

ISSN-1682-0533

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

# ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2009, № 1 (23)

Алматы, 2009

# ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2009 г., № 1 (23)

Журнал выходит с 1998 г.  
Периодичность – 2 номера в год

## *Главный редактор*

Заслуженный деятель науки и техники РК, д.т.н., профессор И.Т.Пак

## *Заместители главного редактора:*

д.х.н., профессор Г.А.Мун, д.м.н., профессор И.Г.Цой

## Редакционная коллегия:

академик НАН РК Бектуров Е.А.; д.т.н., профессор Бияшев Р.Г.;  
д.с.-х.н. Кан В.М.; д.х.н. Ким Сен Гук; академик НАН РК Мукашев Б.Н.;  
д.т.н., профессор Пак С.П.; д.х.н., профессор Синяев В.А.; д.т.н., профессор Цой С.В.;  
д.с.-х.н., профессор Лигай Г.Л.; к.т.н. Ким Н.Х.;  
д.х.н., профессор Ю В.К. (ответственный секретарь)

*Адрес редколлегии и редакции: 050010, г. Алматы, ул. Пушкина, 125, к. 211.  
Телефон 8-(727)-2913715*

Журнал зарегистрирован в Министерстве культуры, информатики и общественного согласия Республики Казахстан: Свидетельство № 1561-ж от 3 ноября 2000 г.

© Научно-Техническое Общество «КАХАК»

## СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
<b><u>МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ</u></b>	
<b>МОДЕЛЬ «КОНТЕЙНЕРНОГО ШИФРОВАНИЯ» МАГНИТНОГО ДИСКА</b>	5
<i>Аманжолова С.Т., Ермаков А.С.</i>	
<b>МОДЕЛИ АУТЕНТИФИКАЦИИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ ДИСТАНЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ</b>	14
<i>Ермаков А.С., Аманжолова С.Т.</i>	
<b>ПРИМЕНЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ИНФОРМАЦИОННО-РАДИАЦИОННОГО ПРОФИЛЯ В РАМКАХ КАСКАДНО-ВЕРОЯТНОСТНОГО МЕТОДА</b>	17
<i>Купчишин А.И., Шмыгалева Т.А., Баспаева А., Рукавицин П.</i>	
<b>СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ УЧЕТА И АНАЛИЗА ДТП НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГАХ</b>	24
<i>Макенов А.А., Балова Т.Г., Кыргызбаева Р.Б.</i>	
<b>ҚАЗҰҰ ИНФОРМАТИКА КАФЕДРАСЫ ЖЕЛЛІК АКАДЕМИЯСЫ</b>	32
<i>Шмыгалева Т.А., Черикбаева Л.Ш., Мәткерім Б.</i>	
<b><u>ХИМИЯ</u></b>	
<b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ</b>	34
<i>Капралова В.И., Колтакова К.А., Мазалов И.Ф., Кубекова Ш.Н.</i>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОФЕОФИТИНА С ГЕЛЕМ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА В СРЕДЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА</b>	37
<i>Корганбаева Ж.К., Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К.</i>	
<b>СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-АЦЕТИЛ-4-МЕТОКСИПИПЕРИДИНА ВТОРИЧНОГО СПИРТА И ЕГО СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ</b>	44
<i>Науырызова Б.Ж., Пралиев К.Д.</i>	
<b>ОСОБЕННОСТИ ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ НЕКОТОРЫХ ЭУГАЛОФИТОВ СЕМЕЙСТВ TAMARICACEAE И CHENOPODIACEAE ФЛОРЫ КАЗАХСТАНА</b>	48
<i>Султанова Н.А.</i>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СИСТЕМЫ ПЭГ-NaVPh<sub>4</sub> МЕТОДАМИ ДТА, ИК - И КР - СПЕКТРОСКОПИИ</b>	53
<i>Торбебеков О.Т., Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К.</i>	
<b>CHEMICAL COMPONENTS OF LIPOSOLUBLE CONSTITUENTS FROM ATRIPLEX TATARICA</b>	57
<i>Jenis Janar, Burasheva G. Sh., Aisa Haji Akber</i>	
<b>STUDIES ON CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OIL FROM ATRIPLEX TATARICA</b>	60
<i>Jenis Janar, Burasheva G. Sh., Aisa Haji Akber, Eskalieva B.K., Abilov Zh. A.</i>	

## **ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

### **МОНО-, БИ- И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ НАНОЧАСТИЦ 64**

*Бектуров Е.А.*

### **ГЕОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОСНОВА ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ПОДРАБОТАННОГО МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД 70**

*Ким Н.Х., Сатов М.Ж., Ли А.Н.*

### **ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ Н<sub>2</sub>О В ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ 74**

#### **ПРИ МАЛЫХ ЭНЕРГОЗАТРАТАХ**

*Ким С.Г.*

### **НАДЕЖНОСТЬ НАСОСНЫХ СТАНЦИИ СИСТЕМ ВОДООТВЕДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ 77**

*Наурызбаев Е. М.*

### **ПОВЫШЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЗЕМЛЯНОГО ПОЛОТНА И ИСКУССТВЕННЫХ СООРУЖЕНИЙ НА СКОРОСТНОМ УЧАСТКЕ ЖЕЛЕЗНОЙ ДОРОГИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН 81**

*Омаров А.Д., Мусаева Г.С., Саржанов Т.С.*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ЗЕМЛЯНОГО ПОЛОТНА НА СКОРОСТНОМ УЧАСТКЕ ЖЕЛЕЗНОЙ ДОРОГИ АЛМАТЫ – АСТАНА 87**

*Саржанов Т.С.*

## **СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО**

### **НОВЫЕ АММОНИЗИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ АГРОХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ. Сообщение 1. 95**

*Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж., Мазалов И.Ф., Жунусов С.М., Абишева А.К., Саржанов С.Б., Маденова Ф.С.*

### **НОВЫЕ АММОНИЗИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ АГРОХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ. Сообщение 2. 97**

*Мазалов И.Ф., Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж., Жунусов С.М., Абишева А.К., Саржанов С.Б., Маденова Ф.С.*

## **ЭКОЛОГИЯ**

### **ТЕХНИКО – ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД МИРГАЛИМСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННО - ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ 100**

*Мырзахметов М., Тогабаев Е.Т., Утепбергенова Л.М.*

### **БИОРЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВ, ЗАРАЖЕННЫХ КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД 105**

*Цель А.В., Ефремов С.А., Мукашева Т.Д., Нургазина А.С., Наурызбаев М.К.*

### **РЕФЕРАТЫ 109**

### **Юбилейные даты 116**

## **МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

### **МОДЕЛЬ «КОНТЕЙНЕРНОГО ШИФРОВАНИЯ» МАГНИТНОГО ДИСКА**

**Аманжолова С.Т., Ермаков А.С.**

*КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан*

[amansaule@mail.ru](mailto:amansaule@mail.ru)

*В данной статье рассмотрена модель «контейнерного шифрования» магнитного диска. Предложенная модель охватывает все возможные варианты при шифровании данных на диске. При параметризации модели использованы характеристики трудоемкости известных алгоритмов шифрования. Расчетные формулы предложенной модели учитывают приоритетные состояния системы шифрования данных, такие как приоритет Корреспондента и приоритет Адресата. Описанные варианты состояния системы позволяют более полно представить работу данной модели.*

При организации защиты информации предусматривается парольная защита для каждого пользователя, защита данных на диске, а также защита при обмене данными между процессором, памятью и дисководом.

Парольная защита – это наиболее часто используемый метод защиты данных [1]. Она не обеспечивает полноценную сохранность данных. Более эффективно информацию на диске можно защитить с помощью криптосистем. В настоящее время существует большой набор программных пакетов для криптозащиты файлов, такие как алгоритм 3DES, IDEA, Blowfish и др. Все файлы, требующие защиты, хранятся в зашифрованном «контейнере» (файле большого размера), который присоединяется как самостоятельная файловая система, и ОС получает легкий доступ к файлам «контейнера». Если приходится зашифровывать и расшифровывать большие объемы информации, то часть данных остается незакрытой, поэтому необходимо предусмотреть защиту данных непосредственно при передаче из «контейнера» в память и из памяти на диск. Такой способ организации является более надежным потому, что при возникновении неожиданных сбоев системы файлы остаются защищенными. Реализация данного способа предусматривает альтернативные варианты согласования операций генерации наборов данных, ключей защиты, обращения к файлам и приема зашифрованных данных. Эти варианты предполагают разные уровни параллелизма и буферизации шифруемых сообщений. Реализация буферизации возможна несколькими способами в виде:

- группы регистров;
- в качестве зон оперативной памяти;
- автономных устройств памяти.

Регистровая память самая быстрая, но малого объема, и используется только при пословных обменах данными. Память на внешних носителях обладает максимальной емкостью и минимальным быстродействием. Это память предназначена для обмена блоками слов. Оперативная и промежуточная память используется пословном и поблочном режимах обмена.

Для анализа вариантов организации шифрования диска предлагается четырехфазная разомкнутая модель с ограниченным инерционным буфером, имеющим конечные времена доступа. Данная модель в отличие, например, от модели [2], характеризуется применением инерционного буфера. Общая схема обмена данными с применением буферной памяти представлена на рис.1.

Первая фаза соответствует процессу – Корреспонденту, формирующему блоки сообщений с интенсивностью  $\mu_1$  для шифрования. Вторая фаза с интенсивностью  $\mu_2$  шифрует сообщение и записывает их на магнитный диск. Третья фаза осуществляет считывание блоков и их

расшифрование с интенсивностью  $\mu_3$  по запросам 4-й фазы. Четвертая фаза соответствует Адресату, считывающему и обрабатывающему сообщение с интенсивностью  $\mu_4$ .

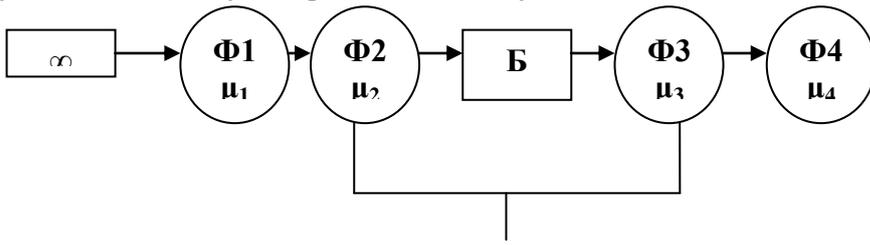


Рисунок 1. Модель «контейнерного шифрования».

Длительности обслуживания в фазах представляются случайными величинами с экспоненциальным законом распределения.

Количественно интервал обслуживания в 1-й и 4-й фазах определяются процессами формирования сообщений и их обработки на независимых процессорах. Времена обслуживания во 2-й и 3-й фазах характеризуется интервалами генерация ключей и шифрование принятых блоков, временем передачи от корреспондента к сервисному процессу, интервалами пакетирования зашифрованных блоков в буферную память, временем считывания зашифрованного пакета из буфера, временем дешифрации и временем передачи сообщения в процесс-приемник. Эти интервалы определяются следующими величинами:

Пусть  $\tau_1$  – интервал генерации передаваемых сообщений (блоков байт) процесса-корреспондента;

$\tau_2'$  – интервалы генерации ключей и шифрования принятых блоков;

$\tau_2''$  – время передачи от корреспондента к сервисному процессу;

$\tau_2'''$  – интервалы пакетирования зашифрованных блоков в буферную память (регистровая, КЭШ, оперативная или внешняя);

$\tau_2 = \tau_2' + \tau_2'' + \tau_2'''$ ; подготовка и обращение к буферу по записи;

$\tau_3'$  – время считывания зашифрованного пакета из буфера;

$\tau_3''$  – время дешифрации зашифрованного пакета (блоков байт);

$\tau_3'''$  – время передачи сообщения в процесс-приемник;

$\tau_3 = \tau_3' + \tau_3'' + \tau_3'''$ ; обращение к буферу по считыванию, дешифрации и передачи сообщения к процессу-адресату;

$\tau_4$  – время обработки принятого пакета процессом-адресатом.

Пространство состояний данной модели определяется множеством вероятностей  $P_{ijk}(m)$ , где  $m=1 \div k$ ,  $k$  – допустимое число зашифрованных сообщений на диске.

$i$  – состояние 1- фазы обслуживания,  $i=\{1, B\}$ .

1 – обслуживание, B – блокировка, которая может быть по двум причинам: занятость буфера и занятость диска операциями чтения и обслуживания в 3-й фазе.

$j$  – состояние второй фазы,  $j=\{0, 1, B\}$ .

0 – простой в ожидании запросов из 1-й фазы, 1 – обслуживание или шифрование, B – блокировка по буферу B и обслуживанию в 3-й фазе;

$k$  – состояние третьей фазы  $k=\{0, 1, B\}$ .

0 – простой в отсутствии запросов по чтению, 1 – обслуживание по чтению и дешифрированию, B – блокировка по обслуживанию во 2-й фазе;

$r$  – состояние четвертой фазы,  $r=\{0, 1\}$ , где 0 – нет заявок и простой по ожиданию, 1 – обслуживание.

На основе представленного рассматриваются следующие состояния системы:

1000 (0) – начальное состояние, обслуживание только в первой фазе;

1001 (n) – первая и четвертая фазы заняты обслуживанием, обращения к буферу нет, и в буфере пусто;

1100 (n) – обслуживание второй фазой запроса из первой фазы с переходом первой фазы к обслуживанию нового запроса;

1010 (n) – обслуживание в первой и третьей фазах, четвертая фаза ожидает завершения обслуживания в третьей фазе;

1101 (n) – обслуживание в первой, второй и четвертой фазах. Вторая фаза обслуживает предыдущий запрос первой фазы, первая фаза – новый запрос;

В 100 (n) – блокировка первой фазы по занятости второй;

В 101 (n) – блокировка первой фазы по занятости второй с обслуживанием в четвертой фазе;

В 001 (n) – блокировка первой фазы по занятости буфера с обслуживанием в четвертой фазе;

В 010 (n) – блокировка первой фазы по занятости третьей с обслуживанием запроса четвертой фазы.

Составлены и рассмотрены системы рекуррентных линейных алгебраических уравнений для двух случаев назначения приоритетов:

Приоритет Корреспондента и приоритет Адресата. Определены вероятности состояний, найдены и исследованы характеристики:

- коэффициент загрузки фаз
- пропускная способность на различных наборах соотношений параметров интенсивности.

### Модель шифрования с приоритетом Адресат

При интенсивностях обслуживания  $\mu_i=1/\tau_i$ ,  $i=1,3$ , система алгебраических уравнений баланса имеют вид;

- $\mu_1 P_{1000}(0) + \mu_1 P_{1001}(0)=0$ ;
- $c P_{1001}(0) + \mu_3 P_{1010}(0)=0$ ;
- $a P_{1100}(0) + \mu_1 P_{1000}(0) + \mu_4 P_{1101}(0)=0$ ;
- $c P_{1101}(0) + \mu_1 P_{1001}(0) + \mu_3 P_{B010}(0)=0$ ;
- $c P_{1001}(n) + \mu_2 P_{1101}(n-1) + \mu_3 P_{1010}(n)=0$ ;
- $a P_{1100}(n) + \mu_1 P_{1101}(n)=0$ ;
- $c P_{1101}(n) + \mu_1 P_{1001}(n) + \mu_2 P_{B101}(n-1) + \mu_3 P_{B010}(n)=0$ ;

для  $n=1 \div k-1$ ;

- $b P_{1010}(n) + \mu_2 P_{1100}(n) + \mu_4 P_{1001}(n+1)=0$ ;
- $d P_{B101}(n) + \mu_1 P_{1101}(n)=0$ ;
- $\mu_2 P_{B100}(n) + \mu_1 P_{1100}(n) + \mu_4 P_{B101}(n)=0$ ;

для  $n=0 \div k-1$ ;

- $\mu_3 P_{0010}(n) + \mu_1 P_{1010}(n) + \mu_2 P_{B100}(n)=0$ ;
- $\mu_3 P_{B010}(k-1) + \mu_1 P_{1010}(k-1) + \mu_2 P_{B100}(k-1) + \mu_4 P_{B001}(k)=0$ ;
- $c P_{1001}(k) + \mu_2 P_{1101}(k-1)=0$ ;
- $\mu_4 P_{B001}(k) + \mu_1 P_{1001}(k) + \mu_2 P_{B101}(k-1)=0$ ;

для  $n=0 \div k-2$ .

Здесь обозначено:  $a=\mu_1+\mu_2$ ,  $b=\mu_1+\mu_3$ ,  $c=\mu_1+\mu_4$ ,  $d=\mu_2+\mu_4$ ,  $e=\mu_1+\mu_2+\mu_4$ .

$S=\mu_4 d+ae$ .

Обозначив через  $X$  вероятности состояний получаем:

$X_0=P_{1000}(0); X_1(n)=P_{1001}; X_2(n)=P_{1100}; X_3(n)=P_{1010}; X_4(n)=P_{1101}; X_5(n)=P_{B010};$

$X_6(n)=P_{B101}; X_7(n)=P_{B100}; X_8(n)=P_{B001};$

$$N = \frac{\mu_1 * a * b(e + \mu_4)}{\mu_3 * \mu_4 * S} \text{ получаем решение системы}$$

$$\begin{aligned}
 X_1(0) &= \frac{\mu_1}{\mu_4} G^{-1} \\
 X_3(0) &= \frac{\mu_1}{\mu_3 \mu_4} G^{-1} \\
 X_2(0) &= \frac{\mu_1}{a} \left( 1 + \frac{\mu_1 d Q}{\mu_2 \mu_3 S} \right) G^{-1} \\
 X_7(0) &= \frac{\mu_1^2}{\mu_2 a} \left[ 1 + \frac{\mu_1 Q (e + \mu_2)}{\mu_2 \mu_3 S} \right] G^{-1} \\
 X_5(0) &= \left\{ \frac{\mu_1^2 c}{\mu_3^2 \mu_4} + \frac{\mu_1^2}{\mu_3 a} \left[ 1 + \frac{\mu_1 Q (e + \mu_2)}{\mu_2 \mu_3 S} \right] \right\} G^{-1} \\
 X_1(n) &= \frac{\mu_1^2 e Q}{\mu_3 \mu_4 S} N^{n-1} G^{-1} \\
 X_4(n) &= \frac{\mu_1^2 Q}{\mu_3 \mu_4 a b} N^n G^{-1}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $G = 1 + A + BE \left( \sum_{n=0}^{k-2} N^n + DN^{k-1} \right)$

$$A = \frac{\mu_1}{\mu_2} + \frac{\mu_1}{\mu_3} + \frac{\mu_1}{\mu_4}$$

Где  $E = 1 + \frac{c}{\mu_2} + \frac{e}{\mu_3} + \frac{\mu_2 e}{\mu_4 d}$

$$B = \frac{\mu_1^2 d Q}{\mu_2 \mu_3 \mu_4 S}$$

$$D = \frac{c S}{\mu_4 d (e + \mu_1)}$$

Если рассмотреть полученную систему уравнений и решений в пределе при  $\mu_2 \rightarrow \infty$  и  $\mu_3 \rightarrow \infty$ , то нетрудно получить

$$N = A = \frac{\mu_1}{\mu_4}; BE = \frac{\mu_1^2}{\mu_4^2}; D = \left( 1 + \frac{\mu_1}{\mu_4} \right); \frac{Q}{S} = 1; G = \sum_{n=0}^{k+2} \left( \frac{\mu_1}{\mu_4} \right)^n$$

Подставляя полученные при данных условиях выражения в систему решений, получаем:

$$\begin{aligned}
 X_0(0) &= \left[ \sum_{n=0}^{k+2} \left( \frac{M_1}{M_4} \right)^n \right]^{-1} = G^{-1}; \\
 X_1 \llcorner &= \left( \frac{M_1}{M_4} \right)^{n+1} G^{-1}, n = \overline{0, K}; \\
 X_8 \llcorner &= \left( \frac{M_1}{M_4} \right)^{k+2} G^{-1}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Вероятности всех остальных состояний при этом становятся равными нулю. Из полученного видим, что система при  $\mu_2 \rightarrow \infty$  и  $\mu_3 \rightarrow \infty$  трансформируется в систему с мгновенным буфером при  $q = k + 2$ .

Найдем основные характеристики системы. Вероятность отсутствия блокировки первой фазы

$$1 - P_{B1} = X_0 + \sum_{n=0}^{k-1} \llcorner X_1 \llcorner + X_3 \llcorner + X_4 \llcorner + X_1 \llcorner$$

$$P_{B1} = \left[ 1 + \frac{\mu_1}{a} + \frac{\mu_1 d}{\mu_3 \mu_4} + \frac{\mu_1 Q}{\mu_4 ab} \left( \frac{e}{e + \mu_4} + \frac{\mu_1}{\mu_3} \right) \sum_{n=1}^{k-1} N^n + \frac{\mu_1^2 d Q}{\mu_2 \mu_3 S} \frac{e}{\mu_4 a} \sum_{n=0}^{k-2} N^n + \frac{\mu_1^2 Q}{\mu_3 \mu_4 (e + \mu_1)} \right] * \left( \frac{1}{\mu_4} + \frac{c}{\mu_2 \mu_4} + \frac{c}{\mu_2 a} \right) N^{k-1} G^{-1}$$

Вероятность отсутствия простоя второй фазы

$$1 - P_{02} = \sum_{n=0}^{k-1} [X_1(n) + X_6(n) + X_4(n)] + X_1(k) + X_8(k),$$

$$1 - P_{02} = \left\{ \frac{\mu_1}{\mu_4} + \frac{\mu_1^2 e Q}{\mu_2 \mu_3 \mu_4 S} + \frac{\mu_1}{\mu_4} e Q * \left[ \frac{1}{ab(e + \mu_4)} + \frac{1}{\mu_2 \mu_3 S} \right] \sum_{n=1}^{k-2} N^n + \frac{\mu_1}{\mu_4} Q * \left[ \frac{e}{ab(e + \mu_4)} + \frac{\mu_1}{\mu_3 \mu_4 (e + \mu_4)} \right] \right\} \left( 1 + \frac{ce}{\mu_2 d} + \frac{\mu_1 (e + \mu_4)}{\mu_4 d} \right) N^{k-1} G^{-1}$$

Переходя к пределам по  $\mu_2 \rightarrow \infty$  и  $\mu_3 \rightarrow \infty$  получается выражение по коэффициентам загрузки

$$\eta_1 = 1 - P_{B1} = \sum_{n=0}^{k+1} \left( \frac{\mu_1}{\mu_4} \right)^n G^{-1}; \tag{3}$$

$$\eta_2 = 1 - P_{02} = \frac{\mu_1}{\mu_4} \sum_{n=0}^{k+1} \left( \frac{\mu_1}{\mu_4} \right)^n G^{-1}.$$

Модель шифрования с приоритетом Корреспондента.

Сохраняя прежние обозначения, составим аналогично предыдущему систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} & -\mu_1 P_{1000}(0) + \mu_4 P_{1001}(0) = 0; \\ & -c P_{1001}(0) + \mu_3 P_{1010}(0) = 0; \\ & -a P_{1100}(0) + \mu_1 P_{1000}(0) + \mu_4 P_{1101}(0) = 0; \\ & -e P_{1101}(0) + \mu_1 P_{1001}(0) + \mu_3 P_{B010}(0) = 0; \\ & -c P_{1001}(n) + \mu_2 P_{1101}(n-1) + \mu_3 P_{1010}(n) = 0; \\ & -a P_{1100}(n) + \mu_2 P_{B100}(n-1) + \mu_4 P_{1101}(n) = 0; \\ & -e P_{1101}(n) + \mu_1 P_{1001}(n) + \mu_2 P_{B101}(n-1) + \mu_3 P_{B010}(n) = 0; \end{aligned}$$

где  $n=1 \div k-1$ .

$$\begin{aligned} & -b P_{1010}(n) + \mu_2 P_{1100}(n) + \mu_4 P_{1001}(n+1) = 0; \\ & -d P_{B101}(n-1) + \mu_1 P_{1101}(n) = 0; \\ & -\mu_2 P_{B100}(n) + \mu_1 P_{1100}(n) + \mu_4 P_{B101}(n) = 0; \end{aligned}$$

где  $n=0 \div k-1$ .

$$\begin{aligned} & -\mu_3 P_{B010}(n) + \mu_1 P_{1010}(n) = 0; \quad n=0 \div k-2. \\ & -c P_{1001}(k) + \mu_2 P_{1101}(k-1) = 0; \\ & -\mu_3 P_{B010}(k-1) + \mu_1 P_{1010}(k-1) + \mu_2 P_{B100}(k-1) + \mu_4 P_{B001}(k) = 0; \\ & -\mu_4 P_{B001}(k) + \mu_1 P_{1001}(k) + \mu_2 P_{B101}(k-1) = 0; \end{aligned}$$

Из этой системы для  $n=0 \div k-3$  получаем систему рекуррентных формул:

$$\begin{aligned} P_{1001}(n+1) &= \frac{\mu_1 b}{\mu_4 a} P_{1010}(n) + \frac{\mu_2}{\mu_4} P_{1101}(n) \\ P_{1010}(n+1) &= \frac{\mu_1 bc}{\mu_3 \mu_4 a} P_{1010}(n) + \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_3 \mu_4} P_{1101}(n) \\ P_{1101}(n+1) &= \frac{\mu_1^2 bc}{\mu_3 \mu_4 a e} P_{1010}(n) + \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_3 \mu_4} \frac{bd + \mu_3 \mu_4}{de} P_{1101}(n) \end{aligned} \tag{4}$$

при начальных условиях

$$P_{1101}(0) = \frac{\mu_1 R}{C} P_{1010}(0) \tag{5}$$

$$P_{1010}(0) = \frac{\mu_1 \mu_3}{\mu_4 c} P_{1000}(0)$$

здесь

$$w_1 = P_{1101}(k-1) + P_{1100}(k-1) + P_{1001}(k) \tag{6}$$

$$w_2 = P_{1101}(k-1) + P_{B101}(k-1) + P_{1001}(k) + P_{B001}(k)$$

определяются формулами:

$$w_1 = \left[ \frac{b(\mu_4 c + ae)}{\mu_2 \mu_4 (a + c)} Z_{k-1} q_k - \frac{\mu_2 a}{\mu_4 (a + c)} u_{k-2} q_{k-1} \right] H^{-1} \tag{7}$$

$$w_2 = \left( T - \frac{\mu_1 a}{\mu_2 \mu_3} \right) \left[ \frac{ab}{\mu_4 (a + c)} Z_{k-1} q_k - \frac{\mu_2^2 a}{\mu_4 (a + c)} u_{k-2} q_{k-1} \right] H^{-1}$$

Для сопоставления результатов приоритета Адресата и приоритета Корреспондента получаем:

$$\eta_1 = 1 - P_{B1} = \sum_{n=0}^{k+1} \left( \frac{\mu_1}{\mu_4} \right)^n G^{-1} \tag{8}$$

$$\eta_2 = 1 - P_{02} = \frac{\mu_1}{\mu_4} \sum_{n=0}^{k+1} \left( \frac{\mu_1}{\mu_4} \right)^n G^{-1}$$

Для получения реальных результатов при решении данной системы необходимо использовать следующие показатели: 1-фаза формирует пакет блоков байт для шифрования равный 512 байт; 2-фаза шифрует сформированный пакет при помощи алгоритма шифрования ГОСТ 2817-89; 3-фаза дешифрует; 4-фаза обрабатывает сформированный пакет по адресам назначения.

Заданная производительность для всех четырех фаз является одинаковой, т.к. используются одноплатные процессоры (ALPHA-21164, с частотой ядра равной 500 МГц).

Найденная трудоемкость составила:  $\theta_1 = \theta_4 = 350 \text{ мс}; 750 \text{ мс}; 1000 \text{ мс}$ ,  $\theta_2 = \theta_3 = 50 \text{ мс}$ .

По найденным вероятностям состояния можно определить максимальную производительность системы

$$\omega_s = \mu_1 \eta_{ПК} = \mu_4 \eta_{ПА} = \mu_2 \eta_W = \mu_3 \eta_R.$$

Где  $\eta_{ПК}$  и  $\eta_{ПА}$  – коэффициенты загрузки процессов корреспондента и адресата,  $\eta_W$  и  $\eta_R$  – коэффициенты загрузки фаз записи и считывания общедоступной памяти, которые определяются по вышеописанным вероятностям состояния.

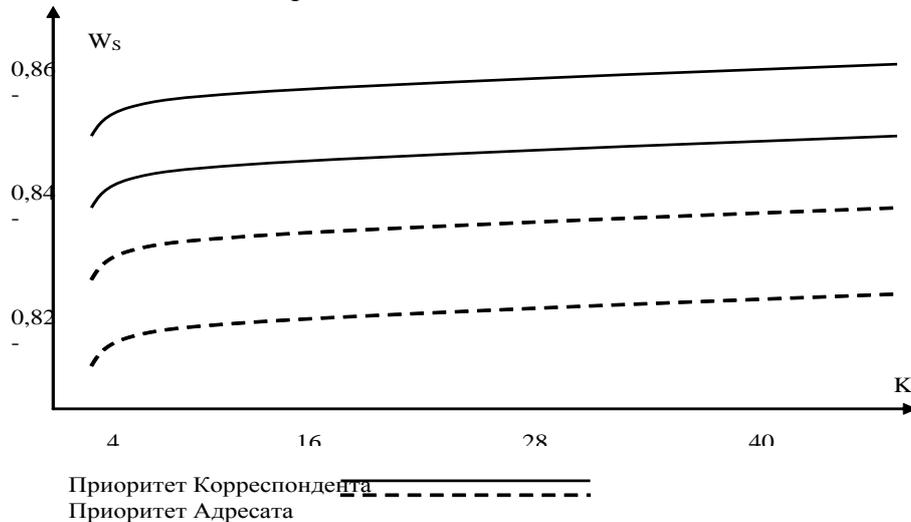


Рисунок 2. Графики зависимости производительности от объема буфера

На рисунке 2 приведены графики зависимости производительности  $\varpi_s$  от  $k$  (объем буфера) при  $\mu_1=\mu_4=1/\tau$  и  $\mu_2=\mu_3=1/\nu$  для некоторых значений  $r = \tau/\nu$ .

На основе полученных оценок определяются рекомендации по выделению требуемых объемов памяти, формированию блоков сообщений и реализации выбранных алгоритмов шифрования.

#### Литература

1. Баричев С.Г., Гончаров В.В., Серов Р.Е. Основы современной криптографии. М.: Горячая линия-телеком. 2001.
2. Сущенко С.П. О влиянии блокировок буферной памяти на производительность многозвенного тракта передачи данных //А и Т 7, 1999. С.66-79.

Поступила 11 января 2009 г.

## МОДЕЛИ АУТЕНТИФИКАЦИИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ ДИСТАНЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Ермаков А.С., Аманжолова С.Т.

г. Алматы, КазНТУ имени К.И. Сатпаева

[amansaule@mail.ru](mailto:amansaule@mail.ru)

В данной статье рассмотрены алгоритмы идентификации и аутентификации пользователей в распределенных информационных вычислительных системах на примере системы дистанционного образования. На основе известных алгоритмов идентификации и аутентификации удаленных пользователей сети можно построить математические модели для удаленной аутентификации пользователей. Предложены четыре модели аутентификации и идентификации, на основании произведенных расчетов выбраны наиболее подходящие по параметрам модели.

Принцип распределенности информации подразумевает удаленный доступ пользователей к распределенным базам данных. Основной задачей, решаемой при удаленном доступе пользователей является проблема идентификации и аутентификации пользователей. В основе идентификации пользователя СДО [1] лежат его действия, без которых ЦСДО не знает подключен ли он сейчас к сети или нет. Каждое действие пользователя будем описывать рядом параметров, которые можно зафиксировать. Доступ удаленных пользователей СДО к ресурсам локальной сети должен контролироваться в соответствии с политикой безопасности проводимой в сети. Надежность разграничения доступа к компьютерным ресурсам может быть обеспечена только в случае надежной аутентификации пользователей.

В СДО каждому пользователю присваивается номер. Пользователь, в свою очередь, входит в группу пользователей. При входе в систему пользователь использует ключевую фразу (пароль), задаваемую пользователем при входе в систему.

По отношению к удаленным пользователям СДО требования по надежности проверки их подлинности существенно возрастают. Это связано с тем, что удаленным пользователям, в отличие от пользователей локальных, для доступа к ресурсам локальной сети не нужно проходить процедуру физического контроля полномочий по допуску на территорию организации. При работе с «невидимыми» удаленными пользователями становится значительно труднее гарантировать, что доступ к ресурсам локальной сети смогут получить только лица, имеющие на это соответствующие полномочия.

