematical, Deputy Editor-in-Chief; **S.H.Abdulaeva**, Secretary; **O.Amirzoda**, Doctor of Engineering; **Kh.M.Akhmedov**, Doctor of Chemistry; Prof. **P.B.Babadzhanov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **A.Badalov**, Doctor of Chemistry; Prof. **A.R.Faysiev**, Doctor of Geology and Mineralogy; Prof. **M.I.Iolov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **I.N.Ganiev**, Doctor of Chemistry; Prof. **D.Kh.Khalikov**, Doctor of Chemistry; **S.R.Mavloni**, Doctor of Geology and Mineralogy; Prof. **U.M.Mirsaidov**, Doctor of Chemistry; **S.Kh.Negmatullaev**, Doctor of Engineering; Prof. **D.N.Nizomov**, Doctor of Engineering; Prof. **S.O.Odinaev**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **N.R.Rajabov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **F.Rakhimi**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **Z.Kh.Rakhmonov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **T.Kh.Salihov**, Doctor of Engineering.

CONTENTS

MATHEMATICS

M.Sh.Shabozov, Z.Sh.Malakbozov. On the best simultaneous polynomial approximation of functions in the Hardy space 7

INFORMATICS

A.A.Karimov. About automatic recognition on the basis of unigrams of ciphers of author's abstracts on economy 22

MATHEMATICALS PHYSICS

M.M.Kabilov, A.S.Barotov. Influence of temperature dependence of transfer coefficients on combustion wave parameters in two models of filtration gas combustion 30

PHYSICS

S.Odinaev, D.A.Abdurasulov, A.A.Abdurasulov. On the contribution of the near orientation and radial order of molecules to the heat capacity of the isotropic phase of nematic liquid crystals 37

S.K.Karimov. Relationship of dielectric and mechanical properties of films based on polymer and liquid crystal 49

ATMOSPHERE PHYSICS

S.R.Sharipov. The cationic composition of the atmospheric aerosol of the semi-arid zone of Tajikistan 55

ORGANIC CHEMISTRY

M.A.Khalikova, H.B.Kabgov, I.F.Rahimov, S.Sh.Safarov. Humic acids as a feed additive in poultry diets 62

PHYSICAL CHEMISTRY

N.M.Jamolov. Physical and chemical basis of processing nepheline syenites of the Turpi deposit of Tajikistan with a mixture of mineral acids 69

I.B.Hakimov, I.N.Ganiev, Z.R.Obidov, F.A.Rahimov. Kinetic oxidation of Zn₂₂Al alloy, doped with chrome, in the firm condition 77

INORGANIC CHEMISTRY

A.S.Sodatdinova. Thermodynamics of solvation of 1-methyl-2-mercaptoimidazole in a water-ethanol solvent..... 83

D.T.Isozoda, O.A.Azizov, I.Mirsaidzoda, A.Badalov. Thermodynamic substantiation of the processes of obtaining borohydrides of group IA elements from local ores in Tajikistan 90

K.C.Mabatkadamzoda. Stability of Fe(III) complexes with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-tione in 1 mol/l H₂SO₄..... 98

GEOCHEMISTRY

M.M.Mamadvafoev, D.A.Davlatshoev. Geochemical features of intrusive rock complexes and ore sources of Kafandara ore field (Eastern Gissar) 106

HYDROLOGY

A.A.Gulakhmadov. Analysis of the characteristics of the alpine climate and its impact on water resources in Tajikistan 115

M.S.Safarov, A.R.Fazilov. Debris flow activity in Archakapa river basin..... 125

WATER RESOURCES MANAGEMENT

G.N.Petrov, A.S.Kodirov, Kh.M.Akhmedov. On legal issues of regulation of relations of countries in the field of joint use of water resources..... 136

NEW BOOKS 146

УДК 517.5

М.Ш.ШАБОЗОВ, З.Ш.МАЛАКБОЗОВ*

**О НАИЛУЧШЕЙ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ
АППРОКСИМАЦИИ ФУНКЦИЙ В ПРОСТРАНСТВЕ ХАРДИ**

Институт математики им. А.Джусраева НАН Таджикистана,

**Таджикский национальный университет*

Поступила в редакцию 16.04.2022 г.

В работе найдены точные неравенства типа Джексона-Стечкина между наилучшими совместными полиномиальными приближениями аналитических в единичном круге функций и обобщенным модулем непрерывности r -ых производных функций. Для некоторых классов функций, определенных указанной характеристикой гладкости, вычислены точные значения совместной аппроксимации функций и их промежуточных производных. Также вычислены значения ряда n -поперечников указанных классов функций.

Ключевые слова: наилучшее совместное приближение, аналитические в круге функции, неравенства типа Джексона-Стечкина, n -поперечники.

1. Введение и предварительные факты. Экстремальные задачи наилучшей полиномиальной аппроксимации аналитических в круге функций, принадлежащих пространству Харди, ранее изучались, например, в [1-10, 13, 14, 16]. Здесь, продолжая исследования в этом направлении, мы рассмотрим задачу наилучших совместных приближений функций и их промежуточных производных комплексными алгебраическими полиномами и их соответствующими производными.

Пусть \mathbb{N} , $\mathbb{Z}_+ := \mathbb{N} \cup \{0\}$, \mathbb{R}_+ , \mathbb{C} – соответственно множество натуральных целых неотрицательных положительных и комплексных чисел (комплексная плоскость),

*Адрес для корреспонденции: Шабозов Мирганд Шабозович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1, Институт математики НАНТ. E-mail: shabozov@mail.ru;
Малакбозов Зокир Шерозович. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: malakbozov1994@mail.ru*

$U := \{z \in \mathbb{C} : |z| < 1\}$ – открытый единичный круг, $A(U)$ – множество функций, аналитических в круге U .

Обозначим через $L_2 := L_2[0, 2\pi]$ — гильбертово пространство 2π -периодических комплекснозначных функций с обычным скалярным произведением и нормой

$$(f, g) := \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \bar{g}(t) dt, \quad \|f\|_{L_2} := \sqrt{(f, f)} = \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(t)|^2 dt \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Говорят [2], что аналитическая в круге U функция

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(f) z^k, \quad z = \rho e^{it}, \quad 0 \leq \rho < 1, \quad 0 \leq t \leq 2\pi$$

принадлежит пространству Харди \mathcal{H}_2 , если

$$\|f\|_2 := \|f\|_{\mathcal{H}_2} = \lim_{\rho \rightarrow 1-0} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(\rho e^{it})|^2 dt \right)^{1/2} < \infty. \quad (2)$$

Известно (см., например, [15, с.279]), что в (2) интеграл не убывает при возрастании ρ и почти всюду на окружности $|z|=1$ существуют угловые граничные значения $f(e^{it}) =: \mathcal{F}(t)$, причем $\mathcal{F} \in L_2[0, 2\pi]$ и имеет место равенство

$$\|f\|_2 := \|\mathcal{F}\|_{L_2} = \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(e^{it})|^2 dt \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Производную r -го порядка функций $f \in A(U)$ определим, как обычно,

$$f^{(r)}(z) := \frac{d^r f(z)}{dz^r} = \sum_{k=r}^{\infty} \alpha_{k,r} c_k(f) z^{k-r}, \quad r \in \mathbb{N}, \quad (4)$$

где, ради краткости, обозначено

$$\alpha_{k,r} := k(k-1) \cdots (k-r+1) = k! / (k-r)!, \quad k, r \in \mathbb{Z}_+, \quad k \geq r \quad (5)$$

и при этом $\alpha_{k,0} \equiv 1$, $\alpha_{k,1} = k$, $k \in \mathbb{N}$.

Пусть \mathcal{P}_{n-1} — подпространство комплексных алгебраических полиномов степени не выше $n-1$. Символом $\mathcal{H}_2^{(r)}$ ($r \in \mathbb{Z}_+$, $\mathcal{H}_2^{(0)} = \mathcal{H}_2$) обозначим множество функций $f \in A(U)$, принадлежащих пространству \mathcal{H}_2 , производная r -го порядка $f^{(r)}$, которая также принадлежит \mathcal{H}_2 , то есть,

$$\mathcal{H}_2^{(r)} := \{f \in \mathcal{H}_2 : \|f^{(r)}\|_2 < \infty\}.$$

Поскольку для $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$ наравне с функцией f ее промежуточные производные $f^{(s)}$ ($s = 1, 2, \dots, r-1$) также принадлежат пространству \mathcal{H}_2 (см. [16]), то представляет интерес отыскание точных значений совместных приближений

$$E_{n-s-1}(f^{(s)})_2 := \inf\{\|f^{(s)} - p_{n-1}^{(s)}\|_2 : p_{n-1} \in \mathcal{P}_{n-1}\} \quad (6)$$

на некотором подмножестве функций $\mathcal{M}^{(r)} \subseteq \mathcal{H}_2^{(r)}$, $r \in \mathbb{N}$ или на самом классе $\mathcal{H}_2^{(r)}$, то есть требуется найти точное значение величины

$$\mathcal{E}_{n-s-1}^{(s)}(\mathcal{M}^{(r)})_2 := \sup\{E_{n-s-1}(f^{(s)})_2 : f \in \mathcal{M}^{(r)}\}. \quad (7)$$

В работе получены точные неравенства, связывающие величины наилучших совместных приближений функций и их промежуточные производные с обобщенным модулем непрерывности старшей производной. Все полученные неравенства являются точными и обращаются в равенства на функции $f_0(z) = z^n \in \mathcal{H}_2^{(r)}$, $n > r$, $n \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$.

Так как в данной работе используются только нормы пространств \mathcal{H}_2 и L_2 , то с учетом соотношения (3) всюду далее нижние индексы у норм $\|\cdot\|_2$, $\|\cdot\|_{L_2}$ будем опускать. Аналогично будем поступать и с величинами, определяемыми с помощью этих норм. Так, например, вместо $E_{n-s-1}(f^{(s)})_2$, $\mathcal{E}_{n-s-1}^{(s)}(\mathcal{M}^{(r)})_2$ будем писать $E_{n-s-1}(f^{(s)})$, $\mathcal{E}_{n-s-1}^{(s)}(\mathcal{M}^{(r)})$.

2. Вспомогательные утверждения. Нам далее понадобятся следующие известные утверждения.

Лемма 1. [13] Пусть $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$, $r \in \mathbb{N}$. Тогда при любых $s \in \mathbb{Z}_+$, $0 \leq s \leq r$ справедливо равенство

$$E_{n-s-1}(f^{(s)}) = \left(\sum_{k=n}^{\infty} \alpha_{k,s}^2 |c_k(f)|^2 \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Лемма 2. [13] Для произвольной функции $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$, $r \in \mathbb{N}$, при любых $n \in \mathbb{N}$, $s \in \mathbb{Z}_+$, удовлетворяющих условию $n > r \geq s$, имеет место неулучшаемое неравенство

$$E_{n-s-1}(f^{(s)}) \leq \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \cdot E_{n-r-1}(f^{(r)}), \quad (9)$$

обращающееся в равенство для функции $f_0(z) = z^n \in \mathcal{H}_2^{(r)}$, $n \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$, $n > r \geq s$.

Отметим, что при $s = 0$ лемма 2 ранее доказана в [2, теорема 1].

При решении ряда задач теории аппроксимации функций в последнее время часто используют различные модификации классического модуля непрерывности (см.,

например, [11] и приведенную там литературу). Здесь используется специальный модуль непрерывности, при выводе которого вместо обычного сдвига по аргументу $T_h f(e^{ix}) := f(e^{i(x+h)})$ для любого $f \in \mathcal{H}_2$ используется оператор Стеклова вида

$$S_h(f, e^{ix}) = \frac{1}{2h} \int_{x-h}^{x+h} f(e^{it}) dt, \quad h > 0.$$

При этом $S_{h,k}(f) := S_h(S_{h,k-1}(f))$, где $k \in \mathbb{N}$ и $S_{h,0}(f) \equiv f$, \mathbb{I} — единичный оператор в пространстве \mathcal{H}_2 . Определим разности первого и высших порядков равенствами

$$\begin{aligned} \Delta_h^1 f(e^{ix}) &= S_h(f, e^{ix}) - f(e^{ix}) = (S_h - \mathbb{I})(f, e^{ix}) \\ \tilde{\Delta}_h^m(f, e^{ix}) &= \tilde{\Delta}_h^1(\tilde{\Delta}_h^{m-1}(f), e^{ix}) = (S_h - \mathbb{I})^m(f, e^{ix}) = \\ &= \sum_{k=0}^m (-1)^{m-k} \binom{m}{k} S_{h,k}(f, e^{ix}), \end{aligned}$$

где $m = 2, 3, \dots$. Пользуясь введенными обозначениями, рассмотрим характеристику гладкости

$$\tilde{\omega}_m(f, t) := \sup\{\|\tilde{\Delta}_h^m f(e^{i(\cdot)})\|; 0 < h \leq t\}, \quad (10)$$

которую назовем обобщенным модулем непрерывности m -го порядка функций $f \in \mathcal{H}_2$. Полагаем

$$\text{sinc} t := \begin{cases} \frac{\sin t}{t}, & \text{если } t \neq 0; \\ 1, & \text{если } t = 0 \end{cases}.$$

Простыми вычислениями нетрудно доказать, что для произвольной функции $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$

$$\tilde{\omega}_m(f^{(r)}, t) = \sup\left\{\left(\sum_{k=r}^{\infty} \alpha_{k,r}^2 |c_k(f)|^2 (1 - \text{sinc}(k-r)h)^{2m}\right)^{1/2}; 0 < h \leq t\right\}. \quad (11)$$

В принятых обозначениях справедлива следующая

Теорема 1. Пусть $m, n \in \mathbb{N}$, $r, s \in \mathbb{Z}_+$, $n > r \geq s$. Тогда для произвольной функции $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$ справедливо неуклучшаемое неравенство

$$E_{n-s-1}(f^{(s)}) \leq \left(\frac{2(n-r)^2}{\pi^2 - 4}\right)^m \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \omega_m^{1/m}(f^{(r)}; h) dh\right)^m, \quad (12)$$

причем при каждом фиксированном $m, n \in \mathbb{N}$ и $r, s \in \mathbb{Z}_+$ константа в правой части (12) уменьшена быть не может.

Доказательство. Сначала докажем, что для произвольной функции $f \in \mathcal{H}_2$ имеет место неравенство

$$E_{n-1}(f) \leq \left(\frac{2n^2}{\pi^2 - 4} \right)^m \left(\int_0^{\pi/n} h \omega_m^{1/m}(f, h) dh \right)^{1/m}. \quad (13)$$

В самом деле, используя равенство (8), при $s = 0$ запишем

$$\begin{aligned} E_{n-1}^2(f) - \sum_{k=n}^{\infty} \text{sinc}(kh) \cdot |c_k(f)|^2 &= \sum_{k=n}^{\infty} (1 - \text{sinc}(kh)) |c_k(f)|^2 = \\ &= \sum_{k=n}^{\infty} |c_k(f)|^{2-1/m} \cdot |c_k(f)|^{1/m} (1 - \text{sinc}(kh)). \end{aligned} \quad (14)$$

Применяя неравенство Гельдера для сумм к правой части равенства (14) и учитывая равенство (8) при $s = 0$ и формулу (11), при $r = 0$ имеем:

$$\begin{aligned} E_{n-1}^2(f) - \sum_{k=n}^{\infty} \text{sinc}(kh) \cdot |c_k(f)|^2 &\leq \left(\sum_{k=n}^{\infty} |c_k(f)|^2 \right)^{(2m-1)/(2m)} \times \\ &\times \left(\sum_{k=n}^{\infty} |c_k(f)|^2 \cdot (1 - \text{sinc}(kh))^{2m} \right)^{1/(2m)} \leq \left(E_{n-1}^2(f) \right)^{(2m-1)/(2m)} \cdot \tilde{\omega}_m^{1/m}(f, h). \end{aligned}$$

Отсюда получаем

$$E_{n-1}^2(f) \leq \left(E_{n-1}^2(f) \right)^{(2m-1)/(2m)} \cdot \tilde{\omega}_m^{1/m}(f, h) + \sum_{k=n}^{\infty} \text{sinc}(kh) \cdot |c_k(f)|^2. \quad (15)$$

Умножая обе части полученного неравенства на $h > 0$ и интегрируя по h в промежутке $[0, \pi/n]$, будем иметь

$$\frac{\pi^2}{2n^2} E_{n-1}^2(f) \leq \left(E_{n-1}^2(f) \right)^{(2m-1)/(2m)} \cdot \int_0^{\pi/n} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f, h) dh + \frac{2}{n^2} \cdot E_{n-1}^2(f),$$

или, что то же,

$$\frac{\pi^2 - 4}{2n^2} E_{n-1}^{1/m}(f) \leq \int_0^{\pi/n} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f, h) dh,$$

откуда и следует (13). Заменяя в (13) n на $n - r$ и функцию f на производную $f^{(r)}$, для величины $E_{n-r-1}(f^{(r)})$ произвольной функции $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$, получаем

$$E_{n-r-1}(f^{(r)}) \leq \left(\frac{2(n-r)^2}{\pi^2 - 4} \right)^m \cdot \left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right)^m. \quad (16)$$

Учитывая (16) и применяя неравенство (9), имеем

$$\begin{aligned} E_{n-s-1}(f^{(s)}) &\leq \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \cdot E_{n-r-1}(f^{(r)}) \leq \\ &\leq \left(\frac{2(n-r)^2}{\pi^2 - 4} \right)^m \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \cdot \left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right)^m. \end{aligned}$$

Этим неравенство (12) доказано.

Докажем теперь, что неравенство (12) для функции $f_0(z) = z^n \in \mathcal{H}_2^{(r)}$ обращается в равенство. Для функции f_0 в силу (8) и (11) получаем

$$E_{n-s-1}(f_0^{(s)}) = \alpha_{n,s}, \quad \omega_m^{1/m}(f_0^{(r)}, h) = \alpha_{n,r}^{1/m} (1 - \text{sinc}(n-r)h), \quad (17)$$

$$\left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f_0^{(r)}, h) dh \right)^m = \alpha_{n,r} \left(\frac{\pi^2 - 4}{2(n-r)^2} \right)^m.$$

Пользуясь равенствами (17), имеем

$$\begin{aligned} &\left(\frac{2(n-r)^2}{\pi^2 - 4} \right)^m \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f_0^{(r)}, h) dh \right)^m = \\ &= \left(\frac{2(n-r)^2}{\pi^2 - 4} \right)^m \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \cdot \alpha_{n,r} \cdot \left(\frac{\pi^2 - 4}{2(n-r)^2} \right)^m = \alpha_{n,s} = E_{n-s-1}(f_0^{(s)}), \end{aligned} \quad (18)$$

и нелучшаемость неравенства (12) установлена. Теорема 1 доказана.

Следствие 1. В условиях теоремы 1 справедливо равенство

$$\sup_{f \in \mathcal{H}_2^{(r)}} \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) \cdot E_{n-s-1}(f^{(s)})}{\left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right)^m} = \left(\frac{2(n-r)^2}{\pi^2 - 4} \right)^m. \quad (19)$$

Доказательство. Из неравенства (12) вытекает, что

$$\sup_{f \in \mathcal{H}_2^{(r)}} \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) \cdot E_{n-s-1}(f^{(s)})}{\left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right)^m} \leq \left(\frac{2(n-r)^2}{\pi^2 - 4} \right)^m, \quad (20)$$

а так как в силу (18)

$$\begin{aligned} & \sup_{f \in \mathfrak{F}_2^{(r)}} \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) \cdot E_{n-s-1}(f^{(s)})}{\left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right)^m} \geq \\ & \geq \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) \cdot E_{n-s-1}(f_0^{(s)})}{\left(\int_0^{\pi/(n-r)} h \tilde{\omega}_m^{1/m}(f_0^{(r)}, h) dh \right)^m} = \left(\frac{2(n-r)^2}{\pi^2 - 4} \right)^m, \end{aligned} \quad (21)$$

то требуемое равенство (19) вытекает из сравнения оценки сверху (20) с оценкой снизу (21).

Теорема 2. Пусть $m, n \in \mathbb{N}$, $r, s \in \mathbb{Z}_+$, $n > r \geq s$. Тогда при любом $t \in \mathbb{R}_+$ имеет место равенство

$$\sup_{f \in \mathfrak{F}_2^{(r)}} \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) \cdot E_{n-s-1}(f^{(s)})}{\left\{ \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right\}^m} = \left\{ \frac{n-r}{(n-r)t - \text{Si}((n-r)t)} \right\}^m, \quad (22)$$

где $\text{Si}(t) = \int_0^t \text{sinc}(u) du$ – интегральный синус.

В частности, из (22) при $t = \pi / (n-r)$ имеем

$$\sup_{f \in \mathfrak{F}_2^{(r)}} \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) \cdot E_{n-s-1}(f^{(s)})}{\left\{ \frac{n-r}{\pi} \int_0^{\pi/(n-r)} \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right\}^m} = \left(\frac{\pi}{\pi - \text{Si}(\pi)} \right)^m. \quad (23)$$

Доказательство. Проинтегрируем обе части неравенства (15) по переменной h от 0 до t , имеем:

$$t E_{n-1}^2(f) \leq \left(E_{n-1}^2(f) \right)^{(2m-1)/(2m)} \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f, h) dh + \sum_{k=n}^{\infty} \frac{\text{Si}(kt)}{k} |c_k(f)|^2.$$

Поделив обе части полученного неравенства на число t и учитывая, что функция $y(t) := \text{Si}(t)/t$ является положительной и невозрастающей по $t \in \mathbb{R}_+$ и такой, что [17]

$\lim_{t \rightarrow 0} y(t) = 1$, $\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = 0$, будем иметь

$$E_{n-1}^2(f) \leq \left(E_{n-1}^2(f) \right)^{(2m-1)/(2m)} \frac{1}{t} \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f, h) dh + \frac{\text{Si}(nt)}{nt} \cdot E_{n-1}^2(f),$$

откуда сразу следует неравенство

$$E_{n-1}(f) \leq \left\{ \frac{n}{nt - Si(nt)} \right\}^m \cdot \left\{ \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f, h) dh \right\}^m.$$

Отсюда для величины $E_{n-r-1}(f^{(r)})$ произвольной функции $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$ получаем

$$E_{n-r-1}(f^{(r)}) \leq \left\{ \frac{n-r}{(n-r)t - Si((n-r)t)} \right\}^m \cdot \left\{ \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right\}^m.$$

Применив лемму 2 и учитывая последнее неравенство, имеем:

$$E_{n-r-1}(f^{(s)}) \leq \left\{ \frac{n-r}{(n-r)t - Si((n-r)t)} \right\}^m \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \left\{ \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right\}^m. \quad (24)$$

Из (24) следует оценка сверху для величины, расположенной в правой части (22):

$$\sup_{f \in \mathcal{H}_2^{(r)}} \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) \cdot E_{n-s-1}(f^{(s)})}{\left\{ \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right\}^m} \leq \left\{ \frac{n-r}{(n-r)t - Si((n-r)t)} \right\}^m. \quad (25)$$

С целью получения соответствующей оценки снизу, заметим, что для рассмотренной нами при доказательстве теоремы 1 функции $f_0(z) = z^n \in \mathcal{H}_2^{(r)}$, для которой имеют место равенства (8), также справедливо соотношение

$$\left\{ \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f_0^{(r)}, h) dh \right\}^m = \alpha_{n,r} \left\{ \frac{(n-r)t - Si((n-r)t)}{(n-r)} \right\}^m. \quad (26)$$

Пользуясь первым из равенств (17) и соотношением (26), получаем оценку снизу указанной величины

$$\begin{aligned} & \sup_{f \in \mathcal{H}_2^{(r)}} \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) E_{n-s-1}(f^{(s)})}{\left\{ \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, h) dh \right\}^m} \geq \\ & \geq \frac{(\alpha_{n,r} / \alpha_{n,s}) E_{n-s-1}(f_0^{(s)})}{\left\{ \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f_0^{(r)}, h) dh \right\}^m} = \left\{ \frac{(n-r)}{(n-r)t - Si((n-r)t)} \right\}^m. \end{aligned} \quad (27)$$

Сопоставляя неравенства (25) и (27), получаем (22), чем и завершаем доказательство теоремы 2. Отметим, что из соотношения (23) получаем следующее неравенство типа Джексона-Стечкина

$$E_{n-s-1}(f^{(s)}) \leq \left(\frac{\pi}{\pi - Si(\pi)} \right)^m \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha n, r} \cdot \tilde{\omega}_m \left(f^{(r)}, \frac{\pi}{n-r} \right).$$

3. Точные значения n -поперечников некоторых классов функций. Для формулировки последующих результатов напомним необходимые понятия и определения. Пусть S – единичный шар в \mathcal{H}_2 , \mathcal{M} – выпуклое центрально-симметричное подмножество из \mathcal{H}_2 ; $L_n \subset \mathcal{H}_2$ — n -мерное подпространство, $L^n \subset \mathcal{H}_2$ подпространство коразмерности n , $\mathcal{L} : \mathcal{H}_2 \rightarrow L_n$ — непрерывный линейный оператор; $\mathcal{L}^\perp : \mathcal{H}_2 \rightarrow L_n$ — непрерывный оператор линейного проектирования. Величины

$$b_n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) := \sup \left\{ \sup \{ \varepsilon > 0; \varepsilon S \cap L_{n+1} \subset Q \} : L_{n+1} \subset L_2 \right\},$$

$$d_n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) := \inf \left\{ \sup \{ \inf \{ \|f - g\| : g \in L_n \} : f \in \mathcal{M} \} : L_n \subset L_2 \right\},$$

$$\delta_n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) := \inf \left\{ \inf \left\{ \sup \{ \|f - \mathcal{L}(f)\| : f \in \mathcal{M} \} : \mathcal{L} \mathcal{H}_2 \subset L_n \right\} : L_n \subset \mathcal{H}_2 \right\},$$

$$d^n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) := \inf \left\{ \sup \{ \|f\| : f \in \mathcal{M} \cap L^n \} : L^n \subset \mathcal{H}_2 \right\},$$

$$\Pi_n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) := \inf \left\{ \inf \left\{ \sup \{ \|f - \mathcal{L}^\perp f\| : f \in \mathcal{M} \} : \mathcal{L}^\perp \mathcal{H}_2 \subset L_n \right\} : L_n \subset \mathcal{H}_2 \right\}$$

называют, соответственно, *бернштейновским*, *колмогоровским*, *линейным*, *гельфандовским* и *проекционным n -поперечниками*. Поскольку \mathcal{H}_2 является гильбертовым пространством, справедливы следующие соотношения между перечисленными величинами [18, 19]:

$$b_n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) \leq d^n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) \leq d_n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) = \delta_n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2) = \Pi_n(\mathcal{M}; \mathcal{H}_2). \quad (28)$$

Введем класс функций, для которых вычислим значения перечисленных выше n -поперечников. Пусть $\Phi(t)$, $0 \leq t < \infty$, есть непрерывная неубывающая положительная функция такая, что $\Phi(0) = 0$. Через $W_m^{(r)}(\Phi) := W^{(r)}(\omega_m, \Phi)$, $m \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$ обозначим класс функций $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$, для которых выполняется неравенство

$$\left(\frac{1}{t} \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, u) du \right)^m \leq \Phi(t),$$

при любом $t \in \mathbb{R}_+$.

Полагая при $t=0$ значение функции $\text{sinc}(t)$ равным 1, обозначим через t_* значение ее аргумента, при котором эта функция достигает на полусегменте $[0, \infty)$ своего наименьшего значения. Очевидно, что t_* есть минимальный положительный корень уравнения $t = t \text{gt}$, $4,49 < t_* < 4,51$. Для $\mathfrak{M} \subset L_2$ положим

$$E_{n-1}(\mathfrak{M}) := \sup \{ E_{n-1}(f) : f \in \mathfrak{M} \}$$

и введем обозначение

$$\left(1 - \frac{\text{sinc } t}{t}\right)_* := \begin{cases} 1 - \frac{\text{sinc } t}{t}, & \text{если } 0 \leq t \leq t_*; \\ 1 - \frac{\text{sinc } t_*}{t_*}, & \text{если } t \geq t_* \end{cases}.$$

Теорема 3. Пусть при любых $n \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$ и $t \in \mathbb{R}_+$ мажоранта Φ удовлетворяет ограничению

$$\left(\frac{\Phi(t)}{\Phi(\pi / (n-r))} \right)^{1/m} \geq \frac{\pi \int_0^{(n-r)t} (1 - \text{sinc}(t))_* dt}{(n-r)t(\pi - \text{Si}(\pi))}. \quad (29)$$

Тогда имеют место равенства

$$\begin{aligned} \lambda_n(W_m^{(r)}(\Phi); \mathcal{H}_2) &= E_{n-1}(W_m^{(r)}(\Phi)) = \\ &= \left(1 - \frac{\text{Si}(\pi)}{\pi}\right)^{-m} \cdot \frac{1}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n-r}\right), \end{aligned} \quad (30)$$

где $\lambda_n(\cdot)$ – любой из ранее перечисленных n -поперечников. При этом множество мажорант, удовлетворяющих ограничению (29), не пусто.

Доказательство. Из равенства (26) при $s=0$ для произвольной функции $f \in \mathcal{H}_2^{(r)}$ имеем

$$E_{n-1}(f) \leq \left(1 - \frac{\text{Si}(\pi)}{\pi}\right)^{-m} \cdot \frac{1}{\alpha_{n,r}} \left(\frac{n-r}{\pi} \int_0^{\pi/(n-r)} \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, t) dt \right)^m. \quad (31)$$

Учитывая определение класса $W_m^{(r)}(\Phi)$, соотношения между n -поперечниками (28) и (31), получим

$$\lambda_n(W_m^{(r)}(\Phi); \mathcal{H}_2) \leq E_{n-1}(W_m^{(r)}(\Phi)) \leq$$

$$\leq \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi}\right)^{-m} \cdot \frac{1}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n-r}\right). \quad (32)$$

С целью получения оценки снизу вышеперечисленных n -поперечников введем в рассмотрение $(n+1)$ -мерный шар полиномов

$$S_{n+1} := \left\{ p_n \in \mathcal{P}_n : \|p_n\| \leq \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi}\right)^{-m} \cdot \frac{1}{\alpha_{n,s}} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n-r}\right) \right\}$$

и докажем, что при выполнении ограничения (29) шар $S_{n+1} \subset W_m^{(r)}(\Phi)$. Поскольку для произвольного тригонометрического полинома $p_n \in \mathcal{P}_n$, то имеем

$$\begin{aligned} \|\Delta_h^m(p_n^{(r)}, e^{i(\cdot)})\|^2 &= \sum_{k=r}^n \alpha_{k,r}^2 |c_k(p_n)|^2 \cdot (1 - \text{sinc}(k-r)h)^{2m} \leq \\ &\leq \alpha_{n,r}^2 \sum_{k=r}^n |c_k(p_n)|^2 \cdot (1 - \text{sinc}(k-r)h)^{2m} \leq \alpha_{n,r}^2 (1 - \text{sinc}(n-r)h)_*^{2m} \cdot \|p_n\|^2. \end{aligned}$$

Отсюда в силу соотношения (31) запишем

$$\tilde{\omega}_m^{1/m}(p_n^{(r)}, t) \leq \alpha_{n,r}^{1/m} (1 - \text{sinc}(n-r)t)_* \|p_n\|^2. \quad (33)$$

Используя неравенство (33) и условия на мажоранту (29), для любого $p_n \in S_{n+1}$ получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{t} \int_0^t \tilde{\omega}_m^{1/m}(p_n^{(r)}, u) du &\leq \alpha_{n,r}^{1/m} \cdot \|p_n\|^{1/m} \cdot \frac{1}{t} \int_0^t (1 - \text{sinc}(n-r)u)_* du \leq \\ &\leq \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi}\right)^{-1} \Phi^{1/m}\left(\frac{\pi}{n-r}\right) \cdot \frac{1}{(n-r)t} \int_0^{(n-r)t} (1 - \text{sinc}u)_* du \leq \Phi^{1/m}(t). \end{aligned}$$

Этим мы доказали, что $S_{n+1} \subset W_m^{(r)}(\Phi)$. Учитывая определения бернштейновского n -поперечника и соотношения (28), получаем оценку снизу

$$\begin{aligned} \lambda_n(W_m^{(r)}(\Phi); \mathcal{H}_2) &\geq b_n(W_m^{(r)}(\Phi); \mathcal{H}_2) \geq \\ &\geq b_n(S_{n+1}, \mathcal{H}_2) \geq \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi}\right)^{-m} \cdot \frac{1}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n-r}\right). \end{aligned} \quad (34)$$

Требуемые равенства (30) следуют из сопоставления оценки сверху (32) с оценкой снизу (38). В [11, с.332-334] доказано, что ограничению (29) удовлетворяет функция $\Phi_*(t) := t^{am}$, где

$$\alpha = Si(\pi) / (\pi - Si(\pi)), \quad 1,42 < \alpha < 1,44.$$

Отметим, что теорема 3 является обобщением результата теоремы 2 из [11], доказанного для периодических функций $f \in L_2^{(r)}[0, 2\pi]$ на случай функций $A(U)$, принадлежащих пространству $H_2^{(r)}$.

4. Решение одной экстремальной задачи. Доказанная в предыдущем пункте теорема 3 позволяет решать следующую экстремальную задачу: требуется найти точное значение наилучшего совместного приближения класса функций $W_m^{(r)}(\Phi)$, то есть найти точное значение величины

$$\mathcal{E}_{n-s-1}^{(s)}(W_m^{(r)}(\Phi)) := \sup \{ E_{n-s-1}(f^{(s)}) : f \in W_m^{(r)}(\Phi) \}. \quad (35)$$

Справедливо следующее утверждение

Теорема 4. Пусть $m, n \in \mathbb{N}$, $r, s \in \mathbb{Z}_+$, $n > r \geq s$ и при любом $t \in \mathbb{R}_+$ мажоранта Φ удовлетворяет ограничению (29). Тогда для любого $s = 0, 1, \dots, r$ справедливы равенства

$$\mathcal{E}_{n-s-1}^{(s)}(W_m^{(r)}(\Phi)) = \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi} \right)^{-m} \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi \left(\frac{\pi}{n-r} \right). \quad (36)$$

Доказательство. Из неравенства (24) при $h = \pi / (n-r)$ для произвольной функции $f \in H_2^{(r)}$ получаем

$$E_{n-s-1}(f^{(s)}) \leq \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi} \right)^{-m} \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \left(\frac{n-r}{\pi} \int_0^{\pi/(n-r)} \tilde{\omega}_m^{1/m}(f^{(r)}, t) dt \right)^m. \quad (37)$$

Используя определение класса $W_m^{(r)}(\Phi)$, из (37) имеем

$$\mathcal{E}_{n-s-1}^{(s)}(W_m^{(r)}(\Phi)) \leq \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi} \right)^{-m} \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi \left(\frac{\pi}{n-r} \right). \quad (38)$$

При доказательстве теоремы 3 было доказано, что множество алгебраических комплексных полиномов $p_n \in \mathcal{P}_n$, удовлетворяющих условию

$$\| p_n \| \leq \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi} \right)^{-m} \cdot \frac{1}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi \left(\frac{\pi}{n-r} \right), \quad (39)$$

принадлежит классу $W_m^{(r)}(\Phi)$. Функция

$$g_1(x) = \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi}\right)^{-m} \frac{1}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n-r}\right) \cdot z^n$$

соотношению (39) удовлетворяет со знаком равенства, а значит является элементом $W_m^{(r)}(\Phi)$ и так как для этой функций в силу формулы (8)

$$E_{n-s-1}(g_1^{(s)}) = \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi}\right)^{-m} \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n-r}\right), \quad (40)$$

то, учитывая (40), для величины (35) запишем оценку снизу

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{n-s-1}^{(s)}(W_m^{(r)}(\Phi)) &\geq E_{n-s-1}(g_1^{(s)}) = \\ &= \left(1 - \frac{Si(\pi)}{\pi}\right)^{-m} \cdot \frac{\alpha_{n,s}}{\alpha_{n,r}} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n-r}\right). \end{aligned} \quad (41)$$

Требуемое равенство (35) получаем из сопоставления неравенств (36) и (41). Теорема 4 доказана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабенко К.И. О наилучших приближениях одного класса аналитических функций. – Изв. АН СССР, 1958, т. 22, №5, с. 631-640.
2. Тайков Л.В. О наилучшем приближении в среднем некоторых классов аналитических функций. – Матем. заметки, 1967, т. 1, №2, с. 155-162.
3. Тайков Л.В. Поперечники некоторых классов аналитических функций. – Матем. заметки, 1977, т. 22, №2, с. 285-295.
4. Двейрин М.З., Чебаненко И.В. О полиномиальной аппроксимации в банаховых пространствах аналитических функций. – Теория отображений и приближение функций. – Киев: ИМ АН УССР, 1983, с. 62-73.
5. Айнуллоев Н., Тайков Л.В. Наилучшие приближения в смысле А.Н.Колмогорова классов аналитических в единичном круге функций. – Матем. заметки, 1986, т. 40, №3, с. 341-351.
6. Вакарчук С.Б. Точные значения поперечников классов аналитических в круге функций и наилучшие линейные методы приближения – Матем. заметки, 2002, т. 72, №5, с. 665-669.
7. Вакарчук С.Б., Забутная В.И. О наилучших линейных методах приближения функций классов Л.В.Тайкова в пространствах Харди $H_{q,p}$, $q \geq 1$, $0 < p \leq 1$. – Матем. заметки, 2009, т. 85, №3, с. 323-329.
8. Шабозов М.Ш., Шабозов О.Ш. Поперечники некоторых классов аналитических функций в пространстве Харди H_2 . – Матем. заметки, 2000, т. 6, №5, с. 796-800.
9. Шабозов М.Ш., Юсупов Г.А. Наилучшее приближение и значения поперечников некоторых классов аналитических функций. – ДАН России, 2002, т. 382, №6, с. 747-749.
10. Шабозов М.Ш., Лангаршоев М.Р. О наилучших линейных методах приближения некоторых классов аналитических в единичном круге функций. – Сибирский матем. журнал, 2019, т. 60, №6, с. 1414-1423.

11. Вакарчук С.Б. Обобщённые характеристики гладкости в неравенствах типа Джексона и поперечники классов функций в L_2 . – Матем. заметки, 2015, т. 98, №4, с. 511-529.
12. Шабозов М.Ш., Шабозова А.А. Некоторые точные неравенства типа Джексона-Стечкина для периодических дифференцируемых в смысле Вейля функций в L_2 . – Тр. ИММ УрО РАН, 2019, т. 25, №4, с. 255-264.
13. Шабозов М.Ш., Юсупов Г.А., Заргаров Дж.Дж. О наилучшей совместной полиномиальной аппроксимации функций и их производных в пространстве Харди. – Тр. ИММ УрО РАН, 2021, т. 27, №4, с. 240-256.
14. Шабозов М.Ш., Саидусайнов М.С. Среднеквадратическое приближение функций комплексного переменного суммами Фурье по ортогональным системам. – Тр. ИММ УрО РАН, 2019, т. 25, №2, с. 258-272.
15. Смирнов В.И., Лебедев Н.А. Конструктивная теория функций комплексного переменного – М., Л.: Наука, 1964.
16. Вакарчук С.Б., Вакарчук М.Б. Неравенства типа Колмогорова для аналитических функций одной и двух комплексных переменных и их приложение к теории аппроксимации. – Укр. матем. журнал, 2011, т. 63, №12. с. 1579-1601.
17. Вакарчук С.Б., Забутная В.И. Точное неравенство типа Джексона-Стечкина в L_2 и поперечники функциональных классов. – Матем. заметки, 2009, т. 86, №3, с.328-336.
18. Тихомиров В.М. Некоторые вопросы теории приближений. – М.: МГУ, 1976, 325 с.
19. Pinkus A. n -Widths in Approximation Theory – Berlin: Springer-Verlag. Heidelberg, New York, Tokyo, 1985. 252 p.

М.Ш.ШАБОЗОВ, З.Ш.МАЛАКБОЗОВ*

ОИД БА НАЗДИККУНИИ БЕҲТАРИНИ ҲАМЧОЯИ ПОЛИНОМИАЛИИ АППРОКСИМАТСИЯИ ФУНКСИЯҲО ДАР ФАЗОИ ХАРДИ

Институти математикаи ба номи А. Ҷӯраеви АМИ Тоҷикистон,

**Донишгоҳи миллии Тоҷикистон*

Дар мақола нобаробариҳои аниқи намуди Чексон-Стечкин дар байни наздиккунии беҳтарини ҳамчояи полиномиалии функсияҳои дар давраи воҳидӣ аналитикӣ ва модулҳои бефосилагии умумикардашудаи ҳосилаи тартиби r -уми функсия ёфта шудаанд. Барои баъзе синфи функсияҳо, ки ба воситаи характеристикаи суфтагӣ муайян шудаанд, қимати аниқи наздиккунии ҳамчояи функсияҳо ва ҳосилаҳои фосилавии онҳо ҳисоб карда шудаанд. Инчунин қимати як қатор n -синфҳои функсияҳо ёфта шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: наздиккунии ҳамчояи беҳтарин, функсияи дар давраи воҳидӣ аналитикӣ, нобаробарии намуди Чексон-Стечкин, n -кутхро.

M.Sh.SHABOZOV, Z.Sh.MALAKBOZOV*

**ON THE BEST SIMULTANEOUS POLYNOMIAL APPROXIMATION OF
FUNCTIONS IN THE HARDY SPACE**

*A.D.Dzhuraev Institute of Mathematics, National Academy of Sciences of Tajikistan,
Tajik National University

In the paper, exact Jackson-Stechkin type inequalities are found between the best simultaneous polynomial approximations of functions analytic in the unit circle and generalized modulus of continuity of r -th derivatives of functions. For some classes of functions defined the indicated smoothness characteristic, the exact values of the simultaneous approximation of the functions and their intermediate derivatives are calculated. The values of a series of n -widths of the indicated classes of functions are also calculated.

Key words: best simultaneous approximation, analytical in the function circle, Jackson-Stechkin type inequalities, n -widths.

УДК 811.161.1::330.1::519.25

А.А.КАРИМОВ

**ОБ АВТОМАТИЧЕСКОМ РАСПОЗНАВАНИИ НА ОСНОВЕ УНИГРАММ
ШИФРОВ АВТОРЕФЕРАТОВ ПО ЭКОНОМИКЕ**

Таджикский технический университет им. М.С.Осими

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

В работе на примере модельной коллекции из 20 авторефератов по экономике осуществляется настройка γ -классификатора для автоматической идентификации шифра научной работы на основе частотности 33 букв русского алфавита. Устанавливается точность распознавания шрифтов на уровне 95%.

Ключевые слова: экономика, текст, алфавит, частотность, классификатор.

С момента своего появления в 2017 году γ -классификатор [1, 2] получил широкое применение в решении разнообразных задач автоматической обработки текста, см. например, [3-14]. В настоящей статье мы настраиваем его по прецедентам, то есть по экспертным оценкам о принадлежности текстов к тем или иным шифрам специальности, подбирая оптимальное значение вещественного параметра γ таким образом, чтобы достичь максимально возможной точности совпадения экспертно-машинных результатов.

Для экспериментирования мы ограничились коллекцией из 20 авторефератов, принадлежащих 10 шифрам экономической науки, причём по каждому шифру были взяты по 2 автореферата:

по шифру 08.00.01 – Экономическая теория:

1. Ковалевская Марина Сергеевна “Статус модели в экономической теории: роль предпосылок”;

2. Цикин Алексей Максимович “Диалектика самодостаточности и конкурентоспособности российской экономики”;

Адрес для корреспонденции: Каримов Абдулазиз Абдулхакимович. 734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. акад. Раджабовых, 10. Таджикский технический университет имени академика М.С.Осими. E-mail: abdulazizjon1@mail.ru.

по шифру 08.00.02 – История экономических учений:

1. Исломов Султонмурод “Экономическая система восточного феодализма и ее отражение в трудах таджикских мыслителей”;

2. Сарданашвили Ирина Геннадьевна “Экономические аспекты современного социального учения католической церкви (2 половина XX века)”;

по шифру 08.00.03 – История народного хозяйства:

1. Булатов Владимир Викторович “Иностраный предпринимательский капитал в военной промышленности России: «группа Веккерс» и русское акционерное общество артиллерийских заводов (1912-1918 гг.)”;

2. Пучков Николай Анатольевич “Проблемы становления и развития системы государственного регулирования добычи и производства золота в России;

по шифру 08.00.04 – Региональная экономика:

1. Раджабов Раджаб Кучакович “Проблемы формирования и развития региональной транспортной инфраструктуры (на примере Республики Таджикистан);

2. Харисова Гузьяль Мансуровна “Особенности стоимостной оценки строительных организаций (на примере Республики Татарстан)”;

по шифру 08.00.05 – Экономика и управление народным хозяйством:

1. Казьмина Ирина Владимировна “Адаптивное развитие системы управления высокотехнологичными предприятиями”;

2. Божко Леся Михайловна “Методология управления организационными изменениями на основе рыночной ориентации”;

по шифру 08.00.06 – Логистика:

1. Веховцева Елена Юрьевна “Информационная логистика региональной системы потребительской кооперации”;

2. Бураков Валерий Иванович “Формирование территориально-отраслевой логистической системы лесного комплекса;

по шифру 08.00.07 – Экономика труда:

1. Шутина Оксана Владимировна “Трудовая адаптация работников в условиях перехода к рыночным отношениям (на примере автотранспортных предприятий г. Омска)”;

2. Еремина Татьяна “Управление подготовкой специалистов в области охраны окружающей среды”;

по шифру 08.00.09 – Ценообразование:

1. Семенова Оксана Владимировна “Формирование и регулирование грузовых тарифов на железнодорожном транспорте”;

2. Павлова Елена Евгеньевна “Таможенно-тарифное регулирование импорта в России”;

по шифру 08.00.10 – Финансы, денежное обращение и кредит:

1. Магомаева Лейла Румановна “Банковские инновации в условиях цифровой экономики: теория и практика”;

2. Ван Кай “Банковские корпорации в условиях финансовой глобализации (на примере Китая)”;

по шифру 08.00.11 – Статистика:

1. Жусупова Гульпаз Аппазовпа “Методология статистической оценки и анализ загрязнения окружающей среды и его социально-экономических последствий в Казахстане”;

2. Маслов Е.В. “Методология статистической оценки и анализ инвестиций в основной капитал России”.

Совокупность 20 авторефератов будем называть *A-коллекцией (модельной)*.

В настоящей работе изучается способность γ -классификатора (на базе распределения частотности буквенных униграмм) распознавать на обучающей выборке шифры специальности текстов экономической науки в соответствии с указаниями эксперта.

1. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ. Нам понадобится ряд определений.

1.1. Цифровой портрет автореферата. В качестве учётных элементов мы выбрали частоты встречаемости в авторефератах буквенных униграмм.

Определение 1. *Цифровым портретом автореферата (ЦПА) будем называть распределение в нём частотности 33 букв русского алфавита.*

ЦПА записывается в табличном виде:

$$\begin{array}{ccccccc} N & : & 1 & 2 & \dots & 33 \\ P & : & p_1 & p_2 & \dots & p_{33}, \end{array}$$

в которой первая строка – номера букв, расположенных в алфавитном порядке, а вторая – относительные частоты встречаемости букв в автореферате A , причём $\sum_{k=1}^{33} p_k = 1$.

ЦПА представляется также в виде дискретной функции

$$F(s) = \sum_{k=1}^s p_k \quad (s = 1, \dots, 33). \quad (1)$$

1.2. Расстояния между ЦП авторефератов. Пусть A_1, A_2 – произвольная пара авторефератов, характеризуемых на основе алфавита, и

$$F^{(\alpha)}(s) = \sum_{k=1}^s p_k^{(\alpha)} \quad (2)$$

соответствующие им ЦПА, представленные дискретными функциями, $\alpha = 1, 2$, и $s = 1, \dots, 33$.

Определение 2. *Расстоянием между авторефератами A_1 и A_2 называется положительное число $\rho(A_1, A_2)$, определяемое формулой*

$$\rho(A_1, A_2) = \sqrt{\frac{33}{2}} \max_s |F^{(1)}(s) - F^{(2)}(s)|. \quad (3)$$

1.3. Гипотеза \mathbb{H} “однородности” авторефератов привлекается для того, чтобы выделить характерную особенность авторефератов, предназначенную для построения математической модели распознавания шифра специальности. Её мы формулируем в следующем виде.

ГИПОТЕЗА \mathbb{H} . *Авторефераты одного шифра специальности “однородны”, а разных шифров – “не однородны”.*

Говоря об “однородности” авторефератов, мы имеем в виду их похожесть, одинаковость, сходность, однотипность, родственность и т.п.

1.4. Математическая модель \mathbb{H} -гипотезы. Пусть γ – некоторое положительное число.

Определение 3. *Авторефераты A_1, A_2 называются γ -однородными (принадлежащими одному шифру), если*

$$\rho(A_1, A_2) \leq \gamma, \quad (4)$$

и γ -неоднородными (принадлежащими различным шифрам), если

$$\rho(A_1, A_2) > \gamma. \quad (5)$$

Неравенства (4) и (5) являются математической интерпретацией (моделью) гипотезы \mathbb{H} .

Определение 4. γ -классификатор – зависящий от одного вещественного параметра γ алгоритм принятия решения об отнесении пары авторефератов A_1 и A_2 к одному или двум разным шифрам.

Очевидно, что от значения γ зависит однородность или неоднородность любой пары авторефератов, следовательно, и степень выполнимости гипотезы. Принадлежность двух текстов одному шифру в рамках математической модели означает справедливость неравенства (4), а двум разным шифрам – справедливость неравенства (5). Гипотеза \mathbb{H} может нарушаться для каких-то пар текстов одного и того же шифра в случае, когда вместо неравенства (4) имеет место неравенство (5), а также в случае, когда какие-то два текста на разных шифрах неравенства (4) вместо того, чтобы выполнялось неравенство (5).

Пусть $\tau = \tau(\gamma)$ – суммарное количество нарушений гипотезы \mathbb{H} одновременно в двух случаях: невыполнения неравенства “однородности” в случае двух текстов, принадлежащих одному шифру и невыполнения неравенства “неоднородности” в случае двух текстов, принадлежащих разным шифрам. Тогда для фиксированного γ показатель выполнения гипотезы будет определяться величиной π , задаваемой формулой

$$\pi = 1 - \tau(\gamma) / L, \quad (6)$$

где L – число взаимных расстояний между всеми парами авторефератов (в нашем случае $L = C_{20}^2 = 190$). Из этой формулы следует, что π может принимать значения из отрезка $[0, 1]$, причём $\pi = 0$, если $\tau = L (= 190)$, и $\pi = 1$, если $\tau = 0$. В первом случае гипотезу H следует признать непригодной, а во втором – полностью согласованной с обучающей выборкой.

В связи с тем, что эффективность γ -классификатора зависит от значения параметра γ , представляет интерес найти такое его значение, при котором π принимает максимальное значение. Именно в этом и заключается суть настройки γ -классификатора на данных обучающей выборки.

1.5. Итоговые результаты на примере модельной коллекции A приведены далее путём предварительного выполнения следующих операций:

- вычисления цифровых портретов (частотности букв русского алфавита) для всех 20 произведений модельной коллекции A ;

- вычисления по формулам (1), (2) и (3) 190 парных расстояний $\rho(A_1, A_2)$ между произведениями коллекции A (результаты расчетов приведены в последующей таблице):

- вычисление с помощью алгоритма настройки γ -классификатора [1, 2] оптимального интервала значений γ , для которого величина $\tau = \tau(\gamma)$ суммарного числа случаев нарушения гипотезы H достигает минимального значения и, следовательно, величина π показателя выполнения гипотезы H принимает максимальное значение.

В таблице 1 по вертикали и горизонтали представлены шифры 10 специальностей экономической науки, причём по каждому шифру были взяты по 2 автореферата (под шифрами они проходят под номерами 1 и 2). В ячейках таблицы записаны значения расстояний между соответствующими авторефератами различных шифров.

Таблица

Расстояния между авторефератами коллекции А

Шифры	Ав- ат	08.00.01		08.00.02		08.00.03		08.00.04		08.00.05		08.00.06		08.00.07		08.00.09		08.00.10		08.00.11		
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
08.00.01	1																					
	2	0.174																				
08.00.02	1	0.123	0.191																			
	2	0.089	0.123	0.114																		
08.00.03	1	0.151	0.180	0.069	0.147																	
	2	0.125	0.149	0.097	0.089	0.102																
08.00.04	1	0.144	0.081	0.111	0.067	0.126	0.069															
	2	0.248	0.149	0.211	0.197	0.188	0.150	0.136														
08.00.05	1	0.168	0.122	0.114	0.091	0.129	0.072	0.086	0.123													
	2	0.142	0.221	0.144	0.169	0.180	0.232	0.222	0.296	0.196												
08.00.06	1	0.126	0.096	0.116	0.075	0.110	0.074	0.060	0.140	0.069	0.194											
	2	0.153	0.056	0.172	0.102	0.161	0.130	0.062	0.100	0.90	0.251	0.068										
08.00.07	1	0.150	0.125	0.095	0.073	0.126	0.082	0.082	0.124	0.048	0.187	0.068	0.105									
	2	0.152	0.158	0.091	0.101	0.125	0.078	0.099	0.148	0.089	0.196	0.094	0.120	0.054								
08.00.09	1	0.153	0.157	0.117	0.117	0.104	0.079	0.093	0.137	0.093	0.227	0.082	0.138	0.104	0.094							
	2	0.140	0.077	0.119	0.089	0.143	0.085	0.036	0.138	0.065	0.206	0.047	0.053	0.069	0.097	0.085						
08.00.10	1	0.142	0.125	0.089	0.102	0.084	0.136	0.126	0.213	0.134	0.105	0.108	0.156	0.111	0.117	0.132	0.110					
	2	0.145	0.140	0.079	0.103	0.091	0.143	0.133	0.208	0.125	0.117	0.116	0.163	0.100	0.108	0.139	0.117	0.047				
08.00.11	1	0.100	0.100	0.098	0.065	0.099	0.099	0.089	0.163	0.073	0.133	0.075	0.118	0.054	0.063	0.109	0.073	0.076	0.077			
	2	0.112	0.128	0.077	0.080	0.086	0.088	0.100	0.177	0.090	0.144	0.078	0.108	0.099	0.076	0.084	0.085	0.073	0.065	0.087		

На данных таблицы получены следующие результаты:

Оптимальный гамма γ -классификатор	причислил
Число нарушений τ	$\tau = 10$
Эффективность π	$\pi = 0.95$

Для удобства читателей в таблице выделены ячейки серого цвета, которыми отмечены ошибки классификатора, причисляющие в соответствии с неравенством (5) пары авторефератов одного шрифта к неоднородным объектам в противоречии с III-гипотезой. Таких нарушений оказалось 10. Следовательно, согласно формуле (6), значения коэффициента эффективности π выдает точность 0.95% распознавания шифров авторефератов.

Заключение. Настоящее исследование подтвердило применимость γ -классификатора в качестве эффективного инструмента для распознавания шифров авторефератов, характеризуемых распределением частотности униграмм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усманов З.Д. Классификатор дискретных случайных величин. – ДАН РТ, 2017, т. 60, № 7-8, с. 291-300.
2. Усманов З.Д. Алгоритм настройки кластеризатора дискретных случайных величин. – ДАН РТ, 2017, т. 60, № 9, с. 392-397.
3. Усманов З.Д. N-граммы в распознавании однородных текстов. Материалы 20 научно-практического семинара "Новые информационные технологии в автоматизированных системах". – Москва 2017, № 20, с. 52-54.
4. Косимов А.А. Оценка эффективности использования униграмм при идентификации текста. – ДАН РТ, 2017, том 60, № 3-4, с. 132-137.
5. Косимов А.А. О минимальном объеме текста, необходимого для распознавания его автора. – ДАН РТ, 2017, том 60, № 9, с. 398-401.
6. Косимов А.А. О минимальном числе высокоточных n-грамм, необходимых для распознавания автора текста. – Российско-китайский научный журнал «Содружество», Ежемесячный научный журнал, научно-практической конференции. 2017, часть 1, № 17, с. 58-59.
7. Усманов З.Д., Косимов А.А. О метризации произведений художественной литературы. Материалы 21 научно-практического семинара "Новые информационные технологии в автоматизированных системах". – Москва 2018, № 21, с. 183-186.
8. Усманов З.Д., Косимов А.А. О применимости γ -классификатора к распознаванию авторства и тематики художественных произведений. Материалы 22 научно-практического семинара "Новые информационные технологии в автоматизированных системах". – Москва 2019, № 22, с. 174-178
9. Усманов З.Д., Косимов А.А. О влиянии цифрового портрета текста на распознавание автора произведения. – Известия АН РТ, Отделение физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2020, № 3 (180), с. 36-42.
10. Усманов З.Д. Оценка эффективности применения γ -классификатора для атрибуции печатного текста. – ДАН РТ, 2020, т. 63, № 3-4, с.172-179.
11. Усманов З.Д., Косимов А.А. Об автоматическом распознавании языка произведений. – ДАН РТ, 2020, т. 63, № 7-8, с. 461-466.
12. Usmanov Z.J., Kosimov A.A. About the automatic recognition of the languages of works based on the latin alphabet // SCIENTIFIC COLLECTION «INTERCONF», THE ISSUE CONTAINS: Pro-

ceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference SCIENCE AND PRACTICE: IMPLEMENTATION TO MODERN SOCIETY, Manchester, Great Britain, 26-28.12.2020, № 3 (39), pp. 834-840.

13. Усманов З.Д., Косимов А.А. К вопросу об автоматическом распознавании авторства и стилей произведений таджикско-персидской художественной литературы. – ДАН РТ, 2020, т. 63, № 1-2, с. 49-54.
14. Усманов З.Д., Косимов А.А., Каюмов М.М. База данных $\alpha\beta$ -кодов словоформ для определения автора незнакомого текста. Свидетельство о государственной регистрации информационного ресурса, Республика Таджикистан, 07.06.2021, № 1202100478.

А.А.КАРИМОВ

БА ТАВРИ АВТОМАТИ МУАЙЯН КАРДАНИ ҲАРФҲОИ АВТОРЕФЕРАТҲО ОИД БА ИҚТИСОДИЁТ ДАР АСОСИ УНИГРАММАҲО

Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи М.С.Осимӣ

Дар кор бо истифода аз мисоли намунаи маҷмӯи 20 реферат оид ба иқтисод, γ -классификатор барои автоматӣ муайян кардани шифри кори илмӣ дар асоси басомади 33 ҳарфи алифбои русӣ конфигуратсия карда мешавад. Дурустии шинохти ҳуруф ба 95% муқаррар карда мешавад.

Калимаҳои калидӣ: иқтисод, матн, алифбо, басомад, таснифгар.

A.A.KARIMOV

ABOUT AUTOMATIC RECOGNITION ON THE BASIS OF UNIGRAMS OF CIPHERS OF AUTHOR'S ABSTRACTS ON ECONOMY

Tajik Technical University named after M.S.Osimi

In the work, using the example of a model collection of 20 abstracts on economics, the γ -classifier is configured to automatically identify the cipher of a scientific work based on the frequency of 33 letters of the Russian alphabet. Font recognition accuracy is set to 95%.

Key words: economics, text, alphabet, frequency, classifier.

УДК 536.46

М.М.КАБИЛОВ, А.С.БАРОТОВ*

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ
ПЕРЕНОСА НА ПАРАМЕТРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В ДВУХ МОДЕЛЯХ
ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ**

Российско-Таджикский (Славянский) университет,

**Дангаринский государственный университет*

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

Основные характеристики волны горения метановоздушной смеси рассмотрены в рамках двух математических моделей фильтрационного горения газов. Исследовано влияние температурной зависимости коэффициентов переноса на характеристики стационарной волны фильтрационного горения метановоздушной смеси. Проведены сравнения характеристик волны внутри каждой модели с учётом температурной зависимости коэффициентов переноса и без неё, и между моделями.

Ключевые слова: волна горения, скорость, температура, зависимость, метановоздушная смесь, теплоемкость, теплопроводность.

Рассматриваемые в настоящей работе соотношения для скорости волны были получены в [1, 2] при интенсивном и конечном межфазном теплообмене на основе обобщения работы [3] для фильтрационного горения газов (ФГГ). Интенсивным и конечным межфазным теплообменам соответствуют однотемпературные и двухтемпературные математические модели ФГГ. В этих моделях коэффициенты переноса (теплоёмкость и теплопроводность) реакционной смеси были приняты постоянными. В этой связи в данной работе предпринята попытка рассмотрения возможного влияния изменения теплопроводности и теплоёмкости на основные характеристики стационарной волны горения метановоздушной смеси в инертной пористой среде. Подобная попытка, ранее была сделана в

Адрес для корреспонденции: Кабилов Маруф Махмудович. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. М.Турсун-заде, 30, Российско-Таджикский (Славянский) университет.
E-mail: maruf1960@mail.ru.

работах [4, 5]. Как отмечено в [6] в теории горения переменность теплофизических свойств реакционных систем не принимается в расчёт, хотя из общих соображений ясно, что изменения могут быть весьма существенными ввиду большого перепада температур. Следует заметить, что система дифференциальных уравнений, описывающая процесс распространения стационарной волны горения, решается для значений коэффициентов переноса, рассчитанных при некотором значении температуры. Эта температура по нашим расчётам не зависит от коэффициентов теплоёмкости и теплопроводности реакционной смеси и является функцией её кинетических констант и скорости вдува, а также гидро-теплофизических характеристик пористой среды [7]. Отметим работы [4, 8, 9], где численное исследование задачи проводилось при температурной зависимости коэффициентов переноса, а в [10, 11] при постоянных значениях.

Приведём соотношения для скорости волны, выведенные на основе двух моделей ФГГ [1, 2], в которых будем учитывать зависимости коэффициентов переноса от температуры

$$v_{10} - u = \sqrt{\frac{(\alpha_2 \lambda_2 + \alpha_1 \lambda_1) k_0 T_0 R T_e}{\rho_{10} Q \eta_0 E}} \exp(-E / RT_e), \quad (1)$$

$$v_{10} - u = \sqrt{\frac{(T_e - T_{2in}) k_0 \alpha_2 \lambda_2 E}{\rho_{10} c_p R T_e^2 \exp(\beta) (\exp(\beta - \gamma) - 1)}}, \quad \gamma = \frac{ET_{1in}}{T_e^2 R}, \quad \beta = \frac{E}{RT_e}, \quad (2)$$

$$T_{2in} = T_0 + \frac{k_1}{(k_1 - k_2)} (T_e - T_0), \quad T_{1in} = T_0 + \frac{k_1 \alpha}{(k_1 - k_2) (\alpha + \rho_{10} (v_{10} - u) c_p k_2)} (T_e - T_0),$$

$$k_{1,2} = \frac{-\left(\frac{\alpha}{\rho_{10} c_p (v_{10} - u)} + \frac{\rho_2 c_2 u}{\alpha_2 \lambda_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\rho_{10} c_p (v_{10} - u)} + \frac{\rho_2 c_2 u}{\alpha_2 \lambda_2}\right)^2 - \frac{4\alpha}{\alpha_2 \lambda_2} \left(\frac{\rho_2 c_2 u}{\rho_{10} c_p (v_{10} - u)} - 1\right)}}{2},$$

$$\alpha = \frac{9Nu\lambda_1\alpha_2^2}{\alpha_2 d^2}, \quad T_e = T_0 + \frac{Q\eta_0}{c_p (1 - \rho_2 c_2 u / \rho_{10} c_p (v_{10} - u))}. \quad (3)$$

T_0 – начальная температура среды; R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации; k_0 – предэкспонент; η_0 – концентрация топлива в исходном состоянии; Q – тепловой эффект реакции; c_p – теплоемкость газа при постоянном давлении; T_e – равновесная температура; T_{1in} , T_{2in} – температуры инициирования волн реакции смеси газов и пористой среды; v_{10} – скорость вдува смеси в пористый блок; u – скорость распространения волны горения; ρ_{10} , c_p – приведённая плотность и теплоёмкость смеси газов соот-

ответственно; ρ_2, c_2 – те же величины для пористой среды; λ_1, λ_2 – коэффициенты теплопроводности газа и пористой среды соответственно; α_1, α_2 – объёмные содержания газа и пористой среды.

Приближенные формулы для расчёта теплоёмкости газов при характерной температуре приведены в [12] и соответственно имеют вид

$$c_{p,O_2} = 1.0697 + 0.9 \cdot 10^{-4}(T - 873), \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}),$$

$$c_{p,N_2} = 1.1401 + 1.1 \cdot 10^{-4}(T - 873), \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}),$$

$$c_{p,CH_4} = 2.2526 + 0.8 \cdot 10^{-2}(T - 298)^{0.8}, \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Теплоёмкость метановоздушной смеси определяется по формуле

$$c_{p,см}(T_*) = \eta_{1(1)0} c_{p,CH_4} + (1 - \eta_{1(1)}) (0.233 c_{p,O_2} + 0.767 c_{p,N_2}),$$

где $\eta_{1(1)0}, (1 - \eta_{1(1)0})$ – исходные концентрации метана и воздуха, 0.233 и 0.767 – массовые концентрации кислорода и азота в воздухе соответственно.

Зависимость коэффициента теплопроводности смеси от характерной температуры T_* приведена в работе [13]

$$\lambda_1(T_*) = \lambda_{10} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^{0.77}.$$

Исследование характеристик волны фильтрационного горения метановоздушной смеси проводилось при варьировании скорости вдува свежей смеси в пределах от 0.1 до 1 м/с и концентрации метана в смеси: 8.0%, 8.5% и 9.5%.

Отметим, что значения условной температуры T_* были вычислены при значениях параметров, соответствующих начальной температуре T_0 , а истинная плотность смеси в зависимости от состава по формуле

$$\rho_{10}^0 = \frac{P_0}{\left(\eta_{1(1)0} / \mu_{CH_4} + (1 - \eta_{1(1)0}) / \mu_{возд} \right) RT_0},$$

где $\eta_{1(1)0}, (1 - \eta_{1(1)0})$ – концентрация метана и воздуха, $\mu_{CH_4}, \mu_{возд}$ – молекулярные веса метана и воздуха, соответственно, P_0 – давление исходной смеси.

На рис.1 приведены кривые зависимости скорости волны u (м/с) от скорости вдува газа v_{10} (м/с) при разных содержаниях метана в смеси (1–8.5% CH_4 , 2–9% CH_4 , 3–9.5% CH_4). Расчёты скорости волны проведены по однотемпературной модели, соот-

ношение (1) (рис.1а) и двухтемпературной по соотношению (2) (рис.1б). Пунктирные линии на рисунках соответствуют зависимым коэффициентам переноса от температуры воспламенения, которые в свою очередь являются функцией скорости вдува v_{10} (м/с). Сплошные линии (рис.1) построены при постоянных значениях коэффициентов переноса. Учёт температурной зависимости коэффициентов переноса в одностепенной модели при определении скорости волны из соотношения (1) приводит к существенному изменению зависимости $u(v_{10})$. Как видим на рис.1а, пунктирные кривые соответствуют разным составам метана в смеси, чем меньше концентрации метана, тем меньше скорость вдува, при которой достигается стоячая волна горения. Затем волна уносится потоком исходной смеси, то есть направление распространения горения становится попутным с направлением потока. Однако расчёты скорости волны при варьировании скорости вдува, проведённые по двухтемпературной модели (соотношение (2)) (рис.1б), показывают совсем иные результаты. В двухтемпературной модели кривые зависимости $u(v_{10})$ монотонно возрастающие и существенно отличаются от зависимости, получаемой по одностепенной модели, где кривые зависимости имеют минимум при некоторой скорости вдува (рис.1а). В обоих случаях происходит смена направления, но в одностепенной модели, где происходит интенсивный межфазный теплообмен с увеличением концентрации метана до стехиометрического, критическая скорость вдува при которой реализуется стоячая волна горения, увеличивается.

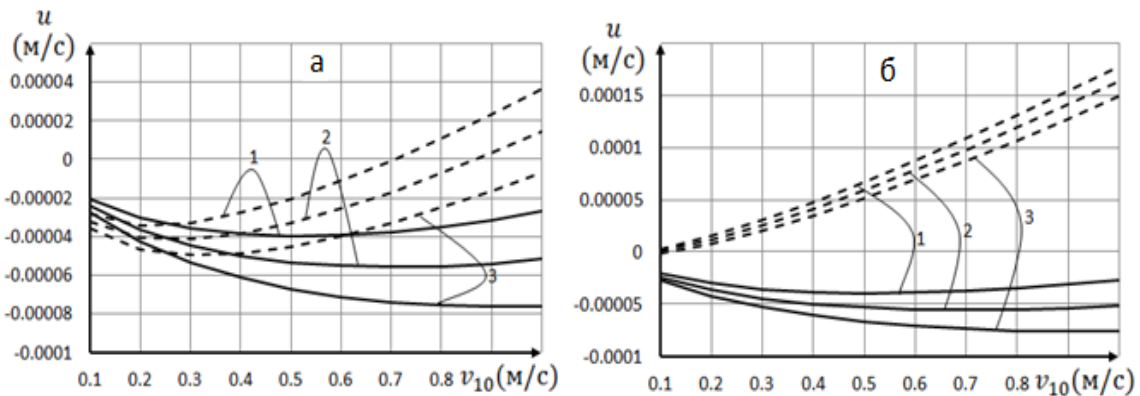


Рис. 1. Кривые зависимости скорости волны u (м/с) от скорости вдува газа v_{10} (м/с) при разных содержаниях метана в смеси (1–8.5% CH_4 , 2–9% CH_4 , 3–9.5% CH_4), а) – одностепенная модель, б) – двухтемпературная. Сплошные и пунктирные линии без учёта температурной зависимости коэффициентов переноса и с учётом соответственно.

На рис. 2. приведены кривые зависимости равновесной температуры $T_e(K)$ от скорости вдува газа v_{10} (м/с) при разных содержаниях метана в смеси (1–8.5% CH_4 , 2–9.5% CH_4), а) – одностепенная модель горения, б) – двухтемпературная. Пунктирные кривые получены при учёте, а сплошные без них. На рис. 2 наблюдаем, что в обо-

их случаях равновесные температуры, рассчитанные при температурной зависимости коэффициентов переноса ниже, чем значения этой температуры без учёта температуры воспламенения в коэффициентах переноса. Однако, разницы равновесных температур в однотемпературной модели больше в сравнении с разностями в двухтемпературной модели. Это связано с существенными различиями скорости волны.

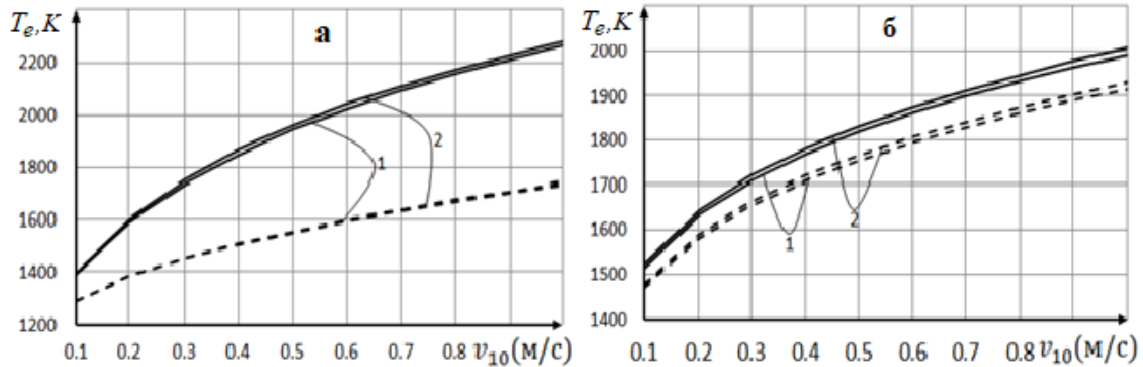


Рис. 2. Кривые зависимости равновесной температуры T_e (K) от скорости вдува газа v_{10} (м/с) при разных содержаниях метана в смеси (1 – 8.5% CH_4 , 2 – 9.5% CH_4), а) – однотемпературная модель, б) – двухтемпературная. Сплошные и пунктирные линии без учёта температурной зависимости коэффициентов переноса и с учётом соответственно.

В расчетах были использованы следующие физико-химические константы пористой среды и смеси газов [9]: $k_0 = 1 \cdot 10^{11}$ 1/с, $E = 226$ кДж/моль, $\rho_{20} = 3900$ кг/м³, $c_p = 1000$ Дж/(кг·K), $c_2 = 800$ Дж/(кг·K), $T_0 = 300$ K, $\lambda_{10} = 0.1$ Вт/(м·K), $\lambda_2 = 0.5$ Вт/(м·K), $R = 8.314$ Дж/(моль·K), $\alpha_1 = 0.45$, $\alpha_2 = 0.55$, при этом тепловой эффект реакции Q горения стехиометрической метановоздушной смеси ($\eta_{(1)} = 0.095$ (9.5% CH_4)) был рассчитан при заданной адиабатической температуре $T_b = 2320$ K [9]: $Q = 21263158$ Дж/кг.

Таким образом, в результате исследования влияние температурной зависимости коэффициентов переноса на характеристики волны горения метановоздушной смеси было выявлено, что для бедных метановоздушных смесей (до 9.5%) скорость волны относительно больше при температурной зависимости коэффициентов переноса, чем при их низменных значениях. Для стехиометрической смеси (9.5%) влияние выражается в виде смены режима распространения волны горения с встречного на попутный. Влияние температурной зависимости коэффициентов переноса на равновесную температуру незначительно в рассмотренных составах. Это связано с тем, что относительно большие теплоемкости при температурной зависимости компенсируются относительно большими скоростями волны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабилов М.М., Садриддинов П.Б. Скорость распространения фронта горения смеси газов в инертной пористой среде. – ДАН РТ, 2009, т. 52, № 6, с. 443-448.
2. Садриддинов П.Б. Математическое моделирование стационарной структуры волны горения газа в режиме низких скоростей. Дисс. к.ф.-м.н. – Душанбе, 2012, 96 с.
3. Новожилов Б.В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. – Докл. АН СССР, 1961, т.141, № 1, с.151-153.
4. Шкадинский К.Г., Филоненко А.К. Задача о распространении пламени с учётом гидродинамики и температурной зависимости коэффициентов переноса. – ФГВ, 1969, № 1, с. 80-84.
5. Александров В.В., Давыденко А.А., Коваленко Ю.А. и др. Характеристики стационарной волны горения в безгазовых системах. – ФГВ, 1984, т. 20, № 1, с. 27-33.
6. Александров В.В., Коваленко Ю.А., Поддубный Н.П. Математическое моделирование безгазового горения с учётом переменности теплофизических свойств и неоднородности фронта при теплопотерях. – Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отд., 1988, с. 93-107.
7. Кабилов М.М. Тепловое воспламенение смеси газов в инертной пористой среде. – Доклады НАН Таджикистана, 2022, т. 65, № 3-4, с. 186-191.
8. Лаевский Ю.М., Яушева Л.В. Моделирование процессов фильтрационного горения газа в неоднородных пористых средах – Сибирский журнал вычислительной математики, 2009, т. 12, № 2, с. 171-187.
9. Какуткина Н.А., Коржавин А.А., Намятов И.Г., Рычков Д.А. Закономерности распространения пламени через насадку коммуникационных огнепреградителей. – ФГВ, 2007, т. 43, № 4, с. 23-37.
10. Кандрюкова Т.А., Лаевский Ю.М. О численном моделировании фильтрационного горения газов на многоядерных вычислительных системах. – Сибирский журнал индустриальной математики, 2014, т. 17, № 1, с. 55-64.
11. Laevsky Yu.M., Nosova T.A. Computational models of filtration gas combustion – Russian Journal of Numerical Analysis and Mathematical Modelling, 2017, v. 32, Is. 2, pp. 115-125.
12. Сабденов К. О. Нахождение концентрационных пределов горения на основе анализа диффузионно-тепловой неустойчивости пламени. Смесь метан/воздух/разбавитель. – ФГВ, 2016, т. 52, № 4, с. 24-35.
13. Iwanow J.S., Kołpaszczyk W.L., Janowski S.J. Методика определения опасности поджига газозооной горючей смеси фрикционными искрами. Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza Kwartalnik CNBOP. Nr01 (13)/09. Wydawnictwo Centrum Naukowo-Badawczego Ochrony Przeciwpożarowej Józefów, 2009, с. 25-35.

М.М.ҚОБИЛОВ, А.С.БАРОТОВ*

**ТАЪСИРИ ВОБАСТАГИИ ҲАРОРАТОНАИ КОЭФФИЦИЕНТҲОИ
ИНТИҚОЛ БА ПАРАМЕТРҲОИ СЌЗИШИ ДАР ДУ МОДЕЛИ СЌЗИШИ
ФИЛТРОНАИ ГАЗҲО**

Донишгоҳи (Славянии) Россия ва Тоҷикистон,

**Донишгоҳи давлатии Дангара*

Хусусиятҳои асосии мавҷи сўзиши омехтаи метану ҳаво дар доираи ду модели математикии сўзиши филтронаи газҳо баррасӣ карда мешаванд. Таъсири вобастагии ҳароратонаи коэффисиентҳои интиқол ба характеристикаҳои мавҷи статсионарии сўзиши филтронаи омехтаи метану ҳаво омӯхта шудааст. Параметрҳои мавҷ дар дохили ҳар як модел бо назардошти вобастагии ҳарорат аз коэффисиентҳои интиқол ва бидуни он ва байни моделҳо муқоиса карда мешаванд.

Калимаҳои калидӣ: мавҷ, сўзиш, суръат, ҳарорат, вобастагӣ, омехтаи метану ҳаво, иқтидори гармӣ, гармигузаронӣ.

M.M.KABILOV, A.S.BAROTOV*

**INFLUENCE OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF TRANSFER
COEFFICIENTS ON COMBUSTION WAVE PARAMETERS IN TWO MODELS
OF FILTRATION GAS COMBUSTION**

Russian-Tajik (Slavonic) University,

**Dangara State University*

The main characteristics of the combustion wave of the methane-air mixture are considered within the framework of two mathematical models of the filtration combustion of gases. The influence of the temperature dependence of the transfer coefficients on the characteristics of the stationary wave of the filtration combustion of a methane-air mixture is studied. The wave characteristics are compared within each model, taking into account the temperature dependence of the transfer coefficients and without it, and between the models.

Key words: wave, combustion, speed, temperature, dependence, methane-air mixture, heat capacity, thermal conductivity.

УДК 532.7; 532.783

С.ОДИНАЕВ, Д.А.АБДУРАСУЛОВ*, А.А.АБДУРАСУЛОВ*

**О ВКЛАДЕ БЛИЖНЕГО ОРИЕНТАЦИОННОГО И РАДИАЛЬНОГО
ПОРЯДКА МОЛЕКУЛ В ТЕПЛОЁМКОСТЬ ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЫ
НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

*Физико-технический институт имени С.У.Умарова
Национальной академии наук Таджикистана,*

**Таджикский технический университет имени акад. М.С.Осими*

Поступила в редакцию 14.10.2021 г.

На основе обобщённой равновесной функции распределения несферических молекул определяются вклады ближнего радиального и ориентационного порядка в закономерность температурной зависимости теплоёмкости НЖК в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Определены вклады теплового движения молекул и упругих столкновений молекул, радиального и ориентационного порядка молекул, а также флуктуации ориентационного порядка молекул в температурную зависимость теплоёмкости изотропной фазы НЖК.

Ключевые слова: функция распределения, нематические жидкие кристаллы, теплоёмкость, радиальный и ориентационный порядок.

Жидкие кристаллы, проявляя все свойства жидкостей - изменение формы, текучесть, сохранение объёма одновременно показывают анизотропные свойства, характерные твёрдым кристаллическим телам. Анизотропные свойства жидких кристаллов объясняются сохранением в них дальнего ориентационного порядка и в жидком состоянии. Ориентационный порядок в жидких кристаллах описывается скалярным ориентационным параметром порядка [1, 2],

$$\eta = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_i - 1)_{\delta V}, \quad (1)$$

Адрес для корреспонденции: Одинаев Саидмухамед 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Айни 299/1, Физико-технический институт им. С.У.Умарова НАНТ, E-mail: anvary@ttu.tj

значение которого в нематической фазе равно $0 < \eta < 1$, а в изотропной фазе $\eta = 0$. Следовательно, все связанные с наличием дальнего ориентационного порядка (η) теплофизические свойства НЖК, будут функциями этого ориентационного параметра порядка.

В работе [3] на основе анализа поведения термодинамических параметров НЖК в окрестностях точки фазового перехода нематический жидкий кристалл - изотропная жидкость (НЖК-ИЖ), для ориентационного параметра порядка, было получено выражение

$$\eta(P, T) = \frac{3}{4} \eta_c \left(1 \pm \frac{\sqrt{T_i - T + \beta(P - P_c)}}{3\sqrt{T_i - T_c}} \right) \text{ и } \eta = 0, \quad (2)$$

которое позволяет корректно описать зависимость связанных с ориентационным порядком аномальных свойств теплофизических параметров НЖК, в том числе их теплоёмкость от температуры (T) и давления (P). Здесь: $\beta = \left(\frac{\partial T_c}{\partial P} \right)_{P=P_c} > 0$; T_i – температура, выше которой нематическая фаза абсолютно неустойчива; T_c – температура равновесия нематической и изотропной фазы; η_c – значение η в точке T_c , при $P - P_c = 0$.

Далее в работе [3] аномальное поведение температурной зависимости теплоёмкости нематической фазы в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ, определяется с учётом вкладов ориентационного порядка (ΔC_{pn}^θ) и флуктуации ориентационного порядка ($\Delta C_{pn}^f(P, T)$), а аномальное поведение теплоёмкости изотропной фазы определяется только с учётом вклада флуктуации ориентационного порядка ($\Delta C_{pi}^f(P, T)$), выражениями

$$C_{Pn}(P, T, \eta, \delta\eta) = C_{Pi}(P, T) + \Delta C_{pn}^\theta(P, T) + \Delta C_{pn}^f(P, T), \quad (3)$$

$$C_{Pi}(P, T, \delta\eta) = C_{Pi}(P, T) + \Delta C_{pi}^f(P, T), \quad (4)$$

где $C_{Pi}(P, T)$ – регулярная часть теплоёмкости изотропной фазы.

Полученные в [3] результаты качественно, а в некоторых случаях и количественно описывают зависимость исследуемых теплофизических параметров НЖК от температуры и давления, в частности аномальные свойства теплоёмкости НЖК в окрестностях точки фазового перехода. Вместе с этим в выражениях (3) и (4) зависимость регулярной части теплоёмкости НЖК – $C_{Pi}(P, T)$ от температуры и давления остается неопределённой как в нематической, так и в изотропной фазах.

Кроме того, в ряде работ, например в [1, ст. 63], отмечается возможность существования ближнего (short) ориентационного порядка и в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ, как минимум пропорциональное $\sim \eta^2$. Следовательно,

возникает необходимость анализа и оценки вклада и этого ближнего ориентационного порядка в аномальном поведении теплофизических параметров НЖК в изотропной фазе.

В настоящей работе приводятся некоторые результаты молекулярно-статистического описания возможности существования ближнего ориентационного порядка в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ, и закономерность температурной зависимости регулярной части теплоёмкости изотропной фазы НЖК. Проводятся оценки вкладов, полученных значений каждой компоненты в аномальные свойства теплоёмкости НЖК п-азоксианизола (ПАА), в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

Рассматривается жидкая система, состоящая из N одинаковых жёстких молекул произвольной формы с массами m и моментами инерции I . Положение таких несферических молекул в $12N$ -мерном фазовом пространстве определяется набором декартовых $\vec{x}_i \{x_i; y_i; z_i\}$ и угловых $\vec{\theta}_i \{\theta_i; \phi_i; \psi_i\}$ координат, а также компонентами соответствующих импульсов $\vec{p}_i \{p_{xi}; p_{yi}; p_{zi}\}$ и моментов импульса молекул $\vec{M}_i \{M_{xi}; M_{yi}; M_{zi}\}$. Полагается, что такие жёсткие молекулы имеют только поступательные и вращательные степени свободы, которые можно описать законами классической физики.

Микроскопическая модель жидкости задаётся гамильтонианом

$$H(\vec{x}_i, \vec{\theta}_i, \vec{p}_i, \vec{M}_i) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\vec{M}_i^\alpha \vec{M}_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_{ij}) \right]. \quad (5)$$

В равновесном состоянии значения параметров $T(\vec{x}, t) \approx T$, $\vec{u}(\vec{x}, t)$, $\vec{\omega}(\vec{x}, t) \equiv 0$, и приведённое в [4, 5] выражение локально-равновесной функции распределения Гиббса с гамильтонианом (5) принимает обычный вид [6]

$$f_0 = \frac{e^{-\frac{H}{k_B T}}}{Z}, \quad Z = \int \dots \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma, \quad (6)$$

где $d\Gamma = dx_1 \dots dx_N dp_1 \dots dp_N d\theta_1 \dots d\theta_N dM_1 \dots dM_N$ – элемент $12N$ -мерного фазового объёма.

Усредняя (5) и выражения тензоров переноса импульса и момента импульса [7, 8] по равновесной функции распределения молекул (6), для плотности внутренней энергии и давления нематических жидких кристаллов, обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул, получим выражения

$$e(T, \rho) = 3nk_B T + \frac{n^2}{2} \int \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij}) g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij}, \quad (7)$$

$$\left. \begin{array}{l} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{array} \right\} = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial x_{ij}} x_{ij} \\ \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial \theta_{ij}} \theta_{ij} \end{array} \right. g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij}, \quad (8)$$

где n – плотность числа частиц, \bar{B} – элементы матрицы поворота, приводящего в соответствие угловые и пространственные компоненты величин, $g_o(x_{ij}, \theta_{ij})$ – равновесная радиальная функция распределения молекул.

Уравнения (7) и (8) фактически являются калорическими и термическими уравнениями состояния, позволяющими исследовать теплофизические свойства исследуемой жидкости. Теперь, как видно, задачи исследования теплофизических свойств жидкостей сводятся к задачам выбора потенциала парного взаимодействия молекул $\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})$ и равновесной радиальной функции распределения – $g_o(x_{ij}, \theta_{ij})$.

В большинстве случаев для жидкостей с жёсткими молекулами потенциал парного межмолекулярного взаимодействия выбирается в виде суммы жёсткого потенциала упругих столкновений твёрдых шаров на расстояниях $r \leq 1$, $r = \frac{x_{ij}}{\sigma}$ – безразмерное взаимное расстояние взаимодействующих молекул, σ – эффективный диаметр молекул и более мягкого потенциала парного межмолекулярного взаимодействия $\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})$

$$\tilde{\Phi}(r, \theta) = \begin{cases} \delta(r-1), & \text{при } 0 < r \leq 1 \\ \tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta), & \text{при } r > 1 \end{cases}, \quad (9)$$

где $\tilde{\Phi}(r, \theta) = \frac{\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\epsilon}$ – безразмерный потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Равновесная радиальная структура жидкости задаётся равновесной радиальной функцией распределения [7] в виде

$$g_o(r, \theta) = \begin{cases} y(1) = \frac{2 - \tilde{n}}{2(1 - \tilde{n})}, & \text{при } r \leq 1 \quad a) \\ y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta)}{T}}, & \text{при } r > 1. \quad б) \end{cases} \quad (10)$$

Функция $y(r)$ описывает радиальную плотную упаковку молекул, значения которого в области $r \leq 1$ Карнаханом и Старлингом записываются в виде (10.а). Имеются различные сложные выражения, предложенные разными авторами и для областей $r > 1$.

В [8] на основе упрощённых выражений, было показано, что для определения температурной зависимости радиальной части теплоёмкости изотропной фазы НЖК существенный вклад вносят упругие столкновения молекул, и для температурной зависимости радиальной части теплоёмкости изотропной фазы ПАА было получено очень простое выражение

$$c_{pi}^o(T) = 2,124 - \frac{135,5a(\theta)}{T}, \quad (11)$$

где $a(\theta)$ – интегральный множитель, определение которого приведём позже.

Анализ результатов показали, что для более корректного описания температурной зависимости ориентационной части $c_{pi}(T, P)$ с использованием потенциала Майера-Заупе следует исходить из (2) со знаком минус и значением $\alpha < 0$, то есть из выражения

$$\eta(P, T) = \frac{3}{4} \eta_c \left(1 - \frac{\sqrt{T - T_c + \beta(P - P_c)}}{3\sqrt{T_i - T_c}} \right). \quad (12)$$

В настоящей работе для исследования температурной зависимости теплоёмкости НЖК в изотропной фазе будем исходить из общего выражения первого закона термодинамики и для теплоёмкости единицы объёма НЖК, находим

$$c_{pi}(T) = \left(\frac{\partial e(r, \theta)}{\partial T} \right)_p + P(r, \theta) \alpha_m. \quad (13)$$

Здесь $\alpha_m = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ – коэффициент теплового расширения жидкости.

Подставляя (7)-(10) в (13) для теплоёмкости изотропной фазы, получим:

$$\begin{aligned} c_{pi}(T, n, \eta, \delta\eta) = & 3nk_B \left(1 - \frac{2}{3} \alpha_T T \right) + 16\pi^2 \epsilon \sigma^3 \alpha_T y(1) n^2 \left(\frac{k_B T}{6\epsilon} + 1 \right) + \\ & + 4\pi\sigma^3 \alpha_T n^2 \int_1^\infty \left(\Phi(r, \theta) - \frac{\partial \Phi(r, \theta)}{\partial r} \frac{r}{6} \right) y(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta} + \\ & + 2\pi\sigma^3 n^2 \int_1^\infty \left(\frac{\partial \Phi(r, \theta)}{\partial T} \right) Y(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta} + \frac{2\pi^2 n^2 \sigma^3}{k_B T^2} \int_1^\infty (\Phi(r, \theta))^2 Y(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta}. \end{aligned} \quad (14)$$

Выражение (14) является общим выражением для $c_{pi}(T, n, \eta, \delta\eta)$ и позволяет исследовать зависимость теплоёмкости НЖК в изотропной фазе от температуры,

плотности (давления) при любом потенциале парного межмолекулярного взаимодействия $\Phi(r, \theta)$.

В простых случаях потенциал межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде суммы потенциалов, зависящих от взаимного расстояния молекул – $\Phi(r)$ и от угловых ориентаций молекул – $\Phi(\theta)$, то есть в виде

$$\Phi(r, \theta) = \Phi(r) + \Phi(\theta). \quad (15)$$

Используя в качестве ориентационной и радиальной части потенциала (15) известные потенциалы Майера-Заупе из [1, 2]

$$\Phi(\theta) = -\frac{A}{V_m^2} \eta \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right), \quad (16)$$

Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon (r^{-12} - r^{-6}) \quad (17)$$

и выражение для равновесной радиальной функции распределения $g_o(r, \theta)$ из (10), пренебрегая квадратичными членами $(\Phi(r))^2$ и $(\Phi(\theta))^2$ в (14), для теплоёмкости изотропной фазы НЖК находим

$$c_{pi}(T, n) = c_{pi}^k(T, n) + c_{pi}^c(T, n) + c_{pi}^r(T, n) + c_{pi}^\theta(T, n) + c_{pi}^{r\theta}(T, n) + c_{pi}^f(T, n), \quad (18)$$

где:
$$c_{pi}^k(T, n) = 3nk_B \left(1 - \frac{2}{3} \alpha_T T \right); \quad (18a)$$

$$c_{pi}^c(T, n) = 16\pi^2 \epsilon \sigma^3 \alpha_T y(1) n^2 \left(\frac{k_B T}{6\epsilon} + 1 \right); \quad (18б)$$

$$c_{pi}^r(T, n) = 4\pi \epsilon \sigma^3 \alpha_T B(r) a(\theta) n^2; \quad (18в)$$

$$c_{pi}^\theta(T, n) = -4\pi \sigma^3 \alpha_T \frac{A}{V_m^2} a(\theta) a(r) n^2 \left(\eta^2 + \frac{1}{2\alpha_T} \eta \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \right); \quad (18г)$$

$$c_{pi}^{r\theta}(T, n) = -\frac{\pi^2 \sigma^3 \epsilon}{k_B} \frac{A}{V_m^2} \eta^2 \frac{n^2}{T^2} C(r) a(\theta); \quad (18д)$$

$$c_{pi}^f(T, n) = \frac{9k_B \alpha^2 T^2}{4\pi b^2 \chi_i} + \frac{k_B k_o \alpha}{2\pi^2 b} T; \quad (18е)$$

$$B(r) = \int_1^{\infty} \left(\tilde{\Phi}(r) - \frac{\partial \tilde{\Phi}(r)}{\partial r} \frac{r}{6} \right) y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{T}} r^2 dr; \quad C(r) = \int_1^{\infty} \tilde{\Phi}(r) y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{T}} r^2 dr;$$

$$a(r) = \int_1^{\infty} y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{T}} r^2 dr; \quad a(\theta) = \int e^{-\frac{\tilde{\Phi}(\theta)}{T}} d\bar{\theta}. \quad (18ж)$$

Верхние индексы указывают вклады: k – теплового движения молекул; c -упругих столкновений молекул; r – радиальной структуры и радиального взаимодействия молекул; θ – ориентационной структуры и ориентационного взаимодействия молекул; $r\theta$ – совместные вклады радиальной и ориентационной структуры НЖК; f – флуктуации ориентационного порядка в теплоёмкость изотропной фазы НЖК [3].