В случае удаленного доступа к локальной сети для надежной проверки подлинности взаимодействующих сторон должны поддерживаться следующие функциональные

ВОЗМОЖНОСТИ:

- согласование используемых протоколов аутентификации и отсутствие жесткой привязанности к конкретным протоколам проверки подлинности;
- блокирование любых попыток обхода фазы аутентификации после установки удаленного соединения;
- аутентификация каждой из взаимодействующих сторон – как удаленного пользователя, так и сервера удаленного доступа, что исключает возможность маскировки под одного из участников взаимодействия;
- проведение не только начальной аутентификации перед допуском к ресурсам локальной сети, но и динамической аутентификации взаимодействующих сторон в процессе работы удаленного соединения; данная функция устраняет риск перехвата соединения и маскировки под одного из участников взаимодействия после окончания начальной аутентификации;
- использование одноразовых паролей либо криптозащита передаваемых секретных паролей, исключающая возможность повторного использования перехваченной информации для подложной аутентификации.

Для противостояния такой угрозе серверы должны иметь возможность идентифицировать удаленных пользователей СДО. Это может потребоваться для любого сервера, включая и сервер аутентификации, которому известны пароли всех пользователей и который хранит эти пароли в централизованной базе данных.

Кроме того, для обмена данными между сервером аутентификации и любым другим сервером используется секретный ключ, уникальный для каждого из таких серверов.

Рассмотрим следующую систему аутентификации. Пользователь входит из Терминальной Станции (ТС) с интенсивностью обслуживания  $v_0$  и запрашивает доступ к серверу СЦСДО  $v_1$ . Модуль клиента  $S_0$   $v_0$  на ТС пользователя запрашивает пароль пользователя, а затем посылает сообщение серверу  $S_1$ , включающее идентификатор пользователя, идентификатор сервера и пароль пользователя. Система  $S_1$  использует свою базу данных, чтобы проверить предоставил ли пользователь пароль, соответствующий данному идентификатору и разрешен ли этому пользователю доступ к серверу  $S_1$ . Если проверка обоих параметров завершается успешно, то сервер  $S_1$  считает пользователя идентифицированным и сервер дает мандат содержащий идентификатор пользователя и его сетевой адрес. Данный мандат шифруется и отправляется системе  $S_0$  т.е. одной из Терминальных станций.

После его идентификации системой  $S_0$ , система получает доступ ко всем ресурсам СДО и начинает непосредственный диалог пользователя с системой. Данная модель описана замкнутой стохастической моделью типа «рандеву», (рисунок 1).

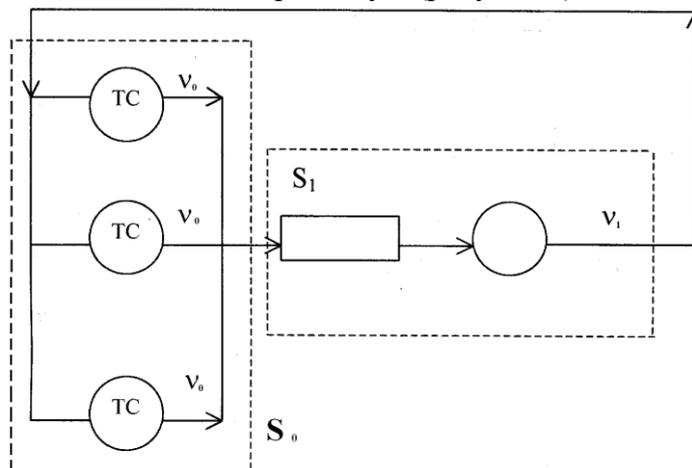


Рисунок 1. Диалоговое централизованное обслуживание по типу «рандеву»

Для того чтобы минимизировать число запросов пароля у пользователя можно предположить, что мандат у пользователя применяется только один раз. Это позволяет

использовать процедуру многократного пароля.

ТС может хранить мандат сервера аутентификации в течение всего времени одного сеанса связи после первого ввода пароля и использовать этот пароль от имени пользователя при повторных попытках доступа к серверу СДО. Данная модель представлена моделью асинхронного централизованного обслуживания на рисунке 2.

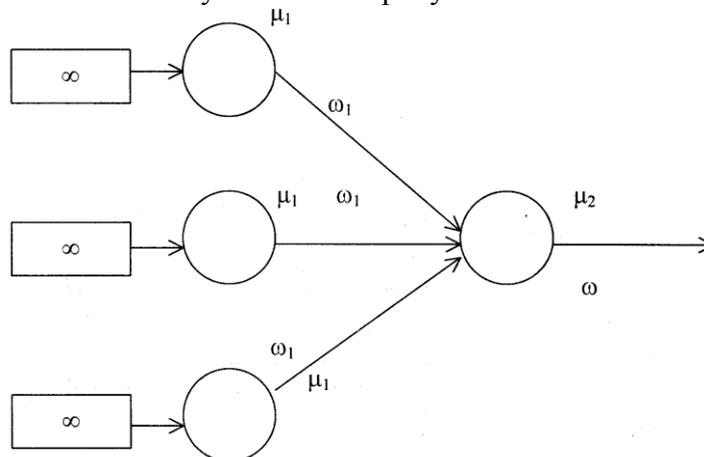


Рисунок 2. Схема синхронизации с множественным ожиданием (асинхронное централизованное обслуживание)

Можно также предположить, что может быть произведена аутентификация одного пользователя одним центром аутентификации. Каждый пользователь СДО дает запрос на получение пароля своему Серверу СДО, где сервер СДО производит идентификацию каждый своего пользователя и дает ему разрешение на сеанс связи с СДО. Данная модель описана асинхронной распараллеленной схемой на рисунке 3

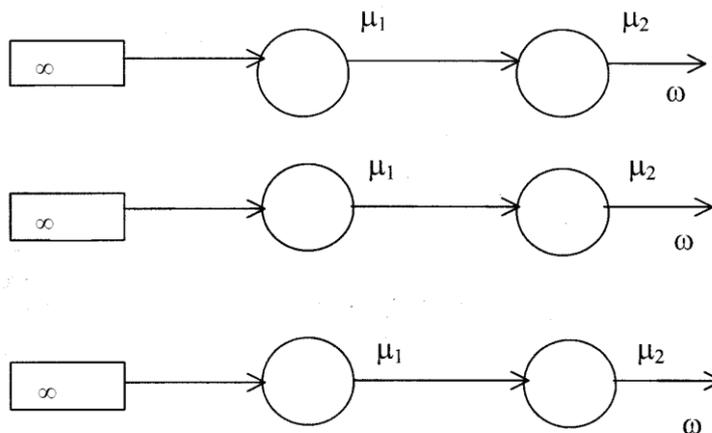


Рисунок 3. Асинхронная распараллеленная схема

Для оценки вариантов взаимодействия обучающихся с системой защиты рассматриваются двухфазные модели массового обслуживания[2]. Первая фаза представляет группу терминальных станций (ТС), через которые происходит взаимодействие с системой. Вторая фаза отображает серверную ЭВМ, где решаются как задачи обучения, так и задачи защиты. Терминальное обслуживание заключается в организации дистанционного доступа к учебному материалу, куда входит и задача аутентификации. Время обслуживания заявки на одном приборе первой фазы соответствует суммарному времени получения разрешения на доступ и организацию самого доступа. Это время рассматривается как случайная величина с экспоненциальным законом распределения со средним временем обслуживания

$$v_0=1/\mu_0, \tag{1}$$

где  $\mu_0$  – интенсивность обслуживания.

Замена входного потока бесконечной очередью заявок приводит к исключению ожиданий в первой фазе. Для учета межфазных взаимодействий вводятся состояния блокировки, когда первая фаза не может начать обслуживание, не получив на это санкций из смежной фазы.

Время обслуживания во второй фазе определяется трудоемкостью программ сервера, реализующих обучение и защиту. Суммарный интервал как и для первой фазы является случайной величиной с экспоненциальным законом распределения, со средним значением

$$v_1=1/\mu_1, \tag{2}$$

где  $\mu_1$  – интенсивность обслуживания во второй фазе.

Рассматривая обслуживание в фазах как совместно выполняемые процессы, ставится задача оценки их взаимодействия в зависимости от способа их согласования по синхронизации и трудоемкости. На рассмотрение представляются следующие способы организации обслуживания запросов первой фазы:

- диалоговое централизованное обслуживание (ДЦО);
- несинхронное централизованное (АЦО);
- асинхронное распараллеленное (АРО);
- асинхронное спакетированное (АСО).

Качество взаимодействия процессов можно оценить по критериям сбалансированности [3], в которых определяющим является фактор «параллелизма». В системах коллективного обслуживания клиентов существенны интересы пользователей. В связи с этим качество обслуживания терминальных запросов оцениваем через коэффициент простоя (блокировки) пользователей  $\eta_0$ , в ожидании ответа на терминале.

Для оценки качества функционирования системы применяется коэффициент  $\eta_w$  использования производительности, определяемый как

$$\eta_w = \frac{\omega}{W} = 1 - P_{B1} \tag{3}$$

- где  $\omega$  – фактически полученная производительность;
- $W$  – максимально возможная производительность;
- $P_{B1}$  – вероятность блокировки первой фазы.

$$W = \min \left\{ \frac{m}{v_0}, \frac{1}{v_1} \right\} \tag{4}$$

Структура модели централизованного обслуживания ни типу «рандеву» приведена на рисунке 1.

Она относится к классу замкнутой стохастической сети, которая состоит из двух систем  $S_0$  и  $S_1$ . Система  $S_0$  включает в себя  $M$ -терминалов, выставляющих через терминальные станции (ТС) запрос на доступ. Система  $S_1$  – это центральная ЭВМ, обслуживающая запросы пользователей. Для расчета основных показателей необходимо дать следующие характеристики:

1. Перечень систем из которых состоит система ( $S_1$  и  $S_2$ ) [4].
2. Среднее время обслуживания  $v_0, v_1$
3. Матрица вероятностей:

$$P = P_{ij} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$$

4. Число запросов  $M$  циркулирующих в системе.

Для расчета характеристик определяется вероятность состояний:

$$P(M_0, M_1) = \frac{M! * \gamma_1^{M_1}}{M_0 * \sum_{A(M,n)} \frac{M!}{M_0!} \gamma_1^{M_1}} \tag{5}$$

где  $P(M_0, M_1)$  – вероятность такого распределения заданного числа  $M$ , что в системе  $S_0$  – находится  $M_0$  заявок, в системе  $S_1$  –  $M_1$  заявок.

$$\gamma_j = \frac{\alpha_j * v_j}{v_0} \tag{6}$$

$A(M, n)$  – количество наборов, зависящее от количества заявок  $M$  в системах  $n$ .

$$A(M, n) = \frac{(M + n - 1)!}{M! * (n - 1)!}, \tag{7}$$

где  $\alpha_j$ , – среднее число обращений к  $j$ -той системе на одно обслуживание заявки.

Основным показателем при диалоговом обслуживании является коэффициент простоя пользователя в ожидании ответа  $\eta_0$

$$\eta_0 = \sum_{r=1}^M \frac{r}{M} * P(M_1 = r) \tag{8}$$

где  $P(M_1=r)$  определяется как суммарная вероятность того, что в систему  $S_1$  ушло  $r$  запросов по которым ожидаются ответы на  $r$  терминалах в системе  $S_0$ .

Эта вероятность определяется как:

$$P(M_1 = r) = \sum_{M_1=r} P(M_0, M_1) \tag{9}$$

для  $r=0 \div M$ . Переменные  $\omega$  и  $W$  формулы (4) для рассматриваемой модели определяются следующим образом. Производительность системы  $\omega$  или интенсивность потока обслуженных запросов рассчитывается по формуле:

$$\omega = \frac{1 - P(M_1 = 0)}{v_1} \tag{10}$$

а максимально возможная производительность находится как:

$$W = \min \left\{ \frac{M}{v_0}, \frac{1}{v_1} \right\} \tag{11}$$

Структура модели асинхронного централизованного обслуживания представлена на рисунке 2.

Первая фаза состоящая из  $M$  параллельных независимых приборов с интенсивностью  $\mu_1$  выставляет запросы на обслуживание. Прием на обслуживание запросов осуществляется второй фазой с интенсивностью  $\mu_2$  по беспriorитетной дисциплине [3]. Прибор первой фазы застав вторую занятой блокируется. Разблокирование наступает при получении разрешения на обслуживание во второй фазе. Для оценки характеристик (1) и (2) на пропускную способность необходимо рассчитать вероятность простоя второй фазы в ожидании запросов из первой фазы  $Pnk$ . По этой вероятности находится суммарный поток заявок обслуженных второй фазой  $\omega = \mu(1 - Pnk)$ .

Интенсивности потоков от терминалов равны  $\omega_1 = \omega/n$ , при  $\omega = (1 - Pnk) * \mu_2$ .

Откуда:

$$\eta = 1 - \omega_1 / \mu_1. \quad u = \frac{1}{\omega_1} + \frac{1}{\mu_2} \tag{12}$$

тогда коэффициент ожидания ответа равен:

$$\eta_0 = \frac{1}{u - \frac{1}{\mu_1}} \tag{13}$$

Ниже приводятся расчетные формулы для частных случаев при  $n=2, 3, 4$ :

$$\begin{aligned}
 P_{2k} &= \left[ 1 + R + R^2 + \frac{R^3}{2} \right]^{-1} \\
 P_{3k} &= \left[ 1 + R + R^2 + 0,67R^3 \left( 1 + \frac{R}{3} \right) \right]^{-1} \\
 P_{4k} &= \left[ 1 + R + R^2 + 0,75R^3 \left( 1 + 0,5R + 0,125R^2 \right) \right]^{-1} \\
 & \quad R = n^* \mu_1 / \mu_2
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Здесь коэффициент  $\eta_0 = \omega / n \mu_1$ .

Структура модели с асинхронным распараллеленным обслуживанием приведена на рисунке 3. Пользователи параллельно выдают запросы на обслуживание параллельно работающим ЭВМ. В этом случае эквивалентная интенсивность генерации запросов первой фазы равна

$$\mu_1 = \mu_2 / n,$$

где  $n$  – количество пользователей сгруппированных на одну ЭВМ.

Расчеты по данной схеме аналогичны расчетам разомкнутых двухфазных моделей систем массового обслуживания [3].

Коэффициент простоя пользователей в ожидании ответа

$$\eta_0 = 1 - P_{B1},$$

где  $P_{B1}$  – вероятность блокировки первой фазы, которая находится по формуле:

$$P_{B1} = \frac{\rho^2}{(1 + \rho + \rho^2)},$$

где  $\rho = \frac{\mu_1}{\mu_2}$

Если потоки запросов генерируемые  $n$ -пользователями через одну общую ЭВМ и обслуживаются другой общей ЭВМ, то имеем структур} асинхронного спакетированного обслуживания (рисунок 4).

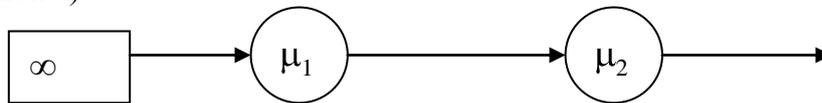


Рисунок 4. Асинхронная спакетированная модель

В этой модели  $\mu_1^*$  – эквивалентная интенсивность спакетированных запросов  $\mu_1^* = n^* \mu_1$ ,  $\mu_2$  – интенсивность обслуживания запросов по второй фазе для спакетированной группы.  $K$  – размер пакета, определяемый числом  $n$  пользовательских запросов. Расчетными являются вероятности

$$P_{ij}(M),$$

где  $M = 0 \div k$ .

Индексы  $i$  и  $j$  могут принимать следующие значения  $i = \{1, B\}$ , 1 – обслуживание первой фазы.  $B$  – блокировка первой фазы,  $j = \{1, 0\}$ , 1 – обслуживание и второй фазы, 0 – простой второй фазы в ожидании запроса от первой фазы. Коэффициент простоя  $\eta_0$  будем определять по формулам схемы 3.

Рассмотрены четыре модели вариантов организации управления рассылки ключей. Они отличаются разными уровнями взаимодействия и синхронизации работы пользователей на терминалах с центром рассылки ключей. Для выявления наиболее оптимального варианта организации системы защиты информации были рассчитаны коэффициенты простоя пользователей на терминалах и коэффициент использования производительности (2) (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты расчета коэффициентов

	ДЦО			АЦО			АРО			АСО		
	$N=2$	$n=4$	$n=8$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=2$	$n=4$	$n=8$	$n=2$	$n=4$	$n=8$
$\eta_w$	0.6	0.7	0.823	0.714	0.742	0.763	0.857	0.952	0.986	0.67	0.67	0.67
$\eta_0$	0.4	0.3	0.176	0.286	0.258	0.237	0.14	0.048	0.014	0.33	0.33	0.33

**Литература**

1. Развитие компьютерных технологий в дистанционном обучении / [В.В. Семенов и др.]. - М. : НИИВО, 1999. - 67 с. - Библиогр.: с. 65-66.
2. Башарин В.Г. Модели Информационно-вычислительных систем. – М.: Наука, 1993. – 69 с.
3. Ермаков А.С., Сансызбаева Д.И. Оценка циклического обслуживания по критериям сбалансированности процессов. Межвузовский сборник научных трудов «вычислительные машины, сети и системы управления». Алматы, КазНТУ, 1993 г. с. 56-63
4. Клейнрок Л. Теория массового обслуживания. Пер. с англ./пер. И.И. Грушко; ред. В.И. Нейман.-М.: Машиностроение, 1979.-432 с., ил.

*Поступила 21 января 2009 г.*

**ПРИМЕНЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ  
ИНФОРМАЦИОННО-РАДИАЦИОННОГО ПРОФИЛЯ В РАМКАХ КАСКАДНО-  
ВЕРОЯТНОСТНОГО МЕТОДА**

**Купчишин А.И., Шмыгалева Т.А., Баспаева А., Рукавицин П.**  
*Казахский Национальный университет имени аль-Фараби*  
*E-mail: [Shmyg1953@mail.ru](mailto:Shmyg1953@mail.ru)*

В работе предложена методика, позволяющая получить аналитические выражения каскадно-вероятностных функций (КВФ) с учетом потерь энергии для электронов, протонов, альфа-частиц и ионов. С использованием КВФ рассчитана концентрация вакансионных кластеров в твердых телах, облученных ионами.

В общем случае задача, связанная с определением количества образующихся дефектов в твердом теле после облучения его заряженными частицами, не решается. Для ее решения необходимо сначала создать физическую модель взаимодействия. Как показывает анализ и реальные расчеты сечений электрон - электронных, электрон - атомных, протон - электронных, ион - электронных, ион - атомных соударений, основная часть энергии теряется первичными заряженными частицами при их прохождении через материалы на ионизацию и возбуждение атомов среды (это так называемые ионизационные потери). На сотни соударений заряженной частицы с электронами атомов твердого тела приходится одно-два соударения с атомами, ядрами. Для такого рода процессов предлагается следующая физическая модель. Заряженная частица по пути своего движения непрерывно теряет энергию на ионизацию и возбуждение (потери энергии для каждого сорта частиц известны и описаны аналитическими выражениями, в частности, формулой Бете-Блоха). Упругие соударения с атомами, ядрами происходят дискретно. После столкновения первичные частицы сохраняют направление своего движения, их пробег зависит от энергии. В физической модели возникают новые понятия, новые определения, в частности, дифференциальное, интегральное сечение взаимодействия, пробег взаимодействия и др. Поскольку мы имеем дело с микромиром, может рассматриваться

квантовая физика, классическая физика. Квантовая физика рассматривает случай, когда длина волны частицы соизмерима с размерами объекта (атомы, электроны), классическая - длина волны больше размеров объекта. Также рассматривается 2 случая: релятивистский – скорость частицы соизмерима со скоростью света, нерелятивистский - скорость частицы намного меньше скорости света. Для электронов применимы релятивистский случай и квантовая физика, сечение взаимодействия Мак–Кинли-Фешбаха получается из уравнения Дирака. Для протонов, альфа - частиц, ионов применим нерелятивистский случай, сечение взаимодействия Резерфорда получается из уравнения квантовой электродинамики.

В соответствии с предложенной физической моделью разработан математический аппарат и математические модели, описывающие процессы радиационного дефектообразования в твердых телах, учитывающие потери энергии на ионизацию и возбуждение, зависимости пробега и сечения от энергии в рамках каскадно-вероятностного метода. Процесс взаимодействия частиц с веществом является также марковским процессом, поскольку все вероятностные характеристики в будущем зависят лишь от того, в каком состоянии этот процесс находится в настоящее время и не зависят от того, каким образом этот процесс протекал в прошлом.

Процесс взаимодействия частиц с веществом, в том числе с твердым телом, атмосферой Земли и др. описывается также цепью Маркова, поскольку условные вероятности наступления каждого события при данном испытании однозначно определяются результатом предыдущего состояния. Цепь Маркова полностью описывается заданием всех возможных вероятностей перехода, которые записываются в виде квадратной матрицы  $k$ -го порядка.

Пусть на некоторой глубине  $h'$  под углом  $\gamma$  к выбранному направлению (относительно перпендикуляра к поверхности образца) генерирована частица (нуклон, электрон, позитрон, первично-выбитый атом). Будем считать, что после соударения она не изменяет направление своего движения, интенсивность потока зависит от времени, а, следовательно, и от глубины проникновения, т.е.

$$\frac{1}{\lambda(h)} = \frac{1}{\lambda_0} \left[ 1 - \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right]. \tag{1}$$

В дальнейшем везде вместо времени будем рассматривать глубину проникновения. Используя известное уравнение Колмогорова-Чэпмена для марковского процесса, а именно [1]:

$$p_{in}(\tau, t) = \sum_v p_{iv}(\tau, s) p_{vn}(s, t), \tag{2}$$

где  $\tau < s < t$ , получим рекуррентное соотношение для переходных вероятностей [2]:

$$\psi_{in}(h', h, \alpha_0) = \sum_v \psi_{iv}(h', h'', \alpha_0) \psi_{vn}(h'', h, \alpha_0). \tag{3}$$

Но поскольку процесс непрерывен по глубине проникновения, частица всегда находится на какой-то глубине, то вместо суммы имеем интеграл, который берется по всей глубине от  $h'$  до  $h$ . Таким образом, получаем следующие соотношения [2]:

$$\psi_n(h', h, \alpha_0) = \int_{h'}^h \psi_k(h', h'', \alpha_0) \frac{1}{\lambda_0} \left[ 1 - \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right] dh'' \psi_{n-k-1}(h'', h, \alpha_0), \tag{4}$$

$$\Psi_n(h', h, \alpha_0) = \int_{h'}^h \Psi_{n-k-1}(h', h'', \alpha_0) \frac{1}{\lambda_0} \left[ 1 - \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right] dh'' \Psi_k(h'', h, \alpha_0), \tag{5}$$

$$k = 1 \div (n - 1).$$

Или в более простой форме:

$$\Psi_n(h', h, \alpha_0) = \int_{h'}^h \Psi_0(h', h'', \alpha_0) \Psi_{n-1}(h'', h, \alpha_0) \frac{1}{\lambda_0} \left[ 1 - \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right] dh'', \tag{6}$$

$$\psi_n(h', h, \alpha_0) = \int_{h'}^h \psi_{n-1}(h', h'', \alpha_0) \psi_0(h'', h, \alpha_0) \frac{1}{\lambda_0} \left[ 1 - \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right] dh'', \tag{7}$$

где  $\psi_n(h, \alpha_0)$  - вероятность испытать частице  $n$  соударений, достигнув глубины  $h$  - вероятность перехода за  $n$  шагов;  $\psi_{n-1}(h', \alpha_0)$  - вероятность испытать частице  $(n-1)$  соударение - вероятность перехода за  $(n-1)$  шаг;  $\psi_0(h, \alpha_0)$  - вероятность того, что частица достигнет глубины  $h$ , не испытав при этом ни одного соударения - вероятность перехода за 1 шаг;  $\frac{dh''}{\lambda(h)}$  - вероятность того, что частица испытает соударение на глубине  $h''$ .

Из (7) получим при  $n=0$  вероятность того, что частица достигнет глубины  $h$ , не испытав при этом ни одного соударения:

$$\psi_0(h, E_0) = \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^{1/\lambda_0 ak} \exp\left(-\frac{h-h'}{\lambda_0}\right), \tag{8}$$

Аналогично получим вероятность того, что электрон достигнет глубины  $h$  после первого взаимодействия [2]:

$$\psi_1(h, E_0) = \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^l \exp\left(-\frac{h-h'}{\lambda_0}\right) \frac{1}{\lambda_0} \left[ \frac{h-h'}{1!} - \frac{1}{ak} * \ln\left(\frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh}\right) \right],$$

где  $l = \frac{1}{\lambda_0 ak}$ .

Аналогично получаются вероятности после 2-го, 3-го, ..., и так далее после  $n$ -го взаимодействия:

$$\psi_n(h, E_0) = \frac{1}{\lambda_0^n} \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^l \exp\left(-\frac{h-h'}{\lambda_0}\right) * \left[ \frac{h-h'}{n!} - \frac{h-h'}{(n-1)! ak} \ln\left(\frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh}\right) + \frac{h-h'}{2! (n-2)! a^2 k^2} * \ln^2\left(\frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh}\right) + \dots + \frac{1}{n! a^n k^n} \ln^n\left(\frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh}\right) \right] \text{или}$$

$$\psi_n(h, E_0) = \frac{1}{\lambda_0^n} \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^l \exp\left(-\frac{h-h'}{\lambda_0}\right) * \sum_{i=0}^n \frac{1}{i!} \frac{h-h'}{(n-i)! a^i k^i} \ln^i\left(\frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh}\right). \tag{9}$$

Преобразовывая полученное выражение, имеем:

$$\psi_n(h, E_0) = \frac{1}{n! \lambda_0^n} \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^l \exp\left(-\frac{h-h'}{\lambda_0}\right) * \left[ \frac{h-h'}{ak} \ln\left(\frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh}\right) \right]^n. \tag{10}$$

Используя аппроксимационное выражение для протонов и альфа-частиц в виде [2]:

$$\frac{1}{\lambda(h)} = \frac{1}{\lambda_0} \left( 1 + \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right), \tag{11}$$

имеем рекуррентные соотношения:

$$\psi_n(h, E_0) = \int_{h'}^h \psi_k(h', h'', E_0) \psi_{n-k-1}(h'', h, E_0) \frac{1}{\lambda_0} \left( 1 + \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right) dh'', \tag{12}$$

$$\psi_n(h, E_0) = \int_{h'}^h \psi_{n-k-1}(h', h'', E_0) \psi_k(h'', h, E_0) \frac{1}{\lambda_0} \left( 1 + \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right) dh'', \tag{13}$$

$$\psi_n(h', h, E_0) = \int_{h'}^h \psi_0(h', h'', E_0) \psi_{n-1}(h'', h, E_0) \frac{1}{\lambda_0} \left( 1 + \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right) dh'', \quad (14)$$

$$\psi_n(h', h, E_0) = \int_{h'}^h \psi_{n-1}(h', h'', E_0) \psi_0(h'', h, E_0) \frac{1}{\lambda_0} \left( 1 + \frac{1}{a(E_0 - kh'')} \right) dh''. \quad (15)$$

Из рекуррентного соотношения (15) выведем аналитические выражения КВФ в случае 1-го, 2-х, 3-х, ... соударений. Обобщая вероятностные формулы на случай  $n$  соударений, получим математическую модель КВ-функции с учетом потерь энергии для протонов и альфа-частиц в следующем виде:

$$\psi_n(h', h, E_0) = \frac{1}{\lambda_0^n} \left( \frac{E_0 - kh}{E_0 - kh'} \right)^{-l} \exp\left( \frac{h-h'}{\lambda_0} \right) \sum_{i=0}^n \frac{h'^{n-i} \ln^i \left( \frac{E_0 - kh}{E_0 - kh'} \right)}{i!(n-1)! a^i k^i}. \quad (16)$$

Анализируя выражение (16) видим, что КВ-функция для протонов и альфа-частиц имеет вид знакостоянного ряда. Для протонов и альфа-частиц множитель  $\left( \frac{E_0 - kh}{E_0 - kh'} \right)^{-l}$  имеет отрицательный показатель степени  $-l$ . Преобразовывая выражение (16), получим КВФ в следующем виде:

$$\psi_n(h', h, E_0) = \frac{1}{n! \lambda_0^n} \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^{-l} \exp\left( -\frac{h-h'}{\lambda_0} \right) * \left[ \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^{-l} - \frac{\ln \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)}{ak} \right]^n. \quad (17)$$

Для ионов аппроксимационное сечение выбрано в следующем виде:

$$\frac{1}{\lambda(h)} = \frac{1}{\lambda_0} \left( \frac{1}{a(E_0 - kh)} - 1 \right) \quad (18)$$

Рекуррентные соотношения для переходных вероятностей получаются из уравнения Колмогорова-Чэпмена [1] и записываются так же, как и для протонов, только вместо (11) войдет аппроксимационное выражение в виде (18).

КВ-функция для случая  $n$ -соударений имеет вид:

$$\psi_n(h', h, E_0) = \frac{1}{n! \lambda_0^n} \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^{-l} \exp\left( -\frac{h-h'}{\lambda_0} \right) * \left[ \frac{\ln \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)}{ak} - \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)^{-l} \right]^n. \quad (19)$$

Рассмотрим расчеты КВФ с учетом потерь энергии для ионов. Для вычисления КВФ используется следующая удобная для расчета модернизированная формула [2]:

$$\psi_n(h', h, E_0) = \exp \left[ -\ln(n!) - n * \ln(\lambda_0) - \frac{1}{\lambda_0 ak} \ln \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right) + \frac{h-h'}{\lambda_0} + n * \ln \left( \frac{\ln \left( \frac{E_0 - kh'}{E_0 - kh} \right)}{ak} - (h-h') \right) \right], \quad (20)$$

где  $n$  - число взаимодействий;  
 $h', h$  - глубины генерации и регистрации иона;  
 $\lambda_0, a, E_0, k$  - параметры аппроксимации.

Сечение взаимодействия, вычисленное по формуле Резерфорда аппроксимировалось выражением (18).

Глубины наблюдений находились по таблицам параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей [3].

Согласие аппроксимационных и исходных кривых очень хорошее. При подборе аппроксимационных кривых возникают некоторые особенности и сложности. Отметим их.

1. В аппроксимационной формуле в левой части выражения имеем значения сечений, порядки которых возрастают пропорционально атомному весу от  $10^7$  до  $10^{11}$ , а в правой части имеются очень малые значения глубин от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  см, причем с увеличением сечения взаимодействия глубины уменьшаются еще сильнее. Начальное значение  $\sigma_0 = 1/\lambda_0$  имеет такой же порядок, как и  $\sigma_{\text{теор}} = 1/\lambda(h)$ , поэтому обе части аппроксимационного выражения делим на коэффициент  $10^n$ , где  $n$  - порядок масштабирования. Необходимо выбрать  $n$  таким образом, чтобы аппроксимационная формула наилучшим образом описывала рассчитанные значения сечений, т.е. чтобы было как можно выше теоретическое корреляционное отношение.

2. Задание начальных данных  $\sigma_0$ ,  $a$ ,  $E_0$ ,  $k$ .

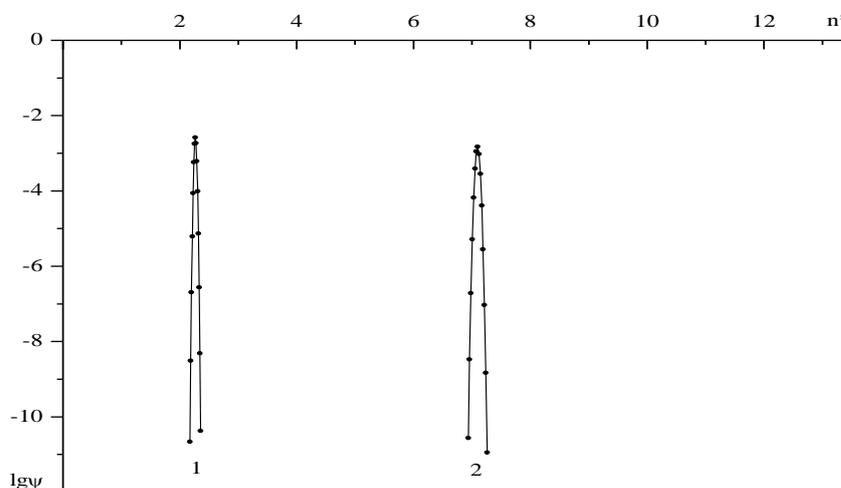
3. В некоторых случаях аппроксимационное выражение для ионов переходит в формулу для протонов и альфа-частиц. Это происходит в тех случаях, когда атомный вес налетающей частицы меньше или равен атомному весу мишени.

На основе расчета нами проведен подбор аппроксимационных кривых для различных налетающих частиц и мишеней Периодической системы Менделеева при  $E_0 = 60, 100, 200, 500, 800, 1000$  КэВ (таблица 1).