Выражение (18) содержит необходимую информацию о вкладах различных механизмов формирования теплоёмкости изотропной фазы НЖК. Они позволяют исследовать и оценить вклады теплового движения молекул, радиального и ориентационного порядка (структуры) жидкости в температурную зависимость теплоёмкости изотропной фазы НЖК.

Подставляя (16) и (17) в (7) для плотности внутренней энергии изотропной фазы НЖК, имеем

$$e(r, \theta) = 3nk_B T + 8\pi^2 \sigma^3 \epsilon y(1) n^2 + 2\pi \sigma^3 \epsilon n^2 C(r) a(\theta) - 2\pi \sigma^3 \epsilon a(r) a(\theta) n^2 \eta^2. \quad (19)$$

Согласно (19) внутренняя энергия изотропной фазы, как термодинамический потенциал, показывает квадратичную зависимость от ориентационного параметра порядка $\sim \eta^2$, что по сравнению с термодинамическим потенциалом нематической фазы, который зависит от параметра ориентационного порядка, как η^4 является более слабым или близким (short order).

В качестве иллюстрации применения аналитических результатов для описания температурной зависимости теплоёмкости изотропной фазы конкретного НЖК, рассмотрим температурную зависимость теплоёмкости ПАА (п-азоксианизола). Для проведения численных расчётов необходимо знание значения, входящих в (18) постоянных параметров данного НЖК. Согласно литературным данным, для ПАА использовали следующие значения соответствующих параметров:

$$\epsilon = \frac{A}{V_m^2} = 4,54 k_B T_{NI} = 2,5410^{-20} \text{ Дж}; \quad \epsilon = 4\epsilon_o = 2,88 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}; \quad T_c = T_{NI} = 408,3^\circ \text{ К}$$

$$\eta_c = 0,34; \quad T_i - T_c = 0,34 \text{ К}; \quad \rho = 1158 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}; \quad \mu \approx 258 \frac{\text{г}}{\text{моль}}; \quad d : L = 4 : 14, A^\circ;$$

$$\sigma \approx 4 \cdot 10^{-10}, \text{ м}; \quad b = 10^{-12} \text{ Н}; \quad k = 10^{10} \frac{1}{\text{м}}; \quad \alpha = 0,017 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{град}}.$$

Используя численные значения этих параметров для составляющих частей теплоёмкости изотропной фазы ПАА, получили удобные для проведения численных расчётов выражения:

$$\begin{aligned}
\text{а) } c_{pi}^k(T, n) &= 0,112 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) \left(1 - 0,22 \left(\frac{T}{T_c} \right) \right), \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}}; \\
\text{б) } c_{pi}^c(T, n) &= 2,21 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 \left(1 + 0,037 \left(\frac{T}{T_c} \right) \right), \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}}; \\
\text{в) } c_{pi}^r(T, n) &= 0,121 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 B(r) a(\theta), \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}}; \\
\text{г) } c_{pi}^\theta(T, n) &= -0,121 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 \left(\eta^2 - \eta \frac{2,31}{\sqrt{\frac{T}{T_c} - 1}} \right) a(\theta) a(r), \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}}; \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right) = -\frac{0,0037}{\sqrt{\frac{T}{T_c} - 1}}; \\
\text{д) } c_{pi}^{r\theta}(T, n) &= -1,31 \frac{\left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2}{\left(\frac{T}{T_c} \right)^2} \eta^2 C(r) a(\theta), \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}}; \eta(P, T) = 0,265 \left(1 - 11,54 \sqrt{\frac{T}{T_c} - 1} \right); \\
\text{е) } c_{pi}^f(T, n) &= 0,927 \tilde{k} \frac{\left(\frac{T}{T_c} \right)^2}{\sqrt{\frac{T}{T_c} - 1}} + 4,8 \cdot 10^{-3} \tilde{k} \left(\frac{T}{T_c} \right), \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}}.
\end{aligned} \tag{20}$$

С учётом этих данных результаты работы [8] с точностью постоянного множителя можно представить в виде

$$C_{pi}(T) = C_{pi}^0(T) - 0,121 \frac{T_c}{T} \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 C(r) a(\theta) + \frac{T_c}{T} c_{pi}^\theta(T, n) + c_{pi}^f(T, n), \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}}, \tag{21}$$

где $C_{pi}^0(T)$ – определяется выражением (11).

На рис. 1а и 1б приведены результаты численного расчёта температурной зависимости теплоёмкости ПАА в изотропной фазе по формуле (21), при значении давления $P - P_c = 0$ и плотности $\rho = 1158 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

Радиальная часть теплоёмкости ПАА была рассчитана по формуле (11) и представляет прямые линии 1. на рис. 1а и рис. 1б. Расчёты показали, что закономерность температурной зависимости радиальной части теплоёмкости определяется, главным образом, вкладом потенциала упругих столкновений. Использование более мягкого потенциала Леннарда-Джонса для вычисления второй части вклада радиальной структуры (второй член в (21)) существенных изменений не даёт.

Результаты численного расчёта температурной зависимости ориентационной части теплоёмкости ПАА по формуле (21) с учётом (20г), представлены кривыми 2 на рис. 1а и на рис. 1б. Оказалось, что при использовании выражения (2) для η (с учётом $\alpha > 0$), для изотропной фазы даёт обратный эффект, охватывает нематическую область (рис. 1а). При использовании выражения (12) для η (с условием $\alpha < 0$) вклад ориентационного порядка становится соответствующим и охватывает только изотропную фазу (кривая 2 на рис. 1б).

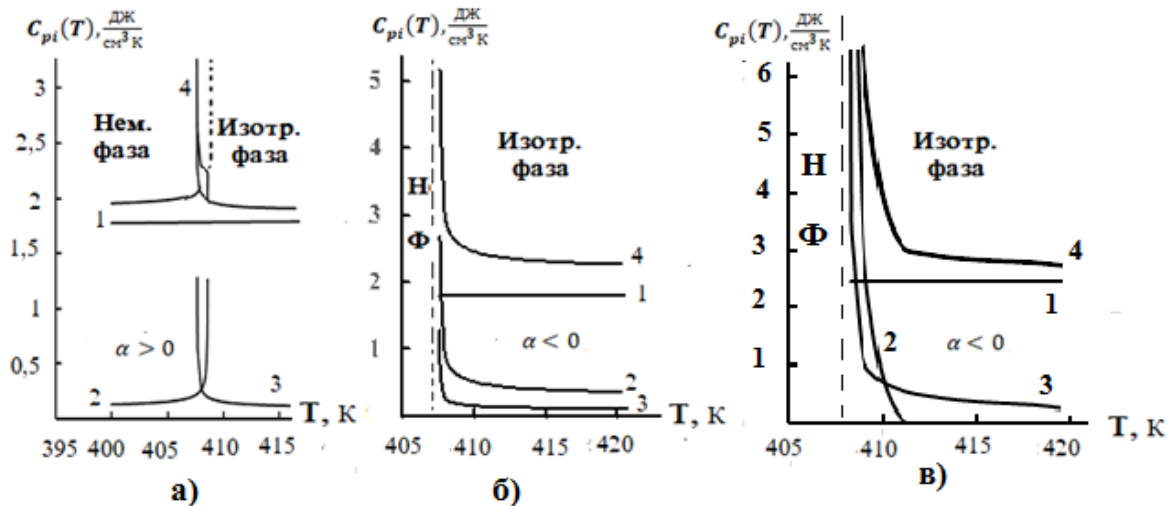


Рис. 1. Результаты численного расчёта зависимости теплоёмкости изотропной фазы ПАА от температуры при значении давления $P - P_c = 0$: а) по формуле (21) с условием устойчивости нематической фазы ($\alpha > 0$); б) по формуле (21) с условием устойчивости изотропной фазы ($\alpha < 0$); в) по формуле (18) с условием устойчивости изотропной фазы ($\alpha < 0$).

Вклад флуктуации ориентационного параметра порядка в теплоёмкость изотропной фазы на всех рисунках был рассчитан по формуле (18е), и результаты отражены на рис. 1. кривыми 3. Температурная зависимость суммарной теплоёмкости изотропной фазы ПАА представлена на рис. 1, кривыми 4. Как видно, по результатам приближённого расчёта согласно формуле (21), более близким и подходящим для описания аномального поведения теплоёмкости изотропной фазы ПАА являются использованные для расчёта результаты приведённые на рис. 1б параметры и условия.

Результаты численного расчёта температурной зависимости теплоёмкости изотропной фазы ПАА по более общему выражению (18) приведены на рис 1в. Здесь, зависимость суммарного значения радиальных компонент теплоёмкости $c_{pi}(r) = c_{pi}^k + c_{pi}^c + c_{pi}^r$ от температуры представлены на рис. 1в прямой линией 1. Хотя эти результаты лучше, чем на рис. 1б, изменение значения $c_{pi}(r)$ (угол наклона относительно оси температуры), фактически не заметно.

Зависимость вкладов, связанных с ближним ориентационным порядком компонент теплоёмкости ПАА от температуры проявляется в узком интервале температуры $\Delta T \approx 3,06K$ изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Выше этого интервала значение η и соответственно значения $c_{pi}(\theta) = c_{pi}^\theta + c_{pi}^{r\theta}$, принимают отрицательные значения, которые не имеют физического смысла. Поэтому мы за пределами интервала температуры $(408.3 \div 411.36K)$ для изотропной фазы полагали $\eta=0$ и $c_{pi}(\theta)=0$. Температурная зависимость $c_{pi}(\theta)$ на рис. 1в отражена кривыми 2. Резкое уменьшение до нуля значения $c_{pi}(\theta)$ в узком интервале температуры влияет и на качество общего значения теплоёмкости изотропной фазы (появляется точка слабого перегиба). Результаты численного расчёта суммарного значения $c_{pi}(T)$ (кривые 4), качественно соответствуют экспериментальным результатам [9,10].

Таким образом, в работе вместе с учётом вклада флуктуации ориентационного порядка анализированы наличие и вклад близкого ориентационного порядка в аномальном поведении теплоёмкости изотропной фазы НЖК, проведена оценка вклада ближнего радиального порядка в температурную зависимость регулярной части теплоёмкости НЖК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. – М.: «Мир», 1980, 344 с.
2. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. – М.: «Мир», 1977, 400 с.
3. Абдурасулов Д.А., Абдурасулов А.А., Одинаев С. Об аномальном поведении теплоёмкости нематических жидких кристаллов при переходе в изотропную фазу. – Политехнический вестник. Серия: интеллект, инновация, инвестиции, 2020, 4(50), с. 15-19.
4. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1972, 280 с.
5. Абдурасулов А.А. О неравновесной статистической функции распределения асимметричных жидкостей. – ДАН РТ, 1998, т. 51, № 3-4, с. 36-41.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика часть V. Статистическая физика. – М.: «Наука», 1976, 584 с.
7. Адхамов А.А., Одинаев С., Абдурасулов А. Об оптимальном выборе радиальной функции распределения для простых жидкостей. – Докл. АН Тадж.ССР, 1989, т. 32, № 8, с. 521-524.

8. Абдурасулов Д.А., Абдурасулов А.А., Шоайдаров Н.Б. К молекулярной теории теплоёмкости изотропной фазы нематических жидких кристаллов. – Мат. Межд. научн. практ. конф. “Электроэнергетика Таджикистана: пробл. энергоэффективности и использование ВИЭ”, секция 6. Естественные и гуманитарные науки. Фил. МЭИ в Душанбе, 2021, с. 312-317
9. Островский В.И., Тараскин С.А., Струков Б.А., Сонин А.С. Температурная зависимость теплоёмкости нематического жидкого кристалла МББА при переходе в изотропную фазу. – ЖЭТФ, 1976, т. 11, вып. 2(8), с. 692-699.
10. Капустин А.П. Экспериментальное исследование жидких кристаллов. – М.: «Наука», 1978, 368 с.

С.ОДИНАЕВ, Д.А.АБДУРАСУЛОВ*, А.А.АБДУРАСУЛОВ*

САҲМИ ТАРТИБИ ТАМОИЛӢ ВА РАДИАЛИИ МОЛЕКУЛАҲО ДАР ГАРМИҒУНҶОИШИ ФАЗАИ ИЗОТРОПИИ МОЕЪКРИСТАЛЛҲОИ НЕМАТИКӢ

Институти физикаю техникаи ба номи С.У.Умарови АМИТ,

**Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С.Осимӣ*

Дар заминаи функцияи такмил додашудаи таксимоти статистикии мувозинатии молекулаҳои ғайрисферӣ, саҳми тартиби радиалӣ ва тамоилии молекулаҳо дар қонуниятҳои вобастагии гармиғунҷоиши моеъкристаллҳои нематикӣ аз температура, дар атрофи изотропии нуқтаи мубодилаи фазавии моеъкристаллӣ нематикӣ-моеъи изотропӣ, таҳқиқ карда шудааст. Саҳми ҳаракати ҳароратӣ ва даккаҳӯрии чандирии молекулаҳо, ҳамтаъсири радиалӣ ва тамоилии онҳо, инчунин флукуатсияи тартиботи тамоилӣ дар қонуниятҳои аз температура вобастагии гармиғунҷоиши моеъкристаллҳои нематикӣ дар ҳолати изотропӣ буда, муайян карда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: функцияи таксимоти статистикӣ; моеъкристаллҳои нематикӣ; гармиғунҷоиш; тартиби радиалӣ ва тамоилӣ.

S.ODINAEV, D.A.ABDURASULOV*, A.A.ABDURASULOV*

**ON THE CONTRIBUTION OF THE NEAR ORIENTATION AND RADIAL
ORDER OF MOLECULES TO THE HEAT CAPACITY OF THE ISOTROPIC
PHASE OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS**

S.U.Umarov Physical-Technical Institute, NANT,

**Tajik Technical University named after Academician M.S.Osimi*

On the basis of the generalized equilibrium statistical distribution function of non-spherical molecules, the contributions of the short-range radial and orientational order to the determination of the temperature dependence of the heat capacity of the NLC in the isotropic vicinity of the NLC-IL phase transition point are described. The contributions of the thermal motion of molecules, their elastic collisions, the radial and orientational order of molecules, and fluctuations of the orientational order to the temperature dependence of the heat capacity of the isotropic phase of the NLC are determined.

Key words: distribution function, nematic liquid crystals, heat capacity, radial and orientational order.

УДК 532.783: 620.1.05

С.К.КАРИМОВ

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА**

*Худжандский научный центр НАНТ
Поступила в редакцию 18.10.2021 г.*

В статье изучены структура, механические (прочностные) и электрофизические свойства композитных пленок на основе полимера и жидкого кристалла, полученных из растворов в этиловом спирте. Показано модифицирующее (пластифицирующее) действие нематических жидких кристаллов (НЖК) на структуру поливинилбутираля. В результате модификации диэлектрические и прочностные свойства композитов ухудшаются; при этом наибольшие изменения вышеуказанных показателей наблюдаются при концентрациях (35%) внедренного НЖК.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, прочностные свойства, композитные пленки, поливинилбутираль.

Общеизвестно, что при протекании процесса структурообразования в смеси (растворе), макромолекулы полимера в разных наполнителях приобретают различные формы. Присоединение или агрегация макромолекул при испарении растворителя может привести к разнообразию форм надмолекулярных структур вследствие различий в конформациях макромолекул [1]. Характер этих структур, определяемый формой и размерами надмолекулярных образований с различными типами связей вдоль цепи и между соседними цепями, оказывает существенное влияние на распределение молекул низкомолекулярного вещества в полимерной матрице и определяет физико-механические свойства композиционного материала.

В связи с этим, в настоящее время внимание исследователей привлекают создание и изучение так называемых «стимул-чувствительных умных материалов». К ним относятся композитные пленки на основе полимера и жидкого кристалла (ЖК), в которых хоро-

Адрес для корреспонденции: Каримов Сорбон Каримович. 735714, Республика Таджикистан, г. Худжанд, мкр. 32, дом 88, кв. 9, Худжандский научный центр НАНТ. E-mail: sorbon_25@mail.ru.

шие механические свойства полимерных систем, а также возможность получения пленок и покрытий сочетаются с уникальными оптическими свойствами ЖК, таких как двулучепреломление, селективное отражение света и т. д. [2, 3]. Одним из перспективных классов таких систем являются капсулированные полимером жидкие кристаллы (КПЖК), которые характеризуются оптико-механическим откликом, то есть большими обратимыми деформациями, сопровождающимися сдвигом пика селективного отражения света в коротковолновую область спектра. Это позволяет, в частности, получать жидкокристаллические материалы с механико-управляемой длиной волны лазерной генерации [2-5], поскольку нематические жидкие кристаллы (НЖК) можно рассматривать как фотонные кристаллы с запрещенной зоной в области селективного отражения света.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе представлены предварительные результаты, относящиеся к разработке нового подхода к получению физико-механических чувствительных нематических композитов, основанных на введении низкомолекулярных нематиков в полимерную матрицу.

Для изготовления композитных пленок нами были использованы НЖК 4-н-гептил-4'-цианобифенил (7СВ), находящийся в нематической фазе в диапазоне температур 28-42.5°C. Показатели преломления исследуемого 7СВ: $n_{||}=n_{e,max}=1.725$ и $n_{\perp}=n_o=1.534$ при температуре $T=25^{\circ}\text{C}$ для длин волн $\lambda=0.633$ мкм. Полимерным связующим материалом был поливинилбутираль (ПВБ) с $n_p=1.492$. Диэлектрическая проницаемость ПВБ при комнатной температуре приблизительно равна 3.4. Данный полимер обеспечивает тангенциальное сцепление с молекулами производных алкилцианобифенилов. НЖК 7СВ диспергировали в полимерной матрице по растворной технологии [3] с последующим испарением общего растворителя – этанола. Были изготовлены серии образцов с содержанием НЖК 7 СВ и варьируемыми в пределах 15-30 % по весу концентрациями ПВБ, соответственно. Подготовленную смесь наносили на поверхность стеклянной подложки и в режиме термостатирования испаряли растворитель при постоянной поддержке температуры. Исследование механических характеристик проводилось при помощи разрывной машины типа «Улитка» [6]. Диэлектрические измерения проводили при постоянной частоте 1 кГц на специально сконструированной ячейке при помощи моста переменного тока Р-5079. При электрофизических опытах ячейка с исследуемым образцом подключалась по четырехзажимной схеме, исключающей влияние соединительных проводов на результаты измерения. Исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла его диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$).

На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь композитных плёнок на основе полимера ПВБ и НЖК 7 СВ, разбавленных с помощью единого растворителя – этилового спирта. Как видно, при низких температурах внутренняя структура образцов КПЖК пленок имеет определенный порядок, диполи практически не разворачиваются при приложении поля, дипольная поляризация отсутствует, $\text{tg}\delta$ имеет низкие значения (рис. 1, кривые 1 и 2). Однако, с ростом температуры до

$T=58^{\circ}\text{C}$ для образцов ПВБ +7СВ с 15%-ной концентрацией (кривая 1) происходит уменьшение физических структур и усиление дипольной поляризации, вследствие чего возрастает $\text{tg}\delta$. С дальнейшим ростом температуры (участок $58-75^{\circ}\text{C}$) физико-химическая структура образцов становится настолько мала, что диполи легко поворачиваются по полю и уменьшаются затраты энергии на трение. Рост $\text{tg}\delta$, а следовательно, активных потерь в диэлектрике, начиная с температуры в области 75°C и выше, вызван увеличением тока проводимости, так как физические структуры образцов уменьшаются и носители тока (свободные ионы и электроны) приобретают большую скорость.

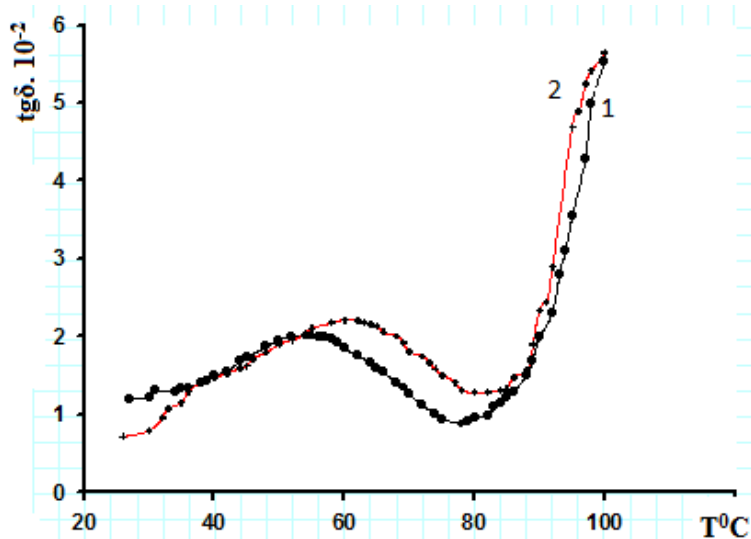


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композитных плёнок состава полимера ПВБ и нематического жидкого кристалла (НЖК) 7СВ: 1 – 7СВ 15%, 2 – 7СВ 30%.

Аналогичные анализы были проведены для композитных пленок, содержащих 30% НЖК (рис. 1, кривая 2). Наблюдаемая картина идентична предыдущему режиму испытаний, однако прослеживается сдвиг максимума величины $\text{tg}\delta$ в сторону более высоких значений температуры. Сдвиг максимума имеет место только для интервала температур, характерных для сегментальной подвижности макромолекул полимера ПВБ. Дальнейший рост температуры до конца опытов приводит к типичному поведению наблюдаемых параметров.

На рис. 2 показана зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ) исследуемых композитных пленок в зависимости от концентрации компоненты НЖК 7СВ. Экспериментальные измерения полученных результатов проводились при температуре $T = 55^{\circ}\text{C}$. Видно, что параметр $\text{tg}\delta$ для исследуемых образцов возрастает с увеличением концентрации компонентов 7СВ. Это соотношение составляет $\text{tg}\delta=2 \cdot 10^{-2}$ для образцов с 15% НЖК (7СВ). Сравнение этих двух параметров показывает, что тангенс угла диэлектрической проницаемости 35% образцов примерно в 2 раза выше (рис. 2, кривая 1).

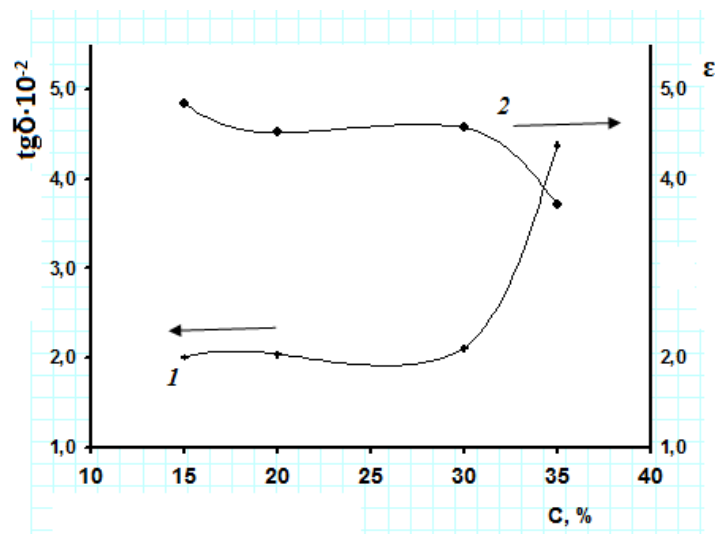


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (1) и диэлектрической проницаемости (2) КДЖК пленок состава ПВБ+7СВ от концентрации 7СВ ($T=55^{\circ}\text{C}$).

В противоположность к наблюдаемым эффектам, для роста концентрации компоненты НЖК (7СВ) в исследуемых образцах наблюдается монотонное уменьшение величины диэлектрической проницаемости (рис. 2, кривая 2). Из-за возрастания содержания компоненты НЖК (7СВ) в исследуемых образцах наблюдается монотонное уменьшение величины ϵ . Например, для композитов с содержанием 15% 7 СВ, это значение равно $\epsilon=4.8$, а для 35% оно равно $\epsilon=3.7$. Таким образом, уменьшение величины ϵ для исследуемых композитов составляет около 22.9%.

Сопоставительный анализ результатов измерений показывает, что с увеличением процентного содержания НЖК 7СВ диэлектрические свойства образцов ухудшаются, о чём свидетельствует возрастание значений тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости по мере роста 7СВ.

Последующие опыты были посвящены исследованию зависимости разрывной прочности от времени выдержки образцов под действием механических напряжений. Были изучены композитные пленки с различными содержаниями компоненты НЖК 7СВ. Результаты испытаний в виде графика зависимости $\sigma=f(t)$ в полулогарифмической координате иллюстрированы на рис. 3.

Как видно, для образца ПВБ исходный и с плёнками состава ПВБ+7СВ (15 и 30%) эти зависимости имеют линейный характер. Для образцов ПВБ исходный (прямая 1) разрывной прочности σ при высокой скорости нагружения имеет значение $\sigma=45.5$ МПа, а для медленной скорости нагружения оно равно $\sigma=39.6$ МПа. Следовательно, потеря прочности в данном режиме испытаний составляет примерно 13%.

В случае компоненты НЖК с соотношением 30% (прямая 3) при скоростном деформировании значение $\sigma=24.8$ МПа, а для медленной скорости нагружения $\sigma=18.6$ МПа. На этот случай потеря прочности составляет 25%. Сопоставительный анализ потери

прочности для серии образцов ПВБ исходный (прямая 1) и с компонентами НЖК в составе ПВБ показал, что во втором случае потеря в два раза больше.

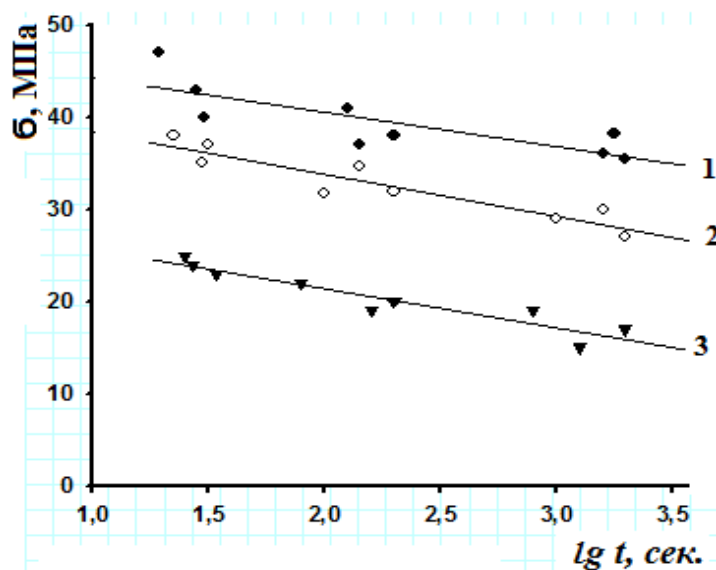


Рис. 3. Зависимость разрывной прочности от скорости деформирования пленок состава: ПВБ – исходный (1), ПВБ+7СВ 15% (2), ПВБ+7СВ 30% (3).

Обнаруженный факт показывает, что из-за увеличения компоненты НЖК в составе полимерной связующей, количество капель нематика как на поверхности, так и в объеме полимерной матрицы приводит к падению прочности. Равномерное распределение капель нематика способствует разрыву макромолекулы ПВБ и, естественно, уменьшению прочности.

Следует отметить, что влияние условий формирования пленок на механические свойства полимеров связано с характеристиками разнообразных надмолекулярных структур. Согласно [7], наиболее распространенными типами надмолекулярных структур полимерных композитов являются блоки, которые в определенных условиях, зависящих от условий формования, способны переходить одна в другую.

Таким образом, исследование температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ'), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) полимерных пленок ПВБ, содержащие капли НЖК 7СВ показывает, что характер молекулярного упорядочения ЖК зависит не только от размеров и формы микрополости, но и от молекулярной структуры исследуемого ЖК.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллаев Х.М., Шаимов Э., Табаров Ф. Структура, диэлектрические и механические свойства исходной и фуллеренсодержащих плёнок полиметилметакрилата, полученных из растворов в орто-ксилоле. – ДАН РТ, 2011, т. 54, № 11, с. 901-905
2. Шибасев В.П., Бобровский А.Ю. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоправляемые материалы. – Успехи химии, 2017, т. 86, № 11, с. 1024-1072.

3. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. – Новосибирск: Наука, 1994, 214 с.
4. Бобровский А.Ю., Баленко Н.В., Шибяев В.П. ЖК-композиты на основе аморфных эластичных полисилоксанов, наполненных низкомолекулярными холестериками. Жидк. крист. и их практич. использ. 2020, т. 20, № 1, с. 27-33
5. Розенберг М.Э. Полимеры на основе поливинилацетата. – Л.: Химия, 1983, 174 с.
6. Томашевский Э.Е., Слуцкер А.И. Устройство для поддержания постоянного напряжения в одноосно растягиваемом образце. 1963, т. 29, вып. 8, с. 994-996.
7. Аскадский А.А. Деформация полимеров. – М.: Химия, 1973, 448 с.

С.К.КАРИМОВ

АЛОҚАМАНДИИ ХОСИЯТҲОИ ДИЭЛЕКТРИКӢ ВА МЕХАНИКИИ ПАРДАҲОИ ДАР ЗАМИНАИ ПОЛИМЕР ВА КРИСТАЛЛИ МОЕЪ ТАШАККУЛ ЁФТА

Маркази илмии Хучандии АМИТ

Дар мақола сохтор, хосиятҳои механикӣ (мустваҳкамӣ) ва электрофизикии пардаҳои композитии дар заминаи полимер ва кристалли моеъ ташаккул ёфта, ки аз маҳлулҳои спирти этилӣ гирифта шудаанд, омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки кристалли моеи нематик ба сохтори поливинилбутирал ҳамчун тағйирдиҳанда (пластификатор) таъсир мерасонад. Дар натиҷаи модификасиякунӣ хосиятҳои диэлектрикӣ ва мустваҳкамии композитҳо бад мешаванд. Тағйироти калонтарини хосиятҳои номбаршуда дар концентратсияҳои баланди кристалли моеъ (35%) мушоҳида карда мешавад.

Калимаҳои калидӣ: кристалли моеи нематикӣ, доимии диэлектрикӣ, талафи диэлектрикӣ, хосиятҳои мустваҳкамӣ, пардаҳои таркибӣ, поливинилбутирал.

S.K.KARIMOV

RELATIONSHIP OF DIELECTRIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF FILMS BASED ON POLYMER AND LIQUID CRYSTAL

Khujand Scientific Center of NAST

In this article, the structure, mechanical (strength) and electrophysical properties of composite films based on polymer and liquid crystal obtained from solutions in ethyl alcohol are studied. The modifying (plasticizing) effect of nematic liquid crystals (NLC) on the structure of polyvinylbutyral is shown. As a result of the modification, the dielectric and strength properties of the composites deteriorate; the greatest changes in the above indicators are observed at concentrations (35%) of the incorporated NLC.

Key words: nematic liquid crystal, dielectric constant, dielectric losses, strength properties, composite films, polyvinyl butyral.

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ОТДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ,
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

№2 (187), 2022 г.

ФИЗИКА АТМОСФЕРЫ

УДК 551.510.42(517); 502.3(517); 551.510; 543.3:535.379.

С.Р.ШАРИПОВ

АНАЛИЗ КАТИОННОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ
ПОЛУАРИДНОЙ ЗОНЫ ТАДЖИКИСТАНА

Кулябский государственный университет им. А.Рудаки

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

В статье приведены результаты измерения катионного состава атмосферного аэрозоля (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}) в полуаридной зоне Таджикистана, а также их сравнение с другими регионами мира. Установлено, что среди пяти протестированных катионов самая высокая концентрация в полуаридной зоне Таджикистана у ионов кальция. Причиной высокой концентрации кальция является ТЭЦ, завод «Таджикцемент» и транспорт.

Ключевые слова: аэрозоль, катионный состав, взвешенные частицы.

Вредное воздействие атмосферных аэрозольных катионов на здоровье человека огромно. Они могут вызывать у людей сердечнососудистые, респираторные и различные кожные заболевания. Кальций является важнейшим биогенным элементом, значительное количество кальция входит в состав всех животных и растительных тканей. В виде пыли или аэрозоля некоторые соединения кальция оказывают прижигающее воздействие на кожу и слизистые оболочки. Особенно опасна окись кальция CaO (негашеная известь), действие которой состоит в омылении жиров, поглощении из кожи влаги, растворении белков, раздражении тканей [1]. Основными источниками катионов кальция, поступающего в атмосферу, являются переработка природного сырья, производство цемента и производство сточных вод (бумага, химикаты и фармацевтические препараты). Другим источником кальция являются почвенно-эрозионные процессы [1-3]. Много кальция содержат бытовые стоки прачечных [2]. Крупнейшими источниками катионов натрия, калия и

Адрес для корреспонденции: Шарипов Сафарали Раджабалиевич. 734063, Республика Таджикистан, г. Куляб, ул. Сафарова, 16, Кулябский государственный университет им. А.Рудаки. E-mail: safarali.r.sharipov@gmail.com

магния в атмосферном аэрозоле являются водные системы (океаны, моря) и почва, ионы аммония имеют газофазное происхождение [1, 3].

Цель статьи – определение катионного состава аэрозоля, нахождение его источников в полуаридной зоне Таджикистана, а также сравнение временных вариаций концентрации катионов для выявления факторов, влияющих на колебания концентрации катионов в атмосфере.

В табл. 1 приведены средние значения концентрации катионов атмосферного аэрозоля, собранного в полуаридной зоне Таджикистана (в 1983 и в 2016 годах) и еще в 20 регионах мира. Измерения, проводившиеся в Душанбе в 2015-2016 годах в рамках проекта CADEX [5, 6] можно сравнить, в первую очередь, с проводившимися здесь же, в Центральной Азии измерениями 1983 года [4]. Классификация различных типов аэрозолей, наблюдаемых над Душанбе, Таджикистан, дана в статье [7], на основе соотношения между оптической толщиной аэрозоля (АОТ) и показателем Ангстрема (АЕ). Выявлено пять основных типов аэрозолей, в значительном массовом соотношении содержащихся в атмосфере: чисто континентальный (16.97%), морской (15.68%), городской/промышленный и образующийся при сжигании биомассы (7.69%), пустынная пыль (2.71%), смешанный (56.95%).

Таблица 1

Средние концентрации атмосферных катионов в Таджикистане и других регионах мира (ppm).

№	Источник / Катион	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	Таджикистан (2016) [5,6]	0.25	1.28	0.55	0.08	2.13
2	Таджикистан (1983) [4]	1.27	3.38	0.48	1.58	0
3	ЕТС [4]	0.85	1.56	0.13	0.16	0.34
4	Россия (Урал) [4]	0.81	0.5	0.1175	0.18	0.71
5	Казахстан [4]	0.42	1.01	0.04	0.25	0.31
6	Туркменистан [4]	1.58	0.85	0.42	0.45	2.99
7	Узбекистан [4]	0.78	2.46	0.22	0.23	3.02
8	Кыргызстан [4]	0.06	1.88	0.09	0.13	0.5
9	Россия (Западная Сибирь) [4]	0.68	1.24	0.11	0.13	0.15
10	Россия (Восточная Сибирь) [4]	0.41	1.03	0.15	0.09	0.21
11	Россия (Дальний Восток) [4]	0.48	0.94	0.1	0.31	0.21
12	Россия (Камчатка) [4]	0.92	1.73	0.86	0.09	0.91
13	США (Сан-Хосе) [8]	0.75	0.35	0.29	0.06	0.41
14	Северная Индия [9]	0.84	0.46	0.1	0.18	0.68
15	Китай, северо-запад [10]	3.33	20.48	7.96	0.75	0.71
16	Китай (Юлинь) [11]	3.7	2.4	0.7	0.5	7.4
17	Китай (Пекин) [12]	0.91	10.2	1.39	0.46	3.92
18	Саудовская Аравия (Мекка) [13]	-	3.6	2	-	-
19	Италия (Неаполь) [14]	1.7	0.3	0.4	0.2	1.5
20	Африка (Кабо Верде) [15]	3.7	0.09	0.13	0.4	0.64
21	Испания (Эльче) [16]	0.45	0.58	0.21	0.07	0.93
22	Испания (Гранада) [17]	0.5	-	0.5	0.7	3

Как видно из табл. 1, средние концентрации аэрозольных катионов в Душанбе, полученные в 2015 и в 1983 годах значительно отличаются. Это, очевидно, отражает из-

менение экологической ситуации в регионе. Приведенные данные позволяют оценить связь изменений катионного состава аэрозоля в Душанбе через 30 лет с конкретными источниками катионов в стране.

Исследования показали, что средняя концентрация катионов натрия, аммония и магния в атмосферном аэрозоле Таджикистана в 2014-2016 годах снизилась по сравнению с 1983 годом. Снижение средней концентрации этих катионов в атмосфере Таджикистана связано с сокращением использования удобрений, таких как нитрат натрия, сульфат аммония и сульфат магния. Согласно данным [18] в 1980-1986 годах площадь орошаемых земель составляла 662 тысячи гектаров, а по данным [19] к 2014 году площадь орошаемых земель снизилась до 592.3 тысячи гектаров. То есть, из-за перераспределения земли и изменения технологии её обработки, площадь орошаемых земель сократилась на 70 тысяч гектаров. Соответственно сократилось использование удобрений в сельском хозяйстве и выбросы в атмосферу некоторых катионов.

Резкое сокращение содержания в атмосфере катионов магния связано и с уменьшением выбросов алюминиевого завода (ТАЛКО). Производство алюминия за это период (33 года) сократилось в 4 раза. Сократились также выбросы Яванского электрохимического завода (Таджикхимпром) и Вахшского азотно-тукового комбината, что было связано с уменьшением производства и с проведением экологических мероприятий по сокращению выбросов.

Незначительное увеличение среднего значения концентрации катионов калия на 13% (при среднеквадратичном отклонении 0.0198 в нашем эксперименте [5-6]) в аэрозоле Таджикистана может быть связано с высыханием Аральского моря. Катионы калия переносятся в атмосферу Таджикистана ветрами с бывшего дна Аральского моря. Данные табл.1 показывают, что резкий рост средней концентрации катионов кальция в аэрозоле Таджикистана за 33 года соотносится с увеличением производства цемента и извести в Таджикистане (многочисленными цементными заводами и участками обжига извести), с несовершенной очисткой воздуха при новых технологиях обжига и нарушением природоохранных мероприятий.

Как видно в табл.1, наибольшие средние концентрации катионов натрия, аммония и калия отмечены в Китае (северо-запад, Юлинь, и Пекин) [10, 11, 12], кальция – в Китае (Пекин) [11], и в Таджикистане (2016). В 1983 году значительные концентрации ионов кальция зафиксированы в Узбекистане и Туркменистане [4]

Воздействие природных факторов можно оценить, например, по доле площади лесов в общей площади страны. Леса и промышленные предприятия располагаются на территории стран очень неравномерно. На рис.1 построена регрессия, связывающая долю лесов в стране с концентрацией ионов кальция в аэрозоле. Цифры около точек на графике соответствуют номеру строки в табл.1. Отрицательный показатель экспоненты регрессии означает, что более высокая доля площади лесов облегчает выведение из атмосферы аэрозольных катионов.

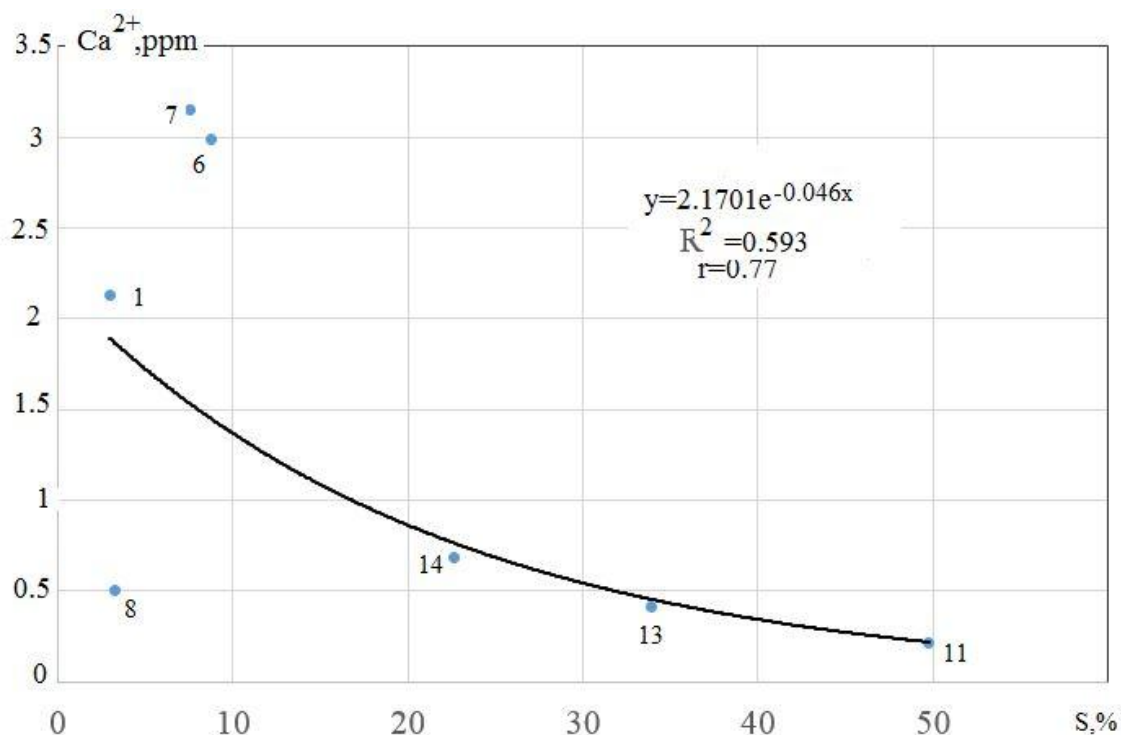


Рис. 1. Корреляция доли площади лесов различных стран с концентрацией катионов кальция в аэрозоле.

Таблица 2

Диапазоны содержания аэрозольных катионов в некоторых регионах мира (ppm).

Источник/катион	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Таджикистан (Душанбе)	0.01-0.87	0.09-8.7	0.15-1.65	0.01-0.41	0.35-6.25
Монголия (Улан-Батор) [22]	3.55-10.16	0-13.18	-	-	-
Монголия (Южная Гоби) [22]	3.38-9.13	-	0.78-1.96	-	1.74-6.07
США (Сан-Хосе) [8]	0.21-2.07	0.03-1.95	0.01-2.84	0.02-0.2	0.03-1.82
Китай (Северо-запад) [11]	2.12-5.56	0.78-49.32	1.32-15.34	0.55-1.26	0.07-4.27
Саудовская Аравия (Мекка) [13]	-	0.5-8.88	0.33-9.31	-	-
Италия (Неаполь) [14]	1.1-3.3	0-0.9	0.3-0.5	0.1-0.4	0.9-2.2
Африка (Кабо Верде) [15]	0.25-12.74	0-0.76	0-0.86	0.05-1.34	0-4.44
Испания (Эльче) [16]	0.06-2.13	0.06-2.59	0.04-2.07	0.01-0.32	0.26-5.5

Заметим, что очищающая роль лесов определяется не только высокой площадью листьев деревьев, способных поглощать частицы аэрозоля, но и обеспечением эффективной циркуляции водяного пара в атмосфере [20].

Очень существенным является также совместное влияние антропогенных и естественных условий. Так, высокая концентрация большинства катионов в атмосфере Китая явно коррелирует с лидерством в производстве цемента, в высоком уровне потребления угля, древесины, удобрений. На душу населения в Китае приходится в 5 раз меньше площади леса по сравнению со средним мировым показателем, что препятствует естественным путям выведения вредных аэрозолей из атмосферы [21].

Данные о диапазонах измеряемых концентраций катионов в атмосфере в Таджикистане и других регионах мира (табл. 2) также характеризуют степень загрязненности атмосферы. Средние содержания катионов, приведенные в табл.1, входят в приведенные диапазоны, однако разброс от наименьшего до наибольшего значения концентрации катионов для различных катионов для различных регионов существенно отличается. Например, максимальная концентрация катионов натрия и магния наблюдается в аэрозоле Улан-Батора. По данным статьи [22] основной вклад в общее загрязнение атмосферного воздуха вносит сжигание топлива на ТЭЦ и в других источниках тепла. Установлено, что основное влияние на содержания катионов в Таджикистане оказывает внесение удобрений, выбросы ТЭЦ, цементного завода и транспорта, а также соли, переносимые со дна высыхающего Аральского моря [23-25].

Таким образом, можно заключить, что содержание аэрозольных катионов в атмосфере густонаселенных городов определяется балансом между интенсивностью источников выбросов катионов в атмосферу и их стоками, особенно достаточно большой площадью лесов. Проведенные исследования показали также, что социально-экономические перемены в Таджикистане привели к серьезным изменениям антропогенного вклада в катионный состав атмосферного аэрозоля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покровский В.А. Гигиена. – М.: Медицина, 1979, 497 с.
2. Безуглая Э.Ю. Мониторинг состояния и загрязнения атмосферы в городах – Л.: Гидрометеозидат, 1986, 200 с.
3. Куценогий К.П., Трубина Л.К. Комплексный мониторинг атмосферных аэрозолей Сибири. – Гео-Сибирь, 2005, с. 9-18.
4. Толмачев Г.Н. Горизонтальное распределение ионно-элементного состава атмосферного аэрозоля над территорией СССР. – Сбор. матер. конф. «Естественные и антропогенные аэрозоли», 2018, с. 142-151
5. Абдуллаев С.Ф., Шарипов С.Р., Фомба К.В. и др. Мониторинг ионного состава атмосферного аэрозоля частиц до 10 мкм (PM10) полуаридной зоны Таджикистана. – Деп. в ГУ НПИЦентр 2018 г., 05.11.18, № 990/013, 14 с.
6. Абдуллаев С.Ф., Шарипов С.Р., Фомба К.В. и др. Ионный состав атмосферного аэрозоля в период CADEX (2014 - 2016) в Таджикистане. – Вестник ТНУ, 2018, № 4, т. 264, с. 115-122.
7. Rupakheti D., Kang S., Rupakheti M., Abdullaev S., Yin X. Columnar aerosol properties and radiative effects over Dushanbe, Tajikistan in Central Asia. – Environmental Pollution 265(2020) 114872 doi.org/ 10.1016/ j.envpol. 2020, 114872.
8. Herrera J., Rodriguez S., Baez A. P. Chemical Composition and Sources of PM10 Particulate Matter Collected in San José, Costa Rica-Atmos. – Sci. J, 2009, v. 3, pp. 124-130.
9. Salve P.R., Krupadam R.J., Wate S.R. A study on major inorganic ion composition of atmospheric aerosols. – J. of Environ. Biology. 2007, v. 28, № 2, pp. 241-244.
10. Chong-Shu Z., Jun-Ji C., Zhen-Xing S., et al. Indoor and Outdoor Chemical Components of PM2.5 in the Rural Areas of Northwestern China. – Aerosol and Air Qual. Res., 2012, v. 12, pp. 1157-1165.
11. Yali L., Zhenxing S., Zhuoyue T. et. al. Aerosols chemical composition, light extinction, and source apportionment near a desert margin city, Yulin, China. – Peer. J., 2020, pp. 1-18.

12. Yan-Ju Liu, Ting-Ting Zhang, Qing-Yang Liu, et. al. Seasonal Variation of physical and Chemical Properties in TSP, PM10 and PM2.5 at a Roadside Site in Beijing and Their Influence on Atmospheric Visibility. – Aerosol and Air Quality Res., 2014, v.14, pp. 954–969.
13. Turki M.A. H. Source apportionment of pm2.5 emissions in Makkah, Saudi Arabia: using a positive matrix factorization model. – Ass. Univ. Bull. Environ. Res., 2017, v. 20, pp.21-34.
14. Chianese E., Timmerio G., Riccio A. PM2.5 and PM10 in the urban area of Naples: chemical composition, chemical properties and influence of air masses origin. – J. of Atmos. Chem., 2019, v. 76, pp. 151-169.
15. Fomba K. W., Müller K., van Pinxteren D. et al. Long-term chemical characterization of tropical and marine aerosols at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO) from 2007 to 2011. – Atmos. Chem. Phys., 2014, v. 14, pp. 8883-8904.
16. Lorena Moreno M.C. Ambientales. Variabilidad de la composición química mayoritaria de la fracción PM10 en Elche – Mígel Hrándz Univ., 2016, pp.1-40.
17. Titos G., Lyamani H., Pandolfi, M., et. al. Identification of fine (PM1) and coarse (PM10-1) sources of particulate matter in an urban environment. – Atmospheric Environment., 2014, V.14, pp. 1-54.
18. Интернет ресурс: ru.wikipedia.org/wiki/Сельское_хозяйство_Таджикистана
19. Интернет ресурс: www.mfa.tj/tg/main/tojikiston/malumoti-umumi
20. Gorshkov V.G., Makarieva A.M. (2007) Biotic pump of atmospheric moisture as driver of the hydrological cycle on land. – Hydrology and Earth System Sciences, 11, 1013-1033.
21. Аргучинцев, В.К., Ариунсанаа, Б.-Э., Аргучинцева А.В. Распределение примесей в атмосфере г. Улан-Батора. – Известия Иркутского Гос. Унив., 2013, т. 6, № 2, с. 35-46.
22. Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Стариков А.В. Результаты исследований ионного состава аэрозолей в атмосфере Монголии. – Оптика атмосферы и океана, 2013, № 6, с. 472-477.
23. Интернет ресурс: <https://gnoom63.livejournal.com/11731.html> [Дата обращения - 18.06.2021г.]
24. Назаров Б.И., Ивлев Л.С. Абдуллаев С.Ф. Исследования структуры и свойств пылевых и аэрозольобразующих примесей в аридной зоне юго – восточных районов Центральной Азии и их влияния на региональный климат. – Душанбе: Ирфон, 2015, 482 с.
25. Назаров Б.И., Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А. Атмосферный аэрозоль Центральной Азии. – Душанбе: Дониш, 2017, 416 с.

С.Р.ШАРИПОВ

ТАРКИБИ КАТИОНИИ АЭРОЗОЛИ АМОСФЕРАИ МИНТАҚАИ НИМХУШКИ ТОЧИКИСТОН

Донишгоҳи давлатии Қӯлоб ба номи А.Рӯдакӣ

Дар мақола натиҷаҳои ҷенкунии таркиби катионии аэрозолҳои атмосфера (Na^+ , NH_4^+ , K^+ ва Mg^{2+}), дар минтақаи нимхушкҳои Тоҷикистон, инчунин муқоисаи онҳо бо дигар минтақаҳои ҷаҳон оварда шудааст. Муайян карда шуд, ки дар байни панҷ катионҳои санҷидашуда дар минтақаи нимхушкҳои Тоҷикистон консентратсияи ионҳои калсий аз ҳама зиёд аст. Сабаби баланд шудани консентратсияи ионҳои калсий нерӯгоҳи барқию гармидиҳӣ, заводи «Тоҷиксемент» ва воситаи нақлиёт мебошад.

Калимаҳои калидӣ: аэрозол, таркиби катионӣ, зарраҳои муалак.

S.R.SHARIPOV

**THE CATIONIC COMPOSITION OF THE ATMOSPHERIC AEROSOL OF
THE SEMI-ARID ZONE OF TAJIKISTAN**

A.Rudaki Kulob State University

The article presents the results of measuring the cationic composition of atmospheric aerosol (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) in the semi-arid zone of Tajikistan, as well as their comparison with other regions of the world. It was found that among the five tested cations, the highest concentration in the semi-arid zone of Tajikistan is for calcium ions. The reason for the high concentration of calcium is the thermal power plant, the plant "Tajikcement" and transport.

Key words: aerosol, cationic composition, suspended particles.

УДК 547.992.2

М.А.ХАЛИКОВА, Х.Б.КАБГОВ, И.Ф.РАХИМОВ, С.Ш.САФАРОВ

**ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК ДОБАВКА К КОРМАМ
ДЛЯ ДОМАШНИХ ПТИЦ**

*Институт химии им.В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана
Поступила в редакцию 22.02.2022 г.*

Разными исследователями было проведено изучение различных пищевых добавок, включая гуминовые вещества (ГВ), которые использовались в кормах для домашнего скота и домашних птиц. Гуминовые вещества представляют собой естественный продукт, поскольку они являются результатом разложения органических веществ и обычно находятся в почве и природной воде. Активные компоненты ГВ состоят из гуминовых кислот (ГК). Гуминовые кислоты были использованы в качестве альтернативы антибиотикам, как стимуляторы роста, улучшающие здоровье домашних птиц и животных. Исследования показали, что вес цыплят-бройлеров увеличивается на 15%, когда в рацион домашних птиц, путём выпаивания, добавляют ГК в виде 0.0025% водного раствора, а у кур-несушек яйценоскость увеличивается на 5.7% и наблюдается увеличение веса яйца на 0.8%.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, гуминовые вещества, цыплята-бройлеры, куры-несушки, увеличение веса, увеличенная яйценоскость.

Введение

Антибиотики широко используются для улучшения здоровья животных [1]. Однако замечено, что антибиотики имеют отрицательный эффект, потому что их остаточные содержания в продуктах из домашней птицы вызывают много проблем, связанных со здоровьем человека [2]. Так, антибиотики запрещены в Европейском союзе, как стимуляторы роста, потому что они вызывают у птиц бактериальную устойчивость [3]. Имеется высокая потребность исследовать альтернативные добавки вместо антибиотиков, чтобы улучшить производство домашней птицы. В наше время органические кислоты, растительные экстракты, ферменты и пробиотики используются в качестве стимуляторов роста [4-9].

Адрес для корреспонденции: Сафаров Сайфидин Шахобидинович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии НАНТ, E-mail: cafi@mail.ru

Использование органических кислот получило значение как стимуляторов роста и как замена антибиотиков, способствующих эффективности выращивания домашней птицы [3, 10]. Гуматы или гуминовые вещества (ГВ) проявили себя как стимуляторы скорости прорастания семян. В переходе питательных микроэлементов от почвы до растений они улучшали удержание воды и увеличивали количество микробов в почвах. ГВ состоят из гуминовой кислоты (ГК), гумуса, ульминовой кислоты, фульвовой кислоты и других веществ [11, 12]. Дальнейшее использование их в кормах для животных является актуальным. Использование ГК очень важно, как альтернатива стимуляторам роста, они способствуют росту домашней птицы [3, 13]. Кроме того, ГК широко используются в качестве альтернативного заменителя антибиотиков для улучшения работоспособности птицы и её здоровья [14]. Некоторые учёные исследовали эффект использования ГК в качестве стимулятора роста у домашней птицы и получили положительные результаты [15, 16]. Использование ГК способствовало увеличению иммунитета птицы и уменьшению различных видов заболеваний [17]. Другие авторы выявили, что у бройлеров ГК улучшали энергию перевариваемости подвздошной кишки и способствовали удержанию питательных веществ [18]. Кроме того, ГК может действовать как антибактериальное средство, уменьшать рост плесени и, следовательно, снижать уровень токсичности [17].

Структура и механизмы действия ГК

Гуминовые кислоты были определены, как органическое вещество, полученное при разложении органических веществ и имеющее длинную молекулярную цепь и большую молекулярную массу. Гуминовые кислоты нерастворимы в сильных кислотах и имеют рН ниже 2, и это могло быть разрешимо в щелочной среде [19]. Вещества, подобные ГК, имеют средний молекулярный размер, и их молекулярная масса варьирует от 5 000 до 100 000 Да (дальтоны). В этих веществах пропорция кислорода составляет 33-36% и азота 4% [20]. Структура ГК представлена на рис. 1. Механизм, которым ГВ воздействуют на домашнюю птицу, в основном неизвестен. Есть ограниченное количество исследований, таких как [21, 22], которые показали, что ГВ увеличивают рост посредством изменения питательного метаболизма. Гуминовые вещества играют существенную роль в повышении продуктивности домашней птицы из-за их химического состава. Они содержат белки, витамины, пищеварительные ферменты, а также антибактериальные вещества и иммуностимулирующие агенты. Кроме того, у ГВ есть способность изменять микрофлору кишечника, они увеличивают количество полезных бактерий [23]. Как указано ранее в исследовании [22], ГК оказывали важное влияние на глубину склепа в ворсинках тощей кишки бройлера. Рост ворсинок обычно зависит от токсичных веществ, рН и микрофлоры в кишечнике, ГК уменьшает рН и количество патогенных бактерий в кишечнике. Таким образом, ГК оказывают благотворное влияние на жизнедеятельность домашней птицы через экосистемы в желудочно-кишечном тракте [22].

Обсуждение результатов

Исходя из полезных свойств ГВ в развитии домашних птиц, мы выбрали в качестве объекта исследования гуминовые вещества, приготовленные в Институте химии НАН Таджикистана [25], цыплят-бройлеров, а также кур-несушек ООО «Голден микс».

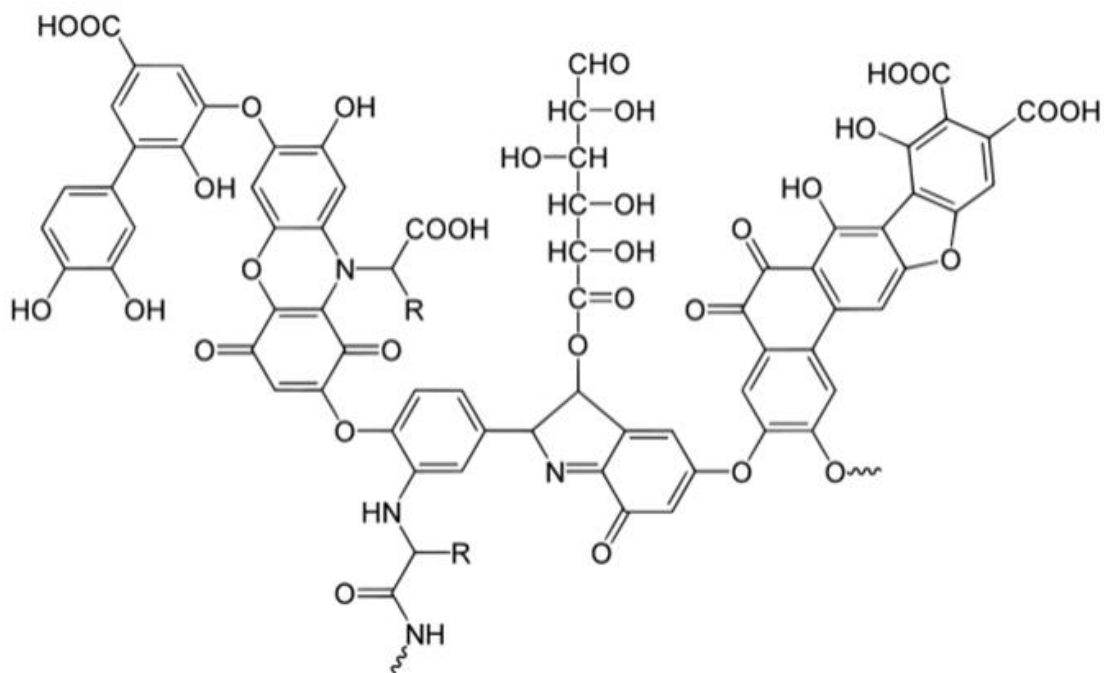


Рис. 1. Средняя химическая формула гуминовых кислот ($C_{18}H_{186}O_{89}N_9S$).

Гуминовая кислота как стимулятор роста

Для исследования мы брали две группы цыплят по 500 голов одинакового возраста с одинаковым рационом питания. Цыплят первой группы кормили с 1 по 10 день комбикормом марки «старт», с 11 по 20 день – комбикормом марки «рост»-а, в остальное время – комбикормом (КК) марки «финиш». Цыплятам второй группы дополнительно давали препарат гуминовых кислот (ПГК) в виде 0.0025% водного раствора путём выпаивания. Эффективность препарата оценивали по увеличению привеса цыплят. Взвешивание цыплят проводили еженедельно (табл. 1).

Из табл.1 видно, что увеличение привеса цыплят-бройлеров в опытной группе к сроку забоя составило 15%. Таким образом, применение препарата гуминовых кислот цыплятами-бройлерами способствует увеличению их привеса на 15% относительно контрольной группы.

Таблица 1

Данные взвешивания цыплят в контрольной и опытной группах

Возраст цыплят, день	Группа цыплят	
	контрольная (КК)	опытная (КК+ПГК)
1	56	58.8 (+5%)
7	185	197.95 (+7%)
14	473	55.57 (+9%)
21	916	1007.6 (+10%)
28	1479	1641.69 (+11%)
35	2113	2387.69 (+13%)
42	2768	3183.2 (+15%)

Далее исследовали эффективность ГВ на кур-несушек кросса ООО «Голден микс». Для этого также мы брали кур-несушек в суточном возрасте в количестве 1000 голов, из них были сформированы две группы по 500 голов. Кур первой группы кормили типовым комбикормом (КК). Курам второй группы дополнительно давали препарат гуминовых кислот (ПГК) в виде 0.0025% водного раствора путём выпаивания. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели кур-несушек в контрольной и опытной группах

Показатель	Группа кур-несушек	
	контрольная (КК)	опытная (КК+ПГК)
Яйценоскость за 68 нед. жизни на среднюю несушку, шт.	295	312 (+5.7%)
Средняя масса яиц, г: у 30-недельных кур	60.5	60.92 (+0.7%)
у 52-недельных кур	66.8	67.33 (+0.8%)
Живая масса кур, кг: 18-недельных	1.62	1.8 (+11%)
52-недельных	2.06	2.33 (+13%)
Вывод молодняка, %	82.4	84 (+1.6%)

Из табл. 2 видно, что применение препарата гуминовых кислот для кур-несушек способствует увеличению их привеса на 13% и яйценоскости – на 5.7%, средней массы яиц – на 0.75%, выводимости молодняка – на 1.6%.

Использование гуматов в пище домашней птицы, как альтернативной добавки к питательному рациону, получило высокое значение, особенно после запрета использования антибиотиков, как усилителя роста в Европе [3]. Проведённые исследования, представленные здесь, мы надеемся, будут полезны для диетологов, ветеринаров, студентов, исследователей и производителей домашней птицы.

Извлечение ГК

Извлечение ГК проводилось при комнатной температуре (20°C) водными растворами гидроксида натрия с последующим отстаиванием. Для исследования зависимости выхода ГК от концентрации раствора щёлочи, одинаковые навески угля заливали равными объёмами растворов NaOH разных концентраций (от 0.1 до 3.0 моль/л). Соотношение

раствор щёлочи-уголь (Ж:Т) в серии было 20:1. Продолжительность процесса от 2 часов до суток. Полученный щелочной экстракт отделяли от остаточного угля на центрифуге при скорости вращения 4000 оборотов в минуту в течение 15 мин. ГК осаждали 5% соляной кислотой, осадок центрифугировали и многократно промывали водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Промытый осадок ГК высушивали при температуре 40-50°C, выход составляет 40-50% на вес угля.

Выводы

Применение ГВ в качестве пищевых добавок и как альтернативы антибиотикам является перспективным. При добавлении ГВ в рацион домашних птиц в виде 0.0025% водного раствора путём выпаивания были получены хорошие результаты. Было замечено, что у цыплят-бройлеров вес увеличился на 15%, у кур-несушек яйценоскость увеличилась на 5.7%, и вес яйца увеличился на 0.8%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dibner J.J., Buttin P. Use of organic acids as a model to study the impact of gut microflora on nutrition and metabolism. – J. Appl. Poult. Res., 2002, № 11, pp. 453-463.
2. Donoghue D.J. Antibiotic residues in poultry tissues and eggs: human health concerns? – Poult. Sci., 2003, № 82, pp.618-621.
3. Mutus R., Kocabagli N., Alp M., Acar N., Eren M., Gezen S.S. The effect of dietary probiotic supplementation on tibial bone characteristics and strength in broilers. – Poult. Sci., 2006, № 85, pp.1621-1625.
4. Griggs J.P., Jacob J.P. Alternatives to antibiotics for organic poultry production. – J. Appl. Poult. Res., 2005, № 14, pp.750-756.
5. Abd El-Hack M.E., Alagawany M. Performance, egg quality, blood profile, immune function, and antioxidant enzyme activities in laying hens fed diets with thyme powder. – J. Anim. Feed Sci., 2015, № 24, pp.127-133.
6. Alagawany M., Abd El-Hack M.E. The effect of rosemary herb as a dietary supplement on performance, egg quality, serum biochemical parameters, and oxidative status in laying hens. – J. Anim. Feed Sci., 2015, № 24, pp.341-347.
7. Dhama K., Latheef S. K., Mani S., Abdul Samad H., Karthik K., Tiwari R., Khan R.U., Alagawany M., Mayada R.F., Alam G.M., Laudadio V., Tufarelli V. Multiple beneficial applications and modes of action of herbs in poultry health and production. A review. – Int. J. Pharmacol., 2015, № 11, pp.152-176.
8. Abdi E., Babapour S., Majnounian B., Amiri G.Z., Deljouei. A. How does organic matter affect the physical and mechanical properties of forest soil. – J. For. Res., 2018, № 29, pp.657-662.
9. Alagawany M., Abd El-Hack M.E., Farag M.R., Sachan S., Karthik K., Khama K. The use of probiotics as eco-friendly alternatives for antibiotics in poultry nutrition. Environ. – Sci. Pollut. Res. Int., 2018, № 25, pp.10611-10618.
10. Ur Rehman Z., Haq A.U., Akram N., Abd El-Hack M.E., Saeed M., Ur Rehman S., Meng C., Alagawany M., Sayab M., Dhama K., Ding C. Growth performance, intestinal histomorphology, blood hematology and serum metabolites of broilers chickens fed diet supplemented with graded levels of acetic acid. – Int. J. Pharmacol., 2016, № 12, pp.874-883.

11. Peña-Méndez E.M., Havel J., Patočka J. Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. – *J. Appl. Biomed.*, 2005, № 3, pp.13-24.
12. Arif M., Rehman A., Saeed M., Abd El-Hack M.E., Arain M.A., Haseebarsad M., Zakria H.M., Abbasi I.H. Impacts of dietary humic acid supplementation on growth performance, some blood metabolites and carcass traits of broiler chicks. – *Indian J. Anim. Sci.*, 2016, № 86, pp.1073-1078.
13. Arafat R.Y., Khan S.H., Baig S. Evaluation of humic acid as an aflatoxin binder in broiler chickens. – *Ann. Anim. Sci.*, 2017, № 17, pp. 241-255.
14. Ceylan N., Ciftci I., Ilhan Z. The effects of some alternative feed additives for antibiotic growth promoters on the performance and gut microflora of broiler chicks. – *Turk. J. Vet. Anim. Sci.*, 2003, № 27, pp.727-733.
15. Kamel M.M., Elhady M., El Iraqi K.G., Wahba F. Biological immune stimulants effects on immune response, behavioural and productive performance of broilers. – *Egypt. Poult. Sci. J.*, 2015, № 35, pp.691-702.
16. Sahin A., Iskender H., Terim K.K., Altinkaynak K., Hayirli A., Gonultas A., Kaynar O. The effect of humic acid substances on the thyroid function and structure in lead poisoning. – *Rev. Bras. Cienc. Avic.*, 2016, № 18, pp.649-654.
17. Arif M., Alagawany M., Abd El-Hack M.E., Saeed M., Arain M.A., Elnesr S.S. Humic acid as a feed additive in poultry diets: a review. – *IJVR*, 2019, vol.20, №3, ser.№ 68, pp.167-172.
18. Gomez-Rosales S., Angeles M.D. Addition of a worm leachate as source of humic substances in the drinking water of broiler chickens. – *Asian-Australas. J. Anim. Sci.*, 2015, № 28, pp.215-222.
19. Islam K., Schuhmacher A., Gropp J. Humic acid substances in animal agriculture. – *Pak. J. Nutr.*, 2005, № 4, pp.126-134.
20. Islam K., Schuhmacher A., Aupperle H., Gropp J. Fumaric acid in broiler nutrition: a dose titration study and safety aspects. – *Int. J. Poult. Sci.*, 2008, № 7, pp.903-907.
21. Abdel-Mageed M. Effect of using organic acids on performance of japanese quail fed optimal and sub-optimal energy and protein levels 2. Butyric acid. – *Egypt. Poult. Sci. J.*, 2012, № 32, pp.625-644.
22. Taklimi S.M., Ghahri H., Isakan M.A. Influence of different levels of humic acid and esterified glucomannan on growth performance and intestinal morphology of broiler chickens. – *Agric. Sci.*, 2012, № 3, pp.663-668.
23. Schepetkin I.A., Khlebnikov A.I., Ah S.Y., Woo S.B., Jeong C.S., Klubachuk O.N., Kwon B.S. Characterization and biological activities of humic substances from mumie. – *J. Agric. Food Chem.*, 2003, № 51, pp.5245- 5254.
24. Ozturk E., Ocak N., Coskun I., Turhan S., Erener G. Effects of humic substances supplementation provided through drinking water on performance, carcass traits and meat quality of broilers. – *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr.*, 2010, № 94, pp. 78-85.
25. Кабров Х.Б. Рабочий материал. – Душанбе, 2022, с.1-10.

М.А.ҲОЛИКОВА, Х.Б.КАБГОВ, И.Ф.РАХИМОВ, С.Ш.САФАРОВ

КИСЛОТАҲОИ ГУМИНӢ ҲАМЧУН МАВОДИ ИЛОВА БАРОИ ХУРОКИ ПАРАНДАҲОИ ХОНАГӢ

Институти химияи ба номи В.И.Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Омӯзиши ғизои иловагӣ бо таҳқиқотҳои гуногун, аз ҷумла моддаҳои гуминӣ (МГ), ки дар таъоми чорво ва паррандагони хонагӣ истифода мешаванд омӯхта шудаанд. Моддаҳои гуминӣ як масулоти табиӣ мебошанд, зеро онҳо натиҷаи тақсироти моддаҳои органикӣ мебошанд ва одатан дар хок ва оби табиӣ ҷойгиранд. Ҷузъҳои фаъоли МГ аз кислотаҳои гуминӣ (КГ) иборатанд. Кислотаҳои гуминӣ ҳамчун антибиотикҳо барои рушди беҳтар кардани қори паррандаҳо ва саломатӣ истифода мешаванд. Таҳқиқот нишон дод, ки ҳамаи ҷӯҷаҳои бройлерҳо 15% афзоиш меёбанд, хангоми ба хӯроки онҳо илова кардани 0.0025 % маҳлули обии КГ 5.7% афзоиш ёфта ва зиёдшавии вазни тухм ба 0.8% ба назар мерасад.

Калимаҳои калидӣ: кислотаҳои гуминӣ, моддаҳои гуминӣ, ҷӯҷаҳои бройлерӣ, мурғҳои нукл, зиёдшавии вазн, афзоиши истеҳсоли тухм.

M.A.KHALIKOVA, H.B.KABGOV, I.F.RAHIMOV, S.Sh.SAFAROV

HUMIC ACIDS AS A FEED ADDITIVE IN POULTRY DIETS

V.I.Nikitin Institute of Chemistry, National Academy of Sciences of Tajikistan

Many studies tested different feed additives, among these additives, humic substances (HS) have been used in livestock and poultry diets. Humic substances commonly present in nature as they are created from the organic matter decomposition, and are normally found in the soil and natural water. Active components of HS consist of humic acids (HA), humus, ulmic acid, fulvic acid, humin and certain microelements. Humic acids is widely used as an alternative growth promoter for antibiotics in improving poultry performance and health. The study showed that the whole broiler chickens increased by 15% when in the diet of poultry, HA was added in the form of a 0.0025% aqueous solution by drinking, and in laying hens, egg production increased by 5.7% and an increase in whole eggs by 0.8% was observed.

Key words: humic acid, humic substances, broiler chickens, laying hens, weight gain, increased egg production.

УДК 549.621.4 (575.3)

Н.М.ДЖАМОЛОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ
СИЕНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУРПИ ТАДЖИКИСТАНА СМЕСЬЮ
МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ**

Институт химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана

Поступила в редакцию 17.03.2022 г.

В данной статье приведены результаты разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи смесью минеральных кислот ($H_3PO_4 + HNO_3$). Определен химический и минералогический состав нефелиновых сиенитов. Найдены оптимальные параметры разложения руды смесью минеральных кислот. Рекомендованы следующие условия разложения нефелиновых сиенитов: обжиг при 500-600°C, продолжительность обжига 1 час, температура кислотного разложения 98°C в течение 1 часа, концентрация кислот H_3PO_4 – 30%, HNO_3 – 40% и размер частиц 0.1 мм. При этих оптимальных параметрах извлечение Al_2O_3 составляет 47.5% и Fe_2O_3 – 83.5%. Разработана принципиальная технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов со смешанными минеральными кислотами.

Ключевые слова: нефелиновые сиениты, Турпи, фосфорная кислота, азотная кислота, оптимальные условия, степень извлечения, технологическая схема, разложение.

В Таджикистане действует крупное предприятие по получению металлического алюминия – ОАО «ТалКо», которое получает металлы путём электролиза криолит-глинозёмного расплава. Из-за того, что в Таджикистане отсутствуют месторождения качественных бокситов, возникает необходимость импортировать глинозём из-за рубежа.

Как известно, глинозём получают по методу Байера, и этот способ применяется для качественных глинозёмсодержащих руд. При переработке низкокачественных алюмосодержащих руд, которые в Таджикистане находятся в достаточных количествах, приме-

Адрес для корреспонденции: Джамолов Нурмухамед Махмаджонович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул.Айни, 299/2, Институт химии НАНТ. E-mail: nurmuhammadj1993@gmail.com

няют кислотные методы переработки руд, так как в начальной стадии можно выделить в раствор полезные компоненты и кремнезём остаётся в осадке.

Одним из перспективных месторождений алюмосиликатных руд Таджикистана является месторождение нефелиновых сиенитов Турпи, из руд которого при комплексной их переработке можно получить глинозём, коагулянты для очистки вод, удобрения, соду, поташ, строительные материалы и другие полезные компоненты. Поэтому промышленное комплексное освоение этих руд является выгодным и актуальным.

В работах [1-5] изучено кислотное разложение нефелиновых сиенитов отдельными минеральными кислотами. В этих работах исследованы физико-химические основы кислотного разложения нефелиновых сиенитов Таджикистана. Найдены оптимальные условия проведения процесса кислотного разложения. Предложены принципиальные технологические схемы переработки руды месторождения Турпи Таджикистана.

В [2, 5] изложены физико-химические основы отдельных стадий технологии серно- и серноокислотного разложения алюмосиликатных руд, охарактеризованы физико-химические и потребительские свойства получаемых полезных продуктов.

Значительный объём исследований по кислотному разложению алюмосодержащих руд выполнен под руководством Ю.А.Лайнера [6-8]. Физико-химические и технологические основы серноокислотной переработки различных видов алюмосиликатного сырья выполнены В.С.Сажиным и А.К.Запольским [9, 10].

В литературе отсутствуют данные о переработке нефелиновых сиенитов смешанными кислотами.

Целью данной работы является изучение разложения нефелиновых сиенитов смесью минеральных кислот для получения ряда ценных веществ, а также минеральных удобрений.

Методика эксперимента

При разработке технологии получения полезных компонентов из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи провели химический и минералогический анализ руд (табл.1).

Таблица 1

Химический и минералогический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

Название породы	Содержание компонентов, мас%						
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	п.п.п
Нефелиновые сиениты	22	5.5	53.5	6	7.15	3	2.85
Минералы	Формула					Содержание (мас%)	
Нефелин	Na ₃ K[AlSiO ₄]					25.5	
Альбит	Na[AlSi ₃ O ₈]					25.8	
Ортоклаз Микроклин	K[AlSi ₃ O ₈]					35.1	
Биотит	K{(Mg,Fe ²⁺) ₃ [Al,Fe ³⁺ Si ₃ O ₁₀](OH ₂)}					6.9	
Анортит	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]					4.6	
Кальцит	CaCO ₃					2.0	
						99.9	

Как видно из табл.1, нефелиновые сиениты наряду с глинозёмом содержат железо-, калий- и натрийсодержащие минералы.

Проведён дифференциально-термический (ДТА) и рентгенофазовый анализ (РФА) образцов нефелиновых сиенитов. Данные ДТА и РФА совпадают с данными работ [1, 2].

Для работы использовали фосфорную и азотную кислоту различной концентрации марки «хч».

Перед разложением руду предварительно обжигали в муфельной печи при температуре 500-600°C в течение 60 минут, затем проводили кислотное разложение со смесью кислот, с целью повышения степени извлечения оксидов алюминия, железа и др. ценных продуктов.

Без предварительного обжига степени извлечения полезных компонентов незначительны, при обжиге степени извлечения значительно возросли. На рис.1 приведены результаты кислотного разложения нефелинового сиенита в зависимости от температуры, продолжительности процесса и концентрации кислот.

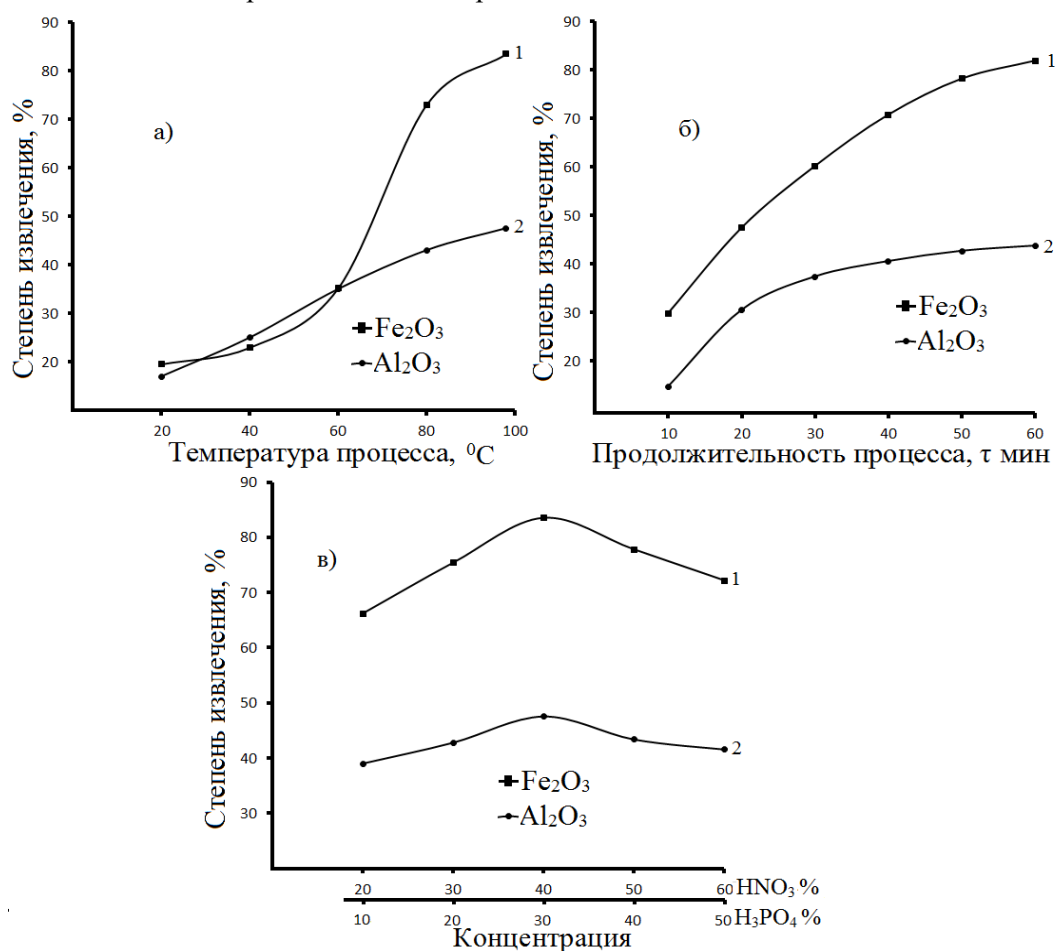


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Fe₂O₃ (1) и Al₂O₃ (2) в раствор от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации смеси кислот (в) при кислотном разложении нефелиновых сиенитов.

Как видно из рис. 1а, максимальная степень извлечения компонентов достигается при температуре 98°C и составляет: для Al_2O_3 – 47.51%, для Fe_2O_3 – 83.5%.

Зависимость степени извлечения оксидов алюминия и железа от продолжительности кислотной обработки изучали в интервале 10-60 мин (рис.1б). Максимальная степень извлечения оксидов достигается при обработке нефелиновых сиенитов смесью кислот H_3PO_4 – 30%, HNO_3 – 40% в течение 60 мин.

Влияние концентрации H_3PO_4 и HNO_3 на разложение руды изучали в интервале: для H_3PO_4 – 10-50%, а для HNO_3 – 20-60%, неизменными факторами процесса являлись: температура 98°C, продолжительность процесса обработки 60 мин. Как видно из рис.1в, максимальное извлечение оксидов достигается при обработке руды 30% фосфорной 40% азотной кислотами.

В табл. 2 приведены результаты разложения нефелиновых сиенитов отдельными кислотами и смесью кислот H_3PO_4 и HNO_3 .

Таблица 2

Сравнительная таблица разложения нефелиновых сиенитов минеральными кислотами

Наименование кислоты	Содержание оксидов, %				
	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3
HCl - 20% [4]	-	71.8	39.5	98.8	50.8
H_2SO_4 - 50% [1]	-	-	-	65.45	44.6
HNO_3 - 40% [6]	-	-	-	80.67	40.43
H_3PO_4 - 30% [5,6]	-	-	-	55.5	43.43
$HNO_3+H_3PO_4$ - смесь 40+30%	-	-	-	83.5	47.51

На рис. 2 представлена сравнительная оценка нефелиновых сиенитов после обжига и с последующей обработкой смесью кислот H_3PO_4 и HNO_3 .

Таким образом, можно рекомендовать следующие условия разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. Обжиг при температуре 500-600°C, продолжительность обжига 1 час, температура кислотного разложения со смешанными кислотами 98°C, продолжительность обработки 1 час, концентрация кислот: фосфорная – 30%, азотная – 40% и размер частиц 0.1 мм. При этих условиях извлечение Al_2O_3 составляет 47.51%, а Fe_2O_3 – 83.5%.

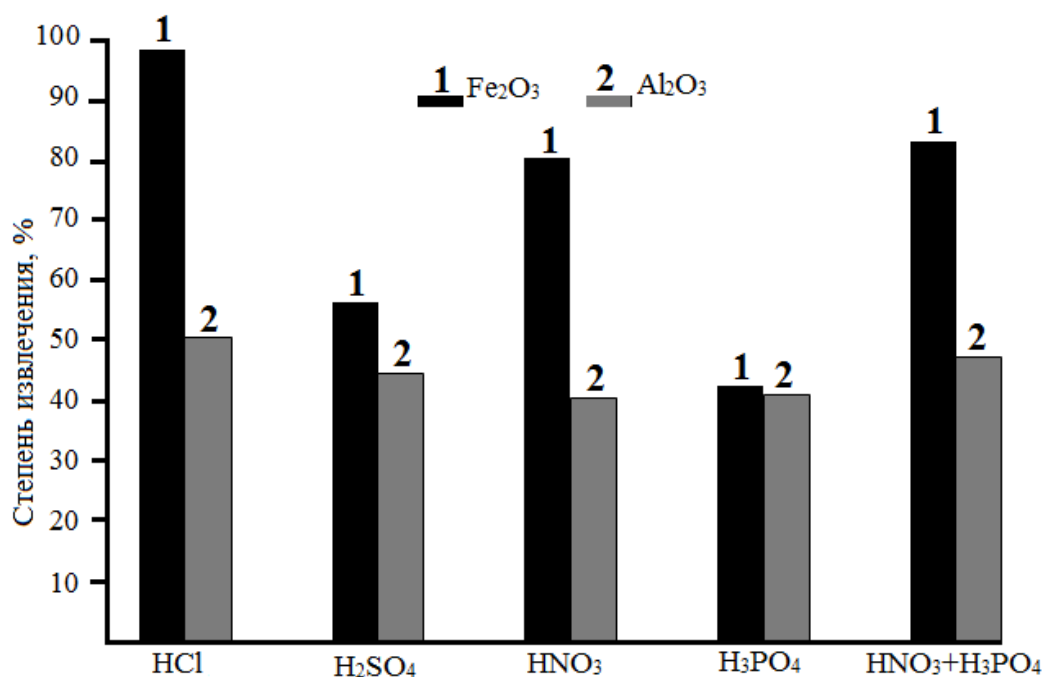


Рис. 2. Гистограмма зависимости степени извлечения оксидов алюминия и железа в раствор при переработке минеральными кислотами и смесью азотной и фосфорной кислот.

Результаты и их обсуждение

Как показывают проведённые исследования, смесь кислот H₃PO₄ и HNO₃ выгодно использовать при кислотной переработке нефелиновых сиенитов Таджикистана.

Разложение смесью фосфорной и азотной кислоты даёт более оптимальную степень разложения руды, чем смесью с другими минеральными кислотами, за исключением HCl.

Разработана принципиальная технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана смесью минеральных кислот. Технологическая схема переработки включает в себя следующие основные стадии:

- измельчение сырья до размера частиц 0.1мм;
- обжиг при температуре 500-600°C в течение 60 мин;
- кислотное разложение смесью кислот (40% HNO₃ и 30% H₃PO₄);
- разделение пульпы отстаиванием и фильтрованием (рис.3).

При кислотном разложении нефелиновых сиенитов в раствор извлекаются смесь фосфатов Al и Fe и нитратов Na и K. В осадок выпадают нерастворимые SiO₂, соли тяжёлых металлов и п.п.п.

Из раствора, содержащего фосфаты алюминия и железа и незначительное количество нитратов натрия и калия, при переработке гидроксидом натрия выпадают в осадок гидроксиды алюминия и железа, в растворе остаются нитраты и гидроксиды натрия и калия.

Твёрдый осадок, состоящий из нерастворимых солей тяжёлых металлов, SiO_2 , и п.п.п., может быть использован как сырьё для производства строительных материалов.

После отделения твёрдого осадка гидроксидов алюминия и железа от солей натрия и калия фильтрованием и при изменении pH раствора в осадок выпадает нерастворимый $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в раствор переходит $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, который при нагревании разлагается на Al_2O_3 и H_2O . Полученный глинозём может быть использован как сырьё для получения металлического алюминия.

Таким образом, можно рекомендовать следующие условия разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи: обработка смесью фосфорной и азотной кислот 60 мин, концентрация фосфорной кислоты 30%, азотной кислоты 40%, размер частиц 0.1 мм. При этих условиях извлечение Al_2O_3 составляет 47.51%, Fe_2O_3 – 83.5%.

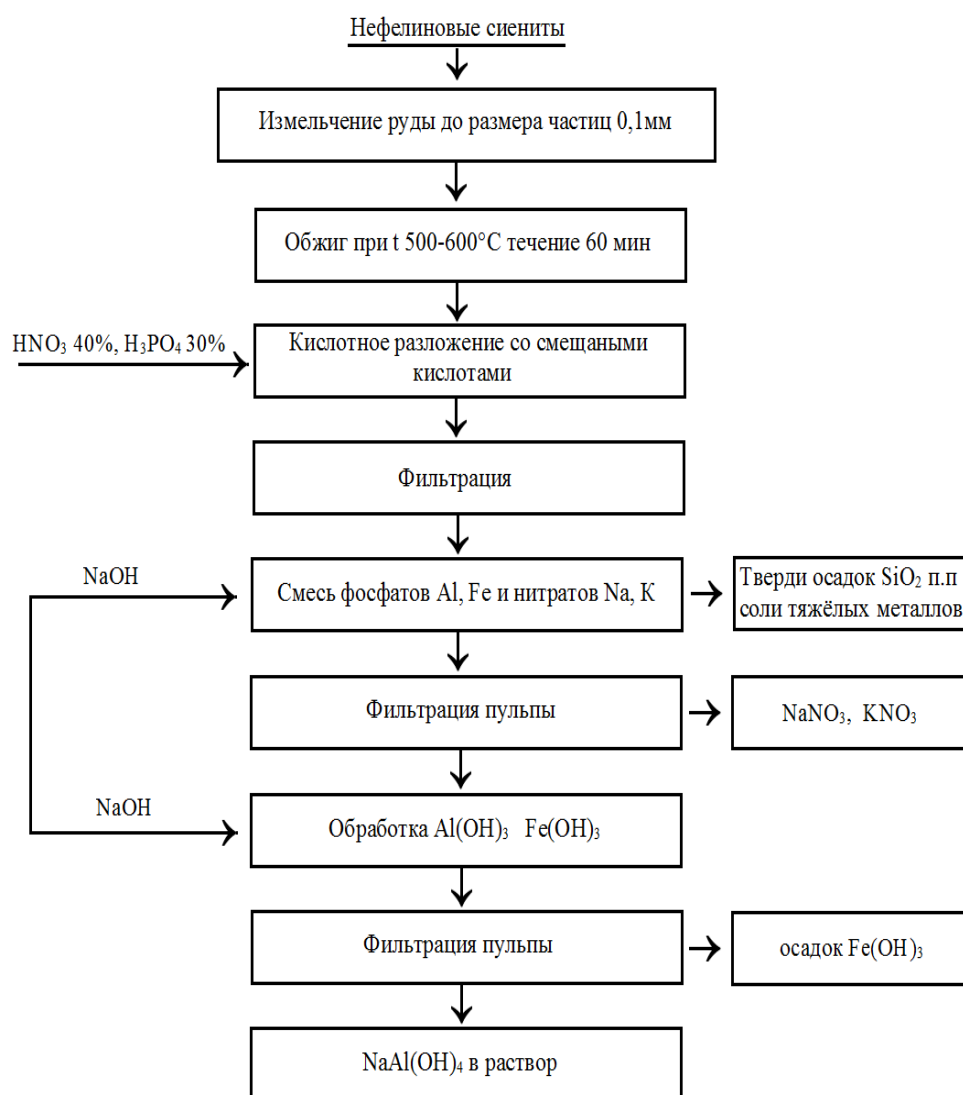


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов после обжига и последующей обработки смесью кислот H_3PO_4 и HNO_3 .

В результате проведённых исследований было установлено, что нефелиновые сиениты месторождения Турпи являются перспективным сырьём при их комплексной переработке минеральными кислотами. Смесь фосфорной и азотной кислот даёт возможность получить наряду с глинозёмом другие полезные компоненты, в том числе фосфор- и азотсодержащие удобрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирсаидов У.М., Сафиев Х.С. Комплексная переработка низкокачественного алюмосодержащего сырья. – Душанбе, 1998, 238 с.
2. Запольский А.К., Мирзоев Б., Сафиев Х. Исследование вскрываемости нефелиновых сиенитов месторождения Турпи ТаджССР. – ДАН Тадж.ССР, 1984, т. 27, № 11, с. 665-658.
3. Сафиев Х.С., Мирзоев Б., Запольский А.К., Мирсаидов У. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР. – ДАН Тадж.ССР, 1989, т. 32, № 8, с. 536-540.
4. Сатторова М.А., Таджибаев Г., Сафиев Х.С., Мирзоев Б. Физико-химические исследования продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи. – Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата, 1992, № 4, с. 51-55.
5. Мирсаидов У.М., Маматов Э.Д. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатного сырья Таджикистана. – Душанбе: Дониш, 2013, 215 с.
6. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка некоторых видов алюмосодержащего сырья кислотными способами. – Цв. металлургия. Научные поиски, перспективы: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1976, с. 259.
7. Лайнер Ю.А. Кислотная переработка алюмосодержащего сырья с получением глинозёма, солей алюминия, соды, поташа и других продуктов. – М., 1976, 21 с. Деп. в ВИНТИ.
8. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюмосодержащего сырья кислотными способами. – М.: Наука, 1982, 208 с.
9. Сажин В.С., Запольский А.К. О перспективах применения кислотных методов переработки высококремнистого алюминиевого сырья. – Цв. металлы, 1969, № 2, с. 47-55.
10. Запольский А.К., Сажин В.С., Захарова Н.Н. О выделении глинозёма в твёрдую фазу из сернокислых растворов. – Украинский химический журнал, 1971, т. 37, вып. 4, с. 378-383.