Таблица 1 - Аппроксимационные параметры для золота в алюминии

$E_0$	$\sigma_0 * 10^{10}$	$a$	$E_0'$	$k$	$\eta$
1000	1,163	0,9185	0,58634	706,16	0,99
800	1,308	0,63584	0,69987	1037	0,995
500	2,2033	1,0001	0,45616	1021,4	0,99
200	6,4278	3,6193	0,12859	567,91	0,94
100	11,312	6,2021	0,067863	476,21	0,81

Все расчеты производились с двойной точностью по всему интервалу глубин наблюдения. Результаты расчетов показывают, что КВФ в зависимости от  $h$  и от  $n$  возрастают, достигая максимума, затем убывают.



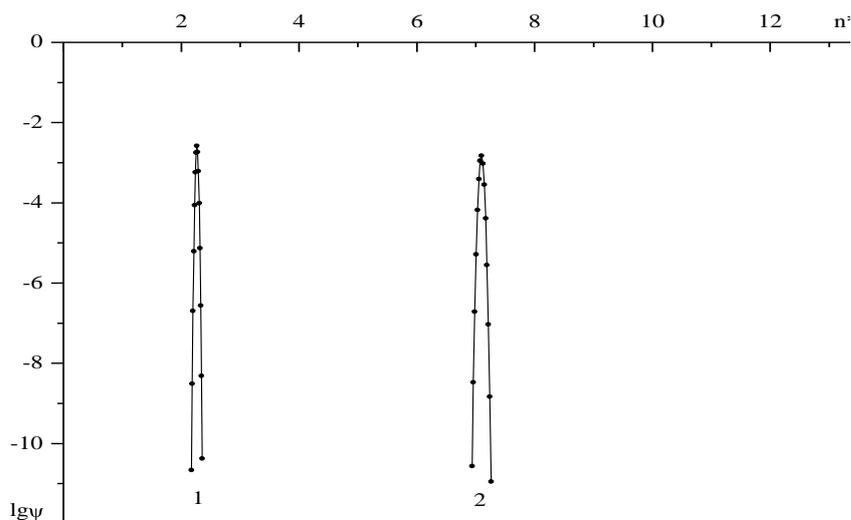
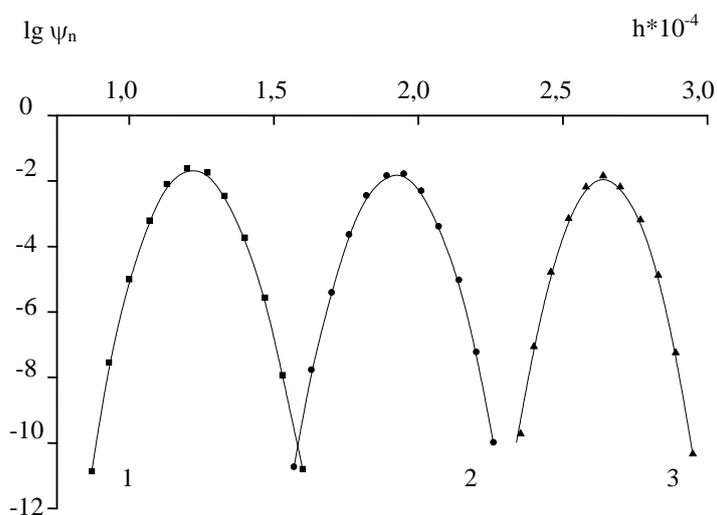


Рисунок 1. Зависимость КВФ для вольфрама в вольфраме от числа взаимодействий при  $E_0 = 200$  кэВ и  $h = 1 \cdot 10^{-6}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$ ;  $6 \cdot 10^{-6}$ ;  $9 \cdot 10^{-6}$  (1-4).

Хотя все кривые имеют кажущееся одинаковое поведение, области нахождения результата у них разные. В зависимости от  $n$  КВФ с увеличением глубины наблюдения смещаются вправо, значение функции в точке максимума уменьшается, расстояние между двумя соседними кривыми увеличивается. С увеличением атомного веса, как налетающей частицы, так и мишени поведение КВФ аналогичное. В зависимости от  $h$  КВФ с увеличением числа взаимодействий также смещаются вправо, значения функций в точке максимума уменьшаются, с увеличением атомного номера, как налетающей частицы, так и мишени, расстояние между двумя соседними кривыми, реальная область нахождения результата, значения максимумов уменьшаются. Результаты расчетов представлены на рисунках 1,2.



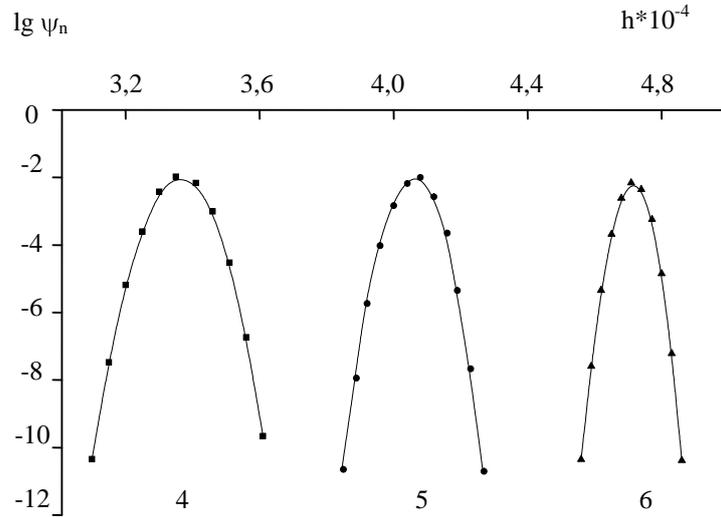


Рисунок 2. Зависимость  $\psi_n(h', h, E_0)$  от  $h$  для углерода в графите при  $E_0 = 60$  кэВ для  $n = 241; 473; 817; 1324; 2080; 3244$  (1-6)

Расчет концентрации радиационных дефектов при ионном облучении осуществляется по формуле:

$$C_k(E_0, h) = \frac{E_d}{E_c} \frac{E_{2\max} - E_c}{E_{2\max} - E_d} \sum_{n=n_0}^{n_1} \int_{h-k\lambda_2}^h \psi_n(h') \exp\left(-\frac{h-h'}{\lambda_2}\right) \frac{dh'}{\lambda_1(h')\lambda_2}. \quad (21)$$

Каскадно-вероятностная функция  $\psi_n(h')$ , входящая в выражение (21), имеет следующий вид:

$$\psi_n(h') = \frac{1}{n! \lambda_0^n} \left(\frac{E_0}{E_0 - kh'}\right)^{\frac{1}{\lambda_0 ak}} \exp\left(\frac{h'}{\lambda_0}\right) \left(\frac{\ln\left(\frac{E_0}{E_0 - kh'}\right)}{ak} - h'\right)^n, \quad (22)$$

где  $\lambda_1(h') = \frac{1}{\sigma_0 n_0 \left(\frac{1}{a E_0 - kh'} - 1\right)} * 10^{24}$  (см),  $\lambda_2 = \frac{1}{\sigma_2 n_0} * 10^{24}$  (см).

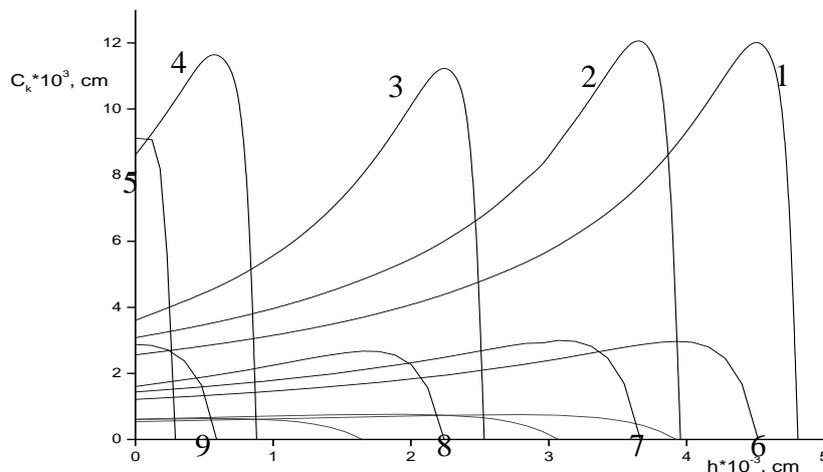


Рисунок 3. Зависимость концентрации радиационных дефектов от глубины при ионном облучении для кремния в кремнии при  $E_c = 50$  кэВ;  $E_0 = 1000, 800, 500, 200, 100$  кэВ (1-5);  $E_c = 100$  кэВ;  $E_0 = 1000, 800, 500, 200$  кэВ (6-9);  $E_c = 200$  кэВ;  $E_0 = 1000, 800, 500$  кэВ (10-12).

Сечение  $\sigma_2$  рассчитывается по формуле Резерфорда,  $z_1$  - атомный номер налетающей частицы,  $z_2$  - атомный номер мишени. Результаты расчетов показаны на рисунке 3.

#### Литература

1. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. - М.: Мир, 1984. - Т.1. - 527 с.
2. Купчишин А.А., Купчишин А.И., Шмыгалева Т.А. Компьютерное моделирование радиационно-физических задач. Монография. Алматы. Изд-во «Казак университети». 2007 г. 432 с.
3. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. - Минск: БГУ им. В.И. Ленина, 1980. - 300 с.

Поступила 18 декабря 2009 г.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ УЧЕТА И АНАЛИЗА ДТП НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГАХ

**Макенов А.А., Балова Т.Г., Кыргышбаева Р.Б.**

*Восточно-Казахстанский государственный технический университет  
им. Д. Серикбаева*

Статья посвящена вопросам совершенствования системы учета и анализа ДТП на автомобильных дорогах общего пользования Республики Казахстан. Дано описание разработанной экспертно-аналитической системы учета и анализа ДТП на основе ГИС-технологий.

Автомобильный транспорт играет все большую роль в развитии экономики всех стран, так как для него характерны большая гибкость в удовлетворении спроса на перевозки грузов различного типа, объема и обеспечение пассажирских перевозок.

Широкое использование автомобильного транспорта позволяет обеспечить нормальное функционирование промышленности, торговли, строительной индустрии и других отраслей. Автомобильные перевозки являются неотъемлемой частью транспортного процесса на всех остальных видах транспорта.

Это и обуславливает непрерывное увеличение количества автотранспортных средств. В 2000 году численность автомобилей в мире достигла 700 млн. ед., а по оценкам специалистов к 2010 году возрастет до 1 млрд. ед. [1].

Подобная тенденция характерна и для нашей республики. Ежегодно парк автотранспортных средств Республики Казахстан постоянно увеличивается. Например, по данным Агентства Республики Казахстан по статистике по состоянию на 1 января 2004 года парк транспортных средств насчитывал 1 471 472 автомобиля (на 7,8 % больше по сравнению с 2003 годом). В течение 2005 года парк автотранспортных средств республики вырос на 14%. Общее количество автотранспортных средств, которые зарегистрированы в стране на 1 января 2008 года, составило 2632785 единиц. Около 80 % парка транспортных средств это легковые автомобили. Если раньше прирост числа транспортных средств измерялся десятками тысяч, то теперь счет идет на сотни тысяч.

Это, прежде всего, связано с экономическим ростом нашей страны, при котором все больше и больше возникает необходимость в использовании подвижного состава автомобильного транспорта в целях удовлетворения потребностей в различных сферах деятельности.

Однако, наряду с той положительной ролью, которую автомобильный транспорт играет в развитии экономики, существуют и негативные последствия. К числу наиболее отрицательных

факторов процесса автомобилизации относятся дорожно-транспортные происшествия (ДТП) и их последствия.

По данным Комитета дорожной полиции МВД Республики Казахстан за 1990-2005 гг. произошло 205617 ДТП, в которых погибло 44007 человека и 235627 человек получили ранения различной степени тяжести. Ежегодно в республике происходит в среднем более десяти тысяч ДТП, в которых погибают более четырех тысяч человек и получают ранения различной степени тяжести около пятнадцати тысяч человек. По данным Комитета дорожной полиции МВД Республики Казахстан за последние 5 лет количество ДТП возросло на 16%, число погибших – на треть, раненых – на 18%. Количественные показатели последних лет не могут свидетельствовать о каких-либо положительных тенденциях в сфере обеспечения безопасности дорожного движения.

Следует также отметить высокую тяжесть последствий ДТП в Республике Казахстан. На каждые 100 раненых в нашей республике погибает до 20 человек, в то время как в других странах этот показатель значительно ниже. Например, в США на 100 раненых погибает 1,3 человека, в Англии – 1,7; в Германии – 2,2; в странах Юго-Восточной Европы – 4,5 человека [2]. Следовательно, обеспечение безопасности дорожного движения с учетом низкой плотности населения и невысокого уровня автомобилизации в Республике Казахстан становится серьезной проблемой.

Следует также отметить, что существующий подход к регистрации и анализу статистических данных о ДТП не позволяет улучшить ситуацию с безопасностью дорожного движения в Республике Казахстан.

Для повышения оперативности и надежности процессов регистрации, хранения, контроля и обработки данных о состоянии аварийности широко используются средства вычислительной техники [3, 4]. Создаются автоматизированные системы обработки данных о ДТП. Например, «Система учета и анализа ДТП» предназначена для хранения систематизированной информации о ДТП с возможностью одновременного доступа к ней нескольких пользователей в компьютерной сети [5].

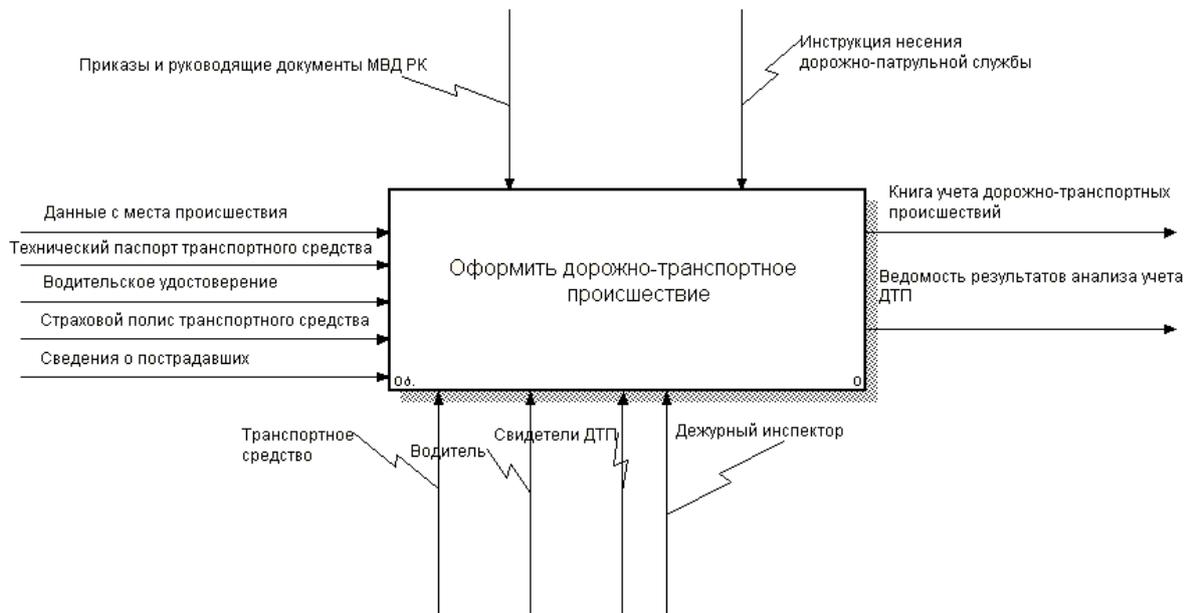


Рисунок 1 – Графическая схема процесса «Оформить дорожно-транспортное происшествие»

В этих целях нами была разработана экспертно-аналитическая система учета и анализа ДТП на автомобильных дорогах (далее ЭАС ДТП) с использованием современных геоинформационных технологий. Для реализации данной задачи были использованы следующие методы:

- моделирование бизнес-процессов с применением IDEF0;
- статистическая обработка данных для проверки гипотезы случайности ДТП или наличия очага аварийности;
- инфологическое моделирование данных предметной области с целью оптимизации состава и структуры базы данных;
- ГИС-анализ с учетом территориального фактора с целью выделения наиболее опасных участков дорог.

На первом этапе создания ЭАС ДТП нами осуществлен анализ предметной области (ПО), изучен состав документов источников, порядок учета и сбора данных о ДТП на автомобильных дорогах общего пользования. В результате проведенного анализа ПО основным процессом при оформлении ДТП был выбран процесс «Оформить ДТП». Графически схема главного процесса и схема его декомпозиции на подпроцессы, которые выполнены с помощью системы IDEF0/EMTool, представлены на рис. 1 и 2.

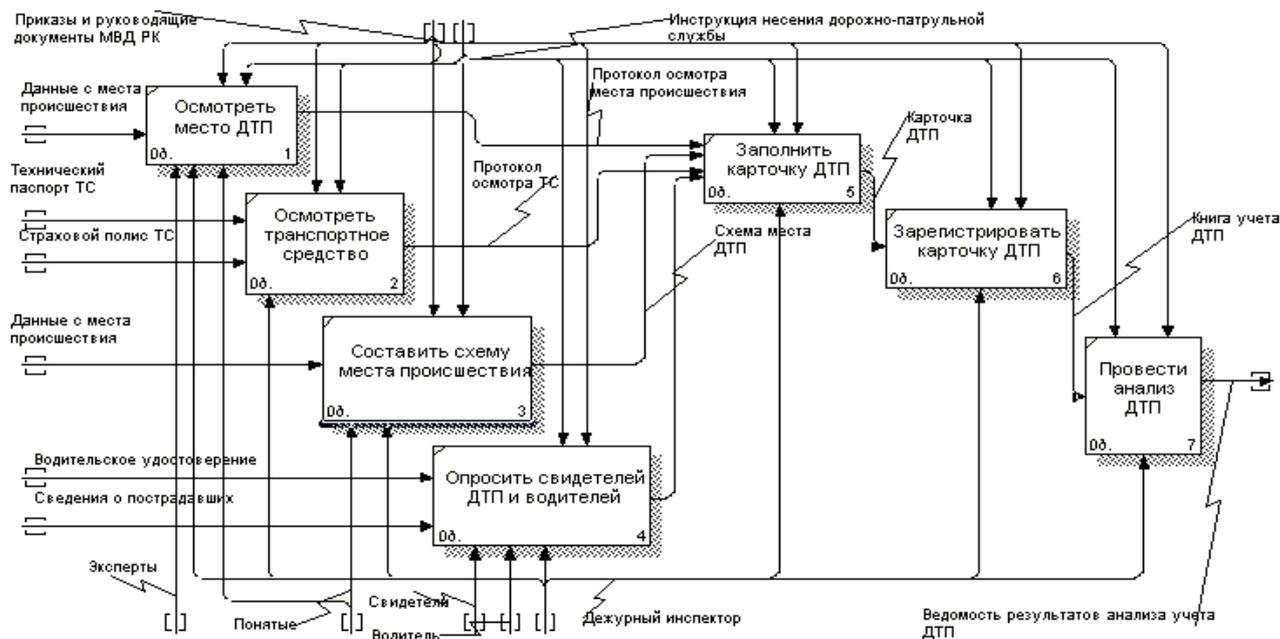


Рисунок 2 – Графическая схема декомпозиции главного процесса

Оформление ДТП производится сотрудником дорожно-патрульной службы, который в результате осмотра места происшествия составляет соответствующий протокол.

Одновременно с осмотром места ДТП производится осмотр транспортного средства. При этом также фиксируются необходимые сведения о транспортном средстве, такие как, государственный номер, марка, тип, цвет и т. д. В результате осмотра транспортного средства составляется аналогичный протокол осмотра. После осмотра места происшествия составляется схема ДТП.

Указанные протоколы являются входными документами для операции «Заполнить карточку ДТП». Дежурный инспектор передаёт заполненную карточку ДТП в дежурную часть, где она регистрируется в журнале учета ДТП.

Журнал учета ДТП является входным документом для операции «Провести анализ ДТП». По записям журнала проводится анализ в разрезе временных, количественных и других показателей. Результаты проведенного анализа представляются в виде соответствующих сводок и ведомостей.

На основе комплексного анализа существующей системы учета и анализа ДТП и методики выявления аварийно-опасных участков на автомобильных дорогах общего пользования нами была разработана автоматизированная методика, обеспечивающая мониторинг состояния топографических очагов аварийности, и инструментальные средства её поддержки.

На рис. 3 представлена структурно-функциональная схема ЭАС ДТП.

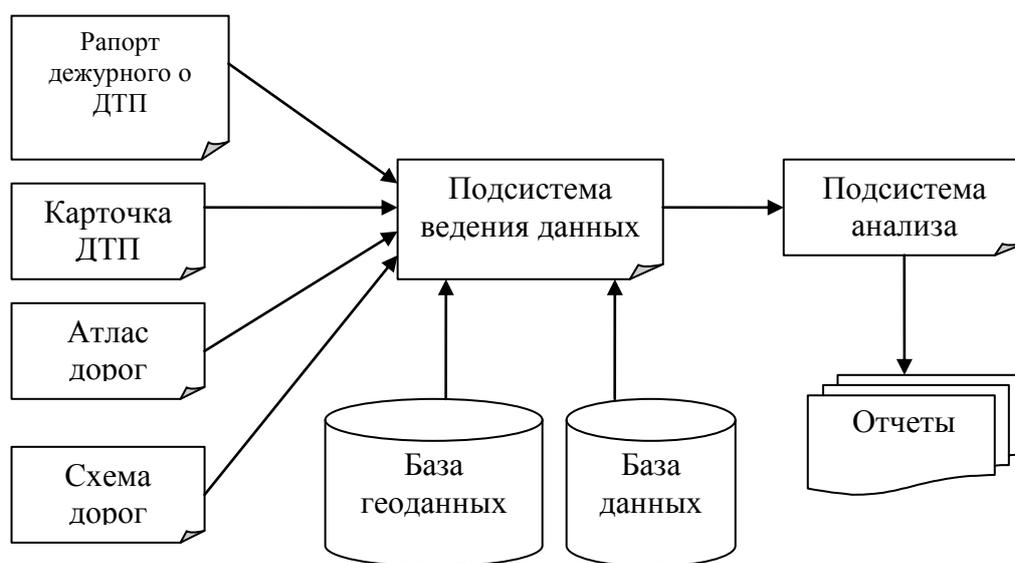


Рисунок 3 - Структурно-функциональная схема ЭАС ДТП

Она включает в свой состав следующие подсистемы:

- ведения распределенных данных (данные служб организации и учета карточек ДТП с привязкой к ГИС-элементам представления системы автомобильных дорог);
- статистического анализа;
- формирования необходимой рабочей и отчетной документации.

Подсистема ведения данных обеспечивает:

- просмотр, занесение, изменение и удаление статистических данных с карточек учета ДТП;
- поиск необходимой карточки по одному или нескольким критериям;
- фильтрацию данных;
- использование специализированных словарей при занесении информации в базу данных;
- создание и редактирование электронного образа сети автомобильных дорог в соответствии с атласом автомобильных дорог в виде ГИС-представления;
- ведение данных по основным информационным объектам базы данных (НАСЕЛЕННЫЕ ПУНКТЫ, ДОРОГИ, УЧАСТКИ, ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ, ДТП);
- поддержание функциональной целостности описания объектов и их привязки к элементам ГИС.

Подсистема анализа обеспечивает:

- трендовый и статистический многофакторный анализ ДТП (распределение ДТП по времени, причинам, местам возникновения и др.);
- экспертный анализ качества многофакторной модели и оценка значимости группы факторов, которые влияют на возникновение ДТП, и построение линейных графиков аварийности;
- ГИС-анализ с учетом территориального фактора с целью выделения наиболее опасных участков дорог.
- ЭАС ДТП реализована в виде распределенного приложения, которое взаимодействует с ГИС-пакетом MapInfo и базой данных, первая версия которой реализована на платформе Microsoft Access.

Разработанное приложение предназначено для ведения электронного журнала ДТП и их анализа с целью определения уровня безопасности движения на автомобильных дорогах. Оно позволяет зарегистрировать ДТП на определенном участке дороги, просмотреть журнал ДТП, добавить участок дороги, вывести сводные данные о ДТП за определенный период и количество ДТП на участках дорог, а также показать на карте наиболее опасный участок дороги.

Для входа в приложение необходимо пройти авторизацию. Главное окно является головным для всех остальных форм. Главное окно программы в заголовке содержит реквизиты пользователя программы и путь, где находится БД. Приложение имеет меню, панель инструментов и строку состояния, где отображаются соответствующие подсказки (рис.5).

Для работы с картой необходимо установить связь с MapInfo, выбрав из меню подменю файл «Установить связь с MapInfo». После этого необходимо открыть карту или рабочий набор и приступить к работе. После установки связи с MapInfo инструменты на панели, подменю «Таблица» становятся активными.

Пункт подменю файла «Зарегистрировать ДТП» состоит из двух окон, которые образуют единое целое. При выборе данного пункта появляется диалоговое окно «Зарегистрировать ДТП» (рис. 6 и 7). В данных окнах необходимо заполнить соответствующие пункты карточки ДТП.



Рисунок 5 – Главное окно программы «Учет и анализ ДТП»

С помощью подменю «Журнал ДТП» можно просмотреть все необходимые данные о ДТП. В строке состояния находятся подсказки, по которым можно, выбрав в таблице интересующее ДТП, просмотреть данные в таблице «Сведения о транспорте». При каждом вновь выбранном элементе в таблице ДТП данные о транспорте в таблице «Сведения о транспортных средствах участвовавших в ДТП» изменятся. Аналогичным образом изменяются данные о пострадавших и виновных ДТП по транспорту. Таким образом, можно просмотреть данные о пострадавших и виновных в ДТП, о транспортных средствах, которые участвовали в данном ДТП (рис. 8).

**РЕГИСТРАЦИЯ ДТП**

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Номер карточки: 59  
 Тип карточки: направляется впервые  
 Вид происшествия: столкновение  
 Дата и время: 02.01.2007 19:15:28  
 День недели:

2. МЕСТО ДТП НА ДОРОГЕ

Введите № участка дороги: 5  
 Участок дороги ДТП: Коклекти-Белая школа  
 Населенный пункт: Белая школа  
 Статус населенного пункта: республиканский, краевой, обл.центр  
 Дорога: Омск-Майкалчагай  
 Значение дороги: республиканского

3. СХЕМА ДТП

4. ДОРОЖНЫЕ УСЛОВИЯ

а) вид покрытия и состояния пр.части: твердое покрытие: гололедица  
 б) освещенность: ночь:наружное освещение включено  
 в) элементы улицы, дороги: пешеходный переход  
 г) условия, способствовавшие возникновению ДТП: неудовлетворительное состояние обочины

5. НАРУШЕНИЯ ПДД ПЕШЕХОДАМИ: неподчинение сигналам регули

6. МЕРЫ ПРОФИЛАКТИКИ

строительство тротуаров  
 увеличение радиуса кривой в плане  
 разметка проезжей части  
 укрепление обочин  
 установка дорожных знаков  
 устройство переэдов  
 устройство съездов  
 установка сигнальных столбиков  
 укрепление кромки проезжей части

7. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

отсутствие дорожных знаков

Подразделение: № 248 УДП МВД РК

Рисунок 6 – Файл «Зарегистрировать ДТП»

**РЕГИСТРАЦИЯ ДТП**

5. СВЕДЕНИЯ О ТРАНСПОРТЕ

а) Принадлежность транспорта

Марка: BMW X5  
 Госномер: F 456 GYM  
 № техпаспорта: 45546564  
 Неисправности транспорта, способствовавшие возникновению ДТП: иных элементов конструкций  
 Наличие прицепа, полуприцепа

б) Сведения о водителе

ФИО водителя: Иванов Иван Иванович  
 Серия: 454545 № удостоверения: 123001818  
 Терриальная принадлежность: ВКО  
 Министерство, предприятие, место работы жительства: ЧМЗ

Добавить < > Сохранить

6. СВЕДЕНИЯ О ВИНОВНЫХ ВОДИТЕЛЯХ

а) квалификация: част.:есть в/у  
 Время за рулем до ДТП (час): 5  
 Возраст: 30  
 Стаж: 8  
 Госномер транспорта: F 456 GYM  
 Пол:  мужской  женский  СВТС

б) нарушение ПДД(водителями, велосипедистами, возчиками): иные нарушение ПДД

Добавить < > Сохранить

7. СВЕДЕНИЯ О ПОСТРАДАВШИХ

Погибло: 0 Ранено: 1  
 Категория участника дорожного движения: пассажир  
 Пол:  мужской  женский  
 Ремень безопасности, шлем:  ремень безопасности  шлем

Госномер: F 456 GYM  
 ФИО: Петров Петр Петрович  
 Возраст: 35  
 Домашний адрес: ВКО, Ч-Ка, Мызы 6-6  
 Куда направлен: БСМП  
 Характер травмы: ушиб

Добавить < > Сохранить Зарегистрировать Отменить

Рисунок 7 – Файл «Зарегистрировать ДТП»

ЖУРНАЛ ДТП						
Фильтрация Выход						
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДТП						
№ ДТП	Дата ДТП	Вид ДТП	Погибло	Ранено	№ карточки	Тип карточки
59	07.05.2007	столкновение	0	2	1	направляется вперые
59	07.05.2007	столкновение	0	2	1	направляется вперые
60	08.05.2007	опрокидывание	0	1	2	направляется вперые
60	08.05.2007	опрокидывание	0	1	2	направляется вперые
СВЕДЕНИЯ О ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ УЧАСТВОВАВШИХ В ДТП						
ГосN#	Марка	№ вод. удостоверения	ФИО			
F 345 TJM	BMW X5	1818021	Иванов Иван Иванович			
F 456 UJM	Honda CRV	1818568	Петров Петр Петрович			
СВЕДЕНИЯ О ПОСТРАДАВШИХ В ДТП						
Категория участника ДД	ФИО		Возраст	По		
пассажир	Иванова Инна Дмитриевна		24	жен		
СВЕДЕНИЯ О ВИНОВНЫХ ДТП						
Квалификация водителя	Пол	Возраст	Стаж	Время за рулем	СВТС	Нарушение ПДД
гос.есть в/у нет категории	мужской	25	5	5	True	иные нарушение ПДД
МЕРЫ ПРОФИЛАКТИКИ		ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ		ТРАВМА		

Кликнув на соответствующей записи Вы можете просмотреть данные о пострадавших и виновных ДТП. Общее количество ДТП - 32

Рисунок 8 – Журнал ДТП

Журнал ДТП содержит меню. Подменю «Фильтрация» необходимо для просмотра только тех данных, которые соответствуют выбранному критерию. Подменю «Анализ» содержит два пункта:

- обзорные данные о ДТП за период;
- количество ДТП на участках дорог.

Первый пункт позволяет вывести количество ДТП по заданным критериям. В данном окне можно задавать период ДТП по указанной дороге или участку автомобильной дороги, где произошло ДТП и критерии отбора (вид происшествия, категория участника дорожного движения и т.п.). Результаты автоматически экспортируются в ведомость в формате Excel в виде таблицы.

Второй пункт выводит общие показатели ДТП по каждому участку автомобильной дороги:

- общее количество пострадавших при ДТП (погибшие и раненые);
- общее количество ДТП;
- количество погибших и раненых людей;
- относительное количество вышеприведенных показателей.

При нажатии кнопки «Диаграмма распределения ДТП на участках дороги» строится соответствующая диаграмма по относительным показателям.

Второй показатель позволяет показать на карте наиболее опасный участок автомобильной дороги, т.е. участок, на котором произошло больше всего ДТП (рис. 9).