Н.М.ЧАМОЛОВ

АСОСҲОИ ФИЗИКИЮ-ХИМИЯВИИ КОРКАРДИ СИЕНИТҲОИ НЕФЕЛИНИИ КОНИ ТУРПИИ ТОҶИКИСТОН БО ОМЕХТАИ КИСЛОТАҲО

Институти химияи ба номи В.И.Никитини АМИ Тоҷикистон

Дар мақолаи мазкур натиҷаҳои таҷзияи нефелинҳои сиенити кони Турпи Тоҷикистон бо омехтаи кислотаҳои минералӣ ($H_3PO_4 + HNO_3$) оварда шудаанд. Тақриби химиявӣ ва минерологии нефелинҳои сиенитӣ муайян карда шудааст. Параметрҳои оптималии таҷзияи маъдан бо омехтаи кислотаҳо пайдо карда шудааст. Барои таҷзияи нефелинҳои сиенитӣ шароитҳои зерин тавсия дода мешавад: гудозиш дар ҳароратҳои $500-600^\circ C$, давомнокии гудозиш 1 соат, ҳарорати таҷзияи кислотагӣ $98^\circ C$ дар давоми 1 соат, консентратсияи кислотаҳо $H_3PO_4 - 30\%$, $HNO_3 - 40\%$ ва андозаи зарраҳо 0.1 мм. Дар

чунин параметрҳои оптималӣ ҷудошавии Al_2O_3 – 47.51% ва Fe_2O_3 – 83.5%-ро ташкил медиҳанд. Тарҳи нақшаи технологии коркарди нефелинҳои сиенитӣ бо омехтаи кислотаҳои минералӣ нишон дода шудааст.

Калимаҳои калидӣ: нефелинҳои сиенитӣ, Турпӣ, кислотаи ортофосфат кислотаи нитрат, шароити оптималӣ, дараҷаи ҷудошавӣ, нақшаи технологӣ, таҷзия.

N.M.JAMOLOV

**PHYSICAL AND CHEMICAL BASIS OF PROCESSING NEPHELINE
SYENITES OF THE TURPI DEPOSIT OF TAJIKISTAN WITH A MIXTURE OF
MINERAL ACIDS**

V.I.Nikitin Institute of Chemistry National Academy of Sciences of Tajikistan

This article presents the results of the decomposition of nepheline syenites from the Turpi deposit with a mixture of mineral acids ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$). The chemical and mineralogical composition of nepheline syenites has been determined. Optimum parameters of ore decomposition with a mixture of mineral acids have been found. The following conditions for the decomposition of nepheline syenites are recommended: burning at 500-600°C, burning duration 1 hour, acid decomposition temperature 98°C for 1 hour, acid concentration H_3PO_4 – 30%, HNO_3 – 40% and particle size 0.1 mm. With these optimal parameters, the recovery of Al_2O_3 is 47.51% and Fe_2O_3 – 83.5%. A basic technological scheme for processing nepheline syenites with mixed mineral acids has been developed.

Key words: nepheline syenites, Turpi, phosphoric acid, nitric acid, optimal conditions, extraction degree, technological scheme, decomposition.

УДК 669.76+542.943

И.Б.ХАКИМОВ*, И.Н.ГАНИЕВ, З.Р.ОБИДОВ, Ф.А.РАХИМОВ**

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn22Al, ЛЕГИРОВАННОГО
ХРОМОМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ**

Институт химии им. В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана,

**Институт технологии и инновационного менеджмента в г. Куляб,*

***Центр исследования инновационных технологий НАНТ*

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

Приведены результаты исследования кинетики окисления Zn22Al, легированного хромом, с кислородом воздуха в интервале температур 523-623 К, в твёрдом состоянии. Определены кинетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплавов. Показано, что добавки легирующего компонента несколько уменьшают окисляемость сплава Zn22Al, а продуктами окисления сплавов являются оксиды ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZnO·Cr₂O₃.

Ключевые слова: сплав Zn22Al, хром, термогравиметрический метод, высокотемпературное окисление, скорость окисления, энергия активации.

Кинетику окисления твёрдых сплавов изучали термогравиметрическим методом по методикам, описанным в работах [1]. Для проведения исследования использована установка, состоящая из печи угольного сопротивления с чехлом из окиси алюминия.

Цинк-алюминиевые сплавы широко используются в различных областях техники. В последнее время данные сплавы стали применять в качестве защитных покрытий стальных конструкций и сооружений [2,3]. В литературе и в сети интернета встречаются различные модификации сплавов, легированных третьим компонентом [4-6]. Наиболее известные из них, это сплавы Zn5Al и Zn55Al, известные под рыночными марками Гальфан-I и Гальфан-II [7-9]. Однако вопросы улучшения долговечности стальных конструкций и продления срока их службы остаётся актуальной задачей.

Адрес для корреспонденции: Хакимов Искандар Бозорович. 735360, Республика Таджикистан, г. Куляб, ул. Борбад, Институт технологии и инновационного менеджмента.
E-mail: elita-91@mail.ru

Целью настоящей работы явилось изучение влияния температуры и химического состава на кинетику окисления сплава Zn22Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии. Для решения поставленной задачи применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов [10-12].

Исходным материалом для синтеза сплавов служили металлический цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с хромом (2% Cr). Образцы сплавов для исследования получали в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 700–850°C. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. Перед исследованием образцы очищали от образующегося оксида. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Химических состав указанных сплавов выборочно контролировался микрорентгеноспектральным анализом на электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея).

Окисление сплава Zn22Al, легированного хромом, в атмосфере воздуха проводилось при постоянных температурах 523, 573 и 623 К. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления исследуемых сплавов представлены на рис. 1. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t). Процесс окисления сплавов интенсивно протекает в первые 10-12 минут и носит прямолинейный характер, то есть защитные свойства образующейся тонкой оксидной плёнки на поверхности исследуемых образцов сплавов проявляются на ранних стадиях процесса окисления. Истинная скорость окисления исходного сплава и сплав, содержащий 0.01% хром изменяется от 3.44 до $2.44 \cdot 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$, а величины эффективной энергии активации сплавов колеблется в диапазоне $119.5 \div 163.3$ кДж/моль, соответственно при изученной температуре 523 К (табл. 1). Далее, в связи с формированием плотного защитного оксидного слоя, состоящего из оксидов цинка, алюминия и хрома, процесс окисления затормаживается, и кривые приобретают гиперболический вид, о чём свидетельствуют непрямолинейности квадратичных кривых зависимостей $(g/s)^2-t$ (рис. 2) и аналитические зависимости $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 4$ (табл. 2), которые указывают, что процесс высокотемпературного окисления исследуемых сплавов не подчиняется параболическим законам роста оксидной плёнки, в выбранном температурном интервале исследования (рис. 1, 2 и табл. 1, 2).

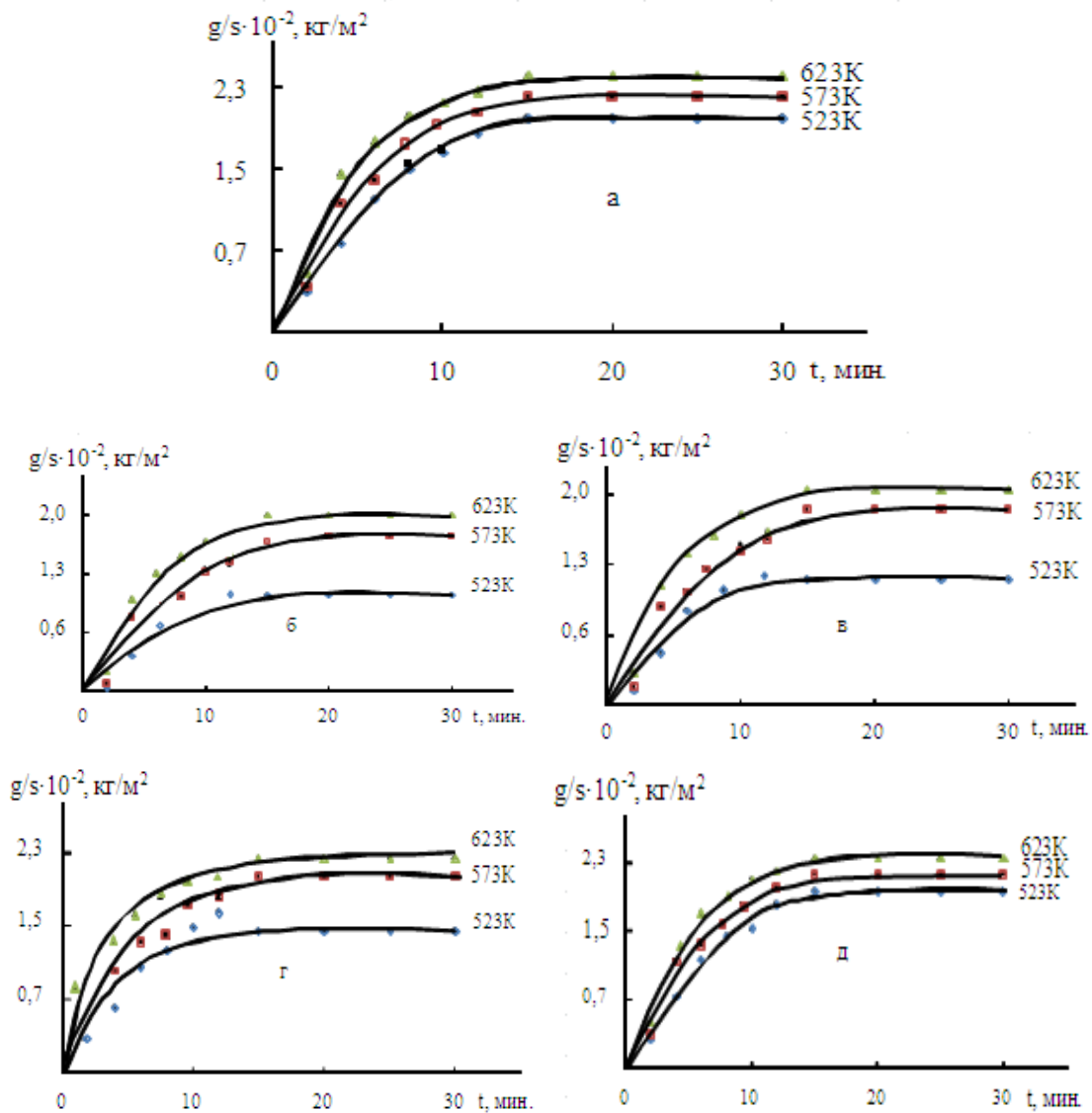


Рис. 1. Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn22Al (а), легированного хромом, мас.‰: 0.01 (б); 0.05 (в); 0.1 (г); 0.5 (д).

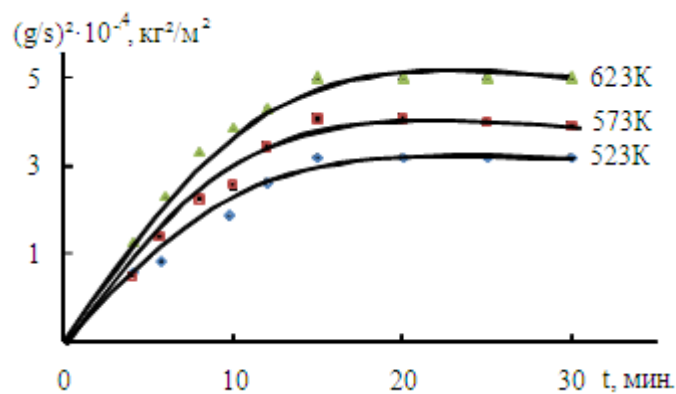


Рис. 2. Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn22Al, легированного 0.5 мас.‰ хромом.

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn22Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии

Содержание хрома в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	473	3.00	119.5
	523	3.44	
	623	3.79	
0.01	473	2.40	163.3
	523	2.44	
	623	2.60	
0.05	473	2.56	159.2
	523	2.63	
	623	2.73	
0.1	473	2.70	154.1
	523	3.03	
	623	3.26	
0.5	473	2.90	148.0
	523	3.23	
	623	3.56	

Кинетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры оксидной плёнки. Дальнейшее окисление сплавов до 1 часа (в данном случае на кривых процесса окисления показано только 30 минут) не приводит к росту удельной массы. Минимальное значение истинной скорости окисления и максимальные величины эффективной энергии активации процесса соответствуют сплавам, содержащего 0.01 и 0.05 мас.% хрома, которые характеризуются высокой энергией взаимодействия компонентов в твёрдом состоянии (табл. 1)

Таблица 2

Результаты обработки кривых процесса окисления сплава Zn22Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии

Содержание хрома в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации R^2 , %
-	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.015x^2 + 0.334x$	0.990
	573	$y = -7E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.020x^2 + 0.369x$	0.987
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.046x^2 + 0.615x$	0.993
0.5	523	$y = -5E - 06x^4 - 0.002x^3 + 0.030x^2 + 0.142x$	0.989
	573	$y = -1E - 05x^4 - 0.002x^3 - 0.033x^2 + 0.170x$	0.986
	623	$y = -6E - 05x^4 + 0.002x^3 - 0.090x^2 + 0.251x$	0.994

Методом рентгенофазового анализа [13] на приборе ДРОН-3.0 исследованы продукты окисления, образующиеся при окислении указанных сплавов. Штрихдифрактограммы продуктов окисления на примере сплава Zn22Al, легированного 0.5 мас.% хро-

мом (рис. 3) показывают, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃ и ZnO·Cr₂O₃.

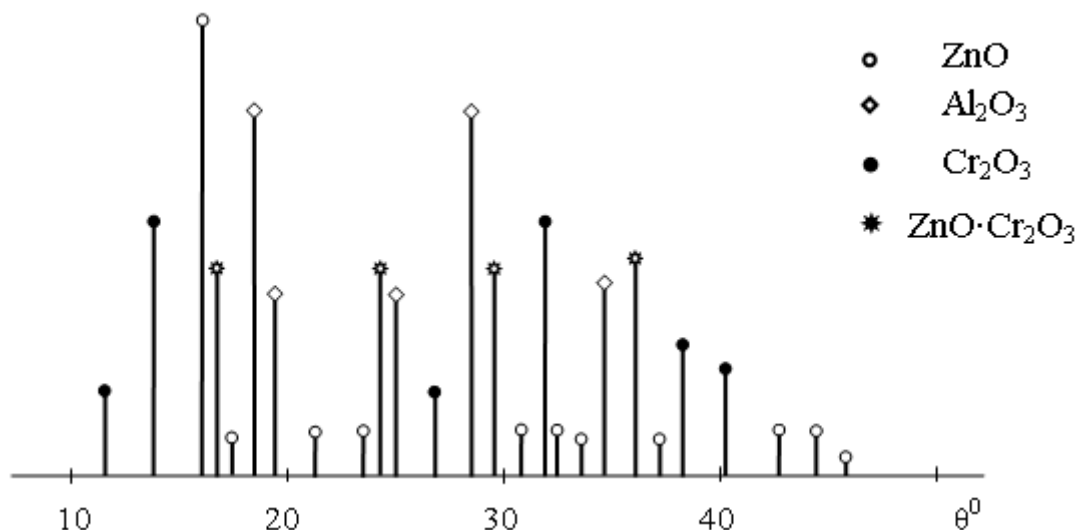


Рис. 3. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn22Al, содержащего 0.5 мас.% хром.

В целом, сплав Zn22Al, содержащий хрома 0.01-0.1 мас.%, обладает наименьшим значением скорости окисления, и им соответствует наибольшая величина эффективной энергии активации, а процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями в оксидной плёнке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виткин А.И., Тейндл И.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали. – М.: Металлургия, 1971, 493 с.
2. Обидов З.Р. – Теплофизика высоких температур, 2017, т. 55, № 1, с. 146-149.
3. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. – М.: Металлургия, 1986, 247 с.
4. Иброхимов П.Р., Ганиев И.Н., Рахимов Ф.А., Обидов З.Р. – Известия АН РТ, 2020, № 2(179), с. 49-55.
5. Рахимов Ф.А., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. – ДАН РТ, 2018, т. 61, № 9-10, с. 783-783.
6. Обидов З.Р. – Известия СПбГТИ (ТУ), 2015, № 32(58), с. 52-55.
7. Обидов З.Р. – Журнал прикладной химии, 2015, т. 88, № 9, с. 1306-1312.
8. Amini R.N., Irani M.B., Ganiev I.N., Obidov Z.R. – Oriental Journal of Chemistry, 2014, v. 30, № 3, pp. 969-973.
9. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2009, № 4(137), с. 78-82.
10. Обидов З.Р. – Известия СПбГТИ (ТУ), 2015, № 31(57), с. 51-54.
11. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. – Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015, 334 с.
12. Васильев Е.К., Назмансов М.С. Качественный рентгеноструктурный анализ. – Новосибирск: Наука, 1986, 200 с.

И.Б.ҲАКИМОВ*, И.Н.ҒАНИЕВ, З.Р.ОБИДОВ, Ф.А.РАҲИМОВ**

**КИНЕТИКАИ ОКСИДШАВИИ ХҶЛАИ Zn22Al, КИ БО ХРОМ
ЧАВҲАРОНИДА ШУДААСТ, ДАР ҲОЛАТИ САХТ**

Институти химияи ба номи В.И.Никитин АМИ Тоҷикистон,

**Институти технологияи инноватсионӣ ва менеҷмент дар ш. Кӯлоб,*

***Маркази таҳқиқоти технологияҳои инноватсионӣ назди АМИТ*

Дар мақола натиҷаҳои таҳқиқоти кинетикаи оксидшавии Zn22Al, ки бо хром чавҳаронида шудааст, бо оксигени ҳаво дар ҳудуди ҳарорати 523-623 К, дар ҳолати сахт пешниҳод шудааст. Нишондиҳандаҳои кинетикии раванди оксидшавии баландҳарорати хӯлаҳо муайян карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки иловаҳои компоненти чавҳаронӣ оксидшавии хӯлаи Zn22Al-ро начандон кам намуда, маҳсули оксидшавии хӯлаҳо оксидҳои ZnO, Al₂O₃, Gr₂O₃ ва ZnO·Gr₂O₃ мебошанд.

Калимаҳои калидӣ: хӯлаи Zn22Al, хром, усули термогравиметрӣ, оксидшавии баландҳароратӣ, суръати оксидшавӣ, энергияи фаъолшавӣ.

I.B.HAKIMOV*, I.N.GANIEV, Z.R.OBIDOV, F.A.RAHIMOV**

**KINETIC OXIDATION OF Zn22Al ALLOY, DOPED WITH CHROME,
IN THE FIRM CONDITION**

V.I.Nikitin Institute of Chemistry, National Academy of Sciences of Tajikistan,

**Competitor of Institute of technology and innovative management in Kulyab,*

***Center for Research of Innovative Technologies,*

National Academy of Sciences of Tajikistan.

The results of studying the kinetics of oxidation of Zn22Al doped with chromium with atmospheric oxygen in the temperature range 523-623 K in the solid state are presented. The kinetic parameters of the high-temperature oxidation of alloys have been determined. It is shown that the addition of the alloying component somewhat reduces the oxidizability of the Zn22Al alloy, and the oxidation products of the alloys are the oxides ZnO, Al₂O₃, Gr₂O₃, and ZnO·Gr₂O₃.

Key words: Zn22Al alloy, chrome, thermo gravimetric method, high-temperature oxidation, speed of oxidation, energy of activation.

УДК 541.4:(4546.74.2+548.736)

А.С.СОДАТДИНОВА

ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ
1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ
РАСТВОРИТЕЛЕ

Таджикский национальный университет

Поступила в редакцию 02.11.2021 г.

Методом межфазного распределения определены энергии Гиббса переноса 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-этанольные растворители при 298 К. Величины энергии Гиббса переноса ($\Delta_r G^0$), рассчитанные из коэффициентов распределения, с возрастанием в растворе содержания неводного компонента принимают положительные значения, что указывает на то, что в водно-спиртовых растворителях происходит ослабление сольватации 1-метил-2-меркаптимидазола.

Ключевые слова: 1-метил-2-меркаптоимидазол, изменение энергии Гиббса переноса, термодинамика, сольватация, коэффициент распределения.

Член-корреспондент Академии наук СССР Г.А.Крестов в монографии [1], используя сольватационный подход к процессам, протекающим в растворах, установил, что реакционная способность реагентов, энергетика и скорость реакции зависят не только от природы, но и от сольватного состояния участников химических взаимодействий. Процесс сольватации представляет собой сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в результате перехода атомно-молекулярных частиц из газовой фазы в жидкую фазу растворителя, приводящих к образованию раствора определенной химической структуры и заданного состава [2]. Основными характеристиками сольватного состояния частиц в растворе являются термодинамические параметры (ΔG , ΔH , ΔS). Они дают возможность судить о силе взаимодействия, наличии или отсутствии ассоциа-

Адрес для корреспонденции: Содатдинова Анджуман Садриддиновна, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет.
E-mail: anjuman87@mail.ru.

ции между частицами, а также выявить и описать влияние среды на процессы в растворах.

Производные имидазола находят широкое применение в фармакологии, используются в качестве сырья для получения противомикробных препаратов [3]. 1-метил-2-меркаптоимидазол проявляет антитиреоидную активность и широко применяется при лечении бронхиальной астмы [4]. Доказано, что биологическая активность имидазолов усиливается при координации с металлами [5, 6].

В работе [7] нами исследован процесс комплексообразования серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом (1МИ) в водных растворах в широком диапазоне температур. Установлено, что серебро с 1МИ реагирует ступенчато, образуя три комплексные формы, устойчивость которых с возрастанием температуры уменьшается. Применение смешанных растворителей для исследования комплексообразования серебра с 1МИ открывает широкие перспективы использования ценных свойств 1МИ для решения многих научных и практических задач химии и химической технологии.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния смешанных водно-этанольных растворителей различного состава на термодинамику сольватации 1-метил-2-меркаптоимидазола.

Экспериментальная часть

Для определения энергии Гиббса переноса 1МИ из воды в водно-этанольные растворы использован метод распределения частиц между двумя фазами: фазой полярного растворителя-вода и её смеси с этанолом и фазой неполярного растворителя. С этой целью в колбу с пришлифованными крышками помещали равные аликвоты водного, водно-органического раствора 1МИ и гексана. Содержимое колбы перемешивалось с помощью магнитной мешалки в течение 10 часов при постоянной температуре, а затем отстаивалось в течение 14 часов. Отбирались проба нижнего слоя (водно или водно-органического раствора) гетерогенной системы. Концентрацию 1МИ в пробе определяли с использованием градуировочного графика зависимости оптической плотности водного, водно-органического раствора 1МИ от его концентрации. Измерения проводились при 298 К на УФ-спектрофотометре при длине волны 253 нм в кювете толщиной 1 см в интервале концентраций 1МИ 0.00006-0.00014 моль/л. Расчёт коэффициентов распределения 1МИ между несмешивающимися фазами и изменение энергии Гиббса переноса 1МИ из воды в водно-этанольные растворители вели по уравнениям:

$$K_1 = \frac{[1МИ]^{гекс}}{[1МИ]^{H_2O}}; K_2 = \frac{[1МИ]^{гекс}}{[1МИ]^{H_2O-S}}; \Delta_{tr}G_{1МИ}^{H_2O-S} = RT \ln \frac{K_2}{K_1};$$

$$[1МИ]^{гекс} = 1МИ^{H_2O} - [1МИ]^{H_2O-C_2H_5OH},$$

где $[1МИ]^{гекс}$ – равновесная концентрация 1МИ в слое гексана, моль/л, $1МИ^{H_2O}$ – исходная концентрация 1МИ в водно-этанольном слое до образования гетерогенной системы

моль/л, $[1\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – равновесная концентрация 1МИ в водно-этанольном слое гетерогенной системы моль/л.

Результаты и их обсуждение

Для определения равновесной концентрации 1МИ в воде и водно-этанольном растворителе использовали спектрофотометрический метод. На рис. 1 представлен УФ-спектр 1МИ в водно-спиртовом растворителе содержащим 0.25 мол.доли этанола.

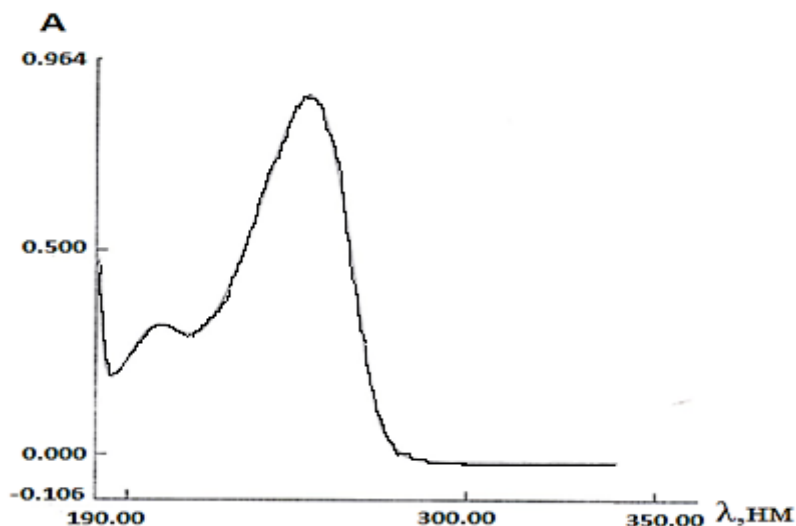


Рис. 1. Экспериментальная кривая УФ спектра поглощения 1МИ в водно-этанольном растворителе, содержащем 0.25 мол. доли этанола. $C_{1\text{МИ}}=0.0001$ моль/л. pH= 6.7.

Молекула 1МИ в интервале 190-550нм имеет характеристическую полосу при 253 нм. Эта полоса была использована для определения концентрации 1МИ в водном и водно-спиртовом слое. На рис. 2 в качестве примера приведён калибровочный график, который был использован для определения равновесной концентрации 1МИ в водно-спиртовом растворителе содержащем 0.25 мол.доли этанола.

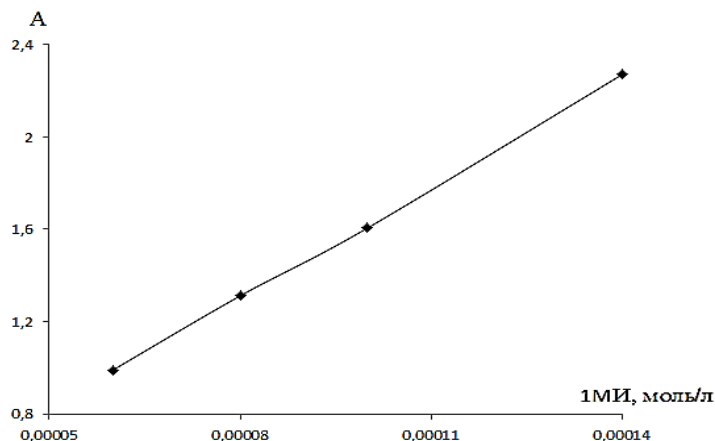
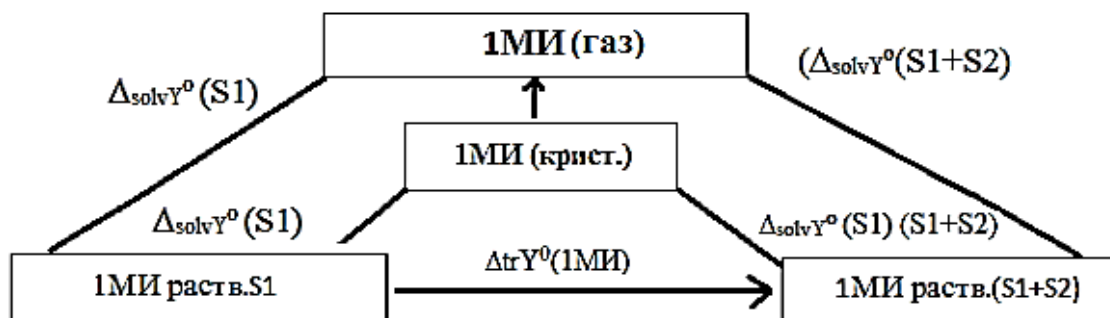


Рис. 2. Калибровочный график для определения концентрации 1МИ в водно-спиртовом растворителе содержащем 0.25 мол.доли этанола. $\lambda=253$ нм. T=298К. pH=6.7

Согласно определению сольватации, перенос молекулы 1МИ из воды в водно-этанольный растворитель можно представить следующей схемой:



Термодинамические функции переноса 1МИ из воды (S1) и водно-этанольный растворитель (S1+S2) рассчитываются по разнице термодинамических функций сольватации в растворителе (S1) и (S1+S2):

$$\Delta_{tr} Y^0(1МИ) = \Delta_{solv} Y^0_{(S1+S2)} - \Delta_{solv} Y^0_{(S1)},$$

где $\Delta_{solv} Y^0_{(S1)}$ и $\Delta_{solv} Y^0_{(S1+S2)}$ – стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_{solv} G^0$, $\Delta_{solv} H^0$, $T\Delta_{solv} S^0$) сольватации 1МИ в растворителях (S1) и (S1+S2).

Исходя из представленной схемы, термодинамические функции переноса можно получить, не привлекая данные по термодинамическим параметрам сублимации, а используя только термодинамические параметры растворения

$$\Delta_{tr} Y^0(1МИ) = (\Delta_{sol} Y^0_{(S1+S2)} - \Delta_{sub} Y^0) - (\Delta_{sol} Y^0_{(S1)} - \Delta_{sub} Y^0) = \Delta_{sol} Y^0_{(S1+S2)} - \Delta_{sol} Y^0_{(S1)},$$

где $\Delta_{sol} Y^0_{(S1)}$, $\Delta_{sol} Y^0_{(S1+S2)}$ – стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_{sol} G^0$, $\Delta_{sol} H^0$, $T\Delta_{sol} S^0$) растворения 1МИ в растворителях (S1) и (S1+S2); $\Delta_{sub} Y^0$ – стандартные термодинамические характеристики сублимации 1МИ.

Таким образом, величины $\Delta_{tr} G^0$ 1-метил-2-меркаптоимидазола, рассчитанные из данных коэффициентов распределения, позволяют проанализировать изменение сольватного состояния 1МИ при переходе от воды к водно-этанольным растворителям.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по определению равновесной концентрации 1МИ в воде, водно-спиртовом растворителе, рассчитанные коэффициенты распределения и изменения энергии Гиббса переноса 1МИ в системах H₂O-Гекс и H₂O-C₂H₅OH-Гекс.

Значения коэффициента распределения (K_1) 1МИ между водой и гексаном намного меньше единицы, что указывает на то, что в воде 1МИ сильнее сольватирован, чем в гексане. Коэффициент распределения (K_1) между водой и гексаном меньше, чем коэффициенты распределения (K_2) между водно-этанольными растворителями и гексаном (табл.1). Величины $\Delta_{tr} G^0$, рассчитанные из коэффициентов распределения с возрастанием в растворе содержания неводного компонента имеют положительные значения. Данные таблицы показывают, что в растворителе состава 0.1 мол.доли этанола наблюдается значитель-

ное ослабление сольватации. При дальнейшем увеличении содержания этанола в растворителе изменения в сольватном состоянии очень незначительны.

Таблица 1

Экспериментальные данные по определению равновесной концентрации 1МИ в воде, водно-спиртовом растворителе, коэффициенты распределения и изменения энергии Гиббса переноса 1МИ в системах H₂O-Гекс и (H₂O-C₂H₅OH)-Гекс. T=298 К

$\chi_{C_2H_5OH}$, мол.доли	$[1МИ]_{H_2O-C_2H_5OH} \cdot 10^5$, моль/л	$[1МИ]_{Гекс} \cdot 10^5$, моль/л	K_1	K_2	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
0.0	9.30 9.98	0.70 0.75	0.0759±0.0020	-	0
0.1	8.40 6.01	1.60 1.10	-	0.190±0.012	2.29±0.11
0.25	8.95 9.26	1.05 1.09	-	0.117±0.007	1.10±0.02
0.5	9.03 9.00	0.97 0.89	-	0.103±0.014	0.78±0.40

Анализ литературы показал, что данные по изменению энергии Гиббса переноса меркаптоимидазолов в водно-спиртовых растворителях в настоящее время отсутствуют. В связи с этим проведен сравнительный анализ влияния водно-спиртового растворителя на изменение энергии Гиббса переноса 1МИ, никотинамида [2] и 18-краун-6 [8] (рис. 3).

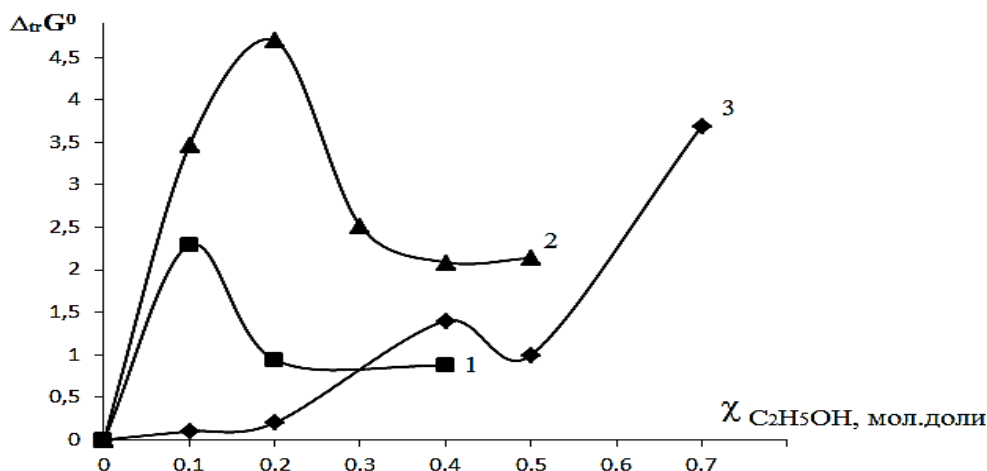


Рис. 3. Зависимость $\Delta_r G^0$ 1МИ(1), никотинамида (2) и 18-краун-6 (3) из воды в водно-этанольные растворители.

Для 1МИ зависимость $\Delta_r G^0$ от состава водно-спиртового раствора имеет экстремальный вид с максимумом при 0,1 мол.дол. спирта. Далее при возрастании в растворе содержания этанола наблюдается плавное уменьшение величины $\Delta_r G^0$. Экстремальное возрастание $\Delta_r G^0$ для никотинамида и 1МИ при малых концентрациях этанола, скорее всего, связано с изменением структуры растворителя в этой области состава. В случае 18-краун-6 отсутствие экстремума связано с особенностями строения макроцикла, имеющего в своей структуре атомы кислорода, образующие внутреннюю гидрофильную полость.

Образование полостей в растворителе также может быть связано с размерами и природой растворимых молекул. Общностью поведения 1МИ, никотинамида и 18К6 в водно-этанольных растворителях является то, что возрастание содержания этанола в растворе приводит к ослаблению их сольватации. Изменения, которые претерпевает 1МИ в водно-этанольных растворителях ($\Delta_r G^0$), отразятся на его реакциях комплексообразования и кислотно-основного равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крестов Г.А. Комплексообразование в неводных растворах. – М.: Наука, 1989, 256 с. (проблемы химии растворов). ISBN 5- 02- 001347-1.
2. Куранова Н.Н. Комплексообразование и кислотно- основные равновесия в водно-органических растворах Cu^{2+} , Fe^{3+} и никотиновой кислоты. Автореф... к.х.н. – Иваново, 2019, 25 с.
3. Скорик Н.А., Филипова М.М., Бухольцева Е.И. Соединения кобальта (II) и меди (II) с карбоновыми кислотами, имидазолом и 2-метилимидазолом. – Журнал неорганической химии, – М., 2015, т. 60, № 6, с. 806-812.
4. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1977, т. 1, 455 с.
5. Назаров В.В., Волковысский Л.Н., Аминджанов А.А., Божко Т.С., Бондалетова М.В., Бодрых Е.А. Трифтор-ди-(1-метил-2-меркаптоимидазол) оксорений дигидрат, проявляющий тиреостатическое действие: положительное решение о выдаче авторского свидетельства СССР по заявке № 4797226/04 (024668) от 25.06.91.
6. Аминджанов А.А., Каримова М.Х. Аква-тетро-(1-метил-2-тиоксо-1н, 3н-имидазол)-оксорений(V)-бромид дигидрат, проявляющий антитереоидно - анаболическую активность. Положительное решение о выдаче авторского свидетельства СССР по заявке. № 4849141/04-76035.
7. Содатдинова А.С., Абдурахмонов Б.Ф. Термодинамика и комплексообразования Ag(I) бо 1-метил-2- меркаптоимидазол. – Паёми ДМТ. Бахши илмҳои табиӣ, 2020, № 4, с. 301-310.
8. Усачёва Т.Р. Кузмина И.А. Джумашева М.О. Сидоренко Н.С. Шарнин В.А. Термодинамика сольватации эфира 18-краун-6 в бинарной смеси вода-этанол. – Иваново, Журнал: Химия и химическая технология, 2010, т. 53, вып.12, с. 51-54.

А.С.СОДАТДИНОВА

ТЕРМОДИНАМИКА И СОЛВАТАЦИЯ

1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛ ДАР МАҲЛУЛИ ОБИ-ЭТАНОЛӢ

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Бо усули тақсимшавии байнифазаӣ энергияи Гиббси гузариши 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлули оби-этанолӣ дар ҳарорати 298К омӯхта шуд. Бузургии энергияи Гиббси гузариш ($\Delta_r G^0$) аз рӯи коэффисиенти тақсимшавӣ ҳисоб шуда, бо зиёдшавии компоненти ғайриобӣ дар маҳлул қимати мусбатро мегирад, ин далел нишондиҳандаи суст пересолвататсияи 1-метил-2-меркаптоимидазолро дар маҳлули оби-этанолӣ нишон медиҳад.

Калимаҳои калидӣ: 1-метил-2-меркаптоимидазол, $\Delta_r G^0$ гузариш, термодинамика, солвататсия, коэффисиенти тақсимшавӣ.

A.S.SODATDINOVA

**THERMODYNAMICS OF SOLVATION OF
1-METHYL-2-MERCAPTOIMIDAZOLE IN A WATER-ETHANOL SOLVENT**

Tajik National University

The method of interfacial distribution was determined by the transfer energy of the transfer of 1-methyl-2-mercaptoimidazole to the water-ethanol solvents at 298 K. The magnitudes of the Gibbs of the transfer ($\Delta_r G^0$) calculated from the distribution coefficients with an increase in the non-aqueous component are positive values, which indicates that indicates that That in water-alcohol solvents there is no reassembly of 1-methyl-2-mercaptimidazole.

Key words: 1-methyl-2-mercaptoimidazole, transfer $\Delta_r G^0$, thermodynamics, solvation, distribution coefficient.

УДК 546.621

Д.Т.ИСОЗОДА, О.А.АЗИЗОВ, И.МИРСАИДЗОДА, А.БАДАЛОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
БОРОГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IA-ГРУППЫ ИЗ МЕСТНЫХ РУД
ТАДЖИКИСТАНА**

*Агентство по химической, биологической, ядерной и радиационной безопасности
Национальной академии наук Таджикистана
Поступила в редакцию 22.04.2022 г.*

Путем хлорирования местных боросодержащих руд - данбуритов месторождения Ак-Архара получен хлорид бора, который впоследствии использован для синтеза борогидридов элементов IA группы Таблицы химических элементов. Синтез осуществлён взаимодействием хлорида бора с бинарными гидридами щелочных металлов в соответствующих органических средах. Проведён системный анализ термодинамических характеристик компонентов системы и процесса синтеза борогидридов элементов IA группы. Определены и/или уточнены значения термодинамических характеристик некоторых гидридных соединений. Показаны отличительные особенности бинарных и борогидридных соединений лития и натрия от элементов подгруппы калия. Установлена закономерность и математические модели изменения термодинамических характеристик борогидридов элементов IA в пределах IA группы Таблицы химических элементов.

Ключевые слова: хлорид бора, синтез, борогидриды элементов IA группы, анализ, термодинамические характеристики, закономерности изменения.

Введение

Гидриды находят широкое применение в современных отраслях техники и технологии – в процессах полимеризации и получении полупроводников, пленочного покрытия сложных поверхностей металлами, как источники водорода, катализаторы и активные восстановители [1-3]. Гидриды элементов IA группы Таблицы химических элементов (ТХЭ) являются ключевыми для синтеза различного класса гидридных соединений дру-

Адрес для корреспонденции: Азизов Олимджон Азизович, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 33, Агентство по химической, биологической, ядерной и радиационной безопасности НАНТ. E-mail: o.azizov@cbrn.tj

гих металлов. Традиционные методы получения комплексных борогидридных соединений основаны на применении дорогостоящих реагентов и являются трудоёмкими [1-4].

Настоящая работа является продолжением исследований, посвящённых синтезу и физико-химическим свойствам комплексных гидридов – боро- и алюмогидридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов [5-7]. В работе приведены результаты термодинамического обоснования процесса получения борогидридов элементов IA группы ТХЭ, в котором применяется хлорид бора (BCl_3), полученный путем хлорирования местных боросодержащих руд - данбуритов месторождения Ак-Архара [8, 9]. Для получения исходного хлорида бора предложено хлорирование руды в присутствии восстановителя – кокса с предварительным удалением из руды соединений железа [8, 9].

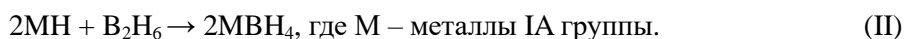
Экспериментальная часть

Синтез борогидридов элементов IA группы осуществлён путем использования гидрида лития и эфиратных (Et_2O) (при синтезе LiBH_4) и тетрагидрофуранатных (ТГФ) (при синтезе NaBH_4 и KBH_4) растворов хлорида бора, которые получены по разработанной нами методике. Процесс протекает медленно по схеме



Для ускорения процесса синтеза в систему добавлены малые количества фторида бора. Протекание процесса синтеза обусловлено энергией сольватации MBH_4 и благоприятными отношениями растворимости BCl_3 , BF_3 и MBH_4 в соответствующих растворителях. Суспензия МН в растворителе и инициатор процесса (некоторое количество MBH_4) загружали заранее в реактор перед синтезом.

Нами проведён термодинамический анализ вышеприведённого способа (I) синтеза борогидридов элементов IA группы и, для сравнения, широко применяемый метод получения борогидридов на основе диборана:



Необходимые для расчёта величины термодинамических характеристик компонентов рассматриваемых систем взяты из справочников [10, 11], которые приведены в табл. 1. Отсутствующие в литературе значения термодинамических характеристик для бинарных гидридов рубидия и цезия (*) оценены нами методами сравнительного расчёта и разностей [12].

Таблица 1

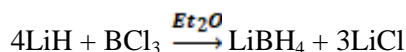
Справочные и оценённые (*) термодинамические характеристики соединений:

($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кДж/моль; S^0 , Дж/(моль·К))

Функции	МН					MBH ₄				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta_f H^0$	90.5	56.3	57.7	52.3	54.0	190.8	188.6	227.4	236.8	243.7
$-\Delta_f G^0$	68.3	33.5	34.0	30.1*	31.7*	125.0	123.9	160.3	173.9	181.4
S^0	20.0	40.0	50.0	63.7*	73.0*	75.9	101.3	106.3	117.2	131.8

Функ- ции	MCl					MF				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta_f H^0$	408.6	411.2	436.5	435.4	443.0	616.0	576.6	567.3	559.7	553.5
$-\Delta_f G^0$	384.4	384.1	408.5	407.8	414.5	587.7	54.3	537.8	-	525.5
S^0	59.3	72.1	82.6	95.9	101.2	35.7	51.1	66.6	77.7	92.85
BCl ₃	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0	B ₂ H ₆	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$		S^0		
	427.2	387.4	206.3		36.4	87.6	106.0*	232.1		

Для примера приведён расчёт термодинамических характеристик процесса (I) получения борогидрида лития взаимодействием бинарного гидрида с хлоридом бора в среде диэтилового эфира, который протекает по схеме:



$-\Delta_f H$	90.5	427.2	190.8	408.6
S	20	206.3	75.9	59.3
$-\Delta_f G$	68.3	387.4	125.0	384.4

$\Delta H_{\text{проц.}} = (-190.8 + 3 \cdot (-408.6)) - (4 \cdot (-90.5) + (-427.2)) = (-190.8 - 1225.8) + 362 + 427.2 = -1416.6 + 789.2 = -627.4$;

$\Delta S_{\text{проц.}} = (75.9 + 3 \cdot 59.3) - (4 \cdot 20 + 206.3) = (75.9 + 177.9) - (80 + 206.3) = 253.8 - 286.3 = -32.5$;

$\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298 \Delta S^0_{\text{проц.}} = -627.4 - 298 \cdot (-0.0325) = -627.4 + 9.685 = -617.7$;

$\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{реагентов}} = (-125 + 3 \cdot (-384.4)) - (4 \cdot (-68.3) + (-387.4)) = (-125 - 1153.2) - (-273.2 - 387.4) = -1278.2 + 660.6 = -617.6$.

Полученные, таким образом, термодинамические характеристики процесса получения борогидридов элементов IA группы ТХЭ (уравнений (I) и (II)) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические характеристики процессов получения MBH₄

(ΔH^0 и ΔG^0 , кДж/моль; ΔS^0 , Дж/(моль·К))

Функ- ции	Процесс (I)					Процесс (II)				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta H^0$	627.4	769.8	878.9	906.6	929.3	100.6	155.2	248.2	270.8	282.0
$-\Delta G^0$	617.7 ⁽¹⁾	755.3 ⁽¹⁾	863.3 ⁽¹⁾	889.5 ⁽¹⁾	910.6 ⁽¹⁾	66.4 ⁽¹⁾	115.7 ⁽¹⁾	220.2 ⁽¹⁾	241.1 ⁽¹⁾	259.1 ⁽¹⁾
	617.6 ⁽²⁾	756.1 ⁽²⁾				40.4 ⁽²⁾	98.0 ⁽²⁾	208.8 ⁽²⁾	224.2 ⁽²⁾	244.8 ⁽²⁾
$-\Delta S^0$	32.5	48.7	52.2	57.3	62.9	114.7	132.7	94.1	99.5	76.9

Примечание:

(1) – рассчитано по формуле $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298 \Delta S^0_{\text{проц.}}$;

(2) – рассчитано по формуле $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{реагентов}}$

Совпадение значений величины $\Delta G^0_{\text{проц.}}$, рассчитанной разными способами, свидетельствует о достоверности исходных термодинамических величин. Полученные сведения позволили установить большую термодинамическую вероятность протекания процесса (I). Установлено, что закономерности изменения термодинамических характеристик – энтальпия, энергия Гиббса процесса получения борогидридов щелочных металлов по схемам (I) и (II) имеют идентичный характер (изображение 1(а) и (б)). С ростом порядко-

вого номера металла термодинамическая вероятность протекания процессов возрастает. При переходе от системы с участием LiH к системе NaH наблюдается увеличение энергии Гиббса процессов в пределах $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 50$ кДж/моль. При переходе NaH \rightarrow KH наблюдается почти двукратный прирост изменения энергии Гиббса, которая составляет 105 кДж/моль, а для металлов подгруппы калия – около 20 кДж/моль.