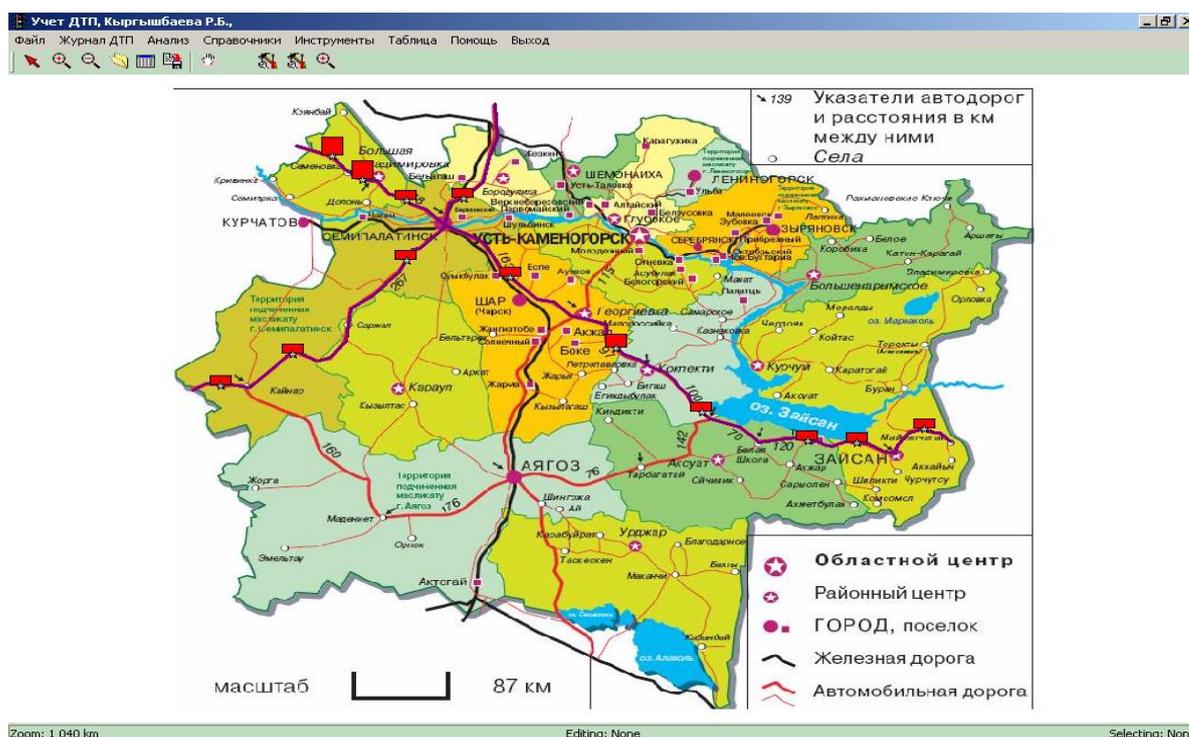


Рисунок 9 - Карта распределения ДТП на участках автомобильных дорог

Подменю «Справочники» содержит список справочников, которые мы можем просмотреть и отредактировать.

Подменю «Инструменты» и «Таблица» содержат соответствующие пункты MapInfo для работы с картой и таблицей.

Подменю «Помощь» содержит два пункта:

- вызов справки (выводит информацию о работе с программой);
- о программе (выводит информацию о разработчике).

ЭАС ДТП обеспечивает:

- сокращение времени на процессы сбора, хранения и обработки информации;
- исключение появления ошибок, которые обусловлены человеческим фактором;
- оперативное обслуживание информационных запросов;
- повышение эффективности процесса учета и анализа ДТП.

Разработка и внедрение специализированного программного обеспечения позволит повысить достоверность и эффективность анализа статистических данных о ДТП на автомобильных дорогах, а также послужит основой для обоснования соответствующих мероприятий по повышению безопасности дорожного движения.

**Литература:**

1. Клиновштейн Г.И., Афанасьев М.Б. Организация дорожного движения: Учеб. для вузов. – М.: Транспорт, 2001. – 247 с.
2. Бекмагамбетов М.М. Автомобильный транспорт Казахстана: Этапы становления и развития. – Алматы: ТОО «Print-S», 2003. – 456 с.
3. Волошин Г.Я., Мартынов В.П., Романов А.Г. Анализ дорожно-транспортных происшествий. – М.: Транспорт, 1987. – 240 с.
4. Геоинформационные системы в дорожном хозяйстве: Справочная энциклопедия дорожника (СЭД). Т. VI/ А.В. Скворцов, П.И. Поспелов, В.Н. Бойков, С.П. Крысин. – М.: ФГУП «Информавтор». 2006. – 372 с.
5. <http://www.rdt.ru/programs/dtp/>

Поступила 10 декабря 2008 г.

## ҚАЗҰУ ИНФОРМАТИКА КАФЕДРАСЫ ЖЕЛІЛІК АКАДЕМИЯСЫ

**Шмыгалева Т.А., Черикбаева Л.Ш., Мәткерім Б.**

*Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, информатика кафедрасы*  
*E-mail: [lyaiya\\_sh@mail.ru](mailto:lyaiya_sh@mail.ru)*

Бұл мақалада Cisco желілік академиясының жаңадан құрылған жергілікті “ҚазҰУ информатика кафедрасы Желілік академиясының” бағдарламасы, міндеті, мақсаты және жұмысы туралы жайында айтылған.

Ақпараттық технологиялар заман ағымына қарай жылдам дамып, олардың қажеттілігі күннен-күнге арту үстінде. Өнеркәсіптер, өндіріс орталықтары және тағы басқа да Қазақстанның көптеген ғылыми – зерттеу орталықтарының бәрі жаңа технологиялармен жабдықталынып, әлемдік деңгейдегі озық технологиялар жетістіктерін пайдалануда. Ондай технологиялар ретінде интернет және желілік технология саласында әлемдік көшбасшы болып саналатын Cisco Systems компаниясының желілік құрылғыларын атап айтуға болады. Осы күнде жаңа технологияларды игеріп, оның жетістіктерін пайдалана алатын мамандар санының жетіспеушілігі қазіргі кездегі үлкен мәселелердің бірі болып табылады. Жалпы осындай технологиялардың бірі: барлық құрылғылардың бір бірімен өзара әрекеттесуіне мүмкіндік беретін, байланыс желілері арқылы қосылған компьютерлердің басқа да желілік құрылғылардың тобы - компьютерлік желі (ағылшынша computer – network) саласы бойынша мамандар дайындап, оқу процесін дамытудағы маңызды ролі бар Cisco желілік академиясының бағдарламасын пайдалану осы мәселені шешудің бір жолы болып табылады. Cisco желілік академиясы – бұл ауқымды экономика шарттарын қанағаттандыратын Интернет технологиясы аумағындағы студенттерге білім беретін, электрондық оқыту кешендік бағдарламасы.

Cisco желілік академиясында желілік аймақ бойынша студенттерге желі туралы базалық білім беретін CCNA 1 – 4 курстары және желілік аймақ бойынша студенттерге желі туралы тереңдетілген білім алуға мүмкіндік беретін, студенттерді желінің конфигурацияларымен таныстырып, желі жұмысындағы келеңсіз жағдайларды тексеріп, анықтап, туындаған мәселелерді шешуге икемдеуге үйрететін CCNP 1 – 4 курстары да бар. Осы программаны аяқтап «Cisco Желілік Сертификацияланған Кәсіпкері» (Cisco Certified Networking Professional) және «Cisco Желілік Сертификацияланған Маманы» (Cisco Certified Networking Associate) сертификатын алуға емтихан тапсыру мүмкіндігін алады және сол емтиханға дайындайды.

Академия бағдарламасының негізгі бағыты – жалпы қабылданған стандарттар мен шешімдерді пайдалана отырып локальді және глобальді желілерді практикалық, теориялық жобалайтын мамандар дайындау.

Академия бағдарламасы – ара қашықтықтан оқыту бағдарламасы, яғни академия студенттері бүкіл жер шарының кез – келген жерінде отырып білім алу мүмкіндігі бар және студент таңдаған курсын өзі қалаған кез-келген академиядан оқи алады. Бүгінгі таңда желілік академия бағдарламасы бойынша Қазақстандағы оқу орталықтарында көптеген студенттер білім алуда. Сол оқу орындарының бірін атап айта кететін болсақ Алматы Энергетика және байланыс институты(АИЭС), әл Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті (ҚазҰУ), Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Университеті және тағы да басқа оқу орындарындағы саны қазіргі таңда 20-дан астам. Соның бірі әл Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университетінде 2008 жылдың тамыз айында ашылған «ҚазҰУ информатика кафедрасы Желілік Академиясы» (KazNU Infomatics Department Networking Academy). ҚазҰУ информатика кафедрасы Желілік Академиясы жергілікті академия құрылуына көп уақыт болмаса да алдына қойған мақсаттары көп. Сол мақсаттарының бірі – жалпы желі бойынша білім алып, осы алған білімдерін толықтырып, болашақта осы бағытпен өзінің еңбек жолын жалғастырғысы келетін студенттерді, жас маманарды Cisco желілік академиясы бағдарламасы бойынша оқыту, оларға қазіргі таңдағы әлем бойынша озық мемлекеттер студенттерімен қатар білім беру болып отыр. Бұл, академия

инструкторлары – 2008 жылдың сәуір айында Қазақстан бойынша ең алғашқы болып регионалдық академия дәрежесін алған Алматы Энергетика және байланыс институтындағы желілік академиясында 2008 жылдың мамыр айынан тамыз айына дейінгі аралықта дайындық курстарынан өтті. Қазіргі уақытта академияда 15 студент тіркеліп, CCNA 1 – 4 курсы бойынша білім алуда. Студенттер өзіне қажетті материалдарды <http://cisco.netacad.net> адресі бойынша алып, белгіленген уақытта әрбір тарау сайын алған білімдерін тексеріп отыру үшін on-line жүйесінде тест тапсырып отырады.

Бағдарламаны толықтай бітіргеннен соң, әрбір бөлім бойынша қорытынды емтихан тапсырып, «Cisco Желілік Сертификацияланған Кәсіпкері» (Cisco Certified Networking Professional) және «Cisco Желілік Сертификацияланған Маманы» сертификатын алуға емтихан тапсыру мүмкіндігін алады.

Cisco желілік Академиясы толық оқу материалдарымен қамтылған және студенттерді ақпараттық технология саласында қажетті білім алумен қамтамасыз етеді. Бағдарлама Интернет арқылы алуға болатын материалдардан, алған білімдерін бағалаушы электрондық жүйелермен, практикалық лабораториялық сабақтармен, сонымен қатар кәсіптік деңгейдегі сертификаттар алуға дайындық курстарынан тұрады. Cisco желілік академиясы қазіргі заманға қажетті технологиялық білім берумен қамтамасыз етеді.

Желілік академияның тағы бір айта кететін артықшылығы – желілік құрылғылармен Packet Tracer-де визуальды түрде жұмыс жасау. Packet Tracer – бұл желілік құралдарды алмастыратын таптырмас туынды. Оның көмегімен:

- Cisco желілік құрылғылары бағыттауыштар, комутаторлар және тағы басқа да құрылғыларын пайдаланумен визуальды жергілікті желілер құруға
- Cisco желілік құрылғылары конфигурациялары мен дайын шаблондарының өте көп түрлерін алуға
- Cisco құрылғыларына командалық жол арқылы визуальды қосылуға мүмкіндік береді.

Басқа елдердегі Cisco желілік академияларындай Қазақстандағы желілік академиялар негізінен оқу орындары мен ақпараттық технологиялар индустриялары арасындағы өзара тиімді бірлестікпен оқу орындары негізінде құрылған.

Бағдарламада бүгінгі күнде компанияларға өте қажетті желілік мамандар дайындау және технологиялық білімдерін дамыту жолдары қарастырылған.

Желілер шағын немесе үлкен, кабельдер арқылы тұрақты жалғанған, немесе телефон желілері мен сымсыз арналар арқылы уақытша жалғанған болуы мүмкін.

Академия бағдарламасы бойынша білім алғылары келетін студенттер ең алдымен шет тілін жақсы білу керек, өйткені академияның барлық материалдары ағылшын, түрік, испан, қытай, үнді, неміс, кәріс, грек, португалия, араб, француз тілдерінде жазылған.

Академияның кез-келген елдегі барлық студенттері бірдей жоғары сапалы білім алады. Ол еңбек нарығында студенттердің бәсекеге қабілеттілігін арттырады және оларға жұмысқа орналасуға кең мүмкіндік береді. Академия курстары үнемі жанарып отырады, үнемі студенттермен білімдерін тексеріп, бағалап және олармен өзара қатынаста болады. Cisco желілік академиясында инструкторлардың дәрістері мен сабақтары бағдарламаларымен сәйкес келеді. Академия бағдарламасы бойынша білім алатын студенттерде лабораториялық сабақ кезіндегі практикалық икемдену, кәсіптік сертификациядан өтуге дайындық, басқа да академиялар бітірушілерімен байланыс жасау мүмкіншілігі сонымен қатар үлкен карьера жасауға, болашаққа жол ашуға мүмкіндіктері бар.

Cisco желілік академиясы бағдарламасы туралы толық ақпараттар <http://www.cisco.ru/go/netacad> бетінде жарияланған.

**Пайдаланылған материалдар:**

1. <http://cisco.netacad.net>
2. <http://www.usedcisco.ru/>
3. <http://www.cisco.com/web/RU/learning/netacad/index.html>

*Поступила 28 октября 2008 г.*



## **ХИМИЯ**

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ**

**Капралова В.И., Колтакова К.А., Мазалов И.Ф., Кубекова Ш.Н.**

*Алматы, Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, vkapralova@mail.ru*

Показана возможность получения эффективных флокулянтов на основе водорастворимых силикатов натрия для очистки природных и сточных вод от взвешенных веществ и механических примесей.

В настоящее время основным источником коммунального и промышленного водоснабжения являются поверхностные водоемы, характеризующиеся высоким уровнем загрязнений, наиболее опасными из которых являются вещества первой группы – взвешенные вещества, нефть и нефтепродукты, тончайшие суспензии соединений железа. Основной причиной высокого уровня загрязнения водоемов является сброс в них из-за неудовлетворительной работы устаревших очистных сооружений неочищенных или недостаточно очищенных хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, талы и ливневых вод с промышленных площадок, дорожных покрытий, сельскохозяйственных угодий и животноводческих комплексов.

В сложившейся ситуации приоритетными государственными задачами становятся разработка и внедрение эффективных экологически чистых технологий и минеральных реагентов для очистки природных вод.

Одним из актуальных перспективных направлений в практике водоочистки является использование неорганических флокулянтов на основе водорастворимых силикатов.

Применяемые до сих пор традиционные технологии очистки воды с использованием таких коагулянтов как сульфат алюминия, неэффективны в зимний период, характеризующийся малой мутностью и низкой температурой воды, а также в период паводка, который характеризуется резкими колебаниями температуры воды и широким диапазоном мутности. Последнее требует перерасхода коагулянта, что в свою очередь приводит к повышенной концентрации коагулянта в фильтрате, превышающей значения ПДК по остаточному иону алюминия в несколько раз.

В современной практике осветления и обесцвечивания воды все шире используются различные флокулянты, из которых наибольшее применение находят коллоидная активированная кремнекислота и синтетические органические высокомолекулярные препараты [1]. Доступное сырье, полная экологическая безопасность золя активированной кремнекислоты ставят ее на особое место среди флокулянтов, применяемых в питьевом водоснабжении.

Активированная кремнекислота не является промышленным продуктом, а готовится непосредственно на месте применения. Среди существующих способов получения активированной кремнекислоты наиболее распространены технологии, при которых образование коллоидной кремнекислоты связано с нейтрализацией щелочности и понижением рН раствора силиката натрия [1], в качестве которого используется так называемое жидкое стекло с силикатным модулем 2,7 – 3,0. В качестве активатора

используют широкий спектр различных веществ, а именно, минеральные кислоты, их ангидриды, кислые соли и др.

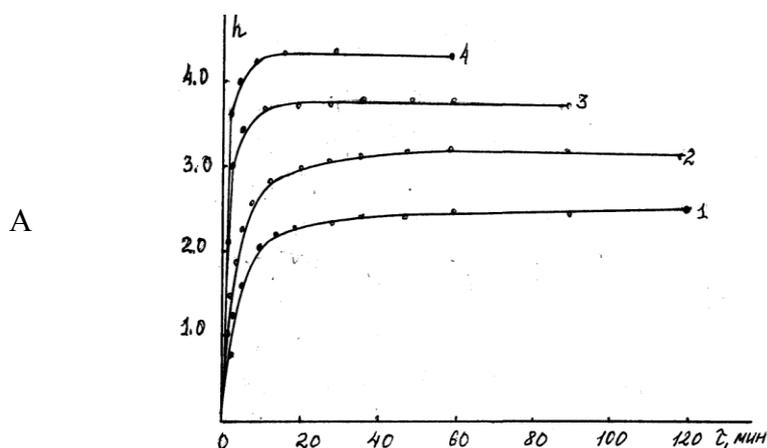
В данной работе представлены результаты исследований процесса седиментации глинистых модельных суспензий в присутствии коллоидной кремнекислоты, полученной активацией растворов жидкого стекла с силикатным модулем 2,8 серноокислым алюминием, а также в присутствии только сульфата алюминия как коагулянта.

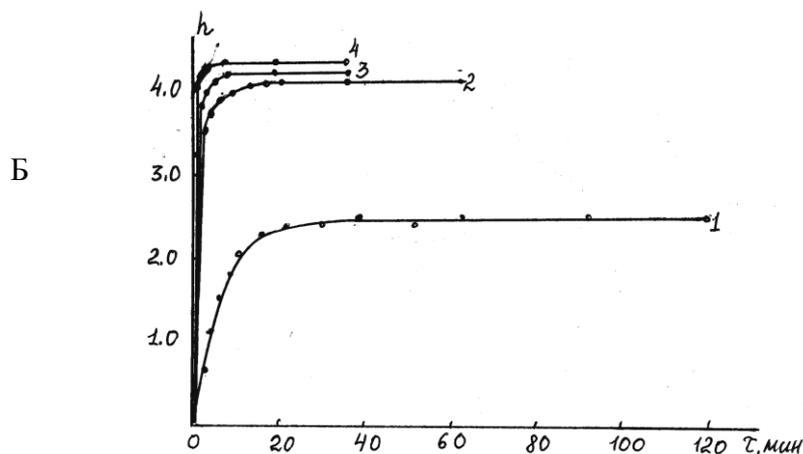
О флокулирующих свойствах судили по степени очистки воды, определяемой по содержанию твердого в отстоях на основе измерений их оптической плотности с использованием фотоколориметра ФЭК-3. Полученные данные приведены в таблице.

Кинетика флокуляции коллоидальной глинистой взвеси активированной кремнекислотой и сульфатом алюминия.

Концентрация реагента, мг $Al^{+3}$ /л	Время испытаний, сек	Степень очистки воды, %	
		Активная кремнекислота (АК)	Сульфат алюминия
10,0	60	11,7	1,3
	120	24,8	3,6
	240	41,3	7,9
	480	60,4	9,2
	600	68,6	9,8
	1200	74,9	10,3
	1440	82,0	12,3
50,0	60	41,3	13,7
	120	60,4	25,5
	240	74,9	60,3
	480	82,0	64,9
	600	92,3	80,7
	1200	98,8	92,5
100,0	30	59,0	38,8
	60	68,2	63,2
	120	75,8	71,9
	240	92,5	86,2
	360	99,8	95,7

Из анализа представленных результатов следует, что коагулянт - сульфат алюминия при концентрации 10 мг/л не дает эффекта коагуляции и степень очистки воды за 24 минуты не превышает 12%. Эффективной дозой коагулянта, обеспечивающей максимальную степень очистки воды – 95,7%, в условиях эксперимента является 100 мг/л.





Концентрации реагентов (мг/л): 1 – 0,0; 2 – 10,0; 3 – 50,0; 4 – 100,0.

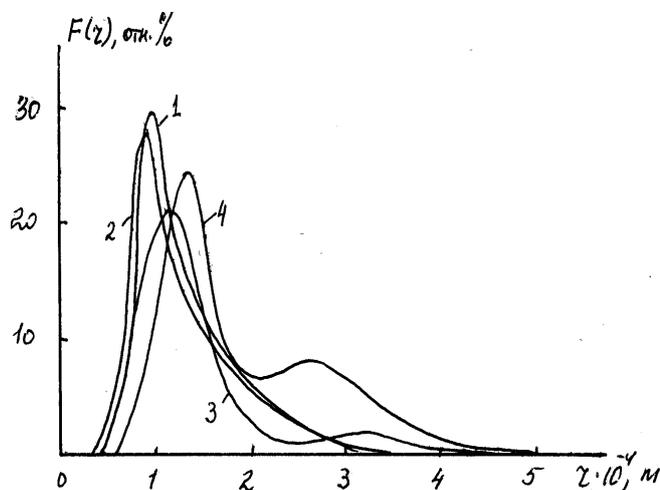
Рисунок 1. Кривые седиментации в присутствии: а - коагулянта сульфата алюминия, б – флокулянта АК.

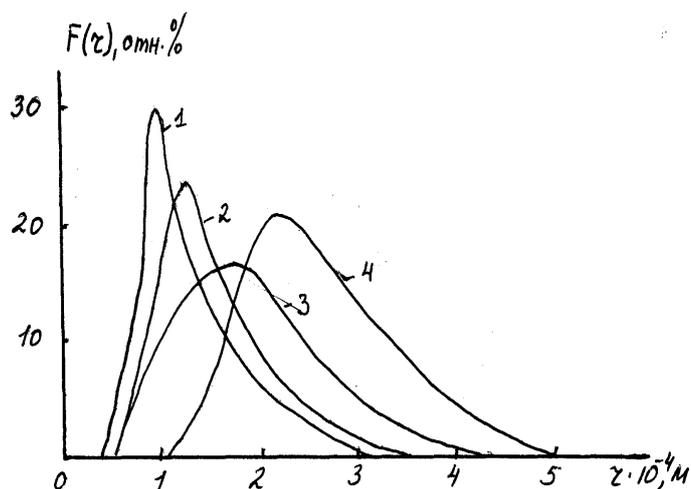
Более эффективным реагентом для очистки воды в данном случае является активная кремнекислота, обеспечивающая степень очистки воды 82% уже при концентрации 10 мг/л. Увеличение концентрации АК повышает степень очистки воды и сокращает время ведения процесса (рис. 1).

Данные о сравнительной оценке флокулирующих свойств исследуемых реагентов подтверждаются результатами седиментационного анализа, проведенного с использованием седиментометра Фигуровского.

По полученным данным были построены дифференциальные кривые (рисунок 2) распределения массы суспензии по размерам частиц как в отсутствии, так и в присутствии коагулянта и флокулянта.

Как следует из полученных результатов, исходная 0,5 % суспензия каолина представляет собой полидисперсную систему, в которой основная фракция представлена частицами с наиболее вероятными размерами  $(0,8-1,2) \cdot 10^{-4}$  м (рисунок 2, кривая 1). Введение в суспензию каолина коагулянта в концентрации 10 мг/л практически не влияет на размер ее частиц (рис. 2а, кривая 2), что подтверждает низкую степень очистки воды. И лишь повышение концентрации сульфата алюминия до 100 мг/л приводит к увеличению наиболее вероятного размера частиц суспензии (рисунок 2а, кривая 4), то есть снижению дисперсности системы и проявлению эффекта коагуляции.





Концентрации реагентов (мг/л): 1 – 0,0; 2 – 10,0; 3 – 50,0; 4 – 100,0.

Рисунок 2. Дифференциальные кривые распределения частиц суспензии каолина по размерам в присутствии: а - коагулянта сульфата алюминия, б – флокулянта АК.

При использовании флокулянта АК уже при концентрации 10 мг/л наиболее вероятный размер частиц исследуемой суспензии возрастает до  $(1,2-1,6)10^{-4}$  м (рисунок 2б, кривая 2), а скорость их оседания увеличивается в 3 раза. Дальнейшее повышение концентрации АК приводит к снижению дисперсности системы (рисунок 2б, кривая 4) и повышению степени очистки воды (таблица).

Таким образом, показана возможность получения на базе отечественного недефицитного сырья эффективного флокулянта для очистки природных и сточных вод от взвешенных веществ и механических примесей.

#### Литература

1. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. Киев, 1991, 476 с.
2. Кульский Л.А., Слипченко Н.А., Накорчевская В.Ф. Активная кремнекислота и проблема качества воды. Киев, 1978, 278 с.

Поступила 01 декабря 2008 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОФЕОФИТИНА С ГЕЛЕМ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА В СРЕДЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

**Корганбаева Ж.К., Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К.**

*г. Алматы, Институт химических наук им. А. Б. Бектурова Министерства образования и науки Республики Казахстан*

*E-mail: [jumadilov@mail.ru](mailto:jumadilov@mail.ru)*

Исследованы тройные полимерные комплексы, образующиеся в результате взаимодействия металлофеофитинового комплекса с гелем поли-4-винилпиридина.

Одной из важнейших проблем химии природных порфиринов является синтез и исследование физико-химических свойств и биологической активности новых порфиринсодержащих объектов. В последние годы одним из направлений, выдвинутых на

передний план в области использования порфиринов и металлопорфиринов, а также их производных является применение их в качестве лекарственных средств. Доступным источником природных порфиринов является хлорофилл и его производные.

Из литературы известно, что производные хлорофилла способны образовывать металлокомплексы с ионами переходных металлов [1, 2]. Для реакций образования металлопорфиринов характерно отщепление двух протонов NH-групп, почти полное разрушение координационной сферы исходной соли и формирование принципиально иной координационной сферы с чрезвычайно сильным взаимодействием металл-порфирин.

Порфирины в виде комплексов с металлами широко распространены в природе, где им отведены важные биологические функции. В химии и технологии закрепление порфирина тем или иным способом на полимерных носителях является перспективным направлением. Путем взаимодействия феофитина *b* с  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  получены внутрикомплексные соединения кобальтфеофитина и никельфеофитина [2].

#### Экспериментальная часть

В работе был исследован порфирин (смесь феофитина «а» + «b»), выделенный из растительного сырья Казахстана — крапивы двудомной. Методика выделения и разделения порфиринов описана в работе [3], физико-химические параметры определены в [4]. Коэффициент набухания ( $K_n$ ) гидрогелей определяли весовым методом.

ИК-спектры исходных веществ и полученных полимер-металлопорфириновых (ПМП) комплексов записывали на ИК-спектрометре “Nikolet 5700 FT-IR” (США) в области  $4000-400 \text{ см}^{-1}$  в таблетках KBr.

Термические свойства полученных ПМП композитов исследовали методами термогравиметрического анализа на приборе «Metler Toledo TGA/SDTA 851» и дифференциальной сканирующей калориметрии на установке «Metler Toledo T99A». Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился в интервале температур от 30 до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $7^\circ\text{C}$ , дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в интервале температур от 30 до  $320^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $5^\circ\text{C}$ .

#### Результаты и их обсуждение

Изучена кинетика изменения коэффициента набухания ( $K_n$ ) геля поли-4-винилпиридина (г-П4ВП) в среде этилового спирта и в растворе феофитина определенной концентрации ( $C=2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) при комнатной температуре. С увеличением времени выдержки г-П4ВП в обоих случаях наблюдается увеличение  $K_n$ , а затем рост набухания замедляется. Этот факт обусловлен присутствием в заряженной сетке подвижных противоионов, которые создают добавочное осмотическое давление, всесторонне растягивающее образец сетки [5]. При этом предельное значение  $K_n$  гидрогеля в этиловом спирте составляет 16,4 г/г, достигающееся в течение 5 дней. В дальнейшем  $K_n$  гидрогеля заметно не изменяется из-за установления равновесия в системе. Равновесная степень набухания устанавливается из-за условий равенства сил сжатия внешней оболочки и растяжения внутренней области [6].

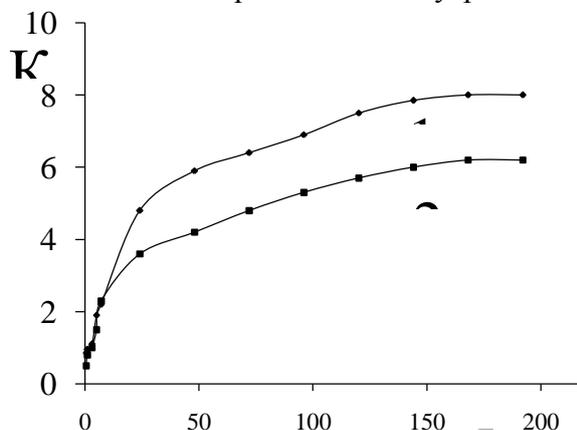


Рисунок 1. Кинетика набухания г-П4ВП в среде этилового спирта (1), в растворе феофитина (2).

Набухание  $\gamma$ -П4ВП в растворе феофитина характеризуется более низкими значениями  $K_n$ , (Рис.1).

Известно, что полимерные гидрогели обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам металлов, поэтому рассмотрение проведения кинетики сжатия  $\gamma$  – П4ВП в растворе металлофеофитина (МРф) имеет несомненный интерес. Установлено, что процесс комплексообразования  $\gamma$ -П4ВП с никельфеофитином протекает несколько глубже относительно системы  $\gamma$ -П4ВП-кобальтфеофитин (рис.2).

Интересно было отметить, что комплексообразующая способность различных металлов при одинаковых условиях не одинакова. Очевидна разница в значениях  $K_n$ , которая может быть объяснена трудностью внедрения в плоскость феофитинового лиганда большего по размеру иона кобальта, с последующим образованием металлофеофитинового комплекса, что сказывается в дальнейшем на связывание с молекулами геля.

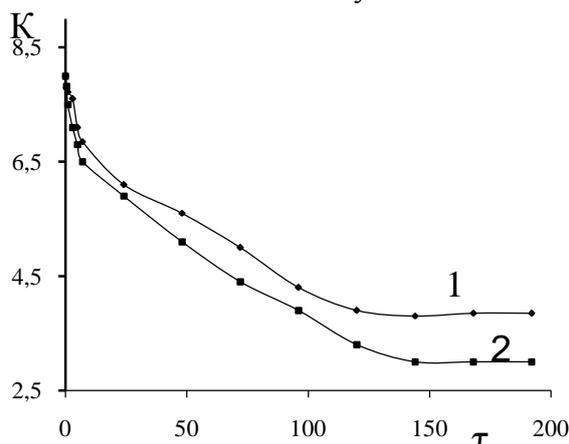


Рисунок 2. Кинетика сжатия  $\gamma$ -П4ВП в растворе кобальтфеофитина (1), никельфеофитина в растворе (2)

Электронные спектры поглощения (ЭСП) феофитина b и его комплексов с  $Co^{2+}$  и полиэлектролитами снимали в среде органических растворителей: эфире, диметилформамиде (ДМФА), изопропиловом спирте и в этиловом спирте. Спектры феофитина a и феофитина b снятых в среде эфира, диметилформамида и изопропилового спирта обсуждались ранее в работе [4].

В ЭСП свободного порфирина [7] имеется четыре полосы поглощения сравнительно невысокой интенсивности в видимой области спектра и одна полоса, называемая полосой Soret, очень высокой интенсивности в фиолетовой области спектра. На основании свойств этих полос проведена их классификация. Все полосы в ЭСП отвечают электронным переходам с  $\pi$ -уровней на возбужденные  $\pi^*$ -уровни. В работах [8,9], сравнивая интенсивности полос поглощения в электронных спектрах, определяют структуру того или иного порфирина (этио-, родо-, и филло-тип порфиринов). Соотношение интенсивностей полос поглощения в спектрах порфиринов своеобразно зависит от их структуры. При сравнении спектров поглощения вещества в газовой фазе и в растворе уже давно наблюдали, что растворитель изменяет положение, интенсивность и форму полос поглощения [10].

Интересным было сопоставление спектров феофитина b ( $C \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) снятых в среде органических растворителей. Приведены УФ спектры феофитина b ( $C \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в растворе этилового спирта (Рис. 3).

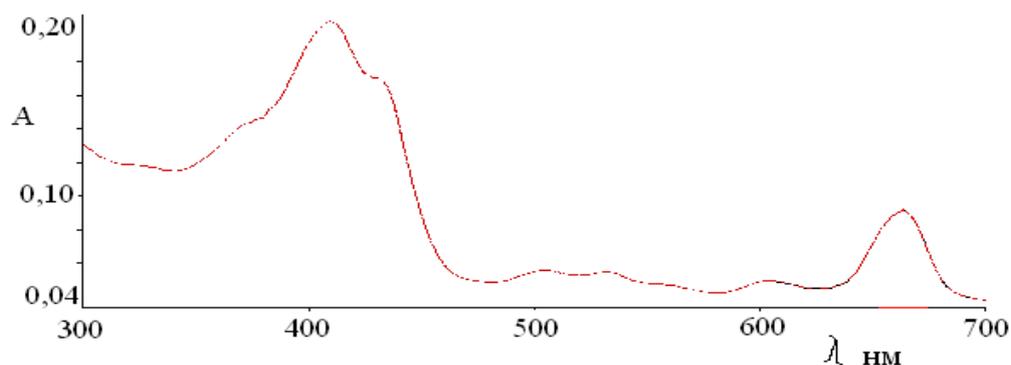


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения феофитина b ( $C \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в среде этилового спирта.

При переходе от феофитина к его комплексу с металлом  $Co^{2+}$  образованному в результате комплексообразования или координации, обладающему многообразными структурными и химическими особенностями, высокой биологической и каталитической активностью, металл занимает центр координирующей полости  $N_4$  и оказывается в плоскости  $xy$ , образуя координационный узел из атомов  $CoN_4$  (I), что приводит к упрощению электронного спектра. При этом наблюдается батохромный сдвиг ЭСП металлопорфирина и понижение интенсивности полос поглощения в длинноволновой области, что может служить надежным критерием прочности и типа химической связи металл–азот ( $Co^{2+}-N$ ) в кобальтфеофитине.