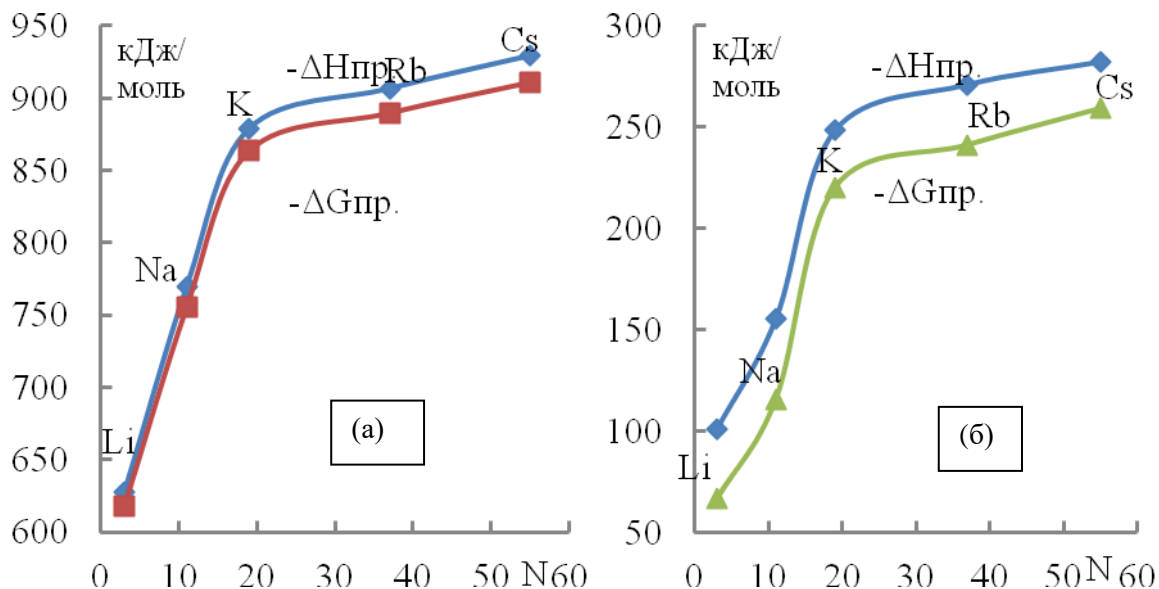


Рис. 1. График зависимости термодинамических характеристик процессов (I) (а) и (II) (б) получения MBH_4 от природы (N) металлов.

Анализ имеющихся сведений и результаты расчётов, приведённых в табл. 1 и 2, показали, что рассчитанные по двум методикам величины $\Delta G^0_{\text{проц.}}$ для реакции (I) совпадают или отличаются в пределах ошибки эксперимента, а для реакции (II) они заметно различаются. Возможно, источником ошибки является несколько заниженное литературное значение величины энергии Гиббса образования диборана, равное $\Delta_f G^0_{\text{B}_2\text{H}_6} = 87.6$ кДж/моль. По нашим расчётам величина данной характеристики диборана может иметь значение, равное $\Delta_f G^0_{\text{B}_2\text{H}_6} = 106.0 \pm 2$ кДж/моль.

Полученные, таким образом, полные сведения термодинамических свойств процессов образования борогидридов элементов IA группы ТХЭ с применением хлорида бора, полученного хлорированием минеральных руд Таджикистана, позволили проводить математическое моделирование установленных закономерностей их изменения в зависимости от природы щелочных металлов. Моделирование проведено по стандартной программе MICROSOFT OFFICE и MATLAB. Термодинамические характеристики соединений и процессов получения борогидридов типичных элементов Li, Na обрабатывались отдельно, так как они выпадают из общих закономерностей, характерных для каждой группы соединений. Отклонение свойств типичных металлов Li и Na от общей законо-

мерности обусловлено их электронным строением, появлением кайносимметричных *p*-орбиталей у атома Li и виртуальных *d*-орбиталей у атома Na. Результаты математической обработки данных приведены в табл. 3.

Таблица 3

Уравнения закономерностей изменения термодинамических характеристик процесса получения борогидридов элементов IA группы от природы металлов

Процесс (I) $4MН + BCl_3 \xrightarrow{Et_2O} MBH_4 + 3MCl$				
M	Свойство	Уравнения	Тип тренда	R ²
Li, Na	-ΔH	$y = 1.2152x + 7.3543$	Л	1.00
	-ΔG	$y = 1.2108x + 7.3675$	Л	1.00
	-ΔS	$y = 1.278x + 7.1661$	Л	1.00
K, Rb, Cs	-ΔH	$y = -0.0077x^2 + 1.971x + 844.24$	П	1.00
	-ΔG	$y = -0.0079x^2 + 1.8963x + 830.11$	П	1.00
	-ΔS	$y = 0.2972x + 46.469$	Л	0.99
Процесс (II) $2MН + B_2H_6 \xrightarrow{Et_2O} 2MBH_4$				
Li, Na	-ΔH	$y = 1.4775x + 6.5676$	Л	1.00
	-ΔG	$y = 1.6514x + 6.0457$	Л	1.00
	-ΔS	$y = 1.0895x + 7.7314$	Л	1.00
K, Rb, Cs	-ΔH	$y = -0.0176x^2 + 2,2407x + 211.98$	П	1.00
	-ΔG	$y = -0.0045x^2 + 1.4117x + 194.99$	П	1.00
	-ΔS	$y = -0.0432x^2 + 2.7198x + 58.023$	П	1.00
Примечание: y – свойства; x – порядковый номер M; R ² – степень достоверности; линия тренда – (II) – полиномиальная, (Л) – линейная, (Log) – логарифмическая.				

Заключение

В исследуемых системах (процессы (I) и (II)) ключевыми исходными компонентами являются бинарные гидриды щелочных металлов. Для корректных термодинамических расчётов нужны достоверные термодинамические характеристики всех компонентов. Анализ имеющихся сведений и расчёты показывают, что величины энергии Гиббса образования и энтропии гидридов RbH и CsH заметно отличаются, литературное значение энергии Гиббса образования диборана (B₂H₆) несколько занижено (табл. 1). Нами внесены соответствующие исправления, отмеченные в таблицах (*). Подтверждением тому служат совпадения значений энергии Гиббса для процесса (I) и заметное их расхождение для процесса (II) получения борогидридов элементов IA группы ТХЭ.

Получены полные сведения по термодинамическим свойствам бинарных гидридов (табл.1) и, впервые, для процессов образования борогидридов щелочных металлов (урав. (I), (II)) с применением хлорида бора, полученного хлорированием минеральных руд Таджикистана (табл.2). Эти сведения позволили установить закономерности их изменения в пределах группы сходных соединений. Установлено, что системы с участием типичных элементов лития и натрия по своим характеристикам отличаются от систем с участием металлов подгруппы калия: калия, рубидия и цезия. Для систем с участием типич-

ных металлов лития, калия и металлов подгруппы калия математическая обработка данных проведена отдельно.

Анализ термодинамических характеристик процессов получения борогидридов щелочных металлов показывает, что наибольшую термодинамическую вероятность протекания имеет процесс (I). Во всех процессах доминирующим является энтальпийный фактор. Наблюдается отклонение изменения термодинамических свойств бинарных и изученных процессов получения комплексных гидридов щелочных металлов от прямолинейного характера.

В научно-познавательном и прикладном аспектах обобщение и системный анализ термодинамических свойств гидридных соединений имеет определённое значение. В теоретическом аспекте такие исследования особенно важны, так как гидрид-ион является чутким индикатором на малейшие изменения в свойствах атомов-партнёров. Определение и анализ достоверных сведений о свойствах гидридных соединений, особенно бинарных, в которых наиболее ярко проявляются индивидуальные особенности атомов-партнёров, позволяют установить закономерности их изменения в пределах групп. В практическом аспекте установленные закономерности изменения фундаментальных характеристик гидридов и их математические модели позволяют подбирать и широко применять вещества в тонком органическом синтезе в качестве восстановителей функциональных групп, подбирать катализаторы, а также использовать и в других отраслях наукоемкой техники и технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирсаидов У., Ханс В.С., Шевченко Ю.Н., Мальцева Н.Н. Свойства тетрагидридоборатов щелочных металлов. – Душанбе: Дониш, 1994 с.,
2. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия – М.: Наука, 1985, 208 с.
3. Мирсаидов У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов металлов. – Душанбе: Дониш, 2005, 295 с.
4. Жигач А.Ф., Станисевич Д.С. Химия гидридов. – Л.: Химия, 1969, 675 с.
5. Бадалов А., Хамидов Ф., Исозода Д.Т., Эшов Дж.Н., Мирсаидов У. Моделирование закономерности изменения термодинамических свойств борогидридов лантанидов. – Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. наук, 2021, № 4 (185), ISSN 0002 – 3485, с. 60-65.
6. Мирсаидов У., Азизов О., Исозода Д.Т., Бадалов А. Моделированный механохимический синтез гидридных соединений бора и алюминия и их энергетические, термодинамические характеристики (Монография). – Душанбе: Дониш, 2021, 94 с.
7. Азизов О.А., Мирсаидова И., Зоиров Х.А., Бадалов А. Получение алюмогидридов щелочных металлов из местных руд Таджикистана и их термодинамическое обоснование. – Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования. 2020, № 3(51), с. 62-65.
8. Азизов О.А., Бадалов А., Мирсаидов И.У. Получение боро- и алюмогидридов щелочных металлов из местных сырьевых материалов Таджикистана. – Сб. ст. респ. научно-теор. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического факультета ТНУ и памяти д.х.н., проф., академика Академии наук РТ И.У.Нуманова, 2020. с. 308-309.

9. Мирсаидов У.М., Мирзоев Д.Х., Отаев Ш.Д., Азизов О.А., Бадалов А., Аъзамов Ш.О. Малый патент № ТЈ 1109 от 19.08.2020. Способ получения алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд. – ГПВ РТ. Бюл. № 163, 2020, 4 с.
10. Термические константы веществ: Справочник. – М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1978, вып. 2, ч.1, 527 с.
11. Волков А.И., Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005, 608 с.
12. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975, 536 с.

Д.Т.ИСОЗОДА, О.А.АЗИЗОВ, И.МИРСАИДЗОДА, А.БАДАЛОВ

ТАРАҚЌИЁТИ ТЕРМОДИНАМИКИИ ПРОТСЕССҲОИ ИСТЕҲСОЛИ БОРОГИДРИДҲОИ ЭЛЕМЕНТҲОИ ГУРУҲИ IА АЗ МАЪДАНҲОИ МАҲАЛЛӢ ДАР ТОҶИКИСТОН

Агентии бехатарии химиявӣ, биологӣ, ядрой ва радиатсионии

Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Бо роҳи хлор кардани маъданҳои маҳаллии дорои бор — данбуритҳое, ки дар кони Ак-Архор ба вучуд омадаанд, аз он ҷо хлориди бор гирифта шуд, ки минбаъд барои синтези борогидридҳои элементҳои гуруҳи IА ҷадвали элементҳои химиявӣ истифода мешуд. Синтез бо роҳи таъсири мутақобилаи хлориди бор бо гидриди бинарии металлҳои ишқор дар муҳити мутобики органики гузаронида шуд. Таҳлили систематикӣ характеристикаҳои термодинамикӣ қисмҳои система ва процесси синтези борогидридҳои элементҳои гуруҳи IА дар амал гузаронида шуд. Воҳидҳои ҳосиятҳои термодинамикӣ баъзе пайвастагиҳои гидридӣ муайян ва/ё аниқ карда шудаанд. Хусусиятҳои фарқкунандаи пайвастагиҳои бинарӣ ва борогидриди литий ва натрий аз элементҳои зергуруҳи калий нишон дода шудаанд. Қонуният ва моделҳои математикии тағирёбии характеристикаҳои термодинамикӣ борогидридҳои элементҳои IА дар ҳадди доираи гуруҳи IА Ҷадвали элементҳои химиявӣ муқаррар карда шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: хлориди бор, синтез, борогидридҳои унсурҳои гуруҳи таҳлили IА, хусусиятҳои термодинамикӣ, шакли тобеияту тағйир.

D.T.ISOZODA, O.A.AZIZOV, I.MIRSAIDZODA, A.BADALOV

THERMODYNAMIC SUBSTANTIATION OF THE PROCESSES OF OBTAINING BOROHYDRIDES OF GROUP IA ELEMENTS FROM LOCAL ORES IN TAJIKISTAN

*Agency for Chemical, Biological, Nuclear and Radiation Safety
of the National Academy of Sciences of Tajikistan*

By chlorination of local boron-containing ores - danburites that the source originated from the Ak-Arkhar, boron chloride was obtained, which was subsequently used for the synthesis of borohydrides elements of group IA of the Table of Chemical Elements. The synthesis was performed by the interaction of boron chloride with binary hydrides of alkali metals in the appropriate organic environment. A systematic analysis of the thermodynamic characteristics of the components' system and the process of synthesis of borohydrides of group IA elements was performed. The values of thermodynamic characteristics of some hydride compounds have been determined and/or clarified. Distinguishing features of binary and borohydride compounds of lithium and sodium from elements of the potassium subgroup were demonstrated. The regularity and mathematical models of changes in the thermodynamic characteristics of borohydrides of elements IA within the IA group of the Table of Chemical Elements have been established.

Key words: Boron Chloride, Synthesis, Borohydrides of group IA Elements, analysis, thermodynamic characteristics, Patterns of change.

УДК 547.821.412:547.772.2

К.С.МАБАТКАДАМЗОДА

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Fe(III)
С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В 1 МОЛЬ/Л H₂SO₄

Таджикский национальный университет

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

Потенциометрическим методом с применением окислительно-восстановительного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы исследован процесс комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (FPt) в сернокислом растворе. Установлено, что в зависимости от температуры величина функции образования (n) для этой системы изменяется от 0.1 до 5.2, что свидетельствует об образовании пяти комплексных форм. Определены константы их устойчивости в широком интервале температур. Рассчитаны величины термодинамических функций процесса комплексообразования Fe(III) с FPt. Все реакции являются экзотермическими. Показано, что величина энергии Гиббса комплексов становятся более отрицательной с увеличением количества координированных молекул FPt во внутренней координационной сфере.

Ключевые слова: железо(III), 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, комплексообразование, константа устойчивости, термодинамические функции.

Изучение закономерности процесса комплексообразования биологически активных металлов с амидными и тиоамидными лигандами является актуальной проблемой современной координационной и бионеорганической химии.

Исследование комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (FPt) представляет значительный интерес. FPt и его производные применяют как жаропонижающие и болеутоляющие средства в медицинской практике, для выделения и разделения химических элементов и для их количественного определения [1-5]. Эти соединения являются слабыми основаниями с одной или двумя

Адрес для корреспонденции: Мабаткадамзода Кимё Сабзкадам, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет.
E-mail: kimyo84@mail.ru

C=S группами, обладающими рядом преимуществ по сравнению с другими известными серосодержащими органическими лигандами. Они устойчивы в растворах кислот и образуют прочные комплексные соединения с ионами различных металлов в кислых средах. Соединения этого класса, содержащие в своем составе тионную или тиольную группы под действием окислителей окисляются до дисульфидов. Дегтевым М.В. в [6] на основе 1-фенил-3-метил-пиразолона-5 синтезированы новые органические реагенты, которые исследованы как экстракционные реагенты ионов ряда металлов (Ag, Cu(II), Zn, Cd, Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Mn(II) и др.) из аммиачных щелочных и кислых растворов. Методом потенциометрии исследован процесс комплексообразования Re(V) с *FPt* в растворе HBr (5 и 6 моль/л) при 288-298K [7, 8]. Показано образование пяти комплексных форм, определены величины их констант образования. В работе [9] представлены оптимальные условия синтеза координационных соединений Re(V) с *FPt*, содержащие галогенидные и роданидные ионы.

Автором работы [10] исследован процесс комплексообразования ряда переходных металлов с тиолпроизводными пиразола. Определена устойчивость образующихся комплексов серебра(I), висмута(III), Pd(II) и других металлов с дитиопирилметаном, и рассчитаны энергия Гиббса процесса их образования. Выявлены зависимости устойчивости дитиопирилметанатов от параметров жесткости катионов металлов и их радиуса. Оценена реакционная способность серосодержащих производных пиразола. Установлено влияние природы индикаторных электродов из драгоценных металлов (серебра, золота, палладия, платина) на величину изменения потенциала и концентрации металла комплексообразователя и органического лиганда на количественные взаимодействия некоторых ионов металлов с тиопиразолами.

Авторами работы [11] исследован процесс комплексообразования теллура с дитиопирилметаном в кислой среде и установлено образование окрашенных комплексов. Методами изомольярных серий и молярных отношений найдены соотношения компонентов, при которых протекает комплексообразование. Показано, что снижение кислотности приводит к резкому уменьшению оптической плотности растворов в результате гидролиза теллура и реагента. Авторами работы [12] получены галогенидные комплексы кадмия, олова, меди с *FPt* и изучена противогрибковая активность комплексов. *FPt* образует галогенидные комплексы с металлами типа $M^{n+m}RnX_m$, Me – кадмий, медь, олово; R- тиопиририн; X-Cl, Br, I. Исследование ИК спектров галогенидных комплексов двухвалентных Cd, Cu, Sn и *FPt* показало сдвиг всех сигналов протонов в слабое поле, что обусловлено образованием координационной связи металла с *FPt* через группу C=S, так как наибольший сдвиг испытывает протон двойной связи. У других групп наблюдается примерно одинаковый сдвиг, что подтверждает образование координационной связи металла именно через группу C=S.

Дегтевым М.И. и Чегодаевой С.В. [13] изучена экстракция кислотосодержащих комплексов Mn(II) диантипирилалканами из растворов, которые содержат салициловую

кислоту. Показано влияние концентрации ионов водорода и хлорид ионов на степень извлечения марганца (II). В работе [14] приводятся данные по исследованию процесса комплексообразования меди (II) с *FPt* в среде 7 моль/л HCl при разных температурах. Образуются четыре комплексные формы. По значениям констант устойчивости рассчитаны термодинамические функции образования комплексов. В [15] исследовано комплексообразование Fe(III) с некоторыми пиразолонами. Процесс комплексообразования протекает с образованием комплексов различного состава. Установлена взаимосвязь между устойчивостью комплексов и природой органического лиганда. Исследование комплексообразования различных биологически активных металлов с серо- и азотсодержащими гетероциклическими лигандами представляет собой одно из динамично развивающихся направлений современной координационной химии.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (*FPt*) в растворе, содержащем 1 моль/л H₂SO₄, определение состава и устойчивость образующихся комплексов, а также термодинамических характеристик реакции комплексообразования.

Экспериментальная часть

Процессы комплексообразования Fe(III) с *FPt* в растворе 1 моль/л H₂SO₄ исследовались с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе тиопирина и его окисленной формы. Исходными соединениями служили Fe₂(SO₄)₃·9H₂O марки «чда» и *FPt*. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003М1. Точность поддержания температуры составила ±0.1⁰С. Различную концентрацию окисленной и восстановительной форм тиопирина создавали окислением его части в среде 1 моль/л H₂SO₄ 0.1 N раствором J₂. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Расчёт равновесной концентрации лиганда в каждой точке титрования проводили по формуле:

$$\lg[L] = \frac{E_{\text{исх}} - E_i}{1.983 \cdot 10^{-4} T} + \lg C_L^{\text{исх}} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{исх}}$ – исходный равновесный потенциал системы в отсутствие железа(III); E_i – равновесный потенциал системы в данной точке титрования; C_L – исходная аналитическая концентрация лиганда; $V_{\text{исх}}/V_{\text{общ}}$ – отношения исходного объёма системы к общему; T – температура проведения опыта. Функцию образования \bar{n} находили по формуле

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{\text{Fe(III)}}}. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены экспериментальные данные потенциометрического титрования системы Fe(III)–FPt – 1 моль/л H₂SO₄ при 298К.

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O, 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (FPt) в среде 1 моль/л H₂SO₄ при 298К

$$C_{Fe(III)}^{исх} = 0.1 \text{ моль/л}; C_L^{исх} = 0.01 \text{ моль/л}$$

E, мВ	ΔE, мВ	C _{FPt} , моль/л	C _{Fe(III)} , моль/л	-lg[FPt]	\bar{n}
106.0					
156.9	43.9	0.00984405	0.00155945	-2.75026732	5.17
170	57.0	0.00976789	0.00232108	-2.97338731	3.75
187.0	74.0	0.00969290	0.00307102	-3.26241722	2.98
249.1	136.1	0.00961905	0.00380952	-4.31377375	2.51
299.5	186.5	0.00954631	0.00453686	-5.16734891	2.10
311.0	198.0	0.00947467	0.00525328	-5.36337278	1.80
341.6	228.6	0.00940410	0.00595903	-5.88223770	1.58
358.6	245.6	0.00933457	0.00665434	-6.17120551	1.40
377.0	264.0	0.00926606	0.00733945	-6.48382609	1.26
390.0	277.0	0.00919854	0.00801457	-6.70515708	1.15
402.0	289.0	0.00913201	0.00867993	-6.90957323	1.05
411.0	298.0	0.00900178	0.00998217	-7.06482191	0.90
413.0	300.0	0.00887522	0.01124780	-7.10170324	0.79
418.9	305.9	0.00863248	0.01367521	-7.20745459	0.63
421.0	308.0	0.00834711	0.01652893	-7.25025130	0.50
429.0	316.0	0.00782946	0.02170543	-7.39937997	0.36
439.1	326.0	0.00737226	0.02627737	-7.58147853	0.28

На основании данных потенциометрического титрования строили график зависимости функции образования от равновесной концентрации FPt при различных температурах (рис.1).

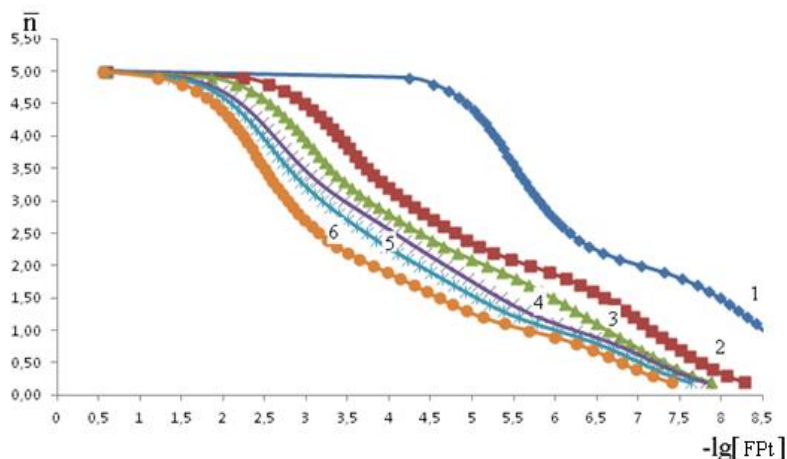


Рис. 1. Кривые образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолинтионных комплексов Fe(III)

в 1 моль/л H₂SO₄. Кривые относятся к температурам:

1 – 273, 2 – 288, 3 – 298, 4 – 308, 5 – 318, 6 – 328.

Для каждой комплексной формы в зависимости от температуры графическим методом Бьеррума найдены константы их устойчивости, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2

Величины ступенчатых констант устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолтинтионных комплексов Fe(III)

T, K	$\lg K_1$ [FeFPt(H ₂ O) ₅] ³⁺	$\lg K_2$ [Fe(FPt) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺	$\lg K_3$ [Fe(FPt) ₃ (H ₂ O) ₃] ³⁺	$\lg K_4$ [Fe(FPt) ₄ (H ₂ O) ₂] ³⁺	$\lg K_5$ [Fe(FPt) ₅ (H ₂ O)] ³⁺
273	9.03±0.01	7.91±0.06	6.30±0.1	5.52±0.1	4.75±0.1
288	7.8±0.05	6.53±0.04	4.86±0.09	3.96±0.2	3.26±0.26
298	7.28±0.05	5.94±0.02	4.41±0.04	3.31±0.03	2.17±0.3
308	7.24±0.01	5.36±0.03	4.08±0.02	2.99±0.03	2.07±0.1
318	7.06±0.02	5.34±0.08	4.36±0.07	2.94±0.07	1.97±0.1
328	6.8±0.01	4.63±0.03	3.28±0.09	2.50±0.01	1.72±0.1

Показано, что с увеличением температуры и вхождением последующих молекул FPt во внутреннюю координационную сферу наблюдается уменьшение констант устойчивости ступенчатых комплексов.

С использованием значений констант устойчивости, найденных при различных температурах, рассчитаны термодинамические функции образования комплексов (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамические функции образования комплексов железа (III) с FPt в 1 моль/л H₂SO₄

Состав комплексов	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/К·моль
[FeFPt(H ₂ O) ₅] ³⁺	64.5±3.2	43.6±0.1	70.0±0.1
[Fe(FPt) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺	77.7±16	34.1±0.6	146.0±0.5
[Fe(FPt) ₃ (H ₂ O) ₃] ³⁺	80.2±4.2	26.7±0.1	179.3±0.1
[Fe(FPt) ₄ (H ₂ O) ₂] ³⁺	166.1±9.9	12.7±2.2	514.6±0.3
[Fe(FPt) ₅ (H ₂ O)] ³⁺	172.2±19.9	7.4±2.6	553.1±0.4

Все реакции являются экзотермическими. Используя величины ступенчатых констант устойчивости построены распределительные диаграммы комплексов при разных температурах и найдены максимальные выходы каждой комплексной формы (рис. 2).

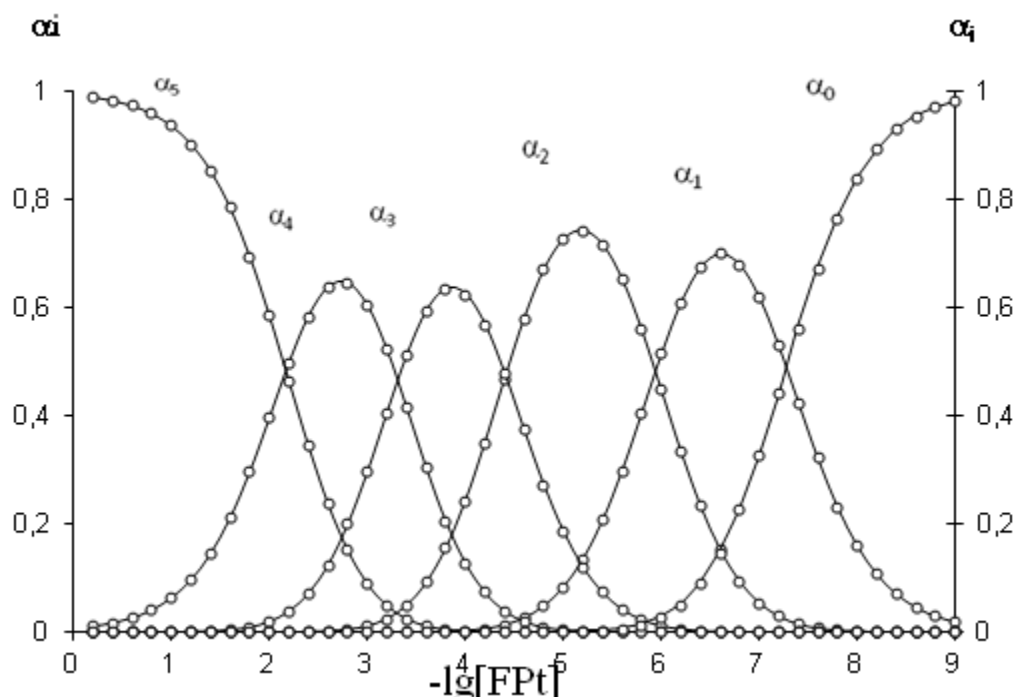
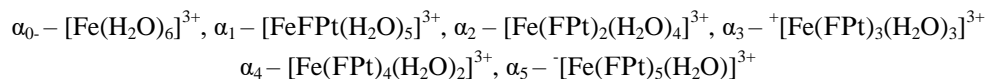


Рис. 2. Кривые распределения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Fe(III) в растворе 1 моль/л H_2SO_4 при 298K:



Установлено что с увеличением температуры выход всех комплексных форм уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аминджанов А.А., Дегтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н. Диантипирилалканы – эффективные реагенты в расслаивающихся системах с бензойной и салициловой кислотами. – Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отд. физ.-матем., хим., геолог.и технич. наук. 2014, № 1 (154), с. 76-83.
2. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. – Ученые записки Перм. ун-та. – Пермь: Изд-во Пермь. ун-та. 1974, № 324, 280 с.
3. Петров Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты. – Журн. аналит. химии. 1983, т. 38, № 11, с. 2051-2077.
4. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Физико-химические свойства антипирина и его производных. – Пермь: Изд-во Пермь. ун-та, 2009, 174 с.
5. Дегтев М.И., Попова О.Н. Экстракция ионов металлов диантипирилметаном и его аналогами. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2012, 273 с.

6. Дегтев М.И., Производные 1-фенил-3-метил-пиразолона-5 как экстракционные реагенты ионов металлов из аммиачных, щелочных и кислых растворов. – Вестник Пермского университета, 2012, вып.1(5), с. 27-39.
7. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Бекназарова Н.С. Комплексообразование рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л НВг при 298К. – ДАН РТ, 2010, т. 53, № 10, с. 782-785.
8. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Бекназарова Н.С. Комплексообразование рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л НВг при 288К. – ДАН РТ, 2009, т. 52, № 7, с. 522-525.
9. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Бекназарова Н.С. Роданидсодержащие комплексные соединения рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л НВг при 298К. – ДАН РТ, 2010, т. 53, № 10, с. 690-695.
10. Щербакова Л.В. Физико-химические параметры комплексов ионов металлов с тиопроизводными пиразола и способ определения констант равновесия. Автореф. дисс.... канд хим.наук, - Барнаул, 2005, 24 с.
11. Долгорев А.В., Зибарова Ю.Ф. Комплексообразование теллура с дитиопирилметаном. – Журн. неорганической химии, 1979, т. 24, № 12, с. 3294.
12. Акимов В.К., Бусев А.И., Кужакова А.Т., Мальгинова М.П. Взаимодействие тиопирина и дитиопирилметана с цинком, кадмием и кобальтом. Пиразолоны в аналитической химии. – Тезисы докладов. Пермь, 1974, с. 9.
13. Дёгтев М.И., Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту (парафенолсульфоокислоту), воду и высаливатель. – Вестник Пермского университета, 2012, Химия, вып.1(5), с. 40-46.
14. Хасанов Ф.Н., [Аминджанов А.А.] Сафармамадов С.М., Баходуров Ю.Ф. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl при 273-338К. – Вестник пермского университета, 2016, вып 1(21), с. 35-43.
15. Наприенко Е.Н. Взаимодействие железа(III) с лигандами пиразолонового ряда. дисс...канд.хим.наук. – Томск, 2001, 151 с.

К.С.МАБАТҚАДАМЗОДА

УСТУВОРИИ ПАЙВАСТҲОИ КОМПЛЕКСИИ Fe(III) БО 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОН ДАР 1 МОЛ/Л H₂SO₄

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Бо усули потенциометрӣ бо истифода аз электроди оксиду барқароршавӣ дар асоли 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион(FPt) ва шакли оксидшудаи он раванди комплексҳосилкунии Fe(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар маҳлули кислотани сулфат таҳқиқ карда шуд. Муқаррар карда шуд, ки вобаста аз ҳарорати таҷриба бузургии функсияи ҳосилшавӣ (n) барои ин система аз 0.1 то 5.2 тағйир меёбад, ки аз ҳосилшавии панҷ шакли комплексӣ шаҳодат медиҳад. Барои ҳар як шакли комплексӣ собитҳои устувории онҳо дар ҳудуди васеи ҳарорат ёфта шуданд. Бузургиҳои функсияи термодинамикии раванди комплексҳосилшавии Fe(III) бо FPt ҳисоб карда шуданд. Нишон дода шуд, ки ҳамаи реаксияҳо экзотермӣ мебошанд. Бо зиёдшавии миқдори координатсияшудаи молекулаи FPt дар сфераи дохилии координатсионӣ бузургии ΔG манфӣ мегардад.

Калимаҳои калидӣ: оҳани(III), 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, комплексҳосилкунӣ, соби-
таи устуворӣ, функсияҳои термодинамикӣ.

K.S.MABATKADAMZODA

**STABILITY OF Fe(III) COMPLEXES WITH
1-PHENYL-2,3-DIMETHYLPYRAZOLINE-5-TIONE IN 1 MOL/L H₂SO₄**

Tajik National University

A potentiometric method using a redox electrode based on 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thion and its oxidized form investigated the process of complexation of Fe(III) with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thion (FPt) in a sulfuric acid solution. It is established that, depending on the temperature of the experiment, the value of the formation function (n) for this system varies from 0.1 to 5.2, which indicates in favor of the formation of five complex forms. Constants of their stability in a wide temperature range are found for each complex form. The values of the thermodynamic functions of the Fe(III) complexation process with FPt are calculated. It is revealed that all the reactions are exothermic. With an increase in the number of coordinated FPt molecules in the inner coordination sphere, the value of ΔG becomes more negative.

Key words: iron(III), 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione, complexation-stability constant, thermodynamic functions.

УДК 550.0 (575.3)

М.М.МАМАДВАФОЕВ, Д.А.ДАВЛАТШОЕВ

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД ИНТРУЗИВНЫХ
КОМПЛЕКСОВ И ИСТОЧНИКИ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА
КАФАНДАРСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ВОСТОЧНЫЙ ГИССАР)**

*УП «Геологическая поисково-съёмочная экспедиция» Главного управления геологии
при Правительстве Республики Таджикистан
Поступила в редакцию 13.11.2020 г*

В статье рассматриваются особенности распространённости Fe, Ti, Mn, S, P, C и H в породах интрузивных комплексов Кафандарского рудного поля. Эти данные приводят к выводу о том, что железо в скарново-магнетитовые и сера в гидротермальные сульфидные рудные проявления поступали в результате их мобилизации из состава одновозрастных среднекарбонатных гранитоидов и раннепермских гранитоид-порфировых интрузивных пород, соответственно.

Ключевые слова: железо, титан, марганец, сера, водород, углерод, фосфор, породы, источники рудного вещества, интрузивные комплексы, Кафандарское рудное поле.

Уже стало почти традиционным говорить о том, что изучение распределения сингенетично рассеянных в горных породах содержаний химических элементов имеет большое значение для решения вопросов расчленения и корреляции горных пород, петрогенезиса, источника растворов и рудообразующих веществ, и прогнозирования оруденения. В этом аспекте, в статье на основании изучения распространённости Fe, Ti, Mn, S, H, C и P в породах интрузивных комплексов Кафандарского рудного поля предпринята попытка освящения вопроса об источнике рудообразующих веществ в скарново-магнетитовых и гидротермальных сульфидных проявлениях, находящихся в очевидной пространственной и несомненной генетической связи с инверсионными, среднекарбонатными, гранитоидами повышенной основности (скарново-магнетитовые) и постинверсионно-орогенными, ран-

Адрес для корреспонденции: Мамадвафоев Мабатшо Мамадвафоевич. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Мирзо Турсунзаде, 25, УП «Геологическая поисково-съёмочная экспедиция» Главного управления геологии при Правительстве РТ. E-mail: m.mamadvafoev @ gmail.com

непермскими, гранитоид-порфировыми малыми интрузиями (гидротермальные сульфидные). При этом важно выяснить, насколько распространённость рудных элементов (Fe, Ti, Mn) и элементов-минерализаторов (S, O, H, C) может послужить индикатором рудоносности и агента переноса и отложения рудного вещества при послемагматическом рудонакоплении.

Геолого-петрографическая характеристика интрузивных пород, выделенных в четыре комплекса: инверсионный, среднекарбонный, диорит-гранодиоритовый; то же, позднекарбонный гранит-лейкогранитовый; постинверсионно-орогенный, раннепермский, гранитоид-порфировый, и тафрогенный, позднепермский, базальтоидный и щелочно-базальтоидный, в различной степени детальности освещена в работах [1-3].

В основании статьи положено 228 химических анализов Fe, Ti, Mn, S, H, C и P, определяемых при стандартных силикатных анализах. Из них 143 анализов опубликовано [2], остальные 85 заимствованы из отчётов Е.А.Космынина (1971 г.) и В.А.Колесниченко (1987 г.), хранящихся в фондах Главного управления геологии при Правительстве Республики Таджикистан.

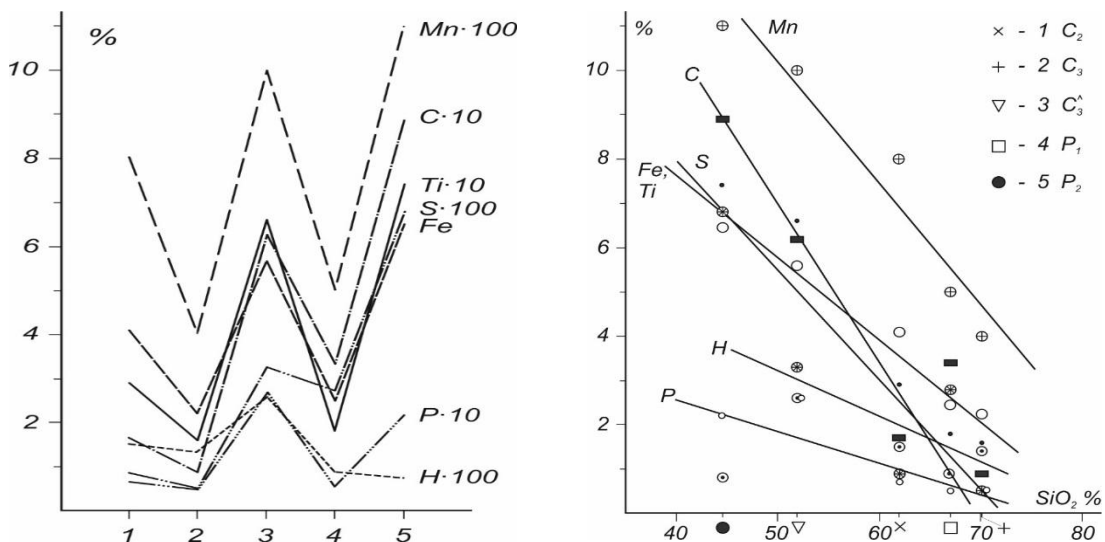


Рис.1 (слева) Особенность распределения Fe, Ti, Mn, S, H, C и P, зависящая от кислотности-основности интрузивных комплексов (1 – 5 на оси абсциссы) Кафандарского рудного поля.

Рис.2 (справа). Отрицательная, линейная, зависимость Fe, Ti, Mn, S, H, C и P от кремнекислотности (SiO_2) интрузивных комплексов Кафандарского рудного поля. *Интрузивные комплексы:* 1 C_2 – инверсионный, среднекарбонный диорит-гранодиоритовый; 2 C_3 – то же, позднекарбонный, гранит-лейкогранитовый, 3 C_3^1 – позднекарбонные лампрофировые дайки диоритового ряда, 4 P_1 – постинверсионно-орогенный, раннепермский, гранитоид-порфировый, дацит-липаритовой формации, 5 – тафрогенный, позднепермский, базальтоидно-щелочно-базальтоидный.

Геохимические особенности пород рассматриваются в 11 наиболее распространённых их типах. Распространённость элементов в породах дана в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, распределение Fe, Ti, Mn, S, H, C, P в интрузивных комплексах зависит от кислотно-основных свойств пород, что подтверждается характером регрессии эле-

ментов на кремнекислотность комплексов пород (рис. 2). В табл. 1 приведены средние содержания и кларки концентраций (Кк) элементов. Последние положены в основу выделенных ассоциаций элементов, характеризующих черты геохимической специализации пород. В основании группировки элементов по величинам их Кк (табл. 2) положена шкала градации Кк, принятая геохимиками Всероссийского научно-исследовательского геологического института (ВСЕГЕИ) им. А.П.Карпинского [5]. За нижекларковое содержание элемента в породе, характеризующее отрицательную геохимическую её специализацию, принят $K_k \leq 0.99$, при этом $K_k < 0.50$ характеризует сильную обеднённость породы элементом. За кларковое содержание элемента принят интервал $K_k = 1.0 - 1.9$, а $K_k \geq 2$ характеризует положительную геохимическую специализацию породы.

Как известно, многие учёные [6-8 и др.] факту положительной геохимической специализации горных пород придают металлогеническое значение. Вместе с тем, В.Л.Барсуков [9, 10] отмечает, что металлогеническая специализация в явной форме присуща лишь олову и бору, а для других элементов она отсутствует. Более того, А.И.Тугаринов [11] полностью отрицает металлогеническую специализацию изверженных пород. Он отмечает, что «изверженная порода, особенно, ураноносная, является могилой рудного урана и не способна генерировать рудную залежь за счёт содержащегося в ней металла» (с.155). Однако, И.Е.Сморчков [12], по-видимому, справедливо отмечает, что такая точка зрения не учитывает всей совокупности фактов, положенных в основу современных представлений об эндогенном рудообразовании. Металлогеническое значение, как известно, имеет и пониженное, против кларка однотипной породы, содержание в ней металла [12]. Так, И.Е.Сморчков [13] отмечает, что «в тех районах, где широко развиты урановые месторождения, то есть, где главная масса соединений урана концентрировалась в гидротермальных растворах, в самых гранитах должны наблюдаться пониженные содержания урана» (с.139). Очевидно, что в этом случае роль в рудообразовании принадлежит послемагматическим мобилизационно-метасоматическим процессам [14, 15]. Ниже, на геохимическом материале (табл. 2), попытаемся показать, что мобилизационно-метасоматическим процессам обязано формирование, в частности, скарново-магнетитового оруденения в Кафандарском рудном поле. Так, данные табл. 2 убедительно показывают, что в инверсионных, среднекарбонатных, гибридных диоритах почти все металлы и неметаллы – Fe, Ti, Mn, S, H, P, кроме углерода, находятся в нижекларковых количествах. Сходная распространённость элементов характеризует также «рудноносных» гибридных кварцевых диоритов и гранодиоритов, наиболее распространённых в рудном поле. Отличие лишь в том, что в последних углерод собою явно характеризует их геохимически положительно специализированными, а в гранодиоритах железо находится в кларковых количествах. Эти данные заставляют прийти к представлению о выносе из пород элементов с $K_k < 1$, в числе которых и железо, слагающее скарново-магнетитовые объекты рудного поля. Иная, хотя и кларковая, распространённость элементов наблюдается в инверсионных, позднекарбонатных роговообманково-биотитовых гранитах-адамеллитах.

Таблица 1

Распространённость рудных элементов (Fe, Ti, Mn) и элементов-минерализаторов (S, H, C, P) в породах интрузивных комплексов
Кафандарского рудного поля

№№ п.п	Породы и их комплексы	Кол-во анализов	Принятые кларки пород*:	Параметры	Химические элементы (% масс.)						
					Fe	Ti	Mn	S	H	C	P
1. Инверсионный, среднекарбонный, диорит-гранодиоритовый комплекс											
1	Диориты	14	средних	\bar{X} К.к	4.73 0.86	0.32 0.53	0.08 0.88	0.00 -	0.026 0.24	0.043 1.4	0.092 0.61
2	Кварцевые диориты	26	то же	\bar{X} К.к	4.32 0.78	0.33 0.55	0.08 0.88	0.004 0.10	0.009 0.08	0.21 7.0	0.074 0.49
3	Гранодиориты	26	грано- диорита	\bar{X} К.к	3.48 1.05	0.25 0.66	0.07 0.78	0.02 0.50	0.015 0.17	0.19 6.3	0.065 0.59
Среднее взвешенное по комплексу					4.08	0.29	0.08	0.009	0.015	0.17	0.074
2. Инверсионный, позднекарбонный, гранит-лейкогранитовый комплекс											
4	Роговообманково- биотитовые граниты	19	гранита	\bar{X} К.к	3.29 1.79	0.30 1.76	0.05 1.25	0.012 0.003	0.011 0.18	0.062 2.1	0.061 1.02
5	Аплитовидные лейкограниты	30	гранита	\bar{X} К.к	1.57 0.86	0.08 0.47	0.03 0.75	0.0008 0.02	0.016 0.27	0.11 3.7	0.048 0.80
Среднее взвешенное по комплексу					2.24	0.16	0.04	0.005	0.014	0.091	0.053
3. Дайковые варьиты позднекарбонного комплекса											
6	Вогезиты	11	средних	\bar{X} К.к	5.87 1.07	0.78 1.30	0.09 1.00	0.012 0.30	0.025 0.22	0.51 17.0	0.39 2.6
7	Спессартиты	26	то же	\bar{X} К.к	5.61 1.07	0.61 1.02	0.10 1.10	0.036 0.75	0.023 0.21	0.63 21.0	0.22 1.47
8	Керсантиты	17	то же	\bar{X} К.к	5.61 1.07	0.65 1.08	0.11 1.22	0.044 1.10	0.030 0.27	0.67 22.3	0.16 1.07
Среднее взвешенное по комплексу					5.66	0.66	0.10	0.033	0.026	0.62	0.26

4. Постинверсионно-орогенный, раннепермский, гранитоид-порфировый комплекс											
9	Кварцевые латит-порфиры	14	гранодиорита	\bar{X} К.к	3.51 1.06	0.28 0.74	0.07 1.00	0.028 0.70	0.015 0.17	0.76 25.3	0.083 0.75
10	Гранит-порфиры	9	кислых	\bar{X} К.к	1.98 1.04	0.17 1.00	0.04 1.00	0.044 1.01	0.004 0.07	0.16 5.3	0.052 0.87
11	Кварцевые порфиры	16	то же	\bar{X} К.к	1.86 1.02	0.10 0.59	0.03 0.75	0.020 0.50	0.006 0.05	0.073 2.4	0.022 0.37
Среднее взвешенное по комплексу					2.48	0.18	0.05	0.028	0.009	0.34	0.051
5. Тафрогенный, позднепермский, базальтоидно-щелочно-базальтоидный комплекс											
12	Среднее взвешенное по комплексу	20	основных	\bar{X} К.к	6.46 0.77	0.74 0.93	0.11 0.92	0.068 2.30	0.008 0.06	0.89 44.5	0.22 1.47

Примечание. Одинаковые для средних пород, гранодиоритов и гранитов кларки серы (0.04%) и углерода (0.03%), по А.А.Беусу [4] сомнительны, и в известной мере условны, как и точность полученных на их основе кларков концентраций (Кк); \bar{X} – среднее арифметическое содержания.