При добавлении к раствору кобальтфеофитина П4ВП рассчитанной концентрации в ЭСП наблюдается батохромный сдвиг (Рис. 4), который может быть связан с выходом центрального атома металла в комплексе феофитина с  $Co^{2+}$  из полости и расположением над плоскостью  $xy$ , в которой остаются атомы  $N_4$ .

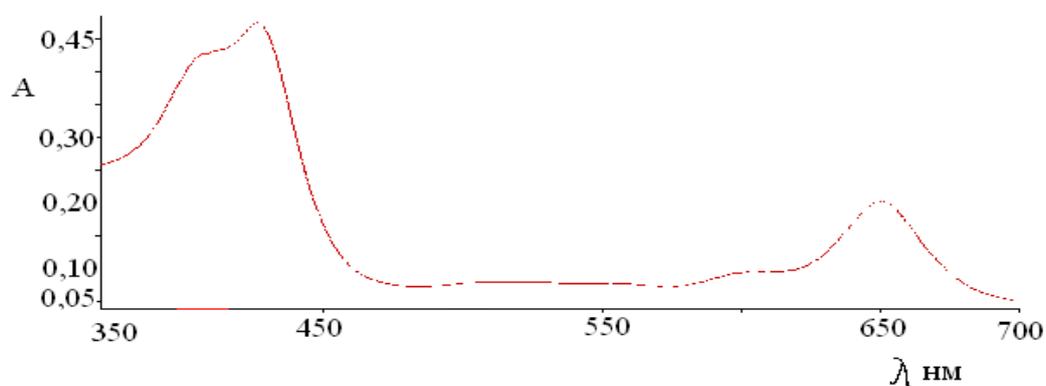


Рис.4. Электронные спектры поглощения  $\gamma$ -П4ВП в растворе кобальтфеофитина b ( $C \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в среде этилового спирта.

При этом П4ВП может играть роль сильнокоординирующей (электронодонорной) молекулы, вступающей в донорно-акцепторное взаимодействие с  $Co^{2+}$  и вытягивающей металл из плоскости  $N_4$  (II). Также показано, что при добавлении П4ВП к раствору феофитина b в ЭСП изменение интенсивностей полос не наблюдается, что является подтверждением выше изложенного. Различие в спектрах полимер-металлофеофитинового комплекса и феофитина b, снятых в среде этилового спирта состоит в наличии полосы поглощения при длине волны  $\lambda = 426 - 663$  нм. Таким образом, ЭСП являются полезным средством исследования типа и прочности координационной связи в металлопорфинах.

С целью сравнения термических свойств исходных компонентов и синтезированных полимер-металлопорфириновых (ПМП) комплексов проведены изменения ДСК и ТГА.

Данные ДСК и ТГА указывают на взаимодействие металлофеофитина с полимером. На рисунке 5 и 6 показано термическое разложение ПМП композита и исходных компонентов.

Полученные результаты методом дифференциальной сканирующей колориметрии для систем г-П4ВП-металофеофитин приведены на рисунке-5. При температурах до 320<sup>0</sup>С ДСК анализ подтвердил значительные различия в термическом разложении композиционного материала и исходных компонентов. Разделение фаз происходит, возможно, благодаря процессам комплексообразования металла с феофитином. Литературные данные подтверждают устойчивость металлопорфириновых комплексов.

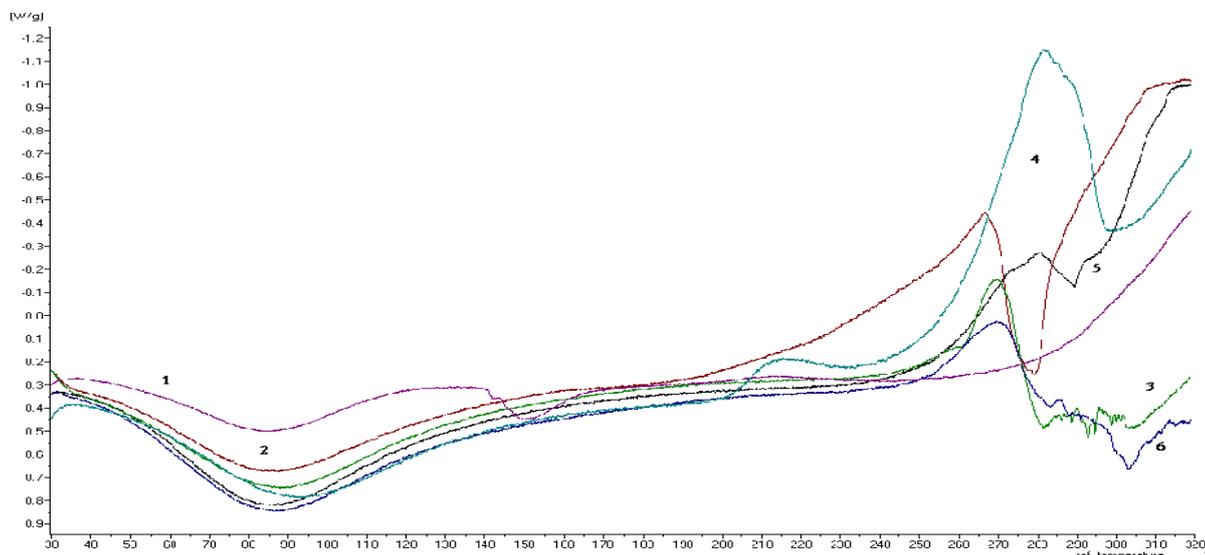


Рис.5. Дифференциальная кривая ДСК комплексов: П4ВП (1), г-П4ВП-Php-Fe (2), г-П4ВП (3), г-П4ВП-Php-Ni (4), г-П4ВП-Php-Co (5), П4ВП-Php(6).

Из рисунка видно, что в районе 260-290<sup>0</sup>С наблюдается экзо-эффекты, для системы г-П4ВП-Php- Fe (2), г-П4ВП-Php-Ni (4) и г-П4ВП-Php-Co (5). Для систем П4ВП (1), г-П4ВП (3), П4ВП-Php(6) процесс распада менее экзотермичен, чем для тройных систем. Результаты дифференциальной сканирующей колориметрии могут дать дополнительные сведения о комплексообразовании полимеров с различными соединениями [11].

Также был проведен термогравиметрический анализ полученных веществ, полученные данные приведены на рисунке 6. Данные ТГА подтверждают высокую термическую устойчивость полученных тройных композитов. Г-П4ВП-МPhp является более устойчивым и начинает разлагаться при большой температуре(500 °С) тогда как исходные вещества разлагаются уже при 320<sup>0</sup>С. В целом процесс деструкции имеет место в интервале температур 150-630 °С.

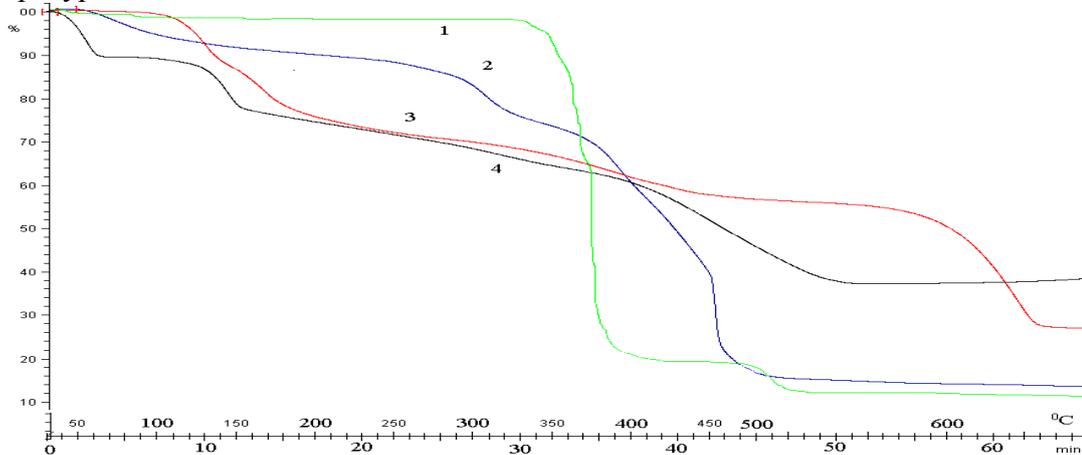


Рис.6 ТГА комплексов: П4ВП (1), П4ВП-Php Fe (2), Php-Fe (3), г-П4ВП-Php-Co (4),

Подтверждение комплексообразования металлопорфирина с полимером можно увидеть на ИК спектрах. ИК-спектры дают дополнительную информацию о структуре молекул порфиринов и их комплексов. Особенно тесно связано с ИК-спектрами состояние N–H-группировки и координационного центра  $MN_4$ . Всякое изменение структуры молекулы порфирина, которое приводит к изменению  $\sigma$  и  $\pi$ -электронной плотности макрокольца, а вместе с тем его ароматичности, тотчас отражается на состоянии связей N–H и N–M и выражается в изменении частот их колебаний. На рисунке 7 приведены ИК-спектры полимера (П4ВП), металлофеофитина (Me-Php) и тройного комплекса – поли-4-винил пиридин-железо-феофитин (П4ВП-Fe-Php).

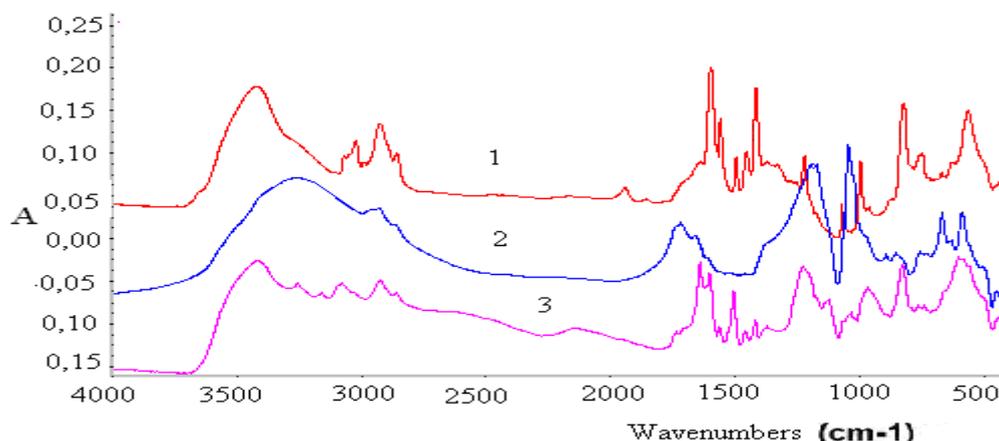


Рис.7 ИК-спектры: П4ВП (1); Me Php (2); П4ВП- FePhp (3).

Как видно при добавлении соли металла феофитину положение полосы изменяется. Это изменение является следствием образования металлопорфиринов, благодаря замещению двух атомов водорода координирующего центра порфиринового лиганда на атом металла [4]. При добавлении к двойному комплексу П4ВП наблюдается изменение частот, что говорит о взаимодействии линейного полимера с металлофеофитином. В ИК спектрах П4ВП- FePhp, частоты NH- и CH- колебаний ( $cm^{-1}$ ) порфиринового цикла характеризуется полосами поглощения при 3420 и 2924,1.

В настоящей работе обнаружена способность полученных гидрогелевых полимерпорфириновых комплексов на основе полиакриловой кислоты, поливинилового спирта и различных металлофеофитинов катализировать модельную реакцию декарбоксилирования щавелевой кислоты.

С целью оценки каталитического действия полученных композитов была проведена модельная каталитическая реакция окисления щавелевой кислоты. Для сравнения были проведены две реакции некаталитическая и каталитическая.

Реакцию некаталитического окисления щавелевой кислоты проводили в круглодонных колбах емкостью 250 мл, которые находились в термостате, имеющем близкую к комнатной температуру ( $20^{\circ}$ ). В колбу указанного размера последовательно сливали следующие растворы: уксусной кислоты, щавелевой кислоты,  $KMnO_4$  и воду (дистиллированную). Количество прореагировавшего на определенный момент времени перманганата определяется путем прибавления раствора KI (1:10) и немедленного оттитровывания выделившегося йода раствором тиосульфата натрия. Такие определения производят сразу после смешения реагирующих веществ, а затем через каждые 10 минут не менее часа, используя для каждого определения отдельно приготовленную смесь реагирующих веществ.

В случае исследования каталитической реакции смесь состоит из тех же компонентов, с прибавлением рассчитанного количества гелевого иммобилизата. Количество прореагировавшего на определенный момент времени перманганата определяется аналогичным методом.

На основании полученных данных в прямоугольных координатах построили графики расхода перманганата и скорости реакции, где определяли расход перманганата, отвечающий

максимальной скорости реакции (рис.8). Поскольку прибавление полимерных тройных комплексов к смеси перманганата и щавелевой кислоты в кислой среде ускоряет реакцию, гелевый иммобилизатнт можно рассматривать как катализатор указанной реакции. При использовании гомогенных металлокомплексных систем каталитическое превращение осуществляется в координационной сфере переходного металла при «стерическом участии» лигандов в перераспределении электронной плотности и образовании промежуточных активированных комплексов. Обычно считается, что в этом случае все металлокомплексы идентичны и степень их доступности для реагентов одинакова. В то же время металлокомплексы, иммобилизованные на носителях обладают разной активностью. Вместе с тем у иммобилизованных систем есть несомненные преимущества, поскольку их легче отделять от продуктов и использовать повторно, что особенно важно, когда речь идет о достаточно дорогих металлопорфиринах. Сравнение каталитической активности полимерпорфиринов в реакции окисления показало, что она существенно зависит от природы входящего в них металла. Наиболее активным оказался полимерный комплекс кобальтфеофитина: при  $\tau=10$  минут  $v=0,15$  мл/мин (рис.8, кр.1).

В общем случае иммобилизация металлокомплексных соединений на полимерном носителе может способствовать объединению достоинств и устранению недостатков гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Это объясняет проявление низких значений скорости реакции с использованием свободных кобальт- феофитинов в отличие от иммобилизованных систем (рис. 2, кр.2).

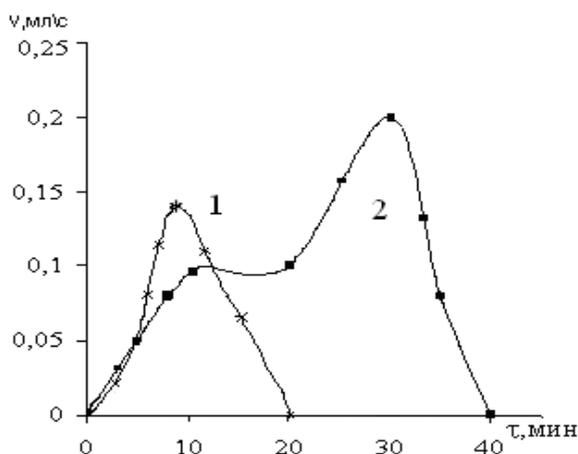


Рис. 8 - Реакция декарбоксилирования щавелевой кислоты катализируемая гидрогелевым полимерным металлофеофитином:  $\gamma$ -П4ВП-Co-Php (1), некатал. реакция (2)

Таким образом, в результате проделанной работы был выделен феофитин a+b из растительного сырья Казахстана-крапивы двудомной, сняты ЭСП феофитина b в разных органических растворителях, изучены свойства полученных ПМП композитов методами ТГА и ДСК анализа. Установлено, что на интенсивность ЭСП феофитина влияет полярность органических растворителей. Подтверждением комплексообразования металлопорфирина с полимером могут служить ИК спектры.

#### Литература

1. Dolphin D., Sternberg E. Медицинское применение красителей. Обзор фотодинамической терапии // Chem. Funct. Dyes. Tokyo. 1989. P. 587 – 597.
2. Шлык А.А. Хлорофилл. Минск:Наука и техника. 1974. С. 415.
3. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П., и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. С.178 – 179.
4. Сарова Н.Б., Жунусбекова Н.М., Долгова Н.А., Корганбаева Ж.К., Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К. Электронные спектры поглощения феофитина (a) и (b) //Вестник КазНУ, сер. хим. -2005. – №2, вып. 38. -С. 45-51.
5. Vasilevskaya V.V. Swelling and collaps of polymer gels in polymer solution and melts // Programme and Abstr. Conf. Polym. Networks: Synth. Struct. And Prop. – Moscow. – Suzdal. 1991. – P. 43–45.

6. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. О механизме набухания полиэлектrolитных гидрогелей // Журн. прикл. химии. 1992. Т.65. №6. С.1437–1439.
7. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. Спектральные свойства порфиринов и их предшественников и производных // Успехи химии. 2001. Т. 70. №7. С. 656 – 686.
8. Scheer H., Katz J. //1 Porphyrins and metalloporphyrins / Ed. K.M. Smith. Amsterdam. etc.: Elsevier. 1975. P. 399 – 524.
9. Janson T., Katz J. // The porphyrins / Ed. D. Dolphin. N.Y.: Acad. Press. 1975. V. 4. P. 1 – 60.
10. Райхардт Х. Растворители в органической химии. Л.: «Химия». 1973. С. 93 – 96.
11. Weller A. Chlorophylls // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5819.
12. Felber B.J., Furdie N. // J. Phys. Chem. 1974. V. 75. P.1136-1145.

Поступила 20 января 2009 г.

## СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-АЦЕТИЛ-4-МЕТОКСИ-ПИПЕРИДИНА ВТОРИЧНОГО СПИРТА И ЕГО СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

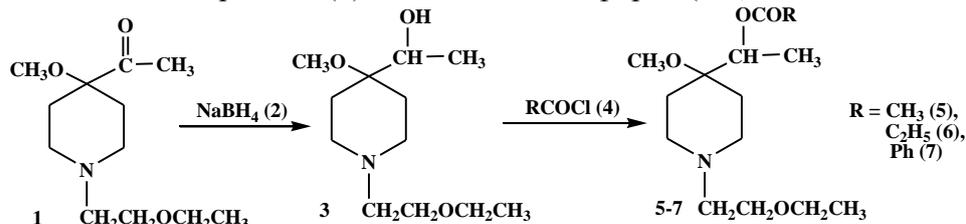
Науырызова Б.Ж., \*Пралиев К.Д.

Каспийский государственный университет им. Ш.Есенова, Актау

\*Институт химических наук им. А.Б.Бектурова КН МОН РК, Алматы

На основе метилового и этилового эфиров 1-(2-этоксипиперидинового ряда синтезированы их вторичные спирты и сложные эфиры последних.

Известно, что сложные эфиры вторичных и третичных спиртов пиперидинового ряда проявляют высокую местноанестезирующую активность [1]. В связи этим представляло интерес синтезировать и изучить фармакологические свойства 1-(2-этоксипиперидинового ряда) (3) и его сложных эфиров (5-7) [2].



Для восстановления кетонов в спирты обычно используется метод Буво-Блана, когда восстанавливающим агентом является водород, образующийся при взаимодействии металлического натрия с этанолом. В работе [3] предлагается метод восстановления карбонильных соединений системой  $\text{NaBH}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  без растворителя с образованием соответствующего спирта. Недавно предложена модификация этого метода, в которой этиловый спирт заменен вторичным бутиловым спиртом [4].

При восстановлении кетоэфира (1)  $\text{NaBH}_4$  в этиловом спирте соединение (3) получалось с достаточно высоким выходом (81,5%). Структура спирта подтверждалась данными ИК и ПМР спектров. В ИК спектре основания (3) отсутствует полоса поглощения карбонила и появляется интенсивная полоса гидроксильной группы в области  $3456 \text{ см}^{-1}$ . В спектре ПМР основания (3), записанном в  $\text{CDCl}_3$ , имеется два дублетных и два триплетных сигнала  $\text{CH}_3$ , первые из которых относятся к метильной группе у асимметрического атома углерода, вторые – к  $\text{CH}_3$  этоксиэтильного заместителя. Аксиальные и экваториальные протоны при  $\text{C}^3$

и  $C^5$  дают по два сигнала приблизительно равной интенсивности, которые перекрывая друг друга, проявляются в виде мультиплета в области 1,57-1,77 м.д. Аксиальные протоны при  $C^2$  и  $C^6$  проявляются в виде двух мультиплетов, имеющих вид триплета дублетов, в области 2,14-2,24 м.д. и 2,26-2,36 м.д. Экваториальные протоны при  $C^2$  и  $C^6$  дают один мультиплетный сигнал в области 2,68-2,79 м.д. Протоны  $CH_2N$  этоксиэтильного заместителя проявляются в виде двух триплетов при  $\delta$  2,58 м.д. и 2,57 м.д. с соотношением интенсивностей  $\sim 10:1$ . Такое же соотношение интенсивностей имеют сигналы  $OCH_3$  (3,22 м.д. и 3,15 м.д.) и протон у асимметричного атома углерода (3,84 м.д. и  $\sim 3,52$  м.д., перекрыт). В спектре этого соединения, записанном в  $C_6D_6$ , многие протоны также дают по два сигнала, но соотношение интенсивностей составляет  $\sim 2:1$ . Аксиальные и экваториальные протоны при  $C^3$  и  $C^5$  и аксиальные протоны при  $C^2$  и  $C^6$  так же, как и в  $CDCl_3$ , дают по два сигнала одинаковой интенсивности. Протоны же фрагмента  $CH_3CH_2O$  этоксиэтильного заместителя, метильной группы и протон у асимметричного атома углерода, а также группы  $CH_3O$  проявляются в виде двух сигналов с соотношением интенсивностей  $\sim 2:1$ . Таким образом, в менее полярном бензоле время жизни менее стабильной формы значительно возрастает.

Удвоение сигналов можно объяснить наличием асимметричного центра. На проекции Ньюмена при вращении вокруг связи  $C^4-C_{as}$  хорошо видно, что отдельные атомы ( и группы атомов) оказываются в различном окружении:

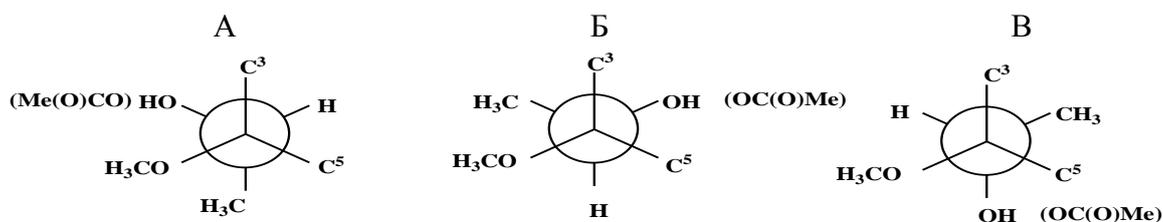


Рисунок 1

Так, окружение  $OCH_3$  группы меняется на всех проекциях Ньюмена. При этом расположение  $OCH_3$  и  $OH$  на двух проекциях (А и В) благоприятно для образования водородной связи.

Для сопоставления спектров ПМР был воспроизведен синтез полученного ранее 1-(2-этоксиэтил)-4-(1-гидроксиэтил)-4-этоксипиперидина (4). В спектре ПМР этого соединения, записанном в  $C_6D_6$ , экваториальные и аксиальные протоны при  $C^3$  и  $C^5$  и аксиальные протоны при  $C^2$  и  $C^6$  также дают по два сигнала равной интенсивности: 1,44-1,53 м.д. и 1,53-1,62 м.д. ( $C^{3,5}-H_\beta$ ); 1,52-1,63 м.д. и 1,64-1,75 м.д. ( $C^{3,5}-H_\alpha$ ); 2,13-2,23 м.д. и 2,31-2,41 м.д. ( $C^{2,6}-H_\alpha$ ). Экваториальные протоны при  $C^2$  и  $C^6$  проявляются в виде одного сигнала в области 2,56-2,64 м.д. Четыре сигнала дают протоны  $CH_2O$  этоксиэтильного заместителя. При этом сигналы представлены в виде квартетов большей (3,04 м.д. и 3,16 м.д.) и меньшей (3,07 м.д. и 3,19 м.д.) интенсивности. Интенсивность каждой пары большего и меньшего квартета равна одному протону. Протон у асимметричного атома углерода проявляется в виде квартета при  $\delta$  3,58 м.д.

С целью изучения фармакологических свойств синтезированы с хорошими выходами (60-70%) сложные эфиры вторичного спирта (3) – ацетат (5), пропионат (6), бензоат (7). Ацилирование проводили хлорангидридами кислот в сухом хлороформе. Структура соединений подтверждалась результатами элементного анализа и данными ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах эфиров (5-7) присутствуют полосы поглощения сложноэфирной группы: карбонила ( $1716-1736\text{ см}^{-1}$ ) и связи  $C-O-C$  ( $1244\text{ см}^{-1}$  у ацетата,  $1192\text{ см}^{-1}$  у пропионата и  $1276\text{ см}^{-1}$  у бензоата).

Таблица 1 Выходы, физико-химические данные и результаты элементного анализа вторичного спирта (3) и его сложных эфиров (5-7)

Соединение	Выход %	Т.пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N(Cl)		С	Н	N(Cl)
3	81,5	Масло	62,18	10,87	6,34	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	62,30	10,89	6,05
3, ОК	74,7	132-133	52,30	8,60	4,30	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>7</sub>	52,32	8,47	4,36
5	56,3	Масло	61,51	9,93	-	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	61,51	9,95	-
5, ГХ	67,8	146-148	54,98	9,44	(10,58)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>4</sub>	54,87	9,21	(10,46)
6	61,5	Масло	62,95	10,39	-	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub>	62,69	10,17	-
6, ОК	73,0	150-152	54,43	8,22	4,00	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>8</sub>	54,09	8,28	3,71
7	68,9	Масло	69,32	9,04	-	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub>	68,02	8,71	-
7, ОК	71,6	168-170	59,16	7,80	3,58	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>8</sub>	59,28	7,34	3,29

Примечание. ГХ – гидрохлорил, ОК – оксалат.

В спектре ПМР соли ацетата (5, ГХ), записанном в D<sub>2</sub>O, имеется два дублетных сигнала протонов СН<sub>3</sub> у асимметрического атома углерода (0,96 м.д. и 1,03 м.д.) и два синглета СН<sub>3</sub> ацетильной группы (1,92 м.д. и 1,89 м.д.). Протон у асимметрического атома углерода также дает два квартетных сигнала (3,83 м.д. и 4,91 м.д.). Аксиальные и экваториальные протоны при С<sup>3</sup> и С<sup>5</sup> дают по два сигнала равной интенсивности: 1,63-1,76 м.д. и 1,76-1,89 м.д., 1,76-1,85 м.д. и 2,00-2,09 м.д. соответственно. Метоксигруппа дает три сигнала: 3,11 с, 3,06 с, 3,08 с. При этом слабые сигналы сдвинуты в сильное поле. На рисунке 1 видно, что метоксигруппа, в отличие от других групп, занимает три разных положения.

В спектре ПМР соли пропионата (6, ОК), записанном в CDCl<sub>3</sub>, протоны группы СН<sub>3</sub> пропионильного остатка дают триплетный сигнал при δ 1.12 м.д., группа СН<sub>3</sub> у асимметрического атома углерода проявляется в виде дублета с центром 1,17 м.д. Протон у С<sub>as</sub> дает квартет при δ 5,04 м.д. Протоны СН<sub>3</sub>О дают синглетный сигнал в области 3,23 м.д.

В спектре ПМР соли бензоата (7, ОК), записанном в CDCl<sub>3</sub>, имеется дублетный сигнал протонов СН<sub>3</sub> у асимметрического атома углерода (1,31 м.д.). Квартет протона у С<sub>as</sub> находится в области 5,24 м.д. Имеются также сигналы ароматических протонов и ОН щавелевой кислоты (широкий сигнал в области 9,33 м.д.).

#### Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записаны на приборе «Specord M-80» в таблетках KBr для кристаллических образцов и в тонком слое для жидких. ПМР-спектры сняты на спектрометре «Mercury-300», внутренний или внешний эталон – ГМДС. Ход реакций контролировали с помощью ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» (элюент – изопропанол : раствор аммиака - 9,3 : 0,7. и «Alufol» (элюент – изопропанол).

**1-(2-Этоксипропил)-4-(1-гидроксиэтил)-4-метоксипиперидин (3).** К смеси 1,3г (0,006 моль) кетона (1) в 30 мл этанола при охлаждении ледяной водой небольшими порциями прибавляли 0,15 г (0,006 моль) NaBH<sub>4</sub>. реакционную массу перемешивали при комнатной температуре, затем 2 ч нагревали при 60<sup>0</sup>С (контроль с помощью ТСХ). Растворитель отгоняли, к остатку приливали 5 мл 6 н. раствора NaOH и экстагировали хлороформом. Экстракт сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель упаривали. Получили 1,32 г (81,5%) продукта (3) в виде масла. При прибавлении к раствору основания (3) щавелевой кислоты в этаноле получили оксалат (3, ОК) с т.пл. 132-133<sup>0</sup>С (из этилацетата).

**1-(2-Этоксипропил)-4-(1-ацетилоксиэтил)-4-метоксипиперидин (5).** К 1,0 г (0,004 моль) спирта (3) в 5 мл хлороформа добавляли 0,34 г (0,004 моль) хлористого ацетила (наблюдалось разогревание и потемнение смеси) и оставляли реакционную массу на 48 ч при комнатной температуре (контроль с помощью ТСХ). Затем прикапывали эфир до помутнения и оставляли кристаллизироваться при охлаждении. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали несколько раз эфиром. Получали 0,8 г (67,8%) гидрохлорида (5, ГХ) с т.пл. 146-148<sup>0</sup>С (из эфира).

Таблица 2. Данные спектров ПМР и ИКС соединений (3-7).

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	растворитель	Спектр ПМР, $\delta$ , м.д. ( $^3J_{\text{HH}}$ , Гц)
3	3472(OH); 2976(C-Н <sub>алиф.</sub> ); 1076(C-O-C)	CDCl <sub>3</sub>	1,13д(6,3) и 1,20д(6,3),3H(CH <sub>3</sub> ); 1,18т(7) и 1,19т(7),3H(CH <sub>3</sub> );1,57- 1,77м, 4H(C <sup>3,5</sup> -H <sub>a</sub> , C <sup>3,5</sup> -H <sub>б</sub> ); 2,14-2,24м и 2,26-2,36м,2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>a</sub> ); 2,57т и 2,58т(6), 2H(CH <sub>2</sub> N); 2,66уш.,1H(OH); 2,68-2,79м,2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>б</sub> ); 3,15с и 3,22с, 3H(OCH <sub>3</sub> ); 3,48кв(7),2H(CH <sub>2</sub> O); 3,55т(6), 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,52перек. и 3,48кв (6,3), 1H(C <sub>ас</sub> -H)
3	-	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,99т(7) и 1,05т(7),3H(CH <sub>3</sub> ); 1,10д(6,3) и 1,29д(6,3), 3H(CH <sub>3</sub> ); 1,49-1,58м и 1,57-1,66,2H(C <sup>3,5</sup> -H <sub>a</sub> ); 1,57-1,69м и 1,70-1,82м, 2H (C <sup>3,5</sup> -H <sub>a</sub> ); 2,17-2,27м и 2,29-2,39м, 2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>a</sub> ); 2,52т (6), 2H(CH <sub>2</sub> N); 2,59-2,67м,2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>б</sub> ); 2,95с и 2,99с, 3H(CH <sub>3</sub> O); 3,20кв(7) и 3,23кв(7) ,2H(CH <sub>2</sub> O); 3,43т(6), 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,63кв(6,3) и 3,87кв (6,3), 1H(C <sub>ас</sub> -H); 4,70шир., 1H(OH)
4	-	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,98т(7) 3H(CH <sub>3</sub> ); 1,04т(7), 3H(CH <sub>3</sub> ); 1,05д(6,3), 3H(CH <sub>3</sub> ); 1,44-1,53м и 1,53-1,62м,2H(C <sup>3,5</sup> -H <sub>б</sub> ); 1,52-1,63м и 1,53-1,62м, 2H (C <sup>3,5</sup> -H <sub>a</sub> ); 2,31-2,23м и 2,31-2,41м, 2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>a</sub> ); 2,51т (6), 2H(CH <sub>2</sub> N); 2,56-2,64м,2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>б</sub> ); 2,70 шир.,1H(OH); 3,04кв(7), 3,16кв(7), 3,19кв(7), 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,24т(7), 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,43т(6), 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,58кв (6,3), 1H(C <sub>ас</sub> -H)
5	2944, 2832(C-Н <sub>алиф.</sub> ); 1736 (C=O) ; 1096, 1112(C-O-C)	-	-
5, ГХ	2944, 2880(C-Н <sub>алиф.</sub> ); 2776(NH <sup>+</sup> ) 1724 (C=O) ; 1252, 1124, 1080 (C-O-C)	D <sub>2</sub> O	0,99т(7) 3H(CH <sub>3</sub> ); 0,96д(6,6) и 1,03д(6,6), 3H(CH <sub>3</sub> ); 1,63-1,76м и 1,76-1,89 м,2H(C <sup>3,5</sup> -H <sub>a</sub> ); 1,76-1,85м и 2,00-2,09м, 2H (C <sup>3,5</sup> -H <sub>б</sub> ); 1,92с и 1,89с, 3H (CH <sub>3</sub> ); 2,89-3,05м, 2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>a</sub> ); 3,06с, 3,08с, 3,11с, 3H(OCH <sub>3</sub> ); 3,15т(5,1), 2H(CH <sub>2</sub> N); 3,29-3,37м, 2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>б</sub> ); 3,41кв(7), 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,62т(5,1), 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,83кв (6,6), 1H(C <sub>ас</sub> -H)
6, ОК	2936-2872(C-Н <sub>алиф.</sub> ); 1736 (C=O) ; 1190, 1128, 1072 (C-O-C); 2655(NH <sup>+</sup> )	CDCl <sub>3</sub>	1,12т(7,5) 3H(CH <sub>3</sub> ); 1,16т(6,9), 3H(CH <sub>3</sub> ); 1,17д(6,6),3H(CH <sub>3</sub> -C <sub>ас</sub> ); 1,82-1,96 м, 2H(C <sup>3,5</sup> -H <sub>б</sub> ); 2,04-2,16м, 2H (C <sup>3,5</sup> -H <sub>a</sub> ); 2,32кв(7,5), 2H(CH <sub>2</sub> ); 2,99м, 2H (C <sup>2,6</sup> -H <sub>a</sub> ); 3,22н/р, 2H(CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> ); 3,23с, 3H(OCH <sub>3</sub> ); 3,46кв(6,9), 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,57м, 2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>б</sub> ); 3,74н/р, 2H(CH <sub>2</sub> O); 5,04кв (6,5), 1H(C <sub>ас</sub> -H)
7, ОК	2936, 2816(C-Н <sub>алиф.</sub> ); 2764(NH <sup>+</sup> );1712 (C=O) ; 1288, 1120, 1088 (C-O-C)	CDCl <sub>3</sub>	1,15т(7,5) 3H(CH <sub>3</sub> ); 1,31д(6,3),3H(CH <sub>3</sub> -C <sub>ас</sub> ); 1,97м, 2H(C <sup>3,5</sup> -H <sub>a</sub> ); 2,27м, 2H (C <sup>3,5</sup> -H <sub>б</sub> ); 3,04м, 2H (C <sup>2,6</sup> -H <sub>a</sub> ); 3,23н/р, 2H(CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> ); 3,74н/р, 2H(CH <sub>2</sub> O); 3,24с и 3,31с, 3H(OCH <sub>3</sub> ); 3,45кв(7), 3H(CH <sub>2</sub> O); 3,62м, 2H(C <sup>2,6</sup> -H <sub>б</sub> ); 3,74 н/р, 2H(CH <sub>2</sub> O); 5,24кв (6,3), 1H(C <sub>ас</sub> -H); 7,46т(~7,5),2H(2C <sub>ап</sub> -H); 7,55т(~7,5),1H(2C <sub>ап</sub> -H); 8,00т(~7,5),2H(2C <sub>ап</sub> -H)

**1-(2-Этоксипиперидин)-4-(1-пропионилоксипиперидин)-4-метоксипиперидин (6).** К 0,5 г (0,002 моль) спирта (3) в 5 мл сухого хлороформа добавляли 0,19 г (0,002 моль) хлористого пропионила. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре 24 ч (контроль с помощью ТСХ). Избыток реагентов отгоняли, остаток подщелачивали содой до pH 10 и экстрагировали бензолом. После сушки экстракта над  $MgSO_4$  получили 0,4 г (61,5%) продукта (6) в виде масла, из которого получили оксалат (6, ОК) с т.пл. 150-152<sup>0</sup>С (из этилацетата).

**1-(2-Этоксипиперидин)-4-(1-бензоилоксипиперидин)-4-метоксипиперидин (7).** К 1,0 г (0,004 моль) спирта (3) в 5 мл сухого хлороформа добавляли 0,18 г (0,0012 моль) хлористого бензоила. Наблюдалось разогревание и потемнение смеси. Реакционную массу оставляли при комнатной температуре 48 ч (контроль с помощью ТСХ). Затем растворитель отгоняли, остаток подкисляли HCl (1 : 1) до pH 3, экстрагировали бензолом. Воднокислый раствор подщелачивали, экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили  $MgSO_4$ , осушитель отфильтровывали, растворитель упаривали и получили 1,0 г (68,9%) продукта (7). Обработкой выделенного основания (7) раствором щавелевой кислоты в этилацетате получили оксалат (7, ОК) с т.пл. 168-170<sup>0</sup>С (из этилацетата).

Результаты элементного анализа синтезированных соединений (3) – (5-7) приведены в табл. 1, спектральные данные – в табл. 2.

#### Литература

1. Kaldybay D.Praliev, Valentina K.Yu. Prosidol – New high – effective Analgesic Agent // Book of Abstracts: International Conference of natural Products and Physiologically Active Substances Novosibirsk, -1998. –P.143.
2. Науырызова Б.Ж. синтез, структура и свойства продуктов трансформации 1-(2-этоксипиперидин)-4-этинил-4-гидроксипиперидина. Дисс... канд.хим.наук. –Алматы. – 2003. -132с.
3. Arosio R., Hartis L.G. reducing reduction problems// РЖХим. -2000, -19Н39.
4. Varma Rajiender S., Saini Rajesh K. Microwave – assisted reduction of carbonyl compounds in solid state using sodium borohydride S upported on alumina // tetrahedron Lett. -1997. -38, №25. –С.4337-4338.

Поступила 01 февраля 2009 г.

## ОСОБЕННОСТИ ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ НЕКОТОРЫХ ЭУГАЛОФИТОВ СЕМЕЙСТВ *TAMARICACEAE* И *CHENOPODIACEAE* ФЛОРЫ КАЗАХСТАНА

Султанова Н.А.

Проведен анализ вторичных метаболитов (тритерпеноиды, стероиды, флавоноиды, фенолокислоты) некоторых растений – эугалофитов родов *Tamarix*, *Camphorosma*, *Kalidium* семейств *Tamaricaceae* и *Chenopodiaceae*, произрастающих на территории Республики Казахстан.

Разнообразная флора Казахстана обладает богатейшим запасом перспективных эугалофитов (солеросы, лишайники, пустынные растения) произрастающих на засоленных и солончаковых почвах, которые могут эффективно использованы в фармацевтической, косметической, пищевой и других отраслях.

Эугалофиты содержат богатый биологически активный комплекс веществ вторичного синтеза: флавоноиды, ароматические кислоты, терпеноиды, кумарины, алкалоиды, которым свойственны различные виды активности, такие как противоопухолевая, кардиостимулирующая, капилляроукрепляющая, противовоспалительная, спазмолитическая и др.

В связи с этим, установление природы биологически активных соединений и выяснение биологической роли из данных растений представляет как научный, так и практический интерес.

Главное место по числу видов в растительном покрове засоленных почв Казахстана занимают растения семейства *Chenopodiaceae* и *Tamaricaceae*.

В последнее десятилетие нами проводится целенаправленная работа по исследованию биологически активных соединений отечественных эугалофитов родов *Tamarix*, *Camphorosma*, *Kalidium* семейств *Tamaricaceae* и *Chenopodiaceae* [1-3].

Анализом литературных данных установлено, что химический состав отечественных видов рода *Tamarix* недостаточно изучен, а рода *Camphorosma* и *Kalidium* углубленно не исследованы.

Имеются данные о составе растений рода *Tamarix* произрастающие в Африке, Пакистане и Китае. Фитохимическому исследованию подвергнуты среднеазиатские виды растений рода *Camphorosma*.

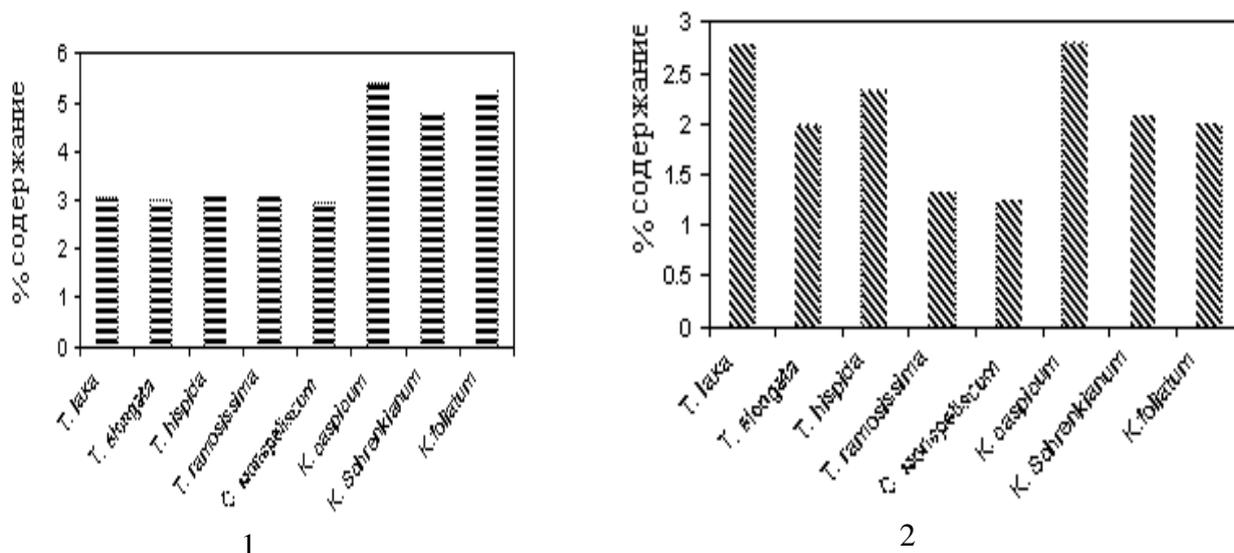
Существуют сведения о том, что в тканях листьев *Camphorosma annua* накапливаются глицин, бетаин, фитол, а в состав *Camphorosma monspeliacum* входит 0,21% эфирного масла.

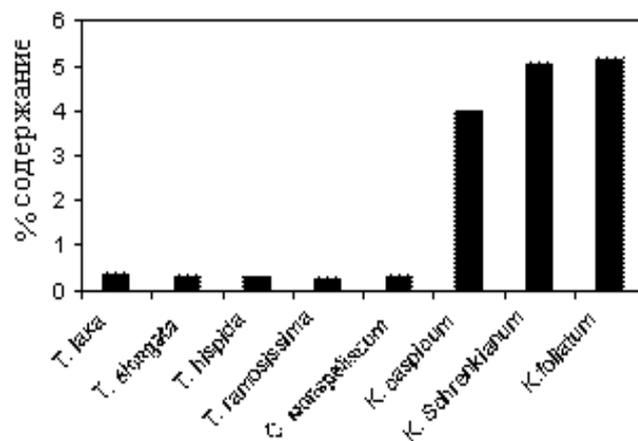
Ранее проведен анализ *Kalidium caspicum*, произрастающего на территории Казахстана в котором определены гигроскопичность 4,22-4,69%; общая зола 0,53-42,53%; клетчатка 11,80-15,25%; сырой протеин 6,68-8,35%; сырой жир 3,33-3,39%; безазотистые вещества 27,90-40,74%. Из *Kalidium gracile Fenzl*, заготовленного в Монголии, в фазу цветения, выделен только алкалоид – калидин [4-6].

Целью данного исследования является изучение биологически активных веществ вторичного синтеза широко распространенных видов эугалофитов на территории Алматинской области: *Tamarix ramosissima Ledeb*, *Tamarix hispida Willd*, *Tamarix laxa Willd*, *Tamarix elongata Ledeb*, *Camphorosma monspeliacum*, *Kalidium caspicum*, *Kalidium foliatum*, *Kalidium Schrenkianum*.

С помощью различных хроматографических методов (бумажная, тонкослойная, высокоэффективная жидкостная хроматография) выявлено, что вторичные метаболиты исследуемых видов представлены в основном фенолкарбоновыми кислотами, флавоноидами и терпеноидами.

Для определения количественного содержания вторичных метаболитов использованы титриметрический и спектрофотометрический методы анализа согласно общепринятым методикам ГФ 11 издания [7]. Данные по содержанию вторичных метаболитов эугалофитов, произрастающих в Алматинском регионе приведены на рис. 1.





3

Рисунок 1 - Количественное содержание фенолокислот (1), флавоноидов (2) и терпеноидов (3) в эугалофитах *Tamarix*, *Camphorosma* и *Kalidium*, произрастающих в Алматинской области

Содержание фенолокислот варьируется от 2,96 до 5,26%; флавоноидов – от 1,25 до 2,78%; терпеноидов – от 0,28 до 5,18%. Причем, выявлено значительное содержание фенолокислот и терпеноидов в растениях рода *Kalidium*, по сравнению с *Tamarix* и *Camphorosma*. Флавоноиды уменьшаются в ряду исследуемых видов *K. capsicum* > *T. laxa* > *T. hispida* > *K. Schrenkianum* > *K. foliatum* > *T. elongata* > *T. ramosissima* > *C. monspeliacum*.

Выделение биологически активного комплекса из исследуемых видов эугалофитов проведено экстракцией 70%-ным водно-этиловым спиртом. Для предварительного разделения биологически активных соединений использована дробная экстракция различными органическими растворителями: бензолом, хлороформом и этилацетатом. В хлороформенных экстрактах с помощью общепринятых специфических проявителей обнаружены тритерпеноиды и стероиды (Либбермана-Бурхарда, сульфат церия); в этилацетатных – фенолокислоты (диазотированный п-нитроанилин, железоммониевые квасцы), окисленные формы флавоноиды и их моногликозиды (УФ-свет, пары аммиака, хлористый алюминий); в водных остатках – гликозидированные формы флавоноидов наряду с другими соединениями.

Используя колоночную хроматографию (адсорбционно-распределительную на полиамиде и силикагеле, гель-хроматографию на Сефадексе LH-20) и органические растворители (этиловый спирт, ацетон, этилацетат, гексан, хлороформ в различных соотношениях) из исследуемых растений в индивидуальном состоянии выделены терпеноиды, флавоноиды, фенолокислоты.

Структуры индивидуальных соединений охарактеризованы химическими (кислотный, щелочной гидролиз, щелочная деструкция) и спектральными (ИК-, УФ-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -, 2М-ЯМР, масс-спектрометрия) методами анализов.

Терпеноидный состав исследуемых видов в основном представлен стероидами и пентациклическими тритерпеноидами олеанолового (*Kalidium* и *Camphorosma*) и тараксеранового (*Tamarix*) ряда. Из исследуемых видов выделены и охарактеризованы новые природные тритерпеноиды ранее не описанные в литературе: метиловый эфир 3- $\beta$ -аль-Д-фридоолеан-14-ен-28-карбоновой кислоты (*Camphorosma*); 3- $\alpha$ -[3'',4''-дигидрокси-транс-циннамоил]-окси-Д-фридоолеан-14-ен-28-овая кислота, 3- $\alpha$ -окси-Д-фридоолеан-14-ен-28-овая кислота (*Tamarix*) [8]; метиловый эфир 3 $\beta$ ,29-дигидрокси-12-ен-олеан-23,28-диовой кислоты, метиловый эфир 28-О- $\beta$ -D-глюкопиранозид-3 $\beta$ ,29-дигидрокси-12-ен-олеан-23,28-диовой кислоты, метиловый эфир 28-О- $\beta$ -D-глюкопиранозид-3 $\beta$ -гидрокси-29-ацетокси-12-ен-

олеан-23,28-диовой кислоты, метиловый эфир 28-О-β-D-глюкопиранозид-3β-гидрокси-29-метилмалонокси-12-ен-олеан-23,28-диовой кислоты, 28-метилат 3β,23,29-тригидрокси-12-ен-олеаноловой кислоты, 28-О-β-D-глюкопиранозид 3β,23,29-тригидрокси-12-ен-олеаноловой кислоты, 3β - 29-дигидрокси-23-ацетокси-12-ен-олеаноловой кислоты и 28-О-β-D-глюкопиранозид 3β-ацетокси-29-метокси-12-ен-олеаноловой кислоты (*Kalidium*) [9].

Из всех исследуемых видов выделена фракция стероидов, разделение и идентификация которых продолжается. Выделен и охарактеризован широко распространенный в растениях β-ситостерол.

Из данных литературы выявлено, что терпеноидный состав растений рода *Tamarix* малоизучен, а для родов *Kalidium* и *Camphorosma* не изучен вообще.

Флавоноидами исследуемых эугалофитов растений являются в основном кемпферол и кверцетин и их метоксилированные производные. Гликозидированные формы представлены моногликозидами замещенные в С-3 положении агликона. Углеводными компонентами являются глюкоза, галактоза, рамноза и арабиноза. В растениях рода *Tamarix* обнаружены сульфатные формы флавоноидов [10].

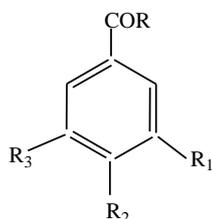
Таксонами для исследуемых родов являются кверцетин, изорамнетин и 3-О-β-D-глюкопиранозид изорамнетина. Флавоноидный состав исследуемых растений малоизучен и требует углубленного исследования.

Оксибензойные фенолокислоты состава C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> п-оксибензойная и ванилиновая, присутствуют в трех исследуемых родах, причем галловая и эллаговая - только в растениях рода *Tamarix*, в *Kalidium* - метиловый эфир 3,5 диметоксигалловой кислоты. Из оксикоричных кислот состава C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> п-кумаровая и феруловая встречаются во всех изученных растениях. Однако, кофейная кислота обнаружены только в растениях рода *Tamarix*. Следует отметить, что степень гидроксилирования фенолокислот в растениях согласуется со степенью гидроксилирования кольца В флавоноидов в исследуемых видах растений (изорамнетин, кверцетин, тамариксетин).

Галловая и эллаговая кислоты в свободном состоянии менее распространены, но они входят в состав гидролизуемых дубильных веществ (галло-, эллаготаннинов) растений семейства *Tamaricaceae*. Ранее из *T. aphylla*, *T. gallica*, *T. nilotica* были выделены и идентифицированы изоферуловая, эллаговая, галловые кислоты и их производные [2]. О фенолокислотном составе растений семейства *Chenopodiaceae* в частности, *Camphorosma* и *Kalidium* сведений не существует.

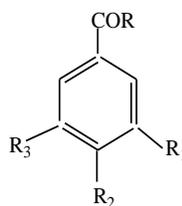
В результате проведенного исследования метаболитов вторичного синтеза установлено, что хемотаксономическими классами для исследуемых отечественных эугалофитов, являются фенолкарбоновые кислоты, окисленные формы флавоноидов, пентациклические тритерпеноиды и стероиды.

### Фенолокислоты



#### C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> кислоты

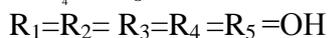
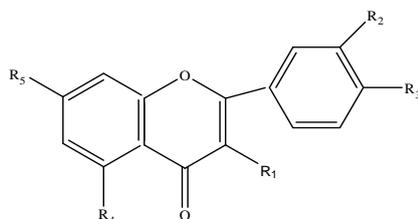
R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H; R=R<sub>2</sub> п-оксибензойная кислота;  
R<sub>3</sub>=H; R=R<sub>2</sub>=OH; R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>  
ванилиновая кислота



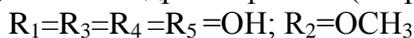
#### C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> кислоты

R=R<sub>2</sub>=H; R<sub>1</sub>=OH п-кумаровая кислота;  
R<sub>2</sub>=H; R<sub>1</sub>=OH; R=OCH<sub>3</sub> феруловая кислота

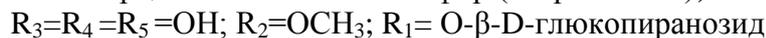
### Флавоноиды



3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавонон (кверцетин);

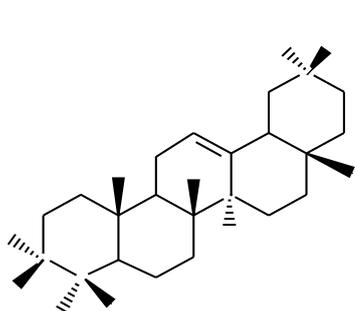


Кверцетин-3'-метиловый эфир (изорамнетин);

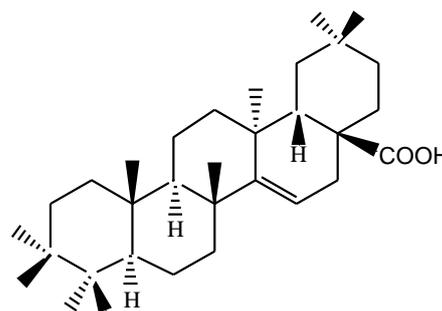


3-O- $\beta$ -D-глюкопиранозид изорамнетина

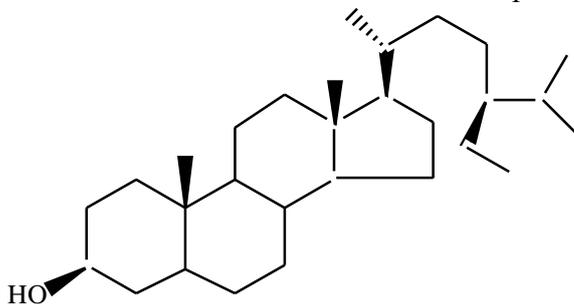
### Терпеноиды



олеаноловый тип



тараксерановый тип



$\beta$  - ситостерол

Рисунок 2 - Таксоны для казахстанских эугаллофитов родов *Kalidium*, *Tamarix* и *Camphorosma*

Веществами – таксонами являются  $\beta$ -ситостерол, кверцетин, изорамнетин и 3-O- $\beta$ -D-глюкопиранозид изорамнетина, п-оксибензойная, ванилиновая, п-кумаровая и феруловая кислоты. Структуры вышеперечисленных таксонов приведены на рисунке 2.

Исследуемые виды относятся к группе эугаллофитов, которые произрастают в условиях различных абиотических факторов (засуха, засоление и др.) и синтезируют близкие по составу вторичные биологически активные соединения. Предполагается, что вторичные метаболиты могут играть определенную роль в адаптации галофитных видов растений.

Химическое исследование отечественных эугаллофитов семейств *Tamaricaceae* и *Chenopodiaceae* продолжается.

#### Литература

1. Умбетова А.К., Султанова Н.А., Омуркамзинова В.Б., Абилов Ж.А. Фитохимическое исследование растений рода *Tamarix* // Вестник КазНУ, сер. хим., 2002, т.26, №2, С.116-121
2. Дик Е.П., Умбетова А.К., Уразалин А.К., Бурашева Г.Ш., Султанова Н.А., Абилов Ж.А. Фитохимическое исследование камфоросмы марсельской (*C.monspeliacum*) // Вестник КазНУ, сер. хим., 2006, т.41, №1, С.26-32
3. Каржаубекова Ж. Ж., Бурашева Г.Ш. Фитохимическое исследование поташника каспийского // Химия природ. соедин., 2002, №1, С.81
4. Растительные ресурсы СССР под ред. Соколова Л.Д. Ленинград: Наука, 1985, 460 с.

5. Sharma S.K., Parmar V.S. Novel constituents of Tamarix species // J. of Scien. and Indus Res. 1998, Vol. 57, P. 873-890.
6. Коровин В.Ю. Растительность средней Азии и Казахстана. Ташкент: ФАН, 1961, 85 с.
7. Государственная фармакопея СССР вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье /МЗ СССР-11 изд. доп. М. Медицина, 1991, 400 с.
8. Siddiqui B.S., Karzhaubekova Zh.Zh., Burasheva G.Sh., Sultanova N.A. Triterpenoids from the Aerial Parts of Kalidium foliatum // Helvetica Chimica Acta, 2006, Vol. 89, P. 969-982.
9. Умбетова А.К., Choudhary I.M., Бурашева Г.Ш., Султанова Н.А., Абилов Ж.А. Тритерпеноиды растений рода Tamarix // Хим. природ. соедин., 2006, № 3, С.173-176.
10. Умбетова А.К., Чаудри И.М., Султанова Н.А., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А. Флавоноиды растений рода Tamarix // Хим.природ.соедин., 2005, №6, С.600.

Поступила 24 декабря 2009 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СИСТЕМЫ ПЭГ-NaBPh<sub>4</sub> МЕТОДАМИ ДТА, ИК - И КР - СПЕКТРОСКОПИИ

**Торобеков О.Т., Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К.**  
Институт химических наук им. А. Б. Бектурова МОН РК  
Jumadilov@inbox.ru.

Обсуждены данные по исследованию процесса комплексообразования ПЭГ с NaBPh<sub>4</sub> методами ДТА, ИК - и КР- спектроскопии.

Молекулярные комплексы полиэфиров, в особенности полиэтиленгликоля (ПЭГ), с солями щелочных металлов представляют большой интерес с точки зрения создания на их основе твердых полимерных электролитов [1]. В настоящей работе приводятся результаты изучения молекулярных комплексов ПЭГ с тетрафенилборатом натрия методом ДТА, ИК- и КР-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Молекулярные комплексы ПЭГ (15000) с указанной солью получали в растворе 1,4-диоксана, диметилформамида и диметисульфоксида по методике [2]. ДТА-измерения проводили на дериватографе системы «DSC 827E» фирмы «Mettler Toledo» со скоростью нагрева 5 °С/мин в интервале температур от 30 до 350 °С. ИК- и КР-спектры записаны на ИК-спектрометре «Nikolet 5700 FT-IR» фирмы Thermo Electron Corporation, для исследования брали 1мг комплекса в смеси с 250мг KBr. Широкоугольные рентгеновские спектры снимали на приборе ДРОН-3 с CuK<sub>α</sub> – излучением при режиме на трубке 40 кВ, 20мА.

### Результаты и их обсуждение

Методом дифференциально-термического анализа исследованы молекулярные комплексы системы ПЭГ-NaBPh<sub>4</sub> (Рис.1.). Установлено, что продукты комплексообразования значительно отличаются по температуре плавления. Это позволяет условно классифицировать их как низко- или высокоплавкие.

Исходный ПЭГ (а) и NaBPh<sub>4</sub> (б) плавятся при 363К и 623К, соответственно. При взаимодействии ПЭГ с NaBPh<sub>4</sub> в 1,4-диоксане образуется высокоплавкий молекулярный комплекс (в) с T<sub>пл.</sub> = 498К.

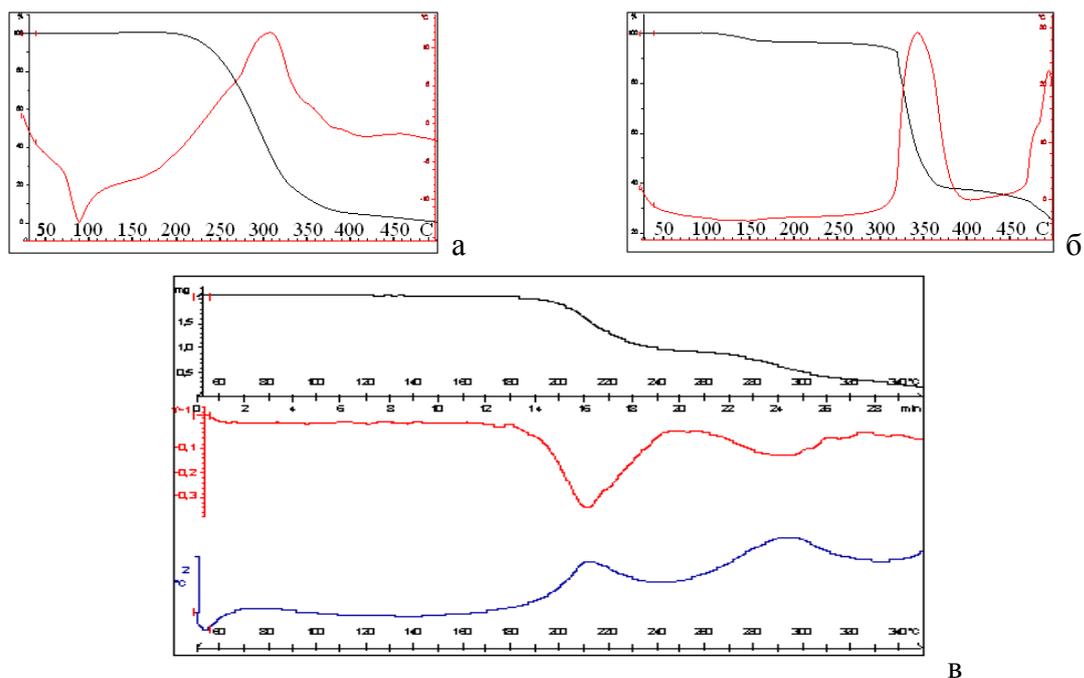
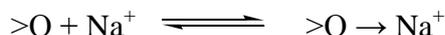


Рисунок 1. Кривые ДТА системы ПЭГ-NaVPh<sub>4</sub>, полученной в 1,4диоксане. Кривые исходного ПЭГ (а), NaVPh<sub>4</sub> (б) и молекулярного комплекса состава 2:1 (в).

Ранее было установлено [3], что полимерные эфиры ассоциируют с солями щелочных металлов по ион-дипольному механизму. Как известно, полиэтиленгликоль имеет активный центр: эфирный кислород. Механизм взаимодействия полимера с низкомолекулярными солями происходит за счет ион-дипольного взаимодействия эфирного кислорода с катионом металла:



Изучение продуктов взаимодействия ПЭГ с NaVPh<sub>4</sub>, полученных в диметилформамиде, методом ИК-спектроскопии показало, что в интервале частот поглощения 844-1150 см<sup>-1</sup>, характерных для ПЭГ, наблюдается заметное смещение валентных частот колебаний ( $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$ ) функциональных групп CO (рис.2, таблица).

Таблица. Данные ИК-спектроскопии ПЭГ и его комплексов с NaVPh<sub>4</sub>, синтезированных в среде диметилформамиде

Частота, см <sup>-1</sup> ПЭГ	C <sub>ПЭГ</sub> : C <sub>Соль</sub> =3:1	Соответствующие колебания
1147 (с.)	1170	$\nu(CO)_{as}$
1060(ср.)	1071	$\gamma_r(CH_2)_s, \nu(C_2)_s, \nu(CO)_{as}$
957 (с.)	1031	$\gamma_r(CH_2)_{as}$

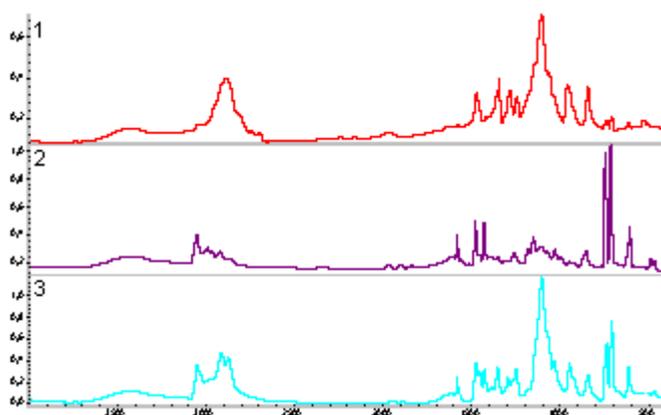


Рисунок 2. ИК – спектры системы ПЭГ – NaBPh<sub>4</sub>, полученной в диметилформамиде ПЭГ (1), NaBPh<sub>4</sub> (2), C<sub>П</sub> / C<sub>С</sub> = 3:1 (3)

Как видно из рисунка 2, спектры комплексов существенно отличаются от спектров как ПЭГ, так и NaBPh<sub>4</sub>. В комплексе состава 3:1 валентные колебания групп СО полиэтиленгликоля при частоте 1147 см<sup>-1</sup> смещаются до 1170 см<sup>-1</sup>. Также наблюдается сдвиг маятниковых колебаний групп CH<sub>2</sub> при 957см<sup>-1</sup>, которые накладываются на полосу при 1031 см<sup>-1</sup>.