Таблица 2

Геохимическая характеристика пород интрузивных комплексов Кафандарского рудного поля по кларкам концентраций элементов

№№ п.п	Породы и их комплексы	Распространённость элементов в кларках концентраций (Кк):				
		> 5	5 – 2	1.99 – 1.0	0.99 – 0.50	< 0.50
1. Инверсионный, среднекарбонный, диорит-гранодиоритовый комплекс						
1	Диориты			C _{1.4}	Mn _{0.9} , Fe, P, Ti _{0.53}	H, (S)
2	Кварцевые диориты	C ₇			Mn _{0.9} , Fe, Ti _{0.55}	P, S, H
3	Гранодиориты	C ₆		Fe _{1.0}	Mn _{0.8} , Ti, P, S _{0.50}	H
2. Инверсионный, позднекарбонный, гранит-лейкогранитовый						
4	Роговообманково-биотитовые граниты-адамеллиты		C _{2.1}	Fe _{1.8} , Ti, Mn, P _{1.0}		H, S
5	Аплитовидные лейкограниты		C _{3.7}		Fe _{0.86} , P, Mn _{0.75}	H, Ti, S
Позднекарбонные лампрофировые дайки диоритового ряда						
6	Вогезиты	C ₁₇	P _{2.6}	Ti _{1.3} , Fe, Mn _{1.0}		S, H
7	Спессартиты	C ₂₁	P _{1.5}	Mn _{1.1} , Fe, Ti _{1.0}	S _{0.75}	H
8	Керсантиты	C ₂₂		Mn _{1.2} , S, Ti, (Fe, P _{1.0})		H
3. Постинверсионно-орогенный, раннепермский, гранитоид-порфировый						
9	Кварцевые латит-порфиры	C ₂₅		Fe _{1.0} , Mn _{1.0}	P _{0.75} , Ti, S _{0.70}	H
10	Гранит-порфиры	C ₅		Fe _{1.0} , S, Ti, Mn _{1.0}	P _{0.87}	H
11	Кварцевые порфиры		C _{2.4}	Fe _{1.0}	Mn _{0.75} , Ti, S _{0.50}	P, H
4. Тафрогенный, позднепермский, комплекс базальтоидов и щелочных базальтоидов						
12	Базальтоиды и щелочные базальтоиды	C ₄₄	S _{2.3}	P _{1.5}	Ti _{0.9} , Mn, Fe _{0.77}	H

Примечание. Цифра при символе элемента означает его кларк концентрации.

Как бы парадоксально, что в более кремнекислых породах базальтофильных Fe, Ti, Mn, P больше, чем в гранитоидах повышенной основности. Очевидно, это обусловлено тем, что в данном случае мобилизации Fe, Ti, Mn и P из состава пород не имело место, о чём однозначно свидетельствует отсутствие в связи с этими гранитоидами скарново-магнетитового оруденения. В аплитовидных же лейкогранитах Fe, Ti, Mn, как и S, P, H, в нижекларковых количествах оказались, вероятно, по причине либо глубоко зашедшей петро-геохимической дифференциации магмы (Fe, Ti, Mn), либо – отщепления в постмагматические растворы (S, P, H). Лишь углерод явно находится в вышекларковых количествах, характеризую положительную геохимическую специализацию породы.

Инверсионные, позднекарбонные, лампрофиры диоритового ряда – вогезиты, спессартиты и керсантиты, от предшествующих их формированию лейкогранитов, геохимически резко отличаются. В них, как в гранитах-адамеллитах, Fe, Ti, Mn, а в керсантитах и сера, находятся в кларковых количествах. Углерод явственно характеризует их положительную геохимическую специализацию. В керсантитах и спессартитах в вышекларковых количествах находится также фосфор. Резко обеднены лампрофиры водородом, в мень-

шей мере – серой. Весьма вероятно отторжение серы, как и водорода и фосфора, от кристаллизующегося магматического расплава в постмагматические растворы.

Раннепермские кварцевые латит-порфиры и гранит-порфиры обнаруживают некоторое сходство с лампрофирами диоритового ряда в нахождении Fe и Mn в ассоциации с кларковым содержанием, и углерода – с вышекларковым. Титан в кварцевых латит-порфирах и кварцевых порфирах находится в нижекларковых количествах. В последних в нижекларковых количествах находится и марганец. Наиболее обеднены раннепермские магматиты водородом. В целом, эти породы характеризуются отрицательной геохимической специализацией в отношении Fe, Ti, Mn, S, P, H, и положительной – в отношении углерода. При этом, Кк углерода в ряду кварцевые латит-порфиры → гранит-порфиры → кварцевые порфиры, изменяется, соответственно, как: 25→5→2.4 или 10:2:1 и находится, очевидно, в зависимости от кислотно-основных свойств пород.

Тафрогенные базальтоиды и щелочные базальтоиды резко отличаются от других магматических комплексов обогащённостью углеродом, серой и фосфором, но бедны водородом, железом, титаном и марганцем. На их обеднённость *базальтофильными элементами*, обратил внимание М.М.Мамадвафоев (1987).

Изложенные данные позволяет прийти к следующим выводам:

1. Рудоносные среднекарбоновые и раннепермские гранитоиды бедны элементами-мобилизаторами – серой, водородом, фосфором, что обусловлено, возможно, их выносом в виде комплексных соединений с рудными элементами из состава пород послемагматическими рудообразующими растворами.

2. Резкая обогащённость интрузивных комплексов сингенетически рассеянным углеродом обусловлена, прежде всего, ассимиляцией их магмами вмещающих палеозойских карбонатных осадочных пород.

3. Пониженное, против кларков однотипных пород, содержание Fe в среднекарбоновых рудоносных гранитоидах, к карбонатным контактам которых приурочены скарново-магнетитовые залежи, обусловлено его выносом из состава пород затухающими послемагматическими трансмагматическими растворами или послемагматическими внемагматическими растворами. Этот вывод также подтверждается нижекларковыми содержаниями в породах рудоносных комплексов Ti, Mn и «элементов-минерализаторов» – H, O (в газовом виде H₂O), P и S. Установлено также (статья в печати. – М.М.) пониженное, по сравнению с другими породами магматических комплексов, парциальное давление кислорода в рудоносных среднекарбоновых гранитоидах в момент их кристаллизации, что благоприятствовало выносу из состава пород железа и его переносу в восстановительной среде рудообразующими растворами.

Таким образом, имеется достаточно доказательств того, что Fe на формирование скарново-магнетитовых залежей, и S – гидротермальных сульфидных, поступали из состава разновозрастных и, возможно, других пород послемагматическими внемагматическими или послемагматическими затухающими трансмагматическими растворами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калайтан М.Г. – Изв. Тадж. Филиала АН СССР, 1944, № 4 (геол-я), с. 51-77.
2. Мамадвафоев М.М. Петролого-геохимические особенности интрузивных комплексов Зеравшано-Гиссарской металлогенической зоны и связанное с ними оруденение. – Душанбе: Ирфон, 2017, 237 с.
3. Мамадвафоев М.М., Бахтдавлатов Р.Д., Давлатшоев Д.А. – Труды Института геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии АН Республики Таджикистан. Вып. 2. – Душанбе, 2019, с. 53-68.
4. Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твёрдых полезных ископаемых. – М.: Недра, 1975, 280 с.
5. Геохимические методы для решения задач практической геологии. – Л.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1986, 96 с.
6. Коптев-Дворников В.С., Руб М.Г., Шаталов Е.Т. – Вопросы металлогении. – М.: Недра, 1965, с. 91 -103.
7. Хамрабаев И.Х. – В сб.: Вопросы металлогении. – М.: Недра, 1965, с. 113 -119.
8. Квятковский Е.М. Литохимические методы поисков эндогенных рудных месторождений. – Л.: Недра, 1977, 190 с.
9. Барсуков В.Л. – В кн.: Химия земной коры. Том II. – М.: Изд. АН СССР, 1963, с. 196-214.
10. Барсуков В.Л. – Геохимия, 1966, № 2, с. 168-179.
11. Тугаринов А.И. – В кн.: Химия земной коры. Том I. – М.: Изд. АН СССР, 1963, с. 153-177.
12. Смorchков И.Е. – В кн.: Металлогеническая специализация магматических комплексов. – М.: Недра, 1964, с. 25-30.
13. Смorchков И.Е. – В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. – М.: Наука, 1966, с.119-146.
14. Коржинский Д.С. – В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. – Л.: Наука, 1967, с. 163-169.
15. Королёв А.В. – Избр. тр., т.1. Ташкент: Изд. АН УзССР, 1963, с. 466 - 471.
16. Мамадвафоев М.М. Геохимические особенности пермского магматического комплекса Южного Гиссара (Центральный Таджикистан). – Автореф. канд. дисс., Л.: 1987, 19 с.

М.М.МАМАДВАФОЕВ, Д.А.ДАВЛАТШОЕВ

ХУСУСИЯТҲОИ ГЕОХИМИЯВИИ ЧИНСҲОИ КОМПЛЕКСҲОИ ИНТРУЗИВӢ ВА МАНБАҲОИ МАҲЛУЛИ МАЪДАНДОРИ МАЙДОНИ МАЪДАНДОРИ КАФАНДАР (ҲИСОРИ ШАРҚӢ)

*КВ «Экспедицияи ҷустуҷӯию аксардории геологи»-и
Саридораи геологии назди Ҳукумати Ҷумҳурии Тоҷикистон*

Дар мақола хусусиятҳои паҳнокии оҳан, титан, манган, сульфур, фосфор, карбон ва гидроген дар чинсҳои комплексҳои интрузивии майдони маъдандори Кафандар аз назар гузаронида шудаанд. Ин далелҳо ба хулосае меоваранд, ки оҳан барои ташаккули зухуротҳои скарний-магнетитӣ ва сульфур – барои гидротермалии маъдани сульфурдор, аз таркиби гранитоидҳои карбони миёна ва гранитоид-порфирҳои перми аввалин,

мутобиқан, дар натиҷаи ҳодисаҳои оббурд (ишқоршавӣ) зери таъсири маълӯлҳои постмагматикии трансмагматикӣ, ё постмагматикии ғайримагматикӣ гирифта шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: оҳан, титан, манган, сульфур, гидроген, карбон, фосфор, чинсҳои интрузивӣ, манбаҳои маълӯли маъдандор, майдони маъдандори Кафандар.

M.M.MAMADVAFOEV, D.A.DAVLATSHOEV

GEOCHEMICAL FEATURES OF INTRUSIVE ROCK COMPLEXES AND ORE SOURCES OF KAFANDARA ORE FIELD (EASTERN GISSAR)

UE "Geological prospecting and survey expedition"

of the Main Department of Geology under the Government of the Republic of Tajikistan

The article discusses the features of Fe, Ti, Mn, S, P, C and H in the intrusive rock complexes of the Kafandara ore field. These data lead to the conclusion that iron for the formation of skarn-magnetite occurrence, and sulfur for the formation of hydrothermal sulfide ones, were borrowed from the composition of Middle Carboniferous granitoids and Early Permian granitoid-porphyry intrusive rocks, respectively, as a result of their mobilization by decaying flows of post-magmatic trans-magmatic solutions, or post-magmatic extra-magmatic solutions.

Key words: iron, titanium, manganese, sulfur, hydrogen, carbon, phosphorus, rocks, sources of ore matter, intrusive complexes, Kafandara ore field.

УДК 551.583.13

А.А.ГУЛАХМАДОВ

**АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ АЛЬПИЙСКОГО КЛИМАТА И ЕГО
ВЛИЯНИЯ НА ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ ТАДЖИКИСТАНА**

Институт водных проблем, гидроэнергетики и экологии

Национальной академии наук Таджикистана

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

Настоящее исследование сосредоточено на верховье бассейна реки Вахи, где расположен ледник Федченко. Целью настоящего исследования было использование данных наблюдений для оценки изменения климатических переменных высокогорных районов бассейна реки Вахи посредством оценки трендов среднегодовой температуры воздуха и среднегодовых осадков. Оценка долгосрочных гидроклиматических переменных проводилась с использованием оригинального теста Манна-Кендалла, модифицированного теста Манна-Кендалла (ММК) и теста наклона Сена. Общая картина тренда среднегодовой температуры воздуха выявила непрерывное потепление на водосборе в период 1934-1995 гг. Результаты анализа ММК показали, что тренд среднегодовой температуры воздуха увеличился на статистически значимое значение на высоте 4165 м на высокогорной станции Н.П.Горбунова (ледник Федченко) в период 1934-1995 гг. со статистикой Кендалла (Z), равной 6.266, и значением наклона 0.010, соответственно. Результаты анализа ММК показали статистически значимый позитивный тренд среднегодовых осадков на высокогорной станции Н.П.Горбунова со значением Z , равным 6.818, и значением наклона Сена, равным 7.824, соответственно. Анализ многолетних данных показал изменения температуры воздуха и условий выпадения осадков в верхней части бассейна реки Вахи.

Ключевые слова: температура, осадки, тренд, величина уклона, высота, бассейн реки Вахш.

Введение

Изменение климата вызывает значительные изменения в экогидрологических процессах, происходящих в различных бассейнах мира [1, 2]. В основном климатические ко-

Адрес для корреспонденции: Гулахмадов Аминджон Абдуджабборович, 734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни 14А, Институт водных проблем, гидроэнергетики и экологии Национальной Академии наук Таджикистана. E-mail: agulakhmadov@gmail.com

лебания в Таджикистане ограничены высокогорными районами в результате адиабатических процессов [3]. Климат бассейна реки Вахш является континентальным под влиянием западного ветра, приводящего к большим сезонным колебаниям температур [4]. В Центральной Азии, особенно в Таджикистане и Кыргызстане, ледники и снег представляют собой важные водные ресурсы [5]. Ледники и сезонный снежный покров являются основными источниками формирования водных ресурсов Таджикистана [6]. Бассейн реки Вахш имеет самые длинные ледники в мире; самый длинный – ледник Федченко – 77 км [7]. Снег и ледники вносят значительный вклад в сток реки Вахш [5]. Кроме того, бассейн реки Вахш является одним из важнейших районов верховья бассейна Аральского моря. Река Вахш вносит 20.054 км³/год водных ресурсов в бассейне Аральского моря [8].

Согласно предыдущим исследованиям, ожидается, что в наиболее сильно замороженных водоразделах ледники будут отступать преждевременно из-за потепления во всем мире, что существенно повлияет на сезонность речного стока и приведет к высокому речному стоку весной и в начале лета и медленному речному стоку в конце лета [1, 9].

За последние десятилетия было проведено большое количество исследований для оценки тренда температуры и осадков в региональном масштабе [10,11]. Изучение тренда среднегодовых осадков и среднегодовой температуры в высокогорных районах, особенно в районе ледника Федченко в бассейне реки Вахш, ранее не проводилось. На леднике Федченко метеостанция была открыта в 1934 г. на высоте 4162 м и проработала до 1995 г. [12].

Во многих предыдущих исследованиях для выявления трендов во временных рядах использовался непараметрический тест Манна-Кендала (МК) и модифицированный тест Манна-Кендала (ММК) [13-15]. Текущий анализ проводился с применением теста МК, ММК и теста наклона Сена для определения уровня значимости и величины тренда. Основные цели данного исследования: а) выявить наличие значимого тренда среднегодовой температуры и среднегодовых осадков в районе метеостанции Н.П.Горбунова в бассейне реки Вахш в Центральной Азии за период 1934–1995 гг.; б) представить климатическую характеристику высокогорных районов бассейна реки Вахш, особенно района метеостанции Н.П.Горбунова. Результат может указывать на лучшее понимание изменения климата горных районов и его влияния на водные ресурсы в бассейне реки Вахш.

Материалы и методы

Бассейн реки Вахш расположен между 37.10°–39.74°N северной широты и 68.31°–73.70°E восточной долготы. Общая длина реки составляет 524 км, она пересекает центральную часть Таджикистана с северо-востока на юго-запад [16]. Река Сурхоб образуется в верховьях в месте слияния реки Кызылсу-Алай, берущей начало в Кыргызстане и реки Муксу, в районе мощнейшего центра оледенения Памира, площадь его водосбора оценивается примерно в 15390 км², который включает в себя самый большой ледник Федченко.

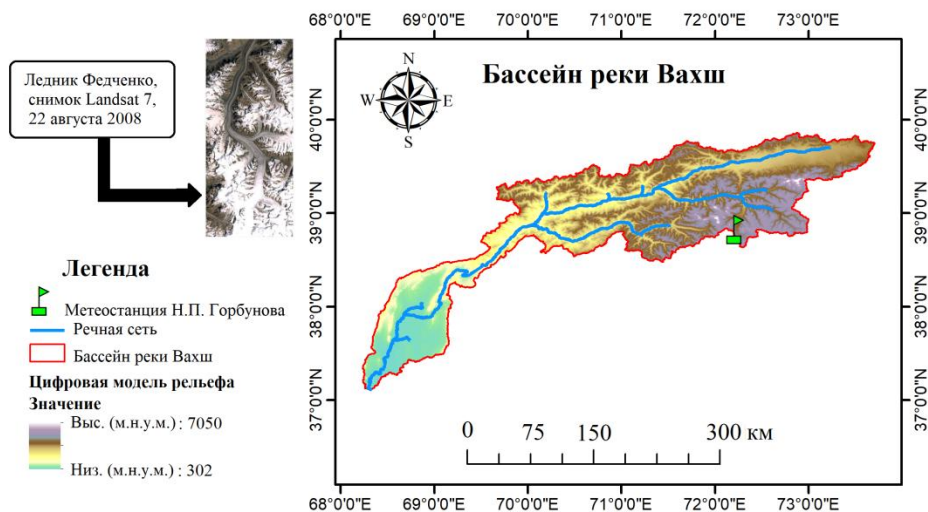


Рис. 1. Расположение бассейна реки Вахш в Центральной Азии и расположение метеостанции Н.П.Горбунова.

В этом исследовании мы использовали многолетние метеорологические данные, в том числе годовые осадки и температуру, полученные от метеостанции Н.П.Горбунова на леднике Федченко за период 1934–1995 гг. Данные получены из Агентства по гидрометеорологии Комитета по охране окружающей среды при Правительстве Республики Таджикистан. Используя климатические данные этой станции в данной работе, мы попытались обсудить характеристики климатических зон с анализом последних трендов годовой температуры и осадков. Координаты метеостанции и номер во Всемирной метеорологической организации (ВМО) показаны в табл. 1.

Таблица 1

Местонахождение метеостанции Н.П.Горбунова

ВМО №	Название станции	Широта (°N)	Долгота (°E)	Высота над уровнем моря (м)	Временной период
38862	Н.П. Горбунов	38.83	72.22	4165	1934–1995

Методы

Целью данного исследования была оценка долгосрочного тренда годовой температуры и осадков в горных районах с использованием непараметрического теста Манна-Кендалла (МК) и модифицированного теста Манна-Кендалла (ММК), а также с применением метода наклона Сена для оценки величины трендов [17]. Подробную информацию о методологии, примененную в этом исследовании, можно найти в нашем предыдущем исследовании [18].

Результаты и обсуждения

Климат бассейна реки Вахш (БРВ) континентальный, от плоских равнин в нижнем течении до горных плато в верховьях. Перепад высот БРВ от 302 до 7050 м. Гидрологиче-

ский режим реки Вахш сильно зависит от изменения климата [18]. Осадки и температура – две наиболее важные переменные, которые приводят к пространственной и временной доступности воды в бассейне. Учет климатических зон БРВ и понимание анализа трендов температуры и осадков являются одними из наиболее важных аспектов исследований изменения климата. На основании метеорологических данных, полученных от метеостанции Н.П.Горбунова, среднегодовая температура воздуха и среднегодовое количество осадков были проанализированы с использованием теста тренда Манна-Кендалла, модифицированного теста тренда Манна-Кендалла и метода наклона Сена (табл. 2). Климатические характеристики станции Н.П.Горбунова с анализом тренда, а также его магнитудные изменения описаны ниже.

Климатические характеристики и анализ трендов годового количества осадков и температуры

Мы представили наши результаты с самой высокорасположенной метеостанции в оледенении бассейна реки Вахш, чтобы понять климатические характеристики по сезонам и годовые изменения тренда климатических переменных. Анализ исследования посвящен одной из важнейших метеостанций в бассейне реки Вахш.

Таблица 2

Ежегодный тренд средней температуры и осадков, модифицированный и оригинальный тест Манна-Кендалла для трендов (Z) и наклон Сена на метеостанции Н.П.Горбунова в бассейне реки Вахш

Среднегодовая температура (°C)						
Метеостанция	Временной период	Z (модифицированный)	Z (Оригинальный)	р-значение	Склон	Значимость на основе модифицированного теста МК
Н.П.Горбунов	1934–1995	6.266	2.284	0.000	0.010	***
Среднее годовое количество осадков (мм)						
Метеостанция	Временной период	Z (модифицированный)	Z (Оригинальный)	р-значение	Склон	Значимость на основе модифицированного теста МК
Н.П.Горбунов	1934–1995	6.818	4.483	0.000	7.824	***

Проверенные уровни значимости *** для $p < 0.001$

Климатические характеристики и анализ трендов ледникового региона бассейна реки Вахи

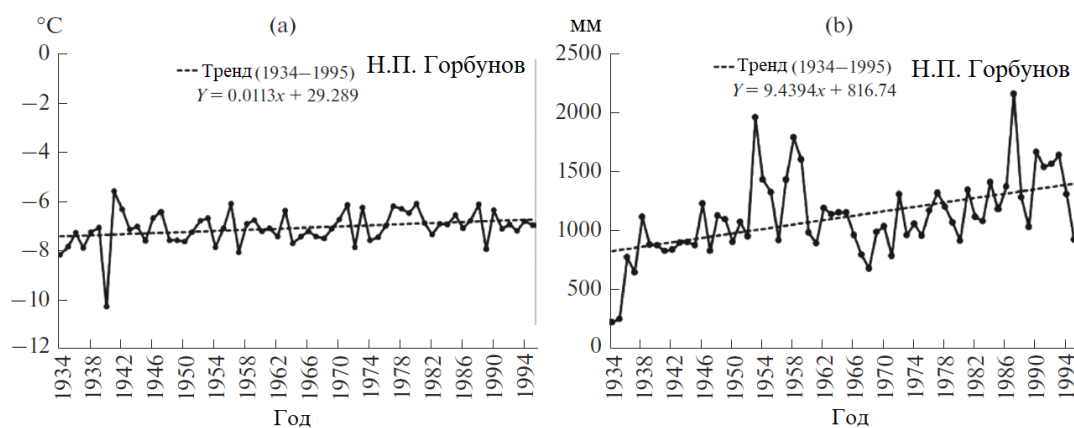


Рис. 2. Межгодовая изменчивость и тренд среднегодовой температуры воздуха а) и среднегодовых осадков б) на метеостанции Н.П.Горбунова (ледник Федченко) в 1934–1995 гг. в бассейне реки Вахи в Центральной Азии.

Тренд среднегодовой температуры воздуха на станции Н.П.Горбунова за 1934–1995 гг. представлен на рис. 2а. В окрестностях метеостанции на леднике Федченко преобладает суровый климат и длится 11 календарных месяцев, таяние снежного покрова начинается в июле месяце. В третьей декаде августа на леднике Федченко начинается полярная осень, а также первые снегопады в первой декаде сентября. Общее количество дней в году с осадками в среднем от 220 до 240 дней. Август – единственный месяц без осадков. Температура летом не поднимается выше 12°C, а зимой опускается до –24°C. На метеостанции постоянно дует юго-западный ветер 8–10 м/с. Во время снегопада преобладает сильный ветер, с 1934 по 1995 максимальная скорость (48 м/с) ветра была зафиксирована в 1985 г. Ежегодно снежный покров на леднике Федченко начинает наблюдаться с сентября месяца и держится до конца июля. Средняя глубина снежного покрова составляет 2 метра при минимальной и максимальной глубине 80 см и 4 метра.

На рис. 2б показана линия восходящего тренда среднегодовых осадков на метеостанции Н.П.Горбунова за период 1934–1995 гг. В 2015 году в очередной раз была организована экспедиция на ледник Федченко, подробную информацию об экспедиции можно найти на сайте (<http://www.alpinism.tj/>) [19]. Участники экспедиции Агентства по гидрометеорологии Комитета по охране окружающей среды при Правительстве Республики Таджикистан подтвердили, что эта экспедиция дала весьма неоднозначную оценку таянию снежного покрова высокогорного Памира. Можно отметить, что линия снега в период июля-августа не соответствовала зарегистрированным данным предыдущих наблюдений прошлого века. Таяние ледяного плато не наблюдалось из-за наличия слоя снега толщиной 20-30 см. По показаниям термометров и работающей автоматической станции днем было 10°C, а ночью температура упала до нуля. Это также можно связать с увеличе-

нием массы мелких ледников в районе метеостанции. С 2008 г. по настоящее время ледник Бивачный находится в стадии активной пульсации ледяной массы. Зону ледника Бивачный можно назвать пульсирующей. За четыре года ледяные торосы, заполняющие широкое горное ущелье ледника Бивачный, переместились на четыре километра и достигли ледяного тела ледника Федченко. В месте соприкосновения двух ледяных потоков образовалась ледяная стена высотой 30 метров, которая переместилась на сотню метров выше основного течения к языку ледника Федченко. В настоящее время происходит одновременное движение (сползание) льда вниз по течению до точки абляции ледника. Можно отметить, что скорость движения ледника Федченко в летний период в районе метеостанции составляет 25-28 метров в месяц. Скорость передвижения зимой снижается до 15-18 метров в месяц в центральной части [20]. Летом по краям ледника сползание ледника составляет 18 метров и 8-10 метров зимой.

В этом исследовании результат оригинального и модифицированного теста тренда МК во временном ряду среднегодовой температуры показал статистически значимый тренд к увеличению ($Z=2.284$ и $Z=6.266$) с p -значением 0.000 на станции Н.П.Горбунова в 1934-1995 гг. Тест наклона Сена показал значение наклона, равное 0.010. На станции ледника Федченко среднее годовое количество осадков показало статистически значимый тренд увеличения с оригинальными и модифицированными значениями статистики теста Кендалла (Z) 4.483 и 6.818 и со значением наклона 7.824 соответственно (табл. 2).

Среднегодовое количество осадков показало сильный статистически значимый тренд в верховьях бассейна реки Вахш в Памиро-Аллайских горах на фоне значительного повышения среднегодовой температуры воздуха. Этот вывод согласуется с исследованием Жанг и др., где проанализированы гидрометеорологические тренды на юго-востоке Цинхай-Тибетского плато [21]. Наши результаты годового тренда осадков на леднике Федченко аналогичны результатам Ахмеда и др. [22], где был указан восходящий тренд количества осадков в северных высокогорьях Пакистана в Гималайских хребтах. Аналогичным образом Чен и др. [23] сообщили, что за период 1961-1965 и 1975-1985 гг. среднегодовое количество осадков увеличилось в бассейне реки Дунцзян. Территория высокогорного Памира является аккумулятором гидрологической системы Таджикистана. Можно предположить, что регулируемый сток реки Вахш будет подпитываться водой за счет множества снежных пятен и ледников из зоны аккумуляции холода. Это положительно скажется на водности реки Вахш в ближайшие годы.

Анализ трендов выпадения осадков и температуры необходим для проведения детальной оценки воздействия изменения климата на водные ресурсы горных и покрытых льдом водосборов. Метеостанция показала четкую тенденцию повышения среднегодовой температуры. Эти результаты согласуются с исследованиями Лю и др. [24] и Чин и др. [25] в Гималаях, где наблюдалось еще большее повышение температуры воздуха в более высокогорных районах. Эффект повышения температуры в верхнем течении реки бассейна на реки Вахш может ускорить таяние снега и ледников, что может повлиять на сезонность

гидрологического процесса реки. Если текущая тенденция температуры воздуха будет постепенно увеличиваться в будущем, это может повлиять на сроки и величину доступности воды в Рогунском и Нурекском водохранилищах на реке Вахш. Далее будут проводиться исследования для понимания будущей модели тенденций изменения температуры воздуха и осадков, а также влияния глобального потепления на водообеспеченность в бассейне реки Вахш с использованием моделей глобального климата в сочетании с соответствующей гидрологической моделью.

Выводы

В настоящем исследовании проанализированы изменения среднегодовых осадков и среднегодовой температуры в высокогорном бассейне реки Вахш в Центральной Азии. Оценка долгосрочных гидроклиматических изменений проводилась с использованием оригинального теста Манна-Кендалла, модифицированного теста Манна-Кендалла (ММК) и теста наклона Сена, которые являются широко используемыми методами для проведения оценки трендов и изменения магнитуды трендов гидроклиматических данных. В этом исследовании общая картина тренда среднегодовой температуры воздуха выявила постоянное потепление в водосборе, которое может иметь последствия для водообеспеченности водосбора, поскольку сток реки Вахш вносит свой вклад за счет таяния снега и ледников. В течение периода 1934-1995 годов средняя годовая температура продемонстрировала статистически значимый тренд повышения на высоте 4165 м на высокогорной станции Н.П.Горбунова на леднике Федченко со значением $Z=6.266$ и величиной наклона 0.010 соответственно. Результаты испытаний ММК показали статистически значимый восходящий тренд среднегодовых осадков на территории станции Н.П.Горбунова со значением Z , равным 6.818, и значением наклона Сена, равным 7.824. На высокогорной климатической станции на леднике Федченко выявлена тенденция увеличения годового количества осадков. Результаты этого исследования показывают ярко выраженные климатические изменения в бассейне реки Вахш в Центральной Азии. Анализ долгосрочных данных показал изменения температуры воздуха и условий выпадения осадков; таким образом, результаты могут быть полезны для создания новых национальных мероприятий по смягчению последствий и адаптации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jiang, Z.; Li, W.; Xu, J.; Li, L. Extreme precipitation indices over China in CMIP5 models. Part I: Model evaluation. *Journal of Climate* 2015, 28, 8603-8619.
2. Piao, S.; Ciais, P.; Huang, Y.; Shen, Z.; Peng, S.; Li, J.; Zhou, L.; Liu, H.; Ma, Y.; Ding, Y. The impacts of climate change on water resources and agriculture in China. *Nature* 2010, 467, pp. 43-51.
3. Barry, R.G.; Chorley, R.J. *Atmosphere, weather and climate*; Routledge: 2009.
4. Нарзикулов И. К. Атлас Таджикской Советской Социалистической Республики. - М.: Атлас Таджикской Советской Социалистической Республики, 1986.
5. Hock, R. Glacier melt: a review of processes and their modelling. *Progress in physical geography* 2005, 29, pp. 362-391.

6. Li, Z.; Chen, Y.; Fang, G.; Li, Y. Multivariate assessment and attribution of droughts in Central Asia. *Scientific Reports* 2017, 7, pp. 1-12.
7. Aizen, V.B.; Mayewski, P.A.; Aizen, E.M.; Joswiak, D.R.; Surazakov, A.B.; Kaspari, S.; Grigholm, B.; Krachler, M.; Handley, M.; Finaev, A. Stable-isotope and trace element time series from Fedchenko glacier (Pamirs) snow/firn cores. *Journal of Glaciology* 2009, 55, pp. 275-291.
8. Dukhovniy V.A., Z. D. R., Sorokin A.G., Sorokin D.A., Stulina G.V., Solodky G.F., Muminov S.H., Makhramov M.Y., Tilyavova G.K., Nazariy A.M., Zaitov S., Ruziev I. The future of the Amu Darya River Basin in the condition of changing climate. Interstate Commission for Water Coordination in Central Asia. Tashkent: 2018. www.cawater-infor.net/project/peer-amudarya/.
9. Bavay, M.; Grünewald, T.; Lehning, M. Response of snow cover and runoff to climate change in high Alpine catchments of Eastern Switzerland. *Advances in water resources* 2013, 55, pp. 4-16.
10. Brohan, P.; Kennedy, J.J.; Harris, I.; Tett, S.F.; Jones, P.D. Uncertainty estimates in regional and global observed temperature changes: A new data set from 1850. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2006, 111.
11. Jain, S.K.; Kumar, V. Trend analysis of rainfall and temperature data for India. *Current Science* 2012, pp. 37-49.
12. Отчет метеоданных. Отдел по метеорологии Агентства по гидрометеорологии Республики Таджикистан. - Душанбе: Отчет метеоданных, 2000-2016.
13. Hamed, K.H.; Rao, A.R. A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data. *Journal of hydrology* 1998, 204, pp. 182-196.
14. Rahman, M.A.; Yunsheng, L.; Sultana, N. Analysis and prediction of rainfall trends over Bangladesh using Mann–Kendall, Spearman’s rho tests and ARIMA model. *Meteorology and Atmospheric Physics* 2017, 129, pp. 409-424.
15. Sa’adi, Z.; Shahid, S.; Ismail, T.; Chung, E.-S.; Wang, X.-J. Trends analysis of rainfall and rainfall extremes in Sarawak, Malaysia using modified Mann–Kendall test. *Meteorology and Atmospheric Physics* 2019, 131, pp. 263-277.
16. Davlyatov, R.; Raufov, R.; Kulmatova, L. Water resources of Tajikistan. Global warming or anomalous phenomena on Fedchenko Glacier. – *International Agricultural Journal*, 2019, 62.
17. Hamed, K.H. Trend detection in hydrologic data: the Mann–Kendall trend test under the scaling hypothesis. *Journal of hydrology* 2008, 349, pp. 350-363.
18. Gulakhmadov, A.; Chen, X.; Gulakhmadov, N.; Liu, T.; Davlyatov, R.; Sharofiddinov, S.; Gulakhmadov, M. Long-Term Hydro–Climatic Trends in the Mountainous Kofarnihon River Basin in Central Asia. *Water* 2020, 12, 2140.
19. Айзен В.Б. 3-я Памирская комплексная международная экспедиция в «Хрустальное Поднебесье» (3-я Памирская комплексная международная экспедиция в «Хрустальное небо»). – Душанбе: Федерация альпинизма, скалолазания и парапланеризма Таджикистана, 2016. <http://www.alpinism.tj/?s=Айзен>.
20. Хронологический дневник наблюдений. Агентство по гидрометеорологии Республики Таджикистан. - Душанбе: Хронологический дневник наблюдений, 1984-1987, pp. 2015-2016.
21. Zhang, R.; Xu, Z.; Zuo, D.; Ban, C. Hydro-meteorological trends in the Yarlung Zangbo river basin and possible associations with large-scale circulation. *Water* 2020, 12, 144.
22. Ahmed, K.; Shahid, S.; Chung, E.-S.; Ismail, T.; Wang, X.-J. Spatial distribution of secular trends in annual and seasonal precipitation over Pakistan. *Climate Research* 2017, 74, pp. 95-107.
23. Chen, Y.D.; Zhang, Q.; Lu, X.; Zhang, S.; Zhang, Z. Precipitation variability (1956-2002) in the Dongjiang River (Zhujiang River basin, China) and associated large-scale circulation. *Quaternary International* 2011, 244, 130-137.

24. Liu, X.; Cheng, Z.; Yan, L.; Yin, Z.-Y. Elevation dependency of recent and future minimum surface air temperature trends in the Tibetan Plateau and its surroundings. *Global and Planetary Change* 2009, 68, 164.
25. Qin, J.; Yang, K.; Liang, S.; Guo, X. The altitudinal dependence of recent rapid warming over the Tibetan Plateau. *Climatic Change* 2009, 97, 321.

А.А.ГУЛАХМАДОВ

ТАҲЛИЛИ ХУСУСИЯТҲОИ ИҚЛИМИ КӯҲӢ ВА ТАЪСИРИ ОН БА ЗАХИРАҲОИ ОБИИ ТОҶИКИСТОН

*Институти масъалаҳои об, гидроэнергетика ва экологияи
Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон*

Тадқиқоти мазкур ба болооби ҳавзаи дарёи Вахш, ки дар он пиряхи Федченко ҷойгир аст, нигаронида шудааст. Мақсади ин тадқиқот истифодаи маълумотҳои мушоҳидавӣ барои арзёбии тағйироти тағйирёбандаҳои иқлимӣ дар минтақаҳои баландкӯҳи ҳавзаи дарёи Вахш тавассути арзёбии тамоюли ҳарорати миёнаи солонаи ҳаво ва боришоти миёнаи солона буд. Тағйирёбандаҳои гидроклимати дарозмуддат бо истифода аз санчиши аслии Манн-Кендалл, санчиши тағйирёфтаи Манн-Кендалл (ММК) ва санчиши нишебии Хей арзёбӣ карда шуданд. Манзараи умумии тамоюли миёнаи солонаи ҳарорати ҳаво гармшавии доимиро дар ҳавз дар давраи солҳои 1934-1995 ошкор намуд. Натиҷаҳои таҳлили ММК нишон доданд, ки тамоюли ҳарорати миёнаи солонаи ҳаво дар баландии 4165 метр дар станцияи баландкухи Н.П.Горбунов (пиряхи Федченко) дар солҳои 1934-1995. бо омили Кендалл (Z) мутаносибан 6.266 ва арзиши нишебии 0.010. Натиҷаҳои таҳлили ММК тамоюли мусбати аз ҷиҳати статистикӣ муҳимми боришоти миёнаи солоноро дар станцияҳои баландкухи Н. Горбунов бо арзиши Z 6.818 ва нишебии Сен 7.824 мебошад. Таҳлили маълумотҳои бисёрсола тағйир ёфтани ҳарорати ҳаво ва шароити боришотро дар қисми болоии ҳавзаи дарёи Вахш нишон дод.

Калимаҳои калидӣ: ҳарорат, боришот, тамоюл, арзиши нишебӣ, баландӣ, ҳавзаи дарёи Вахш.

A.A.GULAKHMADOV

ANALYSIS OF THE CHARACTERISTICS OF THE ALPINE CLIMATE AND ITS IMPACT ON WATER RESOURCES IN TAJIKISTAN

*Institute of Water Problems, Hydropower and Ecology,
National Academy of Sciences of Tajikistan*

The present study is focused on the Upper Vakhsh River Basin where the Fedchenko Glacier is located. The aim of the current study was to use observational climate data to evaluate the response of high altitude areas of the VRB to climate warming through assessment of annual mean air temperature and annual mean precipitation trends and magnitudinal variability. The

evaluation of the long-term hydro-climatic variables was carried out employing the original Mann-Kendall test, modified Mann-Kendall (MMK) test and Sen's slope estimator. The general pattern in the trend of the annual mean air temperature revealed continuously warming in the catchment over the 1934-1995 time period. The MMK test result showed that the annual mean air temperature trend increased a statistically significant in the high elevation 4165 m at the alpine N.P. Gorbunov (Fedchenko Glacier) climate station during the 1934-1995 time period with a Kendall statistic (Z) equal to 6.266 and a slope value of 0.010, respectively. The results of MMK test exhibited a statistically significant increasing trend of annual mean precipitation in the high elevation stations of the N.P.Gorbunov with a Z value equal to 6.818, and with a slope value equal to 7.824, respectively. The long-term data analysis indicated changes in air temperature and precipitation conditions in the upper part of the VRB.

Key words: temperature, precipitation, trend, slope value, elevation, Vakhsh River Basin.

УДК 556.5+502.58+551.583+504.064.37

М.С.САФАРОВ, А.Р.ФАЗЫЛОВ*

СЕЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ В БАССЕЙНЕ РЕКИ АРЧАКАПА

*Научно-исследовательский центр экологии и окружающей среды Центральной Азии
(Душанбе),*

**Институт водных проблем, гидроэнергетики и экологии
Национальной академии наук Таджикистана*

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

В работе отражены результаты, обзор и анализ селевой активности в бассейне реки Арчакапа, а также результаты, полученные с применением дистанционного зондирования. Поставленные научные задачи решены в условиях выполнения полевых работ на исследуемой территории. Исследования были реализованы с использованием топографических карт, космических снимков и проведением аэрофотосъемочных работ с применением беспилотных летательных аппаратов (БПЛА). Получены высококачественные снимки места схода селя (разрешение снимков до 43см), подготовлены ортофотоплан, цифровая модель поверхности (DSM), цифровая модель местности (DTM) и 3d модель зоны схода селевого потока бассейна р. Арчакапа. Выявлены изменения боковых границ р. Сурхоб на основе данных, полученных с помощью БПЛА и спутников. Полученные результаты по применению современных технологий и технических средств позволяют в условиях изменения климата решать проблемы, связанные с мониторингом и прогнозом опасных гидрологических явлений, с возможным в последующем картированием, анализом и разработкой рекомендаций по предупреждению возможных опасных природных явлений в труднодоступных районах Таджикистана с исключением риска для жизни специалистов, проводящих полевые исследования.

Ключевые слова: стихийные бедствия, Арчакапа, сель, беспилотные летательные аппараты, аэрофотосъемка, космоснимки, ортофотоплан.

Введение. Республика Таджикистан (РТ), горная страна (93% территории составляют горы, занимая площадь 142.6 тыс. км²), расположена в центре Евразийского континента.

Адрес для корреспонденции: Сафаров Мустафо Сулаймонович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 267, Научно-исследовательский центр экологии и окружающей среды Центральной Азии (Душанбе), Email: mustafo-2010@mail.ru

нента в юго-восточной части Центральной Азии, с отметками абсолютных высот от 300 м до 7495 м, является одной из стран, наиболее подверженных опасным гидрологическим явлениям, в летний период – засухам, а в весенний период – оползням, селям и наводнениям, вызванным проливными или долговременными дождями. До 73% от всех чрезвычайных ситуаций в условиях изменения климата относится к метеоклиматическим факторам [1]. С 2002 по 2016 гг. в Таджикистане зафиксировано 603 чрезвычайных ситуаций (ЧС) природного характера. В результате схода селей погибли 38 чел, а ущерб от всех ЧС составил 600 млн. USD, в том числе от селей – более 378 млн. USD (63%). (Источник: <http://www.president.tj/ru/node/14536>).

Огромный вред селевые потоки наносят жилым домам, автомобильным трассам, пересекающим селевые бассейны, где нередко повреждают асфальтовые покрытия, частично или в некоторых случаях приводящие полностью к закрытию дороги на несколько часов. Сели также приносят большой вред мостам, линиям электропередач, сельскохозяйственным землям, меняют русла рек и, к сожалению, иногда приводят к человеческим жертвам.

В бассейне р. Сурхоб и её верховьях как во многих районах Центрального Кавказа (Приэльбрусье) зонами зарождения большинства катастрофических процессов и районами повышенной динамичности ландшафтов являются высокогорные территории [2]. Благоприятными условиями для формирования селей на данной территории являются крутосклонный сильно расчлененный рельеф, значительные уклоны ($7-22^\circ$) русел постоянных и временных водотоков, наличие значительных объемов рыхлообломочного материала в прирусловых и русловых частях склонов долин [3].

В большинстве случаев население, проживающее у подножия таких долин, подвергается рискам селевых потоков или опасных паводков, которые образуются в результате прорыва гляциальных высокогорных озер. Очаги образования этих опасных явлений находятся очень далеко от жилых зон, но, к сожалению, люди, проживающие в зоне риска, не осведомлены об этих угрозах и не осознают серьезность риска [4].

Следует отметить, что на северных склонах хребта Петра Первого в последние десятилетия участились сходы селевых потоков разного типа и объёмов. Большинство из них связаны с выпадением аномального количества атмосферных осадков в виде ливневых дождей и града, а также с таянием ледников [5].

Примером подобного явления является селевая активность потока в низовьях ледника Баралмось, часть талой воды которого впадает в бассейн р. Сурхоб (рис. 1), а другая в бассейн р. Обихингоу. Таяние данного ледника периодически провоцирует селевые потоки в бассейне р. Арчакапа с последующими разрушениями международной автомобильной трассы и перекрытием русла р. Сурхоб и др.

В частности 7-8 июля 2015 года участок автотрассы Вахдат - Лахш (300 метров дороги районного назначения) и 1 мост были разрушены в результате схода селевого потока [6].

28 мая 2017 года, в результате схода селевого потока на двести пятидесятом километре автотрассы Вахдат-Лахш-Саритош (джамоат Сурхоб Лахшского района) была затоплена и частично перекрыта дорога к р. Сурхоб. При этом, были разрушены 2 опоры линии электропередачи, а 200 метров полотна автомобильной дороги были засыпаны камнями и гравием, движение по данной трассе было временно закрыто [7].



Рис. 1. Объект мониторинговых исследований в Лахшском районе на картах: политическая (а) и топографическая (b).

Подобная чрезвычайная ситуация возникла 12 июня 2020 года (17:50), где в результате схода селя русло реки было частично перекрыто, а дорога к р. Сурхоб была перекрыта [8].

По данным Комитета по чрезвычайным ситуациям и гражданской обороны при Правительстве Республики Таджикистан 28 июля 2021 года (13:30) резкое повышение температурного фона в горах Сугат, Лахшского района стало причиной отрыва части ледника, и образовавшаяся снежно-ледовая масса перекрыла русло речки Тугат. В процессе повышения уровня воды в её русле и разлива был подтоплен участок длиной 1.0 км. (249-250 км трассы) автодороги международного значения Вахдат - Лахш - Кыргызстан и и образовался затор, перекрывший русло р. Сурхоб (рис. 2) [9].

Основным фактором, повлиявшим на резкое повышение уровня воды в реке Арчакапа, (09.09.2021г.), было повышение температуры воздуха и как следствие таяние близлежащих ледников. При этом, образовавшийся селевой – грязекаменный поток перекрыл русло реки Сурхоб, что привело к разрушению 50-60 метров дорожного полотна автотрассы Вахдат-Лахш.

Результаты полевых исследований, проведенных нами в августе в 2020 г. (рис. 3), позволили подтвердить факт наличия на данной территории, особенно в последние годы, в условиях изменения климата, постоянного проявления селевых явлений.

Ниже изложены методика и результаты проведенных полевых исследований.



Рис. 2. А – момент схода селя: 1 – селевой поток, 2 – русло реки Сурхоб, 3 – зона перекрытия русла рек Сурхоб, 4 – автодорога. Б – разрушенная автомобильная дорога после схода селевого потока в Лахшском районе. (Источник: интернет ресурсы).



Рис. 3. Селевые отложения в русле р. Арчакапа. 1 – селевые отложения; 2 – русло реки Арчакапа. Фото М.С. Сафарова.