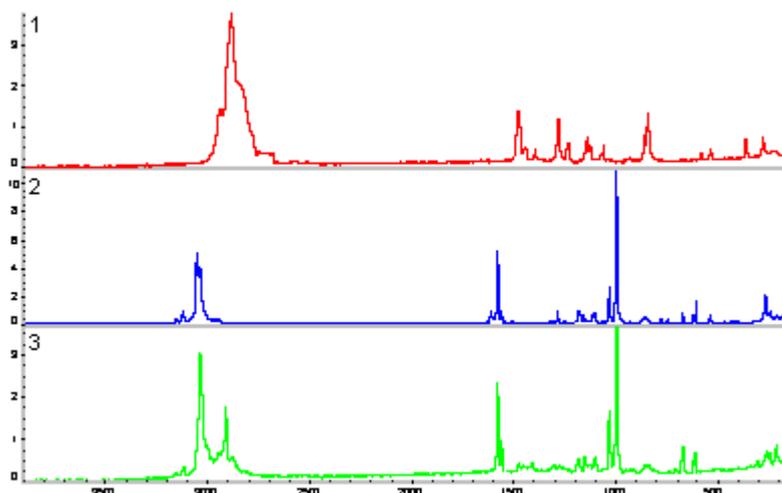


Рисунок 3. КР – спектры системы ПЭГ – NaBPh<sub>4</sub>, синтезированной в диметилсульфоксиде ПЭГ (1), NaBPh<sub>4</sub> (2), C<sub>П</sub> / C<sub>С</sub> = 4:1 (3)

В КР-спектре комплексного соединения ПЭГ-NaBPh<sub>4</sub>, синтезированного в диметилсульфоксиде, состава 4:1 (рис.3) наблюдается сдвиг полосы групп С-О при 858 см<sup>-1</sup> на 56 см<sup>-1</sup>. Интенсивность этой полосы значительно меньше, чем для чистого ПЭГ.

Таким образом, данные ИК- и КР-спектроскопии подтверждают, что комплексообразование полиэтиленгликоля с тетрафенилборатом натрия системы ПЭГ - NaBPh<sub>4</sub> осуществляется за счет ион-дипольного взаимодействия атомов кислорода макромолекулы полиэтиленгликоля с ионом натрия.

Ранее различными физико-химическими методами было изучено взаимодействие полиэтиленгликоля с тетрафенилборатом натрия [4,5]. В настоящей работе представлены результаты рентгенодифрактометрических исследований системы ПЭГ – NaBPh<sub>4</sub> (рис.4).

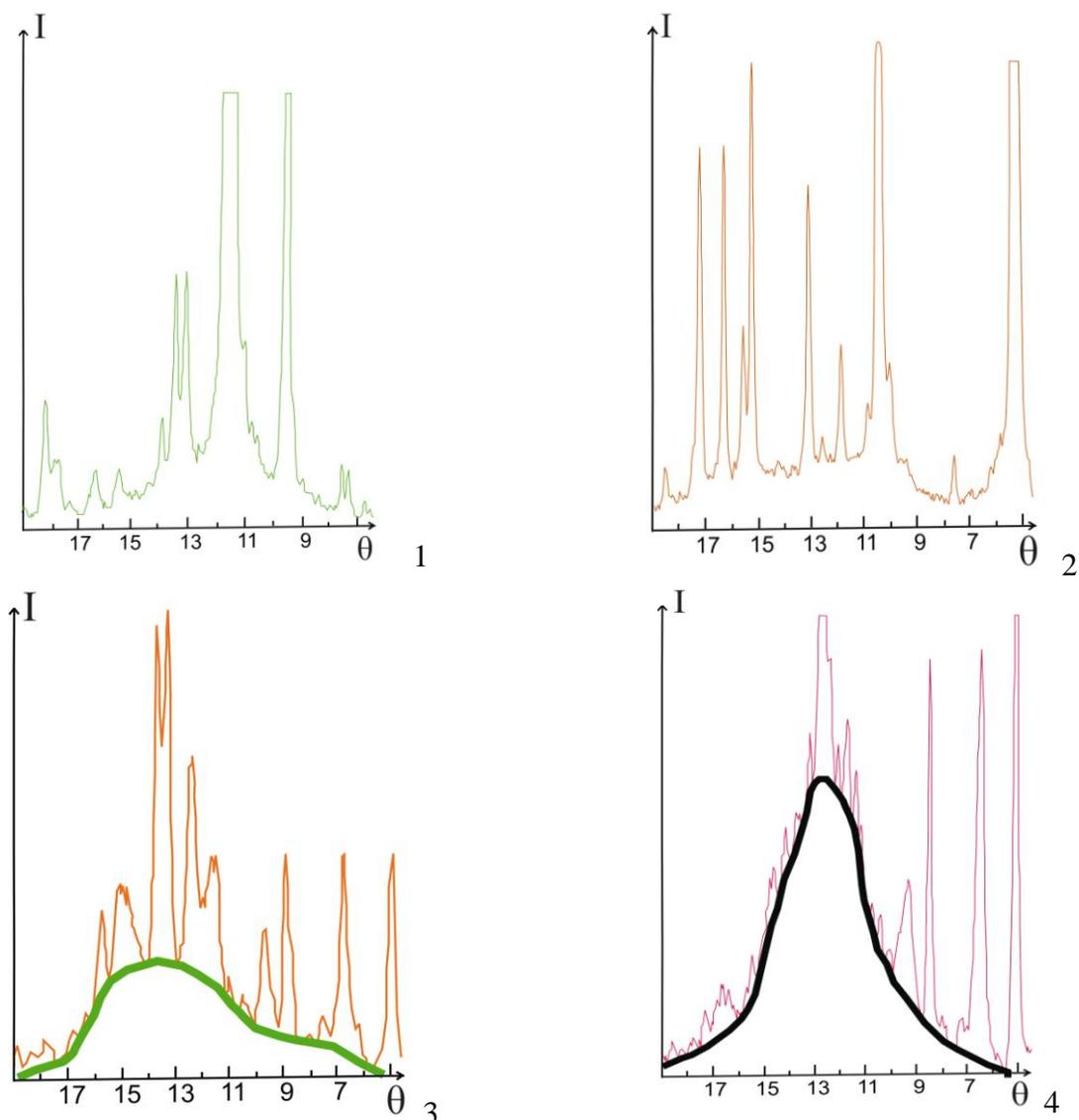


Рисунок 4. Рентгенограммы ПЭГ, тетрафенилбората натрия и их комплекса, сформированного в нитробензоле и пиридине  
 ПЭГ (1),  $\text{NaBPh}_4$  (2),  $\text{C}_\text{П}/\text{C}_\text{С} = 3:1$  (3) и  $6:1$  (4).

На рисунке приведены дифрактограммы исходных компонентов ПЭГ (1),  $\text{NaBPh}_4$  (2) и молекулярного комплекса системы ПЭГ –  $\text{NaBPh}_4$  полученного в апротонном растворителе нитробензоле (3). Из рисунка видно, что ПЭГ имеет кристаллическую структуру и характеризуется набором кристаллических рефлексов на дифрактограмме ( $d = 4,64; 3,81; 3,41; 3,31; 2,52; 2,49; 2,25 \text{ \AA}$ ). Продукт, полученный на основе полиэтиленгликоля с тетрафенилборатом натрия дает дифракционную картину, указывающую на высокую кристалличность новообразования ( $\text{C}_\text{П}/\text{C}_\text{С}=3:1$ ). При взаимодействии соли и полимера изменяется как аморфная, так и кристаллическая часть полимера независимо от исходного состояния.

Также на рисунке приведены дифрактограммы продукта комплексообразования полимера с солью ( $\text{C}_\text{П}/\text{C}_\text{С} = 6:1$ ) в среде пиридина (4). Из рисунка видно, что при взаимодействии компонентов образуется аморфный продукт с основными дифракционными максимумами  $11,03; 6,31 \text{ \AA}$ .

Таким образом, при взаимодействии ПЭГ с  $\text{NaBPh}_4$  в среде нитробензола образуется кристаллический молекулярный комплекс с набором межплоскостных расстояний  $d= 11,33, 6,43, 6,32, 4,51, 3,72 \text{ \AA}$ , а в среде пиридина - аморфный молекулярный комплекс.

**Литература:**

1. Sorensen J., Jacobson T. – *Electrochim.* 1982, V.27, №12, P. 1671-1675.
2. Fenton D.E., Parker J.M., Wright P.V. – *Polymer.* 1973, V.14. №11. P. 589.
3. Архипович Г.Н., Дубровский С.А., Казанский К.С., Шупик А.Н. Комплексообразование ионов натрия с полиэтиленгликолем. // *Высокомолекулярное соединение* - А. - 1981. - Т. 23, № 7. - С. 1653-1665.
4. Торебеков О.Т., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Диаграмма состояния системы полиэтиленгликоль – тетрафенилборат натрия, сформированной в среде нитробензола. // *Химический журнал Казахстана* 3(4) Алматы, июль-сентябрь 2004 стр.183-186
5. Торебеков О.Т., Жұмаділов Т.К., Бектұров Е.Ә. Полиэтиленгликольмен – натрий төртфенилбораты жүйелерінің фазалық және құрылымтүзілуіне апротонды еріткіш пиридиннің әсері. // *Вестник КазНУ, серия химическая*, №2(42), 2006г стр.49 – 52

Поступила 20 декабря 2008 г.

## CHEMICAL COMPONENTS OF LIPOSOLUBLE CONSTITUENTS FROM *ATRIPLEX TATARICA*

Jenis Janar, Burasheva G. Sh., Aisa Haji Akber<sup>1</sup>

*Chemistry Department of al-Farabi Kazakh National University, Almaty*

<sup>1</sup>*Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Urumchi, China*

**Abstract:** Chemical constituents of the liposoluble portion from the aerial parts of *Atriplex tatarica* were separated and identified by GC-MS. Thirty eight compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization. Thirty four compounds comprising 90% of the total liposoluble constituents were identified. The major constituents are Triacontane (48.73%), Dotriacontane (14.06%), Hexacosene (5.83%), Hexacosene (5.25%), Di-n-octyl phthalate (2.58%), Nonacosane (2.56%), Heptacosane (2.24%), Benzoic acid, undecyl ester (1.17%).

**Key words:** *Atriplex tatarica*; liposoluble constituents; GC-MS

*Atriplex tatarica* belongs to family Chenopodiaceae. It is a common weed, often occurring on saline and arid soil, like other species from the genus *Atriplex*<sup>[1,2]</sup>. Earlier chemical analyses of the species of the genus *Atriplex* showed the presence of saponin glycosides, alkaloids, betains, proteins, amino acids, ascorbic acid, mineral salts (Hegnauer 1989; Siddiqui *et al.* 1994; Nicol 1994), phytoecdysteroid (Dinan 1995; Dinan *et al.* 1998). The flavonol aglycones: kampferol, quercetin and isorhamnetin, sometimes patuletin, spinacetin and tricetin were detected, using chromatographic methods, in the leaves of eight species from the genus *Atriplex* (Sanderson *et al.* 1988)<sup>[3,4,5]</sup>.

We have previously reported the essential oils from *Atriplex tatarica*. But there is no published report in the literature about the chemical composition of the liposoluble constituents from *A. tatarica*. So, in this study an attempt has been made to investigate the chemical components of liposoluble constituents obtained from the aerial parts of *Atriplex tatarica* grown in Kazakhstan for the first time. The liposoluble constituents were quantitatively detected by analysis of GC-MS.

## 2. Materials and Method

**Plant material:** *Atriplex tatarica* was collected at Almaty nearby the Ili River in August 2008 and identified by Dr. N. Kurbatova from the Chemistry Department of al-Farabi Kazakh National University. The air dried aerial parts of *Atriplex tatarica* (100g) was cut into small pieces and extracted by hexane (Solvent extraction method). Evaporation of the hexane under reduced pressure afforded an oily residue (0.35g).

**GC-MS analysis:** whole herbs of *Atriplex tatarica* were analyzed by Electron Impact Ionization (EI) method on Perkin-Elmer Autosystem XL –TurboMass (Gas Chromatograph coupled to Mass Spectrometer) fused silica capillary column (30m x 2.5mm; 0.25 μm film thickness), coated with PE-5 ms were utilized. The carrier gas was helium (99.999%). The column temperature was programmed from 60°C (held for 5min), at 2°C/min to 180°C, at 3.5°C/min to 290°C. The latter temperature maintained for 40min (Acquisition parameters full scan; scan range 40-350 amu). The injector temperature was 310°C. Injection: with a 1.0ul, Detector ion source (EI-70eV), Samples were injected by splitting with the split ratio 1:60.

Identification of the compounds: Identification of compounds was done by comparing the NIST and Wiley library data of the peaks and mass spectra of the peaks with those reported in literature. Percentage composition was computed from GC peak areas on PE-5 ms column without applying correction factors.

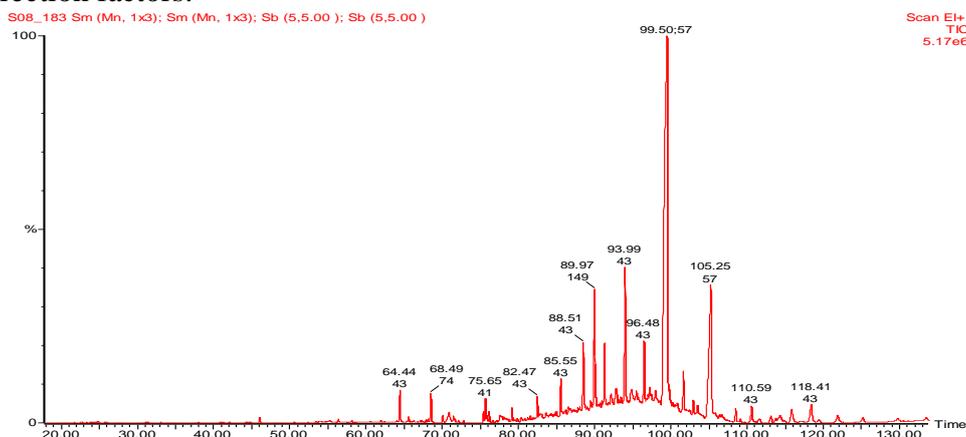


Fig. 1 Total ionization chromatogram of essential oil from whole herbs of *Atriplex tatarica*

### 3. Results and discussion

Chemical composition of the liposoluble constituents from the aerial parts of *Atriplex tatarica* were quantitative detected by analysis of GC-MS. Thirty eight compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization. Thirty four compounds comprising 90% of the total liposoluble constituents were identified. The major constituents are Triacontane (48.73%), Dotriacontane (14.06%), Hexacosene (5.83%), Hexacosene (5.25%), Di-n-octyl phthalate (2.58%), Nonacosane (2.56%), Heptacosane (2.24%), Benzoic acid, undecyl ester (1.17%), n-Hexadecanoic acid (1.01%). Results show that the liposoluble constituents of *Atriplex tatarica* abounded with the fatty acids, their high concentration in *Atriplex tatarica* makes it potentially useful in medicine because they can significantly control the patients with essential hypertension and coronary heart disease [6].

Table 1 Chemical Constituents of volatiles from *Atriplex tatarica* (Kazakhstan)

Peak No.	Constituents	Maintain time $t_R$ (min)	M	M. Formula	Content (%)	Structures of Constituents
1	2	3	4	5	6	7
1	2(4h)-Benzofuranone, 5,6, 7,7a-tetrahydro-4,4,7α-trime thyl(R)	46.026	180	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0.22	
2	2-(Exo-2-norbornyloxy) tetrahydropyran	53.894	196	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.16	
3	2-Tridecanone	56.361	198	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0.14	

1	2	3	4	5	6	7
4	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	64.447	268	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	1.23	
5	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methyl propyl ester)	65.565	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0.16	
6	Hexadecanoic acid, methyl ester	68.507	270	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.01	
7	Dibutyl phthalate	70.049	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0.26	
8	n-Hexadecanoic acid	70.891	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.01	
9	Hexadecanoic acid, ethyl ester	71.466	284	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.20	
10	Eicosane	71.641	282	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.13	
11	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester,(e,e)	75.409	294	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.34	
12	6-Octadecenoic acid, methyl ester, (z)-	75.651	296	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.89	
13	9-Octadecenoic acid, methyl ester,(e)-	75.859	296	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.21	
14	3,7,11,15-Tetramethyl- 2-hexadecen-1-ol	76.142	296	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	0.33	
15	Hexadecanoic acid, butyl ester	78.719	312	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.09	
16	Docosane	79.160	310	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0.40	
17	Tricosane	82.470	324	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0.62	
18	Pentacosane	88.513	352	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	1.22	
19	Di-n-octyl phthalate	89.981	390	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	2.58	
20	Hexacosene	91.289	366	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	5.25	
21	Heptacosane	94.007	380	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	2.24	
22	Octacosane	96.491	394	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	5.83	
23	Nonacosane	99.527	408	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	2.56	
24	Triacontane	101.676	422	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	48.73	
25	1,30-Triacontanediol	102.919	454	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub>	1.65	
26	Hentriacontane	105.270	436	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	1.12	
27	Dotriacontane	108.529	450	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	14.06	
28	2-Heptadecenal	110.604	252	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	0.74	
29	Stigmastan-6,22-dien, 3,5-dedihydro-	111.596	394	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	0.80	
30	Tritriacontane	113.145	464	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	0.42	
31	Urs-12-en-28-ol	115.771	426	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	0.55	
32	Benzoic acid, undecyl ester	121.898	276	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	1.17	
33	Tetratriacontane	125.198	478	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	0.34	
34	Pentatriacontane	133.525	492	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	0.27	

Further and comprehensive investigation is scheduled to be implemented in the next research stage.

#### References

1. Commission Redactorum Florae Xinjiangensis(<新疆植物志>编委会). *Flora Xinjiangensis*(新疆植物志) . Vol.2.Urumqi:Xinjiang Science & Technology & Hygiene PublishingHouse, 2002.18-27.
2. Флора Казахстана, Алма-ата, 1963г. Т.3. б. 204-213.
3. Wieslawa Bylka, Maciej Stobiecki, Rafal franski. Sulphated flavonoid glycosides from *Atriplex hortensis*. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2001, 23(3): 285-290.
4. Du H ( 杜华 ), Zhou LG ( 周立刚 ), Li Ch ( 李春 ), Sui P ( 隋鹏). Recent Studies on the Chemistry and Bioactivity of Chenopodiaceous Plant. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发) 2007, 19: 884-889.
5. K.Keckeis, S.D. Sarker, L.N. Dinan. Phytoecdysteroid from *Atriplex nummularia*. *Fitoterapia* 2000, 71:456-458.
6. Liu QZ(刘奇志), Wu J (吴军), Zhu N (朱宁). Conformation and concentration of plasma fatty acid in patients with essential hypertension and coronary heart disease. *China J Clinic Reh* (中国临床康复). 2003,7:2158-2159.

Поступила 15 января 2009 г.

## STUDIES ON CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OIL FROM *ATRIPLEX TATARICA*

Jenis Janar, Burasheva G. Sh., Aisa Haji Akber<sup>1</sup>, Eskalieva B.K., Abilov Zh. A.  
*Chemistry Department of al-Farabi Kazakh native University, Almaty*  
<sup>1</sup>*Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry(CAS), Urumchi, China*

**Abstract:** The constituents of essential oils extracted from the whole herbs of *Atriplex tatarica* by water steam distillation were analyzed by GC-MS method. Fifty three compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization. Fifty-one compounds comprising 95% of the total essential oil were identified. The major constituents are 1-methoxy-4-(1-propenyl)- benzene (45.84%), heptacosane (9.82%), 1h-indol-5-ol (6.81%), benzenacetic acid,  $\alpha$ -hydroxy-, 2-methylpropyl ester (4.03%).

Key words: *Atriplex tatarica*; Constitutes; Essential oil; GC-MS

### 1. Introduction

*Atriplex tatarica* belongs to family Chenopodiaceae. In Kazakhstan 44 genus, 223 species of plants are growing that belong to family Chenopodiaceae and genus *Atriplex* have 25 species. *A. tatarica* is commonly found in Saline and alkaline deserts, Gobi desert, wet plains. It is widely distributed in Kazakhstan, Xinjiang(China), Mongolia, Pakistan, Russia, Africa, Asia, Europe<sup>[1,2]</sup>. Various species of *Atriplex* have medicinal values, e.g. *A. semibaccata* has been used as an antifungal agent and *A.sestita* in the treatment of brinchnitis. *A. hortensis* has been regarded as a source of vitamin A<sup>[3-7]</sup>.

Essential oil of aromatic plants and spices are used in industries for production of soap, perfumes and toiletries. Many of them are also used in traditional medicine for various purposes<sup>[8]</sup>. Plants contain numerous biologically active compounds, many of which have been shown to have antimicrobial properties. Plant-derived medicines have been part of traditional healthcare in most parts of the world for thousands of years and there is increasing interest in plant as sources of agents to control microbial diseases. The exploitation of natural substances such as the essential oils, safer to consumers and environment, for the control of most harvest diseases and their effective usage against both wild type and strains resistant to pesticides, is urgently needed.<sup>[9]</sup>

Table1 Identified chemical Constituents of essential oil from whole herbs of *Atriplex tatarica*

Pea k No.	Constituents	t <sub>R</sub> (min)	Molecular Formula	MW	Content (%)
-----------------	--------------	-------------------------	----------------------	----	----------------

1	Hexane, 2,4-dimethyl-	3.56	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	0.95
2	Cyclopentane, ethyl-	3.61	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	0.38
3	Pentane, 2,3,3,-trimethyl-	3.67	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	0.33
4	Hexane, 2,3-dimethyl-	3.92	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	0.22
5	Hexane, 2,5-dimethyl-	4.00	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	1.18
6	Toluene	4.09	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	2.74
7	Heptane, 3-methyl-	4.135	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	micro.
8	Octane	4.63	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	1.30
9	Tert-butyl hydroperoxide	15.48	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	0.28
10	3-Octanone	15.81	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	128	0.33
11	Limonene	16.79	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.03
12	Benzeneacetaldehyde	18.16	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	0.79
13	1-Octene, 3,7-dimethyl-	21.03	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	0.19
14	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,3,3-trimethyl-	21.914	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	micro.
15	3,5-Octadien-2-one(E,E)-	22.97	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124	0.25
16	3,4-Dimethylcyclohexanol	23.98	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	1.17
17	2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl.trans-)	25.27	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.40
18	2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl.cys-)	27.03	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.24
19	Benzene, pentyl-	28.50	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	148	0.16
20	4,7-Methano-1H-indene,3 $\alpha$ ,4,7,7 $\alpha$ -tetrahydrodimethyl-	29.03	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	160	0.24
21	Phenol, 2-methyl-6-(2-propenyl)-	30.58	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.23
22	Benzene, 1-methoxy-4-(2-propenyl)-	32.70	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.77
23	2-Nonyn-1-ol	34.85	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140	2.16
24	Pulegone	36.49	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.73
25	2-Allyl-4-methylphenol	37.87	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.50
26	Benzaldehyde,4-methoxy-	38.54	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136	1.13
27	1-methoxy-4-(1-propenyl)- Benzene	42.26	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	45.84
28	2-Methoxy-4-vinilphenol	44.02	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	0.97
29	1-Pentanone, 1-phenyl-	47.36	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	162	0.28
30	2-Propanone, 1-(4-methoxyphenyl)-	49.99	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	0.62
31	Eudesma-4(14), 11-diene	58.53	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.02
32	$\beta$ -Ionone	58.83	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192	1.30
33	3-Buten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexcen-1-methyl)				
33	1H-Benzocycloheptene,2,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,9,9 $\alpha$ -octa- hydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene	59.18	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.24
34	1-(1-Methyl-cyclopentyl)-ethanone	61.73	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	0.73
35	2(4H)-Benzofuranone,5,6,7,7 $\alpha$ -tetrahydro-4,4,7 $\alpha$ -trimethyl-(r)-	62.02	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	180	0.33
36	Caryophyllene oxide	66.30	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.27
37	2-Naphtahalenemethanol, decahydro-	71.80	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.52
38	1H-indol-5-ol	72.80	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ON	133	6.81
39	Tetrahydropyran z-8,10-dodecadienoate	74.17	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	280	0.81
40	Benzenacetic acid, $\alpha$ -hydroxy-,2-methylpropyl ester	78.02	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	208	4.03
41	2-Pentadecanone,6,10,14-trimethyl-	86.40	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	0.15
42	1,2-Benzenedicarboxylic acid, Bis(2-methylpropyl ester)	87.97	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.18
43	n-Hexadecanoic acid	95.68	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.64
44	Phytol	104.31	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296	0.89
45	Oleic acid	107.13	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.84
46	Tricosane	115.39	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	324	0.35
47	Tetracosane	121.10	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	324	0.96
48	Pentacosane	126.65	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352	1.57
49	Di-n-octyl phtalate	129.15	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	0.40
50	Hexacosane	132.07	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366	2.26
51	Heptacosane	138.53	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	380	9.28

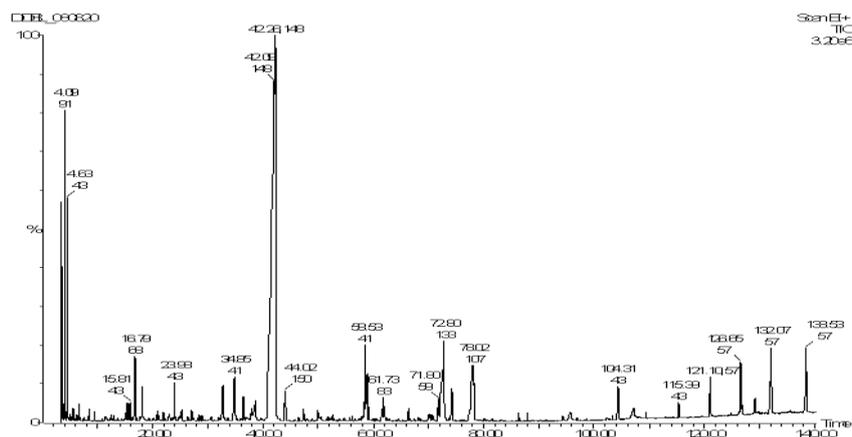


Fig. 1 Total ionization chromatogram of essential oil from whole herbs of *Atriplex tatarica*

In this study, we have investigated chemical constituents of essential oils from the whole herbs of *Atriplex tatarica* for the first time.

## 2. Materials and Method

**Plant material:** *Atriplex tatarica* was collected in Altay, Xinjiang Province, China, in August 2008 and identified by Prof. Shen Guan Min from the Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences. The oils were isolated by water-distillation for 6 hrs and then dried over anhydrous sodium sulphate.

**GC-MS analysis:** whole herbs of *Atriplex tatarica* were analyzed by Electron Impact Ionization (EI) method on Perkin-Elmer Autosystem XL-TurboMass (Gas Chromatograph coupled to Mass Spectrometer) fused silica capillary column (30m x 2.5mm; 0.25  $\mu$ m film thickness), coated with PE-5 ms were utilized. The carrier gas was helium (99.999%). The column temperature was programmed from 60°C (held for 5min) at 2 °C /min to 180 °C, at 3.5 °C /min to 290 °C.

The latter temperature maintained for 40 min (Acquisition parameters full scan; scan range 40-350 amu). The injector temperature was 310 °C. Injection: with a 0.1  $\mu$ l : detector ion source (EI-70eV), Samples were injected by splitting with the split ratio 1:60.

**Identification of the compounds:** Identification of compounds was done by comparing the NIST and Wiley library data of the peaks and mass spectra of the peaks with those reported in literature. Percentage composition was computed from GC peak areas on PE-5 ms column without applying correction factors.

## 3. Results and discussion

Essential oils from the whole herbs of *Atriplex tatarica* were analyzed by GC-MS. Fifty three compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization. The yield from whole herbs of *Atriplex tatarica* was found to be 0.05%. Table 1 and Fig 1 report the composition of the essential oils of the whole herbs of *Atriplex tatarica*. Fifty-one components have been identified in the essential oil of *Atriplex tatarica* which the major constituents are 1-methoxy-4-(1-propenyl)- benzene (anethole) (45.84%), heptacosane (9.82%), 1h-indol-5-ol (6.81%), benzenacetic acid,  $\alpha$ -hydroxy-, 2-methylpropyl ester (4.03%),  $\beta$ -lonone (1.30%). According to the report 1-methoxy-4-(1-propenyl)- benzene is used in industries for production of soap and perfumes. Anethole is also used in medicine and its derivatives showed antioxidant, anti-inflammatory and gastroprotector activities and antimicrobial activity.<sup>[10]</sup> One of the most significant applying of Anethole is synthesis the anisic aldehyde. Further and comprehensive investigation is scheduled to be implemented in the next research stage.

## References

1. Флора Казахстана, Алма-ата, 1963г. Т.3. б. 204-213.
2. 新疆植物志编辑委员会. Flora Xinjiang, Vol.2.Urumqi:Science, 2002.18-27

3. Siddiqui BS, Ahmed S, Khan A. *Phytochemistry* 1994,37:1123
4. Shani J, Ahronson Z, Sulman FG, Mertz W, Frenkel G, Kraicer PG. *Isr J Med Sci* 1972;8:757.
5. Adler JH, Lazarovici G, Marton M, Levy E. *Diabetes Res* 1986,3:169.
6. Mertz W, Roginski EE, Gordon WA, Harrison WW, Shani J, Sulman FG. *Arch Int Pharmacodynam Therapy* 1973, 206:121.
7. Yanvi Z, Dafni A, Friedman J, Palevitch D. *J Ethnopharmacol* 1987,19:145.
8. Cimanga, K., K Kambu, L. Tona, S. Apers, T. De Bruyne, N. Hermans, J. Totte, 2002. Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic Republic of Congo. *J. Ethnopharmacol.*, 79: 213-220.
9. Daferera, D.J., B.N. Ziogas and M.G. Polissiou, 2003. The effectiveness of plant essential oils on the growth of *Botrytis cinerea*, *Fusarium* sp. and *Clavibacter michiganensis* subsp. *michiganensis* *Crop Prot.*, 22: 39-44.
10. Rosemayre S. Freire, Selene M. Morais, Francisco Eduardo A. Catunda-Junior and Diana C.S.N. Pinheiro. Synthesis and antioxidant, anti-inflammatory and gastroprotector activities of anethole and related compounds. *Natural Product Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, University of Ceará State, Av. Paranjana 1700, Campus do Itaperi, CEP 60740-000 Fortaleza, Ceará, Brazil.* 05.10.2005

*Поступила 15 декабря 2008 г.*

## **ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

### **МОНО-, БИ- И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ НАНОЧАСТИЦ**

**Бектуров Е.А.**

*г. Алматы, Институт химических наук им. А. Б. Бектурова Министерства образования и науки Республики Казахстан*

Кратко рассмотрены методы синтеза и свойства моно-, би- и триметаллических кластеров наночастиц.

В последнее десятилетие возник большой интерес к нанотехнологии [1]. Одним из объектов исследований являются наночастицы металлов [2]. Ввиду огромного количества работ в этой области рассмотрим здесь только так называемый «мокрый» метод получения наночастиц металлов в растворах полимеров. Метод рефлюкса в водно-спиртовых растворах был предложен Хираи Х. и Тошима Н. [3] в 70-х годах XX века, и в дальнейшем широко применяется для получения наночастиц, в основном, благородных металлов.

Механизм синтеза монометаллических кластеров наночастиц включает следующие стадии [4]:

1. Формирование координационных связей ионов металла с функциональными группами полимера в растворе.
2. Восстановление ионов металла до нуль-валентного состояния с образованием первичных наночастиц, стабилизированных макромолекулами.
3. Агрегация наночастиц с образованием элементарных кластеров, включающих, в зависимости от природы металла различное количество атомов, например, в случае платины – 55 атомов.
4. Далее возможно образование фундаментальных кластеров, состоящих из нескольких элементарных кластеров.
5. Формирование так называемых суперструктур, включающих большое число фундаментальных кластеров.

Ввиду очень большого числа работ по получению и изучению свойств монометаллических кластеров наночастиц рассмотрим только вкратце некоторые особенности таких систем на примере наночастиц серебра. Показано, что размер и устойчивость наночастиц сильно зависят от различных факторов, таких как время рефлюкса, концентрация и соотношение компонентов, температура, природа и молекулярная масса полимера, природа соли металла и растворителя [5].

При увеличении времени кипячения растет число частиц, а также идет процесс агрегации, что приводит к заметным изменениям в видимом спектре, где наблюдается полоса плазменного поверхностного резонанса. На положение и интенсивность полосы плазменного поглощения влияют процессы агрегации и образования различных структур: сферических, прямоугольных, типа ожерелий и т.п.

При переходе от нитрата к ацетату серебра процесс восстановления идет с гораздо большей скоростью. Если в этаноле наночастицы серебра образуются только при температуре кипения, то в таких средах как диметилформамид и диметилсульфоксид процесс восстановления проходит при комнатной температуре. При возрастании молекулярной массы защитного полимера размер образующихся наночастиц уменьшается [6].