Материал и методы. Организация полевых работ для исследования селеопасных районов требует учёта разнообразия орографии (хребты, плато, равнины, долины, впадины, котлованы, крутые склоны и т.п.) различных зон Таджикистана с помощью БПЛА и связана с решением ряда технических задач и сопутствующих факторов.

Выбор района исследований и методика организации аэрофотосъёмочных работ с применением БПЛА на участке исследований изложены на примере р. Арчакапа (левый приток р. Сурхоб) (рис. 4.). Зона местоположения взлёта и посадки БПЛА расположена на высоте 3200 м над ур. м. Для охвата всей территории маршрут полёта БПЛА составил 50 км.

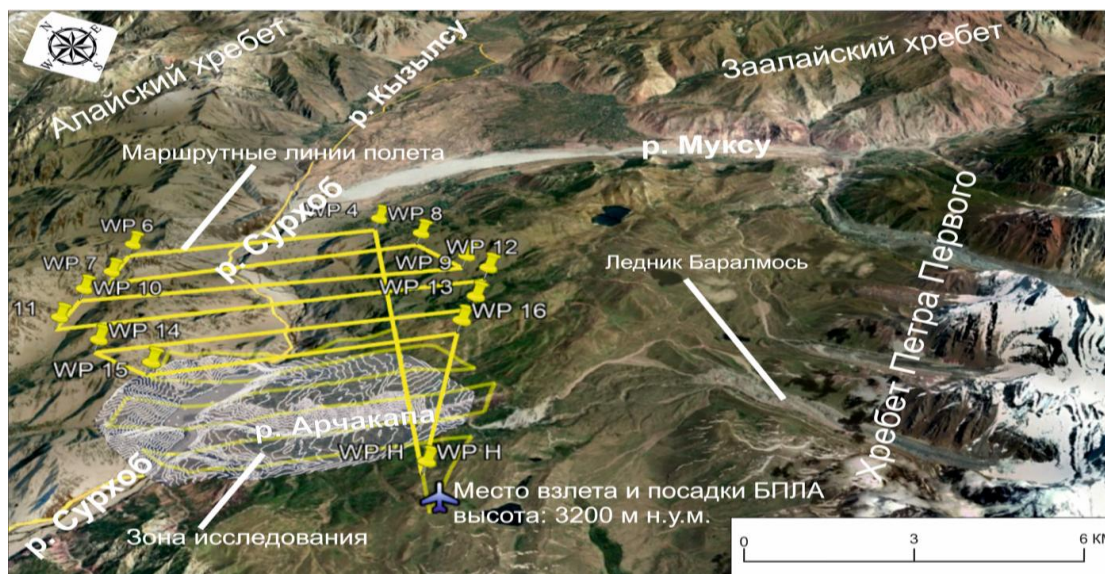


Рис. 4. Организация аэрофотосъемочных работ с применением БПЛА на участке исследований левого притока р. Сурхоб (р. Арчакапа).

Охват данной местности с применением БПЛА осуществлен в процессе одного полета, в интервале 1 час. Эффективность и получение данных в кратчайший срок с применением БПЛА позволили получить и анализировать состояние объекта исследований, и в случае востребованности оперативно передавать информацию соответствующим службам, в том числе КЧС и ГО РТ.

Для получения высококачественных, хорошо дешифрируемых снимков процесса селевых явлений и их разрушительных последствий, также как и водных объектов, для осуществления аэрофотосъемок, сезон года и время имеют большое значение. В течение суток оптимальным является полуденное время, когда тени имеют минимальные размеры [10].

Результаты и обсуждение. Аэрофотосъемка места схода селей и зоны аккумуляции селевых отложений бассейна р. Арчакапа (левый приток р. Сурхоб) осуществлены с использованием БПЛА самолётного типа QC-2. После обработки полученных нами данных в программном продукте Pix4d были подготовлены ортофотоплан, объединяющий все снимки в один слой с координатными данными, в дальнейшем используемыми при картировании местности, детализации и дешифровки районов исследования при помощи программы Arcgis. Полученная цифровая модель поверхности (DSM) и цифровая модель местности (DTM), зоны схода селевого потока бассейна р. Арчакапа, несущие информацию о рельефе местности, позволяют использовать их для проведения гидрологических анализов, а при мониторинге речных бассейнов могут быть использованы также космические данные SRTM и другие цифровые модели рельефа, применяемые при моделировании речных бассейнов в Таджикистане.

Создание карт и детализация районов осуществляются на основе полученных цифровых данных. Выходной системой координат полученных данных является WGS84/UTM zone 42N. При обработке данных все 43 снимка были откалиброваны (100%) и включены в общий реестр. Количество перекрывающихся изображений (рис. 5), вычисленное для каждого пикселя ортофотоплана данной зоны, позволяет сделать вывод о том, что основная зона исследования попадает в зеленую область, которая, в свою очередь, указывает на перекрытие более 5 изображений на каждый пиксель, позволяющий получить более качественный конечный продукт. Красные и желтые области указывают на небольшое перекрытие, при котором могут быть получены плохие результаты [11]. Результаты хорошего качества будут получены до тех пор, пока количество совпадений по ключевым точкам также будет достаточным для этих областей.

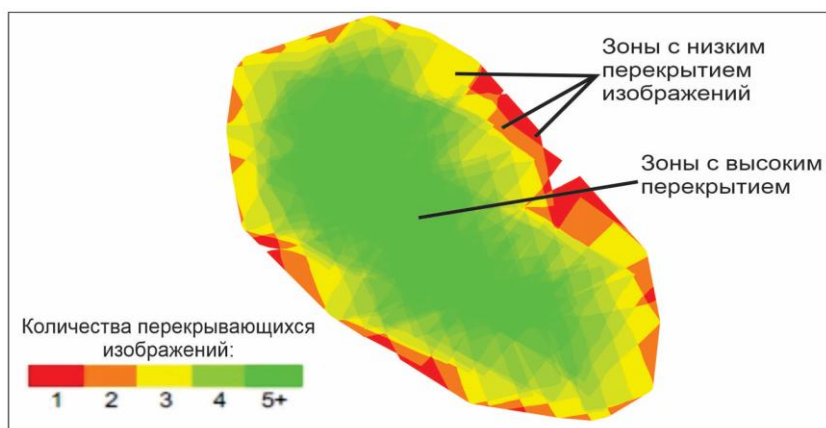


Рис. 5. Количество перекрывающихся изображений, вычисленное для каждого пикселя ортофотоплана селевого участка бассейна реки Арчакапа.

Обработка полученных нами данных с применением БПЛА позволила подготовить ортофотоплан исследуемого участка с разрешением 43 см (рис. 6 а,б) и выявить конус выноса селевого отложения р. Арчакапа, впадающий в р. Сурхоб, а также составить цифровую модель поверхности (DSM) (рис. 6 с). Анализ и оценка 3d модели местности и позиции, где были сделаны аэрофотосъемки с БПЛА (рис 7), показывают смещение между исходным (синие точки) и вычисленным (зеленые точки) положениями изображения.

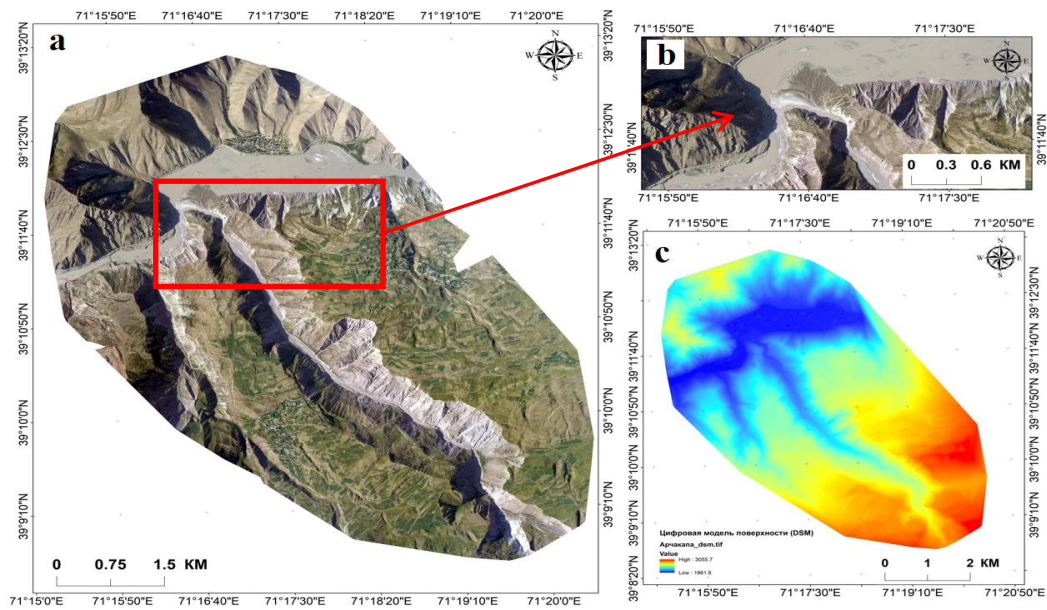


Рис. 6. Ортофотоплан (a,b) и цифровая модель поверхности (DSM) (c) бассейна реки Арчакапа, полученная после обработки данных БПЛА.

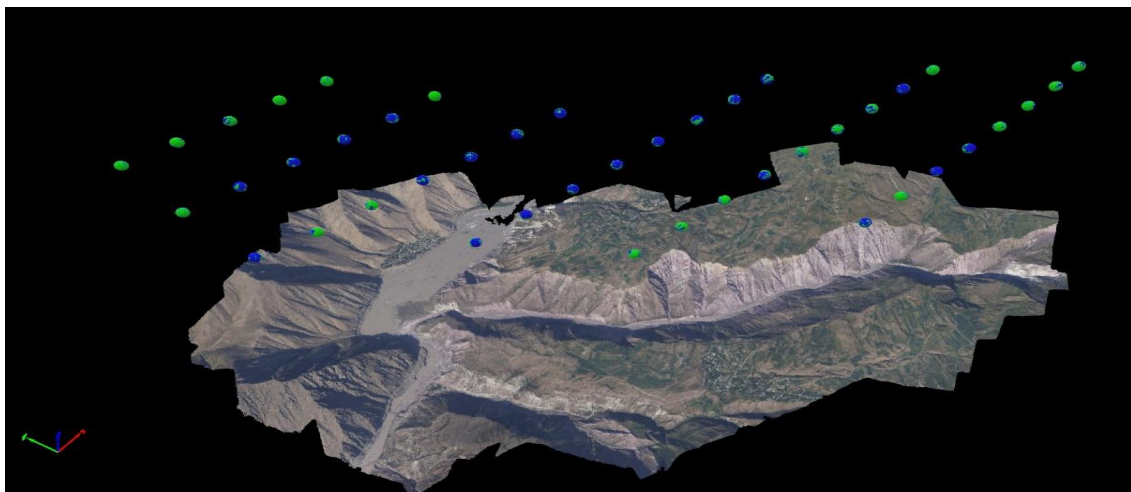


Рис. 7. 3d модель участка бассейна р. Арчакапа, впадающего в р. Сурхоб.

Наряду с применением БПЛА нами также были анализированы спутниковые снимки и подобран наиболее четкий по разрешению снимок с сервиса Google Earth для сравнения изменения площади конуса выноса селевого отложения и изменения русла реки Сурхоб. Селевой конус выноса левого притока р. Сурхоб и её боковые границы на космоснимке с сервиса Google Earth 2007 г. и на аэрофотоснимке, полученном с использованием БПЛА 2020 г., показаны на рис. 8.



Рис. 8. Селевой конус выноса левого притока р. Сурхоб и её боковые границы на космоснимке с сервиса Google Earth 2007 г. (а) и на аэрофотоснимке, полученном с использованием БПЛА 2020 г. (б).

С целью выявления изменений в исследуемой местности была применена комбинация коротковолновых инфракрасных диапазонов снимков Landsat по приближенным датам, которые также подтверждают изменение боковых границ р. Сурхоб (рис. 9).

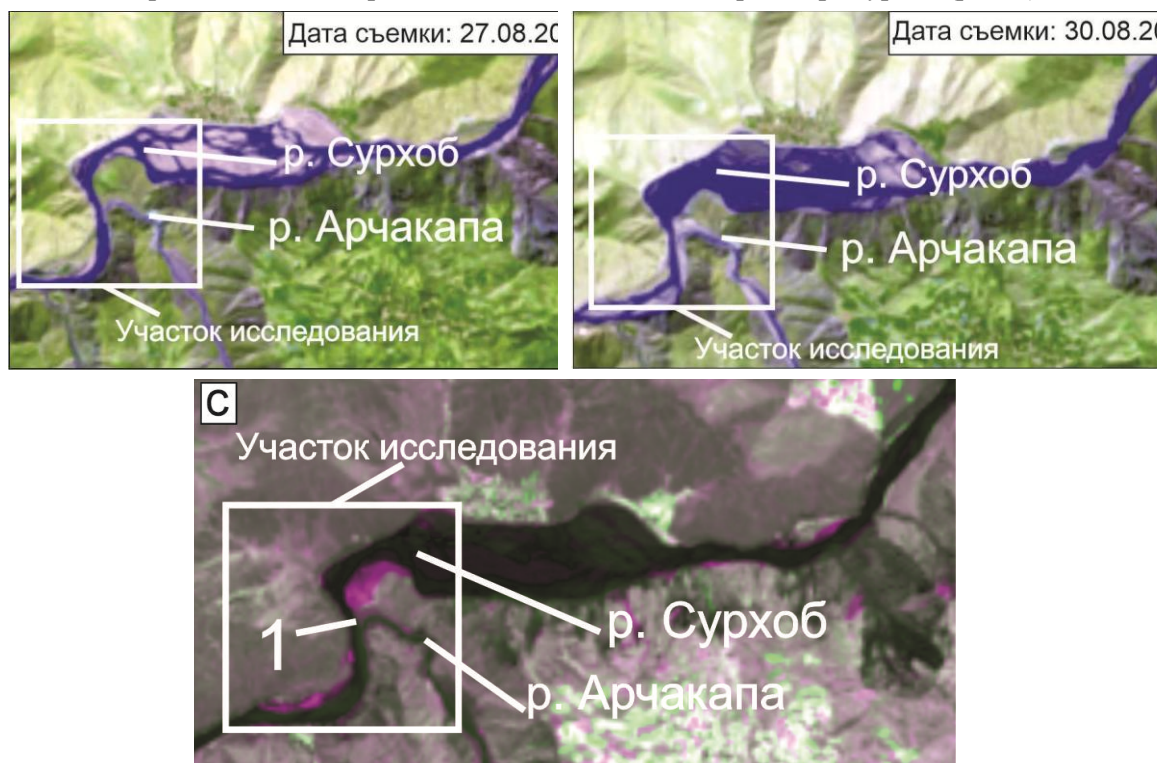


Рис. 9. Выявление изменений береговой линии р. Сурхоб по космоснимкам Landsat (а,б,с). с – результаты по выявлению изменений с 2013 по 2020 гг. 1 – Селевые отложения русла р. Арчакапа, впадающей в Сурхоб.

Выводы. На основе полученных данных нами разработана цифровая модель местности, а также осуществлен анализ результатов съёмки, позволивших установить следы ранее проходивших селевых потоков, изменивших местоположение и параметры водных объектов. Установлено, что полученные результаты с применением современных технологий и технических средств позволяют решать проблемы, связанные с мониторингом и прогнозом опасных гидрологических явлений в условиях изменения климата в труднодоступных районах (без риска для жизни специалистов) и осуществлять картирование для прогнозирования и предупреждения возможных стихийных бедствий, связанных с водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафаров, М.С., Фазылов А.Р. Опасные гидрологические явления в условиях изменения климата в Таджикистане. – Наука и инновация. Серия геологических и технических наук, 2019, № 3, с. 86–93.
2. Алейникова А.М. Очаги формирования селевых процессов в высокогорных ландшафтах долины р. Адыл-су (Приэльбрусье). Селевые потоки: катастрофы, риск, прогноз, защита. Труды Второй конференции. – М., 2012, с. 9-10.
3. Ёкубов Ш.А., Муродкулов Ш.Я., Олимов Б, Сафаров М.С., Файзуллоев Ш.А. Исследование зон возможного развития экзогенных геологических процессов при сейсмических явлениях на территории Лахшского района в Таджикистане. – Наука и инновация. Серия геологических и технических наук, 2020, № 1, с. 101-107.
4. Пирмамадов У. Селевые потоки вызванные прорывом гляциальных высокогорных озер на территории Таджикистана. Селевые потоки: катастрофы, риск, прогноз, защита. Тр. Второй конференции, посвященной 100-летию С.М. Флейшмана. 2012, с. 72-73.
5. Зарипов Р.Г., Имомназаров Ф.С., Тагойбеков А.С. Оценка селевых потоков бассейна реки Шураки Капали (левый приток реки Сурхоб, Таджикистан) и разработка мер по снижению риска. Селевые потоки: катастрофы, риск, прогноз, защита. – Труды 6-й конференции (Таджикистан), 2020, с. 342-350.
6. Агентство по статистике при Президенте Республики Таджикистан (на тадж.). 2015, URL:http://oldstat.www.tj/img/ab01deaab07fe8aca74876d31d53affa-_1453453_713.pdf
7. Официальный сайт КЧС. URL:<https://www.khf.tj> и <https://www.khf.tj/-/node/2459> [Дата доступа 12/08/2020].
8. Официальный сайт КЧС. URL: <https://www.khf.tj/-/node/2306> [Дата доступа 13/06/2020].
9. В Ляхше зафиксирована ледниковая сель. Официальный сайт КЧС. URL: <https://www.khf.tj/-/node/2214> [Дата доступа 28/07/2021].
10. Флейшман, С.М. Сели. – Л.: Гидрометеиздат, 1970, 352 с.
11. Сафаров М.С., Фазылов А.Р. Применение современных технологий дистанционного зондирования для мониторинга селеопасных районов горных территорий. ГеоРиск, том XIV, 2020, № 2, с. 32-41,
12. <https://doi.org/10.25296/1997-8669-2020-14-2-32-41>.

М.С.САФАРОВ, А.Р.ФАЗЫЛОВ*

ФАЪОЛИЯТИ СЕЛӢ ДАР ӲАВЗАИ ДАРӢИ АРЧАКАПА

Маркази илмӢ-таӲќикотии экология ва муӲити зисти ОсиӢи МарказӢ (Душанбе),

**Институти масъалаӲои об, гидроэнергетика ва экологияи*

Академияи миллии илмӲои Тоҷикистон

Дар мақола натиҷаҳои шарҳ ва таҳлили фаъолияти селӢ дар Ӳавзаи дарӢи Арчакапа, инчунин натиҷаҳое, ки бо истифода аз зондкунии фосолавӢ ба даст оварда шудаанд, инъикос ёфтааст. Вазифаҳои илмии ба миён гузошташуда дар шароити иҷрои корҳои саҳроӢ, дар мавзеи таӲќикшаванда ҳал карда мешаванд. ТаӲќикот бо истифода аз харитаҳои топографӢ, аксҳои моҳвораӢ ва аксбардории ҳавоӢ бо истифода аз ҳавопаймоҳои бесарнишин (ҲБС) анҷом дода шудааст. Аскҳои баландсифати мавзеи сел (саҳеҳияти аксҳо то 43 см), ортофото, модели рақамии сатҳ (DSM), модели рақамии релеф (DTM) ва модели 3D-и минтақаи чараӢи мавзӢи селфороии Ӳавзаи д. Арчакапа ба даст оварда шуданд. Тағйироти сарҳадҳои соҳили дарӢи Сурхоб дар асоси маълумотҳои ҳавопаймоҳои бесарнишин ва моҳвораҳо ошкор гардид. Натиҷаҳое, ки дар асоси истифодаи технологияҳои муосир ва воситаҳои техникӢ ба даст оварда шудаанд, имкон медиҳанд, ки дар шароити тағйирёбии иқлим масъалаҳои вобаста ба мониторинг ва пешгӯии падидаҳои хатарноки гидрологӢ, бо харитасозии минбаъда, таҳлил ва таҳияи тавсияҳо оид ба пешгирии эҳтимолии хатарҳои ходисаҳои табиӣи ноҳияҳои душворгузари Тоҷикистон, ба истиснои ҳавфи ҳаӢти мутахассисони ин гуна таӲќикот машғул буда гузаронида шаванд.

Калимаҳои калидӢ: офатҳои табиӣ, Арчакапа, сел, ҳавопаймоҳои бесарнишин, аксбардории ҳавоӢ, аксҳои моҳвораӢ, ортоплан.

M.S.SAFAROV, A.R.FAZILOV*

DEBRIS FLOW ACTIVITY IN ARCHAKAPA RIVER BASIN

Research Center for Ecology and Environment of Central Asia (Dushanbe),

**Institute of Water problems, hydropower and ecology*

of the National Academy of Sciences of Tajikistan

The article reflects the results of the review and analysis of Debris flow activity in the Archakapa river basin, as well as the results obtained using remote sensing. The set scientific tasks are solved in the conditions of fieldwork in the study area. The research was carried out using topographic maps, satellite imagery, and aerial photography with the using unmanned aerial vehicles (UAVs). High-quality images of the Debris flow area were obtained (image resolution up to 43 cm), orthophoto map, digital surface model (DSM), digital terrain model (DTM) and 3D model of the Debris flow zone of the river basin Archakapa were prepared.

Changes in the lateral boundaries of the river are detected according to data obtained with the UAVs and satellite data. The results obtained on the use of modern technologies and technical means make it possible, under the conditions of climate change, solve problems related to monitoring and forecasting hazardous hydrological phenomena, followed by mapping, analysis, and development of recommendations to prevent possible hazardous hydrological natural phenomena in hard-to-reach areas of Tajikistan, except for the risk to the life of specialists conducting such research.

Key words: natural disasters, Archakapa, debris flow, unmanned aerial vehicles, aerial photography, satellite imagery, orthomosaic.

УДК 565.5

Г.Н.ПЕТРОВ, А.С.КОДИРОВ, Х.М.АХМЕДОВ

**О ПРАВОВЫХ ВОПРОСАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ
СТРАН В ОБЛАСТИ СОВМЕСТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ВОДНЫХ РЕСУРСОВ**

*Центр инновационного развития науки и новых технологий
Национальной Академии наук Таджикистана
Поступила в редакцию 09.04.2021 г.*

На примере стран Центральной Азии рассмотрены вопросы взаимоотношений между странами в области совместного использования водно-энергетических ресурсов. Приведён перечень основных документов международного водного права, регулирующие взаимоотношения между странами в области ирригации и гидроэнергетики. Предложено более уточнённое определение термина «трансграничные реки». Сформулирован рабочий принцип, определяющий права государств на использование водно-энергетических ресурсов при их взаимодействии друг с другом. Приводятся и разъясняются два главных принципа международного права – справедливое и разумное использование и нанесение вреда при использовании водно-энергетических ресурсов.

Ключевые слова: водный кодекс, водный сток, вододеление, гидроэнергетика, конвенция, международное водное право, национальное законодательство, нанесение вреда, речной бассейн, справедливость, суверенитет, трансграничные реки.

В решении водных проблем, возникающих в мире, большую роль играет международное право. Рост населения, разработка природных ресурсов, индустриальное развитие, истощение водных запасов на национальном и региональном уровнях приводит к тому, что водные ресурсы быстро становятся еще более ценным природным ресурсом, чем нефть. На сегодня из-за возрастающего дефицита питьевой воды страдают 2 млрд. человек или более 40 % населения земли.

Адрес для корреспонденции: Ахмедов Хаким Мунавварович, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 33а. Центр инновационного развития науки и новых технологий НАНТ.
E-mail: ahmedovhakim48@gmail.com

В работе [1] приведены сведения о том, что в мире насчитывается 263 трансграничных водных бассейна, 1/3 из которых принадлежат более, чем двум государствам, а 19 – более, чем пяти. По данным ЮНЕСКО, за последние 50 лет из 1831 конфликта, связанных с межгосударственным водопользованием, 1228 завершились соглашениями о сотрудничестве, 507 – закончились межгосударственными конфликтами, 37 из которых повлекли за собой применение силы. Всё эти процессы свидетельствует о приближении "глобального водного кризиса" [2] и заставляют государства развивать международное сотрудничество в области использования и охраны трансграничных водных объектов и их водных ресурсов.

В мире сегодня имеется более 260 речных бассейнов с совместным использованием водных ресурсов. В Центральной Азии такими являются бассейны рек Амударьи и Сырдарьи [3].

Река Сырдарья формируется в Киргизии, протекает затем по территории Таджикистана, Узбекистана и Казахстана и впадает в Аральское море.

Водный сток реки Амударьи формируется в основном на территории Таджикистана и частично в Афганистане. Затем река протекает вдоль границы Афганистана с Узбекистаном, пересекает Туркмению и вновь возвращается в Узбекистан и также впадает в Аральское море.

Основными видами использования водных ресурсов обеих рек является гидроэнергетика (в основном в Таджикистане и Киргизии) и орошаемое земледелие (в основном в Казахстане, Туркменистане).

Использование водных ресурсов сегодня в мире регулируется нормами национального и международного водного права.

Главными документами, определяющими национальное водное право суверенных республик являются их Конституции и Водные кодексы. В странах Центральной Азии оба они закрепляют неотъемлемый суверенитет на использование ресурсов в пределах своей территории. Например, в статье 13 Конституции Республики Таджикистан записано:

«Земля, её недра, вода, воздушное пространство, животный и растительный мир и другие природные ресурсы являются исключительной собственностью государства».

Водные Кодексы стран Центральной Азии практически дублируют это положение. Статья 5 Водного Кодекса Республики Таджикистан указывает:

«В соответствии с Конституцией Республики Таджикистан вода является исключительной собственностью государства, и государство гарантирует её эффективное использование и охрану в интересах народа».

Видно, что речь здесь идет не столько о собственности на водные ресурсы, сколько о порядке управления и защите их. Тот же Водный Кодекс Таджикистана, в статье 8 подтверждает это:

«Государственному регулированию в области водных отношений подлежит установление порядка пользования водными ресурсами, их охрана от загрязнения и истощения, предупреждение и ликвидация вредного воздействия вод».

Таким образом нужно признать, что национальные законодательства стран Центральной Азии не регулируют вопросы собственности и использования водных ресурсов совместного пользования.

Единственным исключением является попытка установления права абсолютного суверенитета на свои водные ресурсы, предпринятая Кыргызстаном в 2001 году принятием Закона «О межгосударственном использовании водных объектов, водных ресурсов и водохозяйственных сооружений» в котором предусматривалась плата за воду со стороны соседних государств (статья 3):

«При осуществлении государственной политики в области использования водных ресурсов рек, формирующихся на территории Кыргызской Республики и вытекающих за ее пределы, а также при проведении межгосударственных переговоров по водным проблемам Кыргызская Республика исходит из следующих принципов и положений:

- признание права собственности государства на водные объекты, водные ресурсы и водохозяйственные сооружения в пределах своих территориальных границ;*
- признание воды как вида природных ресурсов, имеющей свою экономическую стоимость при всех ее конкурирующих видах использования и являющейся товаром;*
- платность водопользования в межгосударственных водных отношениях.»*

Но, к сожалению, принятие этого закона только снизило уровень доверия к Кыргызстану со стороны соседей, никакой платы за воду, как за ресурс, республика ни от кого с тех пор ни разу не получила.

Поэтому сегодня все вопросы взаимоотношений стран в области совместного использования водных ресурсов регулируются международным водным правом [4].

Очень часто при защите своих интересов апеллируют к международному праву и представители стран Центральной Азии. При этом используются достаточно произвольные, а иногда и просто конъюнктурные его трактовки [5].

Но международное право в области водных отношений еще только формируется, и оно имеет не императивный, а диспозитивный, то есть вариантный характер [6-9].

К настоящему времени основными документами международного водного права, которые разработаны для регулирования взаимоотношений между странами в области ирригации и гидроэнергетики, являются:

- Правила пользования водами международных рек. Ассоциация международного права. Хельсинки, 1966 г.
- Конвенция по охране и использованию трансграничных водотоков и международных озер. Хельсинки, 1992 г.
- Конвенция о праве несудоходных видов использования международных водотоков. Нью-Йорк, 1997 г.

При этом в этих трех основополагающих документах даже сам объект международного водного права – водные ресурсы совместного пользования – определяются по-разному.

В Хельсинкских правилах 1966 г. это *международный водосборный бассейн*, который представляет собой *«географическое пространство, охватывающее два или более государств»*.

В Конвенции по охране и использованию трансграничных водотоков и международных озер, 1992 г. применяется понятие *трансграничные воды*, которые означают *«любые поверхностные или подземные воды, которые обозначают, пересекают границы между двумя и более государствами или расположены на таких границах»*.

В Конвенции о праве несудоходных видов использования международных водотоков 1997 г. принят термин *международный водоток*, означающий *«водоток, части которого находятся в различных государствах»*.

С учетом этого Всемирный Банк принял нейтральный термин *«международный водный путь»*.

При этом при формировании взаимоотношений споры по вопросу признания тех или иных рек бассейна трансграничными, международными или еще какими-либо не имеют практического значения. Если обратиться просто к здравому смыслу, то основным для таких случаев является возможность влияния хозяйственной деятельности на какой-либо конкретной реке в одной стране на другие страны.

Действительно, будет ли какая-нибудь разница между вариантом, когда Таджикистан признает реку Вахш трансграничной и Узбекистан выскажет ему претензию, что *«строительство крупной ГЭС на трансграничной реке Вахи может оказать негативное влияние на водообеспеченность в Узбекистане»* и вариантом, при котором река Вахш будет признана не трансграничной, а внутренней, и Узбекистан будет формулировать свою претензию в виде: *«строительство крупной ГЭС на внутренней, таджикской реке Вахи, которая затем впадает в трансграничную реку Амударья, может оказать негативное влияние на водообеспеченность в Узбекистане»?*

Исходя из этого, можно предложить такое определение термина *трансграничные реки*:

Трансграничной называется река, которая имеет гидравлическую связь с реками или водными объектами на территории других государств, и поэтому хозяйственная деятельность на ней одного из государств может оказать определенное влияние на расположенные в других государствах водные ресурсы.

Рассмотрим теперь, какие права и обязанности накладываются существующие нормы международного права на суверенные страны в области использования водно-энергетических ресурсов трансграничных рек [10].

Самое общее положение на этот счет содержится в резолюции 1803 Генеральной Ассамблеи ООН от 14 декабря 1962 года:

“Право народов и наций на неотъемлемый суверенитет над их естественными богатствами и ресурсами должно осуществляться в интересах их национального развития и благосостояния населения соответствующих государств”.

Это говорит о практически естественном праве государств - владельцев гидроузлов на нужные ему режимы их работы, то есть на обеспечение национальных интересов. Но при этом нормы международного права обязывают страны учитывать интересы соседних государств на основе взаимной выгоды.

С учетом этого можно сформулировать рабочий принцип, определяющий права государств на использование водно-энергетических ресурсов в их взаимоотношениях друг с другом:

Суверенное государство обладает всеми правами по безусловному установлению на принадлежащих ему и расположенных на его территории гидроузлах, любых, соответствующих его национальным интересам, режимов регулирования речного стока.

В случае если эти режимы затрагивают или противоречат интересам других государств бассейна, государство-владелец должно сделать все возможное, чтобы изменить режимы работы своих гидроузлов в пользу этих заинтересованных государств, с предоставлением ему с их стороны компенсаций всех возникающих при этом потерь и ущербов.

После права стран на водно-энергетические ресурсы на своей территории стоит два главных принципа международного права – это справедливое и разумное использование и ненанесение вреда [11].

Справедливость имеет очень ограниченное применение в мировом праве. Она является социально-философской и в то же время моральной категорией и основана на соотношении прав и обязанностей. Отсутствие соответствия между этими сущностями оценивается как несправедливость. В спорных ситуациях каждая из сторон считает справедливым свое решение конфликта. Другой стороной это решение обычно воспринимается как несправедливое. Поэтому справедливость понятие относительное.

Это можно проиллюстрировать следующим примером. В Центральной Азии, как известно, страны верхнего течения заинтересованы в использовании воды для гидроэнергетики, а страны нижнего течения – для ирригации.

Если рассматривать ситуацию с точки зрения стран нижнего течения, то, безусловно, следует признать справедливым, чтобы их сельские жители, вся экономика которых исторически основана на орошаемом земледелии, получали необходимые им водные ресурсы.

Также, с точки зрения стран верхнего течения, нужно признать справедливым их требования на воду, жизненно необходимую им для нормального функционирования промышленных и сельскохозяйственных предприятий, созданных в последнюю половину века.

Но если несколько расширить эти две последние формулировки и представить их как:

- справедливо, чтобы сельские жители стран нижнего течения, вся экономика которых исторически основана на орошаемом земледелии, получали необходимые им водные ресурсы, *пусть даже при этом страны верхнего течения лишаться воды, необходимой им для их экономик.*

- следует признать справедливыми требования стран верхнего течения на воду, жизненно необходимую им для нормального функционирования промышленных и сельскохозяйственных предприятий, созданных в последнюю половину века, *пусть даже при этом страна нижнего течения не будет получать воду, необходимую им для орошения,* то, очевидно, что ни о какой справедливости уже не может быть и речи.

Такая же ситуация с принципом о ненанесении вреда. Этот принцип не может быть признан обоснованным. Это правило просто требует от стран-соседей учета интересов друг друга. Совершенно очевидно, что этот принцип должен действовать не только в отношении другой стороны, но и в отношении самой страны, осуществляющей какие-либо действия. Работая же в неоптимальном для себя режиме, государство само себе «вредит».

По сути дела, международное право сегодня только устанавливает необходимость сотрудничества стран-участниц и состоит из заключаемых между странами договоров, которые могут быть самыми разными. Единственным условием является соответствие их Венской Конвенции о праве договоров от 23 мая 1969 года.

Если несколько государств заключают между собой международные договоры, то значит, что они становятся творцами международных правовых норм. При этом эти нормы таких соглашений распространяются лишь на те субъекты, которые являются участниками соответствующего международно-правового договора, содержащего данную норму.

Государства при разработке соглашений могут принимать во внимание почти неограниченный диапазон неюридических факторов, например, поддержание хороших отношений, уступки в других сферах или другие интересы, лучше всего определяемые непосредственно самими сторонами.

Например, две соседние страны могут заключить между собой договор, по которому они признают речную воду товаром, со всеми вытекающими из этого следствиями. И такой договор будет относиться к международному праву. Но если при этом две какие-то другие страны или одна из стран, уже участвовавшая в первом договоре, одновременно заключат договор, в котором вода не будет признана для них товаром, то такой договор также будет относиться к международному праву.

Часто такой подход называют двойным стандартом. Но он нередко применяется в международной практике без каких-либо отрицательных последствий. Негативным он становится только при одностороннем подходе.

Обычно такой односторонний подход связан с тем, что водно- энергетические отношения в сегодняшнем мире в значительной степени политизированы. Именно в этом сегодня состоит главная проблема взаимоотношений в водной сфере.

В качестве иллюстрации формирования международного права, как региональных соглашений можно привести два примера.

Первый из них касается взаимоотношений стран в использовании трансграничных водных ресурсов в двух конкурирующих отраслях – гидроэнергетики и ирригации [12]. Эти взаимоотношения были оформлены в подписанном 4-мя странами региона «Соглашении между Правительством Республики Казахстан, Правительством Кыргызской Республики, Правительством Республики Таджикистан и Правительством Республики Узбекистан об использовании водно-энергетических ресурсов бассейна реки Сырдарья», (Бишкек. 17.03. 1998 г.), статья 4 которого предусматривает:

«Дополнительно выработанная каскадом Нарын-Сырдарьинских ГЭС электрическая энергия, связанная с режимом пусков воды в вегетацию и многолетним регулированием стока в Токтогульском и Кайракуском водохранилищах, сверх нужд Кыргызской Республики и Республики Таджикистан, передаются в Республику Казахстан и Узбекистан поровну.

Компенсация её осуществляется поставками в Кыргызскую Республику и Республику Таджикистан в эквивалентном объеме энергоресурсов (уголь, газ, мазут, электроэнергия), а также другой продукции (работ, услуг) или в денежном выражении по согласованию, для создания необходимых ежегодных и многолетних запасов воды в водохранилищах для ирригационных нужд».

Второй пример относится к регулированию отношений между республиками Центральной Азии в одной и той же отрасли – орошаемом земледелии [13]. В этом случае объектами межреспубликанского регулирования были приняты не только объемы используемых для ирригации водных ресурсов (вододеление), но также и сами орошаемые площади.

Вододеление между государствами в бассейне р. Амударьи закрепляется «Уточненной схемой комплексного использования и охраны водных ресурсов р. Амударьи», 1984 г., при 90% гарантированной обеспеченности стока (табл. 1).

В бассейне р. Сырдарья за основу вододеления приняты положения уточненной схемы комплексного использования и охраны водных ресурсов 1978 г., (табл. 2).

Таблица 1

Предельное развитие орошаемых земель и лимиты водопотребления
в бассейне реки Амударья

Страна	Максимальная орошаемая площадь, млн. га	Выделенные лимиты водозабора, км ³ /год	%
Узбекистан	2.940	29.6	48.2
Таджикистан	576	9.5	15.4
Кыргызстан	65	0.4	0.6
Туркменистан	1.350	22.0	35.8
Итого по бассейну	4.971	61.5	100.0

Источник: CA Water Info. Портал знаний о водных ресурсах и экологии ЦА

Таблица 2

Предельное развитие орошаемых земель и лимиты водопотребления
в бассейне реки Сырдарья

Страна	Максимальная орошаемая площадь млн. га	Выделенные лимиты водозабора, км ³ /год	%
Узбекистан	1.892	19.69	51.1
Казахстан	780	12.39	32.1
Кыргызстан	456	4.03	10.4
Таджикистан	262	2.46	6.4
Итого по бассейну	3.390	38.47	100.0

Источник: CA Water Info. Портал знаний о водных ресурсах и экологии ЦА

После того, как в 1991 году в бассейне Аральского моря образовались пять независимых суверенных республик, все страны де-факто признали установленные в 80-е годы прошлого века принципы вододеления. Это было оформлено юридически в «*Нукусской декларации государств Центральной Азии и международных организаций по проблемам устойчивого развития бассейна Аральского моря*» (Нукус, 20 сентября 1995 г.). В этой декларации странами региона признаются все ранее подписанные и действующие соглашения, договора и другие нормативные акты, регулирующие взаимоотношения между ними по водным ресурсам в бассейне Арала и принимают их к неуклонному выполнению.

Таким образом показано, что вододеление между государствами в бассейне р. Амударья и р. Сырдарья происходило в соответствии с «Уточненной схемой комплексного использования и охраны водных ресурсов р. Амударья» 1984 г, а в бассейне р. Сырдарья 1978 г., а с 1995 г., согласно «*Нукусской декларации по проблемам устойчивого развития бассейна Аральского моря*». Отмечено, что региональное водное право, установленное в виде соглашений и схем комплексного использования создавались с учетом конкретных условий и обстоятельств, действующих в тот момент, что безусловно, является их достоинством и, что со временем эти условия могут меняться и такое достоинство может превратиться в недостаток. В связи с этим такие соглашения и схемы и, соответст-

венно, основанные на них нормы водного права, требуют регулярной ревизии и уточнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елдышев Ю. Удастся ли избежать «водных войн»? – Экология и жизнь, 2003, № 3, с. 58-65.
2. Уотерс П. Роль водного права в развитии стратегии интегрированного управления водными ресурсами. Международное и национальное водное право и политика. – Ташкент, 2001, с. 4.
3. Духовный В.А, Соколов В.И. Комплексное управление водными ресурсами в бассейне Аральского моря. – Ташкент, Труды НИЦ МКВК. 2000, 108 с.
4. Петров Г.Н, Ахмедов Х.М. Комплексное использование водно-энергетических ресурсов трансграничных рек Центральной Азии. Современное состояние, проблемы и пути их решения. – Душанбе: ООО «Сапфир Компания», 2011, 234 с
5. Деннис Ллойд. Идея права. – М.: Книгодел, 2007.
6. Правила пользования водами международных рек. Ассоциация международного права. – Хельсинки, 1966.
7. Конвенция по охране и использованию трансграничных водотоков и международных озер. – Хельсинки, 1992.
8. Конвенция о праве несудоходных видов использования международных водотоков. – Нью-Йорк, 1997.
9. Резолюция 1803 Генеральной Ассамблеи ООН от 14 декабря 1962 г.
10. Петров Г.Н. Правовой режим водохранилищ комплексного назначения на трансграничных реках. – Экономика Таджикистана: стратегия развития. 1999, № 3, с. 73-80.
11. Петров Г.Н. Проблемы трансграничных рек выходят из берегов. – Мировая энергетика, 2008, № 4 и № 5.
12. К укреплению сотрудничества по рациональному и эффективному использованию водных и энергетических ресурсов Центральной Азии. Проект ЕЭК/ЭСКАТО "Рациональное и эффективное использование энергетических и водных ресурсов в странах Центральной Азии". «СПЕКА» – Нью-Йорк, 2004.
13. Петров Г.Н. Вододеление и регулирование стока при совместном использовании водно-энергетических ресурсов трансграничных рек Центральной Азии. – Водные ресурсы, 2015, т. 42, № 2, с. 113-122.

Г.Н.ПЕТРОВ, А.С.КОДИРОВ, Х.М.АХМЕДОВ

ОИД БА МАСЪАЛАҲОИ ҲУҚУҚИИ ТАҶЗИМИ МУНОСИБАТҲОИ МУТАҚОБИЛАИ ДАВЛАТҲО ДАР СОҲАИ ИСТИФОДАИ МУШТАРАКИ ЗАХИРАҲОИ ОБӢ

Маркази рушди инноватсионии илм ва технологияҳои нави

Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Дар мисоли давлатҳои Осиеи Марказӣ масъалаҳои муносибатҳои мутақобила байни давлатҳо дар соҳаи истифодаи муштаракӣ захираҳои обию энергетикӣ баррасӣ карда шудаанд. Номгӯии ҳуҷҷатҳои асосии ҳуқуқҳои байналмилалӣ оид ба об, ки муносибатҳои мутақобилаи байни давлатҳоро дар соҳаи обёрӣ ва гидроэнергетика ба тан-

зим медароранд, оварда шудааст. Таърифи аниқтари истилоҳи «дарёҳои сарҳадгузар» пешниҳод карда шудааст. Принсипи корӣ, ки ҳуқуқҳои давлатҳоро ба истифодаи захираҳои обию энергетикӣ зимни ҳамкорӣ муайян мекунад, таҳия карда шудааст. Ду принсипи асосии ҳуқуқи байналмилалӣ – истифодаи одилона ва оқилонаи истифода ва нарасонидани зарар ҳангоми истифодаи захираҳои обию энергетикӣ оварда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: кодекси об, чараёни об, обтақсимкунӣ, гидроэнергетика, конвенсия, ҳуқуқи байналмилалӣ об, конунгузори миллӣ, нарасонидани зарар, ҳавзаи дарё, мустақилият, дарёҳои сарҳадгузар.

G.N.PETROV, A.S.KODIROV, KH.M.AKHMEDOV

ON LEGAL ISSUES OF REGULATION OF RELATIONS OF COUNTRIES IN THE FIELD OF JOINT USE OF WATER RESOURCES

*Center for Innovative Development of Science and New Technologies
of the National Academy of Sciences of Tajikistan*

On the example of the countries of Central Asia, the issues of mutual relations between the countries in the field of joint use of water and energy resources are considered. A list of the main documents of international water law regulating relations between countries in the field of irrigation and hydropower is given. A more precise definition of the term transboundary rivers is proposed. A working principle has been formulated that determines the rights of states to use water and energy resources in their interaction with each other. Two main principles of international law are given and explained - fair and reasonable use and no harm in the use of water and energy resources.

Key words: water code, runoff, water allocation, hydropower, convention, international water law, national legislation, no harm, river basin, justice, sovereignty, transboundary rivers.

УДК 539.196:669.73.75

ISBN 978-99985-70-39-9

Р.А.Кариева

Соединения $A^{IV}B^V$ и эвтектические композиции на их основе.

– Душанбе.: Дониш, 2022, 157с.

В книге изложены результаты исследований, связанных с разработкой технологических режимов получения соединений кадмия с мышьяком и физико-химических основ синтеза и выращивания направленно – закристаллизованных эвтектик на основе полупроводников $A^{IV}B^V$. Для чего исследовано физико-химическое взаимодействие в тройных системах.

Даны общие положения по технологии синтеза, установлены состав и температура плавления эвтектик, исследованы микроструктура и характер плавления. Рассмотрены некоторые вопросы термодинамической теории растворов, связанных с описанием фазовых равновесий и химического взаимодействия компонентов, вопросы стеклообразования на основе диарсенида кадмия, а также исследования коэффициента распределения примесей как параметра фазового равновесия и диаграммы состояния.

Книга представляет интерес для студентов и аспирантов физико – химических специальностей, а также может быть использована широким кругом специалистов: физико-химиков и химиков-технологов.

Книга печатается по решению Научно-издательского совета Национальной академии наук Таджикистана

Физико-технический институт им. С.У.Умарова НАН Таджикистана

УДК 565.51 (575.3)
ББК 22.22. (2-ТАДЖ)
К – 57
ISBN 978-99985-70-65-8

А.С.Кодиров

**Формирование и динамика гидрологического режима бассейна реки Вахш в
Таджикистане**

– Душанбе: Дониш, 2022, 200 с.

В монографии представлен обзор литературы и собственные результаты исследований автора, связанные с формированием и динамикой гидрологического режима бассейна реки Вахш в Таджикистане. Приведен достаточно большой объем информации, посвященной современным проблемам водных ресурсов Таджикистана и Центральной Азии, состоянию речных бассейнов Таджикистана, процессам формирования речного стока, влиянию основных природных и антропогенных факторов на режим работы бассейна реки Вахш, анализу состояния водного режима реки Вахш и особенностям сезонно – годового регулирования стока этой реки. Рассмотрен гидрологический режим реки Вахш, в частности даны физико-химические характеристики и проведена оценка существующего состояния бассейна, приведены ряд основных и важных характеристик, связанных с регулированием речного стока реки Вахш, в частности характеристики и прогноз водности рек горно-предгорной зоны Таджикистана, динамика водного стока и меры по обеспечению гидрологической безопасности и др.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся изучением водных ресурсов, энергетиков, работников сельскохозяйственного сектора экономики и лиц, принимающих решения. Она может быть полезна также научным работникам, преподавателям, аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

Книга печатается по решению Научно-издательского совета Национальной академии наук Таджикистана

Центр инновационного развития науки
и новых технологий НАН Таджикистана