Авторы [7] считают, что существует нижняя критическая молекулярная масса, ниже которой не происходит стабилизации дисперсии металлов, что ведет к ее осаждению. Здесь проводится аналогия с комплексообразованием в системах полимер–олигомер: возможность реакций замещения, отбора и распознавания. Предлагается рассматривать ассоциаты полимер- наночастицы, как комплексы полимер-наночастицы [7,8].

В последние годы внимание исследователей привлекают би- и триметаллические кластеры наночастиц из-за возможности их использования в катализе, оптоэлектронике, для создания биосенсоров и др. [9,10].

Биметаллические кластеры наночастиц (БМК) можно получить методами последовательного или одновременного восстановления.

Механизм получения БМК методом последовательного восстановления состоит из следующих этапов (рис. 1) [10]:

1. Формирование координационных связей ионов первого металла с функциональными группами полимера.
2. Восстановление координированных ионов до нуль-валентного состояния с образованием наночастиц, формирующих ядро кластера.
3. Добавление ионов второго металла с формированием координационных связей с функциональными группами полимера.
4. Восстановление ионов второго металла с образованием оболочки биметаллического кластера.

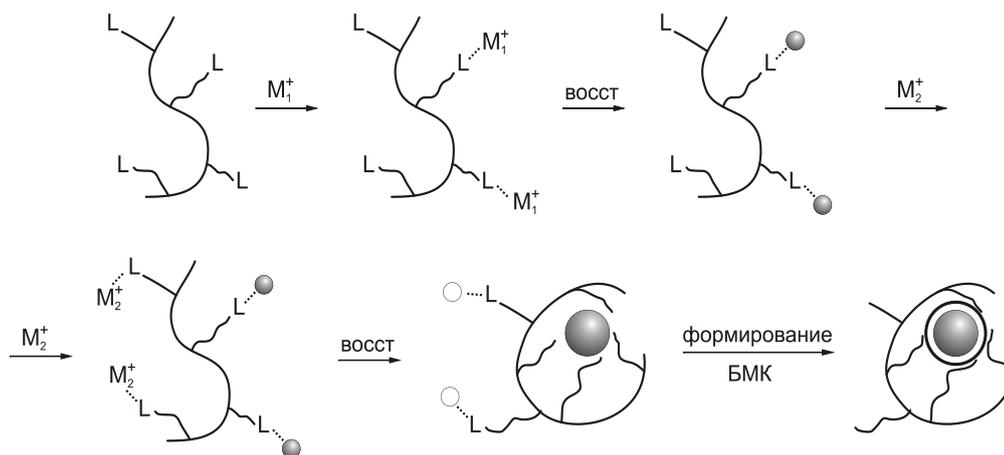


Рисунок – 1. Схема получения БМК методом последовательного восстановления [11].

Получены и исследованы биметаллические кластеры наночастиц главным образом благородных металлов. Часто используется восстановление в спиртовых растворах методом рефлюкса в присутствии стабилизирующих полимеров, в качестве которых в основном используются поливинилпирролидон и поливиниловый спирт [12].

В зависимости от условия приготовления образуются биметаллические кластеры наночастиц различной структуры: ядро-оболочка, кластер в кластере или статистические сплавы [10].

Их строение зависит от многих факторов, таких как природа металлов, условия приготовления, кинетика восстановления ионов металлов. Разница в скорости восстановления ионов металлов может быть определяющей в том, какой из металлов будет образовывать ядро, а какой-оболочку. Способность к образованию ядра уменьшается в ряду: Au>Pt>Pd>Rh, что объясняется различием в окислительно-восстановительных потенциалах ионов металлов и способности к образованию координационных связей полимер- ион металла.

При одновременном восстановлении в мягких условиях в спиртах в присутствии поливинилпирролидона смесей двух благородных металлов получены биметаллические кластеры со структурой ядро-оболочка [11].

Механизм образования биметаллических кластеров со структурой ядро-оболочка состоит из нескольких стадий (Рис.2) [11]:

1. Формирование координационных связей ионов металлов различной природы с функциональными группами полимеров
2. Восстановление координированных ионов до нуль валентного состояния с образованием ядра из быстро восстанавливающихся ионов одного металла с агрегацией и образованием ядра.
3. Восстановление ионов второго металла с формированием оболочки.

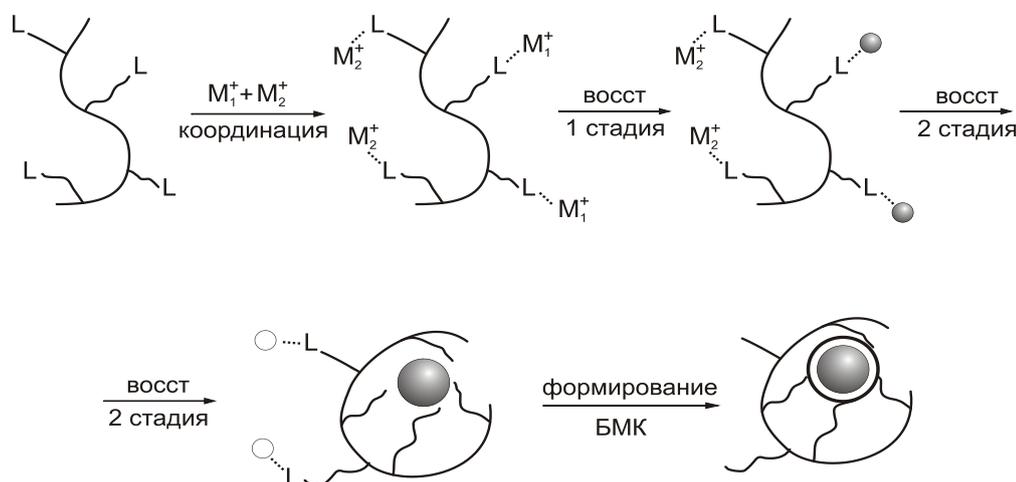


Рисунок-2. Схема получения БМК методом одновременного восстановления [11].

Устойчивые наносплавы самария и кобальта, проявляющие ферромагнитные свойства при комнатной температуре, были получены нагреванием раствора хлористого самария и ацетилацетата кобальта в присутствии поливинилпирролидона при 300 °С. Изменения в UV-VIS спектре во время синтеза наночастиц самария и кобальта показывают, что полоса поглощения при 250 нм, характерная для ионных частиц, исчезает через 2 часа нагревания, что свидетельствует о превращении ионных частиц в атомы металлов. Картина, полученная в просвечивающем электронном микроскопе, дает средний размер частиц около 33 нм с узким распределением по размерам. Состав полученных биметаллических кластеров -  $SmCo_5$ . Методом рентгеновской диффракции определена структура кристаллов, одинаковая с таковой сплавов  $SmCo_5$  и идентичная структуре кристаллов  $CaCu_5$ . Полученный композит обладает достаточно хорошими ферромагнитными свойствами при комнатной температуре и перспективен как материал для сверхплотной записи [13].

Легко обрабатываемый гибридный термоэлектрический материал был получен одновременным восстановлением хлористого висмута и этоксида теллура боргидридом в этаноле при 0 °С в присутствии поливинилпирролидона. Синтезированные биметаллические наночастицы имели средний диаметр 6,9 нм, причем они были низкокristаллическими и неустойчивыми на воздухе. Размер наночастиц растет при кипячении в этаноле до 18,4 нм. [13].

Для увеличения размера исходных наночастиц, повышения их устойчивости на воздухе и кристалличности они были подвергнуты тепловой обработке в различных спиртах при температурах кипения, причем, чем выше температура рефлюкса, тем больше размер наночастиц. Так в этиленгликоле при 198 °С диаметр частиц равен 60 нм по сравнению с этиловым спиртом, где размер частиц равен 14 нм. Таким образом можно контролировать размер и кристалличность наночастиц  $Bi_2Te_3$  подбором времени тепловой обработки и температуры рефлюкса.

Наночастицы металлов являются прогрессивными материалами нового типа для хранения водорода, причем изучены в этом отношении в основном монометаллические кластеры со структурой твердых растворов [14], в то время как, биметаллические кластеры со структурой ядро-оболочка практически не исследованы. В [14] изучены БМК палладия и платины со структурой ядро-оболочка и показано, что они могут хранить большее количество водорода, чем наночастицы палладия, хотя емкость хранения водорода для сплавов палладия/платины с любым содержанием платины меньше, чем таковая для чистого палладия.

В [15] были изучены структура и водород-сберегательные свойства БМК наночастиц с ядром палладия и оболочкой из иридия или золота. Эти кластеры были получены восстановлением  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2 \text{Ir Cl}_6$  или  $\text{H}_2\text{AuCl}_4$  в водно-этанольном растворе поливинилпирролидона. Размеры наночастиц, определенные методом просвечивающей электронной микроскопии, оказались равными 7, 9,2 и 8,4 нм. для Pd, Pd/Ir и Pd/Au соответственно. Количество адсорбированного водорода для биметаллических кластеров Pd/Ir и Pd/Au равно соответственно 0,50 и 0,11, что указывает на зависимость адсорбции от природы металла оболочки.

Коллоидно- дисперсные биметаллические кластеры готовились смешением двух типов наночастиц металлов в спиртовых растворах поливинилпирролидона, это так называемый метод самоорганизации. Получены БМК с различной структурой, охарактеризованной методами видимой спектроскопии и рентгеновской дифракции. Способность к образованию ядра убывает в ряду: Au>Pt>Pd>Rd [16].

Предложен метод синтеза пленок полиамидоимидов, содержащих моно-(Pd,Ag) и биметаллические (Pd/Ag,Pd/Pb,Pd/Cu,Pd/Co) кластеры. Восстановителем служил боргидрид натрия. Результаты изучения этих пленок методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показали, что наночастицы в пленке имеют размер 1-3 нм с узким распределением [17].

Большое число исследований посвящено каталитическим свойствам биметаллических кластеров наночастиц [4].

Оказалось, что биметаллические кластеры являются более активными катализаторами, чем соответствующие монометаллические. Так каталитическая активность биметаллических кластеров структуры ядро (Pt)- оболочка (Pd) зависит от состава кластеров в реакции парциального гидрирования 1,3-циклооктадиена в циклооктен. В этой реакции платина неактивна, а палладиевый кластер имеет высокую активность. Максимальная каталитическая активность соответствует составу кластера Pt/Pd=4/1 и выше каталитической активности палладиевого монокластера более чем в два раза. При мольном соотношении 4/1 биметаллический кластер имеет полную структуру ядро-оболочка, а именно 13 атомов платины образуют ядро, а 42 атома палладия окружают ядро одноатомным слоем, образуя оболочку, так что все атомы палладия, которые каталитически активны располагаются на поверхности и окружают атомы платины, расположенные в ядре кластера частиц. Высокая каталитическая активность может быть объяснена электронным воздействием соседних атомов платины на поверхностные атома палладия [4].

Биметаллический кластер платины и кобальта (3:1) был синтезирован в присутствии стабилизатора – поливинилпирролидона. Селективность такого биметаллического катализатора в процессе гидрирования коричневого альдегида в соответствующий спирт составляла 99,82% [18].

Интересные результаты получены для биметаллических кластеров золота и платины в водном растворе термочувствительного полимера-полиизопропилакриламида в качестве стабилизатора коллоидной дисперсии. Изучены каталитические свойства этих кластеров. Показано большое влияние повышения температуры на каталитическую активность такой системы вследствие перехода макромолекул полиизопропилакриламида из развернутого в сжатое состояние [19].

Полимер-протектированные биметаллические кластеры золота и платины со структурой ядро-оболочка были получены восстановлением в водноспиртовых растворах поливинилпирролидона. Они были опробованы для индуцированной видимым светом реакции выделения водорода [20].

Восстановлением гидразином в присутствии полиметилметакрилата получен композит железа и никеля с магнитными свойствами [21].

Показано усиление поверхностного плазмонного резонанса различных биметаллических кластеров, включающих золото, серебро, медь или алюминий. На основе этих кластеров со структурой сплавов созданы волоконно-оптические сенсоры. Использование биметаллических кластеров в оптико-волоконных сенсорах оказалось более предпочтительным, чем монометаллических сплавов из чистых металлов [22].

В последнее время наряду с биметаллическими получены триметаллические кластеры (ТМК) наночастиц металлов [11,23].

Использован метод физического смешивания наночастиц различных металлов или метод самоорганизации, идущий в мягких условиях. Триметаллические кластеры образуются путем покрытия биметаллических кластеров третьим металлом без разрушения структуры ядро-оболочка биметаллического кластера [4].

Тройные структуры типа ядро-оболочка были получены комбинацией восстановления связанным водородом боргидрида натрия и одновременного восстановления в спиртах с процессом физического смешения [23,24]. Один из методов получения триметаллического кластера наночастиц, например, золото–платина-родий состоит в первоначальном синтезе биметаллического кластера золото-платина одновременным восстановлением в спиртах в присутствии протектора-поливинилпирролидона. Затем получают коллоидную дисперсию родия, которая смешивается с дисперсией БМК золото–платина. В результате процесса самоорганизации получается триметаллический кластер золото(ядро)-платина (промежуточный слой)-родий (оболочка) (Рис.3) состава 1:4:20.

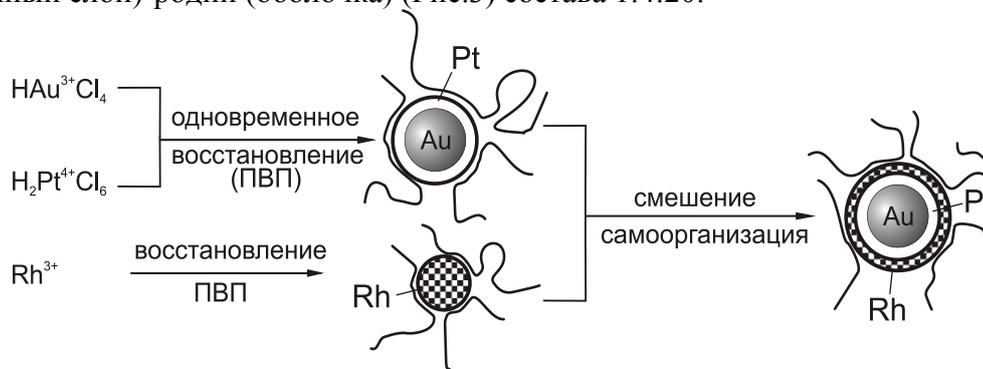


Рисунок – 3. Схема получения ТМК комбинацией одновременного восстановления и процесса самоорганизации [11].

Электронномикроскопические снимки показывают, что триметаллические кластеры достаточно малы по размерам и имеют узкое распределение, характерное для процесса самоорганизации. Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и ПЭМ с фильтрацией энергии подтверждают тройную структуру кластера золото (ядро) – платина (промежуточный слой) – родий (оболочка). Приготовленные таким комбинированным методом триметаллические кластеры обладают более высокой каталитической активностью не только чем любой вид монометаллического или биметаллического кластеров, но и триметаллического кластера, приготовленного физическим смешиванием дисперсии наночастиц родия и кластера серебро/платина [24].

Образование тройных структур ядро-промежуточный слой-оболочка было подтверждено в случае триметаллических кластеров Pt(ядро)/Pd (промежуточный слой)/Rh(оболочка) и Pt(ядро)/ Ag (промежуточный слой)/ Rh(оболочка), приготовленных путем самоорганизации [24].

Стабилизированный поливинилпирролидоном кластер Pd/Ag/Rh (1:2:36) имеет размер 3.5 нм, в то время как исходный биметаллический кластер Pd/Ag (1:2) с инвертированной структурой ядро-оболочка и наночастицы чистого родия имеют размеры 6,8 и 2,5 нм соответственно. Каталитическая активность триметаллического кластера Pd/Ag/Rh, приготовленного с использованием метода самоорганизации в гидрировании олефинов самая высокая среди моно-, би-, и триметаллических кластеров наночастиц, полученных другими методами.

Нужно отметить, что триметаллические кластеры с меньшими размерами имеют более высокую каталитическую активность чем ТМК больших размеров. Значение имеет также молярное отношение компонентов кластеров. Взяв БМК с инвертированной структурой Pd / Ag (1:2) с  $d = 2,5 \text{ нм}$ ., получен ТМК Pd/Ag/Rh с наивысшей каталитической активностью при молярном соотношении палладий/серебро/родий равном 1:2:13,5.

Таким образом синтез кластеров наночастиц различной иерархии – монометаллических, биметаллических и триметаллических – расширяет возможности варьирования их свойств, в том числе каталитических, магнитных, спектральных и др.

#### Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М. Техносфера, 2005. 336 с.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М. Химия 2000, 672 с.
3. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // J. Macromol. Sci. Chem., 1979, V.A13, P. 633.
4. Toshima N. Nanoscopic structure and function of polymer-protected metal clusters // Macromol. Symp. 2000, V. 156, P.45
5. Zakarina N., Bekturov E. // Chinese J. Catalysis, 2008, V. 29, P. 1165.
6. Шмаков С.Н., Искаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. // Изв. НАН РК Серия хим., 2008 №3, С. 54.
7. Литманович О.Е. Закономерности взаимодействий макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез золы полимер металлических нанокомпозитов // Высокомолекул. соед. 2008, Т. А 50, с.1370
8. Toshima N. in Nanoscale Materials, L.M.LisMarzan, P.V. Kamat (Eds.) Kluwer Acad. Publ., Boston, 2003, P.77-96
9. Toshima N., Yonezawa T. Polymer-protected bimetallic clusters // New J.Chem, 1998, V.22, P.1179
10. Lee A.F., Baddaley C. S., Hardacre C. // Structural and catalytic properties of novel Au/Pd bimetallic colloid particles: EXAFS, XRD ad acetylene coupling // J. Phys.chem.. 1995 V.99, P. 60-96
11. Toshima N. Capped bimetallic and trimetallic nanoparticles for catalysis and information technology // Macromol. Symp. 2008, V.270,P.27
12. Yonezawa T., Toshima N. Synthesis of bimetallic clusters protected by polymers // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995, V.91, P. 4111.
13. Toshima N. Macromolecule-metal nanoparticle complexes for novel development of information technology and energy conversion // Macromolec. Symp. 2006, V.935, P.1-8
14. Yamanchi M., Kitegawa H. Hydrogen-storage materials on the base of metallic nanoparticles clusters // Synth Metals, 2005, V. 153, P.353
15. Kobayashi H., Yamanchi M., Kitegawa H. Control of hydrogen-storage capacity for Pd/M dimetallic nanoparticles with shell metals (M=Ir, Pt,Au). 12 IUPAC Int. Symp. MacroMolecular Complexes, Fukuoka, Japan, 2007, P.89
16. Toshima N. Polymer –protected bimetallic clusters with various alloying structures // Macromol. Symp. 1996, 105, P.111-118
17. Troger L., Hurnefeld H., Hunes S. et al. Structural characterization of catalytically active metal nanoclusters in poly(amide imide) films with high metal loading // J. Phys. Chem.B. 1997, V.101, P.1279
18. Wei-Yon Yu, Yuan Wang, Han Fan Lin, Wen Zheng. Bimetallic cluster Pt/Co stabilized by polyvinylpyrrolidone // Polym. Adv. Tech. 1996, N8, P.719-722
19. Chun-Wei Chen., Akashi M. Temperature-responsive catalytic activity of polyisopropylacrylamide-protected Au/Pt bimetallic nanoparticles in aqueous solutions // Polym. Adv. Tech. 1999, N1-2, P. 127-133
20. Toshima N. Preparation of polymer-protected gold/platinum bimetallic clusters and their application to visible light-induced hydrogen evolution // Chem. Lett, 1993, P.1611
21. Go Xing Zhu. Composite of polymethylmethacrylate and Fe/Ni with magnetic properties // Chem. Lett. 2005, V.34, p.1680
22. Sharma A.K. Mohr C.S. On the performance of surface plasmon resonance based fibre-optic sensor with different bimetallic nanoparticle alloy combination // J. Phys.D. Appl. Phys. 2008, V. 41, P. 55106.
23. Toshima N., Ito R., Matsushita T., Shiraishi Y. Triple metallic clusters // Catalysis Today, 2007, V.122, P. 239
24. Matsushita T. Toshima N., Triple metallic clusters prepared by selforganization method // Bull.Chem.Soc.J.2007,V.80 p.1217

Поступила 30 марта 2009 г.

## ГЕОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОСНОВА ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ПОДРАБОТАННОГО МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД

**Ким Н.Х., Сатов М.Ж., Ли А.Н.**

*Казахский национальный технический университет им.К.И.Сатпаева*

В решении прогнозных задач в настоящее время открываются новые возможности использования результатов аналитических исследований механики горных пород. Эти возможности реализуются в разработанной геомеханической основе оценки состояния подработанного массива горных пород для прогноза катастрофических последствий подземных разработок.

**Введение.** Техногенное воздействие на природу может вызвать в земной коре процессы деформирования и разрушения, приводящие к землетрясениям, являющимся актами разрядки существующих тектонических напряжений. В результате страдают промышленные объекты, жилые дома и другие инженерные сооружения.

Интенсивные масштабные горные работы на месторождениях полезных ископаемых приводят к изменению геодинамического режима территорий, выражающемуся в увеличении параметров сдвижения горных пород, формировании наведенной сейсмичности, в усилении проявлений горного давления в выработках и целиках.

Последние, в свою очередь, создают в районах размещения объектов промышленности условия для возникновения техногенных катастроф и требуют своевременного их прогноза.

Одними из прогностических деформационных признаков сейсмических катастроф являются оседание и скорость оседания земной поверхности, так как добыча полезных ископаемых обычно приводит к нарушению сплошности подрабатываемых толщ: оседанию и последующему разрушению, т.е. сейсмичности.

**Геомеханическая основа оценки состояния подработанного массива горных пород.**

Для оценки состояния выработанных пространств использована зависимость деформации среды от напряжения и механических свойств, которая в простейшем случае для упругой среды задается законом Гука:

$$\varepsilon = \sigma/E, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  - деформация;

$\sigma$  - напряжение;

**E - модуль упругости.**

Для неоднородной толщи вмещающих пород и руд эквивалентный модуль упругости можно представить в виде:

$$E = \left( \sum_{i=1}^N E_i h_i \right) / \sum_{i=1}^N h_i, \quad (2)$$

где  $E_3$  – эквивалентный модуль упругости;

$E_i$  – модуль упругости вмещающих пород или руд;

$h_i$  - мощность вмещающих пород или руд.

Для конкретных вмещающих пород и руд формулу (2) можно переписать:

$$E = \left( \sum_{i=1}^{N_{пор}} E_i H_i + \sum_{i=1}^{N_{руд}} E_i m_i \right) / \left( \sum_{i=1}^{N_{пор}} H_i + \sum_{i=1}^{N_{руд}} m_i \right), \quad (3)$$

где  $E_3$  – эквивалентный модуль упругости;

$H_i$  – мощность вмещающих пород;

$m_i$  - мощность рудных залежей.

Обратная к модулю упругости величина  $1/E$  – податливость, характеризующая деформируемость среды, в конечном итоге определяет оседание земной поверхности: чем меньше  $E$ , тем больше деформация или оседание.

При отработке залежи с мощностью  $m_i$  задается  $E_i = 0$  для соответствующей залежи. При этом  $E$  в целом уменьшается пропорционально числу отработываемых залежей с большими мощностями. Следовательно, оседание над отработанным участком оказывается

больше, чем над неотработанным. Над разрушенной потолочной  $\sum_{i=1}^N h_i = H_M$ , при этом эквивалентный модуль  $E_3$  над потолочной станет меньше его же значения над целиками. Это означает, что деформируемость массива над выработанным пространством окажется больше, чем над целиками.

Эти прогностические признаки  $E$  или  $1/E$  используются для детального определения на плане рассматриваемого участка оседания земной поверхности с учетом механических свойств вмещающих пород и рудных залежей, мощностей обрабатываемых залежей, наличия перекрытий и др.

Это позволяет установить зависимость текущего состояния массива от порядка отработки по глубине. Так, деформация неоднородной (кусочно-однородной) толщи определяется выражением:

$$\varepsilon = \sigma_1/E_1 + \sigma_2/E_2 + \dots + \sigma_n/E_n, \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  - деформация толщи;

$\sigma_2$  - напряжение;

$E_2$  - модуль упругости.

Связывая напряжения через объемный вес и глубины залегания породных слоев и рудных залежей, можно вести расчет непосредственно по формуле:

$$\varepsilon = \gamma_1 H_1/E_1 + (\gamma_1 H_1 + \gamma_2 H_2)/E_2 + \dots + (\gamma_1 H_1 + \gamma_2 H_2 + \dots + \gamma_N H_N)/E_N, \quad (5)$$

где  $\gamma_1$  - объемный вес первого слоя пород;

$H_1$  - его глубина;

$E_1$  - модуль упругости этого слоя пород.

Для отработанной рудной залежи следует принять  $\gamma_i = 0$  при сохранении  $H_i$  и  $E_i$ . Нетрудно видеть, что в зависимости от разной последовательности отработки рудных залежей по глубине можно получить разные значения деформации  $\varepsilon$ .

В целях аналитической оценки состояния выработанного пространства по оседаниям земной поверхности обратимся к формуле Мухшешвили Н.И.:

$$\eta = \gamma H_M l_3 (1 - \nu^2)/E_y, \quad \text{м} \quad (6)$$

где  $\eta$  - величина прогиба, м;

$\gamma$  - удельный вес пород, кг/м<sup>3</sup>;

$H_M$  - глубина залегания породы-моста, м;

$l_3$  - эквивалентный пролет, м;

$\nu$  и  $E_y$  - упругие свойства переслаивающейся трещиноватой толщи пород.

Согласно наследственной теории ползучести горных пород Ж.С.Ержанова [1] оседание во времени можно получить из этого выражения путем замены упругого модуля  $E_y$  на упругий оператор-функцию от времени  $E_t$ , т.е.:

$$\eta_t = \gamma H_M l_3 \frac{I - V^2}{E_t}, \quad (7)$$

$$\text{где } E_t = E(1 - E^*) = E[1 - \beta \mathcal{E}_\alpha^*(-\beta)], \quad (8)$$

$$\beta = \delta \Gamma(1 - \alpha);$$

$\mathcal{E}_\alpha^*(-\beta)$  - спецоператор Работнова;

$\alpha$  и  $\delta$  - параметры ползучести.

Спецоператор Работнова  $\mathcal{E}_\alpha^*(-\beta)$  имеет ряд замечательных свойств, способствующих решению задач теории ползучести. Для более простого двухпараметрического ядра ползучести Абеля с параметрами  $\alpha$ ,  $\delta$  с использованием аппроксимации функции  $\mathcal{E}_\alpha^*(-\beta)$  можно получить:

$$E_t = E e^{-\omega t} t^{1-\alpha} \quad (9)$$

где  $\omega = (1 - \alpha)^{1-\alpha}$ .

Тогда оседание с учетом ползучести массива определяется:

$$\eta_t = \gamma H_M l_0 \frac{1 - \nu^2}{E} \cdot e^{\omega \beta t^{1-\alpha}} \quad (10)$$

Как видно, с ростом времени  $t \rightarrow \infty$  с учетом  $\omega > 0, \beta > 0$   $e^{\omega \beta t^{1-\alpha}} \rightarrow \infty$  и  $\eta_t \rightarrow \infty$ , т.е. оседание растет с течением времени.

Ж.С.Ержановым и Ю.Н.Серегиним в лабораторных условиях определены параметры упругости и ползучести пород  $\alpha \approx 0.7$  и  $\delta_{\text{лаб}} \approx 6 \cdot 10^{-3}$ . Как показано в [2], в натуральных условиях вблизи одиночных горных выработок натурные значения  $\delta_{\text{нат}}$  на порядок выше лабораторного значения  $\delta_{\text{лаб}}$ , т.е.  $\delta_{\text{нат}} \approx \delta_{\text{лаб}} \approx 6 \cdot 10^{-2} \approx 0.06$ .

Исследование процесса ползучести массива без допущения об ограниченности времени стабилизации проведено в работе [3] на базе более сложной методики приближенного расчета параметра ползучести и длительной прочности пород с учетом их поврежденности.

Один из подходов описания геомеханики изменения пролета выработанного пространства во времени и его влияния на процесс оседания массива заключается в следующем.

Хотя длительная прочность целиков и потолочин происходит непрерывно, изменение же пролета происходит скачкообразно в моменты разрушения целиков и потолочин. Так, обозначив эти моменты через  $t_1, t_2, \dots, t_i, \dots$ , а соответствующие приращения к первоначальному пролету  $\Delta l_{\text{э}1}, \Delta l_{\text{э}2}, \dots, \Delta l_{\text{э}i}, \dots$ , величину общего пролета запишем в виде:

$$l_3 = l_{\text{э}0} + \Delta l_{\text{э}1} + \Delta l_{\text{э}2} + \dots + \Delta l_{\text{э}i} + \dots \quad (11)$$

Однако реализация прироста пролета протекает в сочетании с проявлением свойств ползучести массива, аналитическое описание которого остается довольно сложным.

До момента  $t_1$  оседание определяется выражением (8), а в момент времени  $t_1$  равно:

$$\eta_{t=t_1}^n = \gamma \cdot H_M \frac{1 - \nu^2}{E} l_{\text{э}0} e^{\omega \cdot \beta \cdot t_1^{1-\alpha}} \quad (12)$$

В этот момент из-за прироста пролета  $l_{\text{э}0}$  на  $\Delta l_{\text{э}1}$  оседание мгновенно (упруго) прирастает на величину

$$\eta_{t=t_1}^y = \gamma \cdot H_M \frac{1 - \nu^2}{E} (l_{\text{э}0} + \Delta l_{\text{э}1}) \quad (13)$$

Тогда общее оседание в момент времени  $t_1$  будет равно:

$$\eta_{t=t_1}^{\text{общ}} = \eta_{t=t_1}^n + \eta_{t=t_1}^y = \gamma \cdot H_M \frac{1 - \nu^2}{E} \left[ l_{\text{э}0} e^{\omega \cdot \beta \cdot t_1^{1-\alpha}} + (l_{\text{э}0} + \Delta l_{\text{э}1}) \right] \quad (14)$$

В дальнейшем оседание описывается выражением

$$\eta_{t>t_1} = \gamma H_M \frac{1 - \nu^2}{E} \left[ l_{\text{э}0} e^{\omega \cdot \beta \cdot t_1^{1-\alpha}} + (l_{\text{э}0} + \Delta l_{\text{э}1}) \right] e^{\omega \cdot \beta \cdot (t-t_1)^{1-\alpha}} \quad (15)$$

Для того, чтобы определить оседание в момент  $t_2$  повторим вышеприведенный алгоритм:

$$\eta_{t=t_2}^n = \gamma \cdot H_M \frac{1 - \nu^2}{E} \left[ l_{\text{э}0} e^{\omega \cdot \beta \cdot t_1^{1-\alpha}} + (l_{\text{э}0} + \Delta l_{\text{э}1}) \right] e^{\omega \cdot \beta \cdot (t_2-t_1)^{1-\alpha}} \quad (16)$$

$$\eta_{t=t_2}^y = \gamma \cdot H_M \frac{1 - \nu^2}{E} \left[ (l_{\text{э}0} + \Delta l_{\text{э}1} + \Delta l_{\text{э}2}) \right] \quad (17)$$

$$\eta_{t=t_2}^{\text{общ}} = \gamma \cdot H_M \frac{1 - \nu^2}{E} \left[ l_{\text{э}0} e^{\omega \cdot \beta \cdot t_1^{1-\alpha}} + (l_{\text{э}0} + \Delta l_{\text{э}1}) e^{\omega \cdot \beta \cdot (t_2-t_1)^{1-\alpha}} + (l_{\text{э}0} + \Delta l_{\text{э}1} + \Delta l_{\text{э}2}) \right] \quad (18)$$

Оседание в дальнейшем при  $t > t_2$  описывается выражением:

$$\eta_{t > t_2} = \gamma \cdot H_M \cdot \left[ e^{\varpi \cdot \beta \cdot t_1^{1-\alpha}} + (l_{\vartheta_0} + \Delta l_{\vartheta_1}) e^{\varpi \cdot \beta \cdot (t_2 - t_1)^{1-\alpha}} + (l_{\vartheta_0} + \Delta l_{\vartheta_1} + \Delta l_{\vartheta_2}) e^{\varpi \cdot \beta \cdot (t - t_2)^{1-\alpha}} \right]$$

Нетрудно записать алгоритм для момента любого  $t_i$ , и времен  $t > t_i$ :

$$\eta_{t > t_i} = \eta_{t-t_i}^{общ} \cdot l^{\varpi \cdot \beta \cdot (t-t_i)^{1-\alpha}} \quad (19)$$

имея в виду, что

$$\eta_{t=t_i}^{общ} = \eta_{t=t_i}^n + \eta_{t=t_i}^y \quad (20)$$

Таким образом, зная геометрические параметры выработанного пространства и физико-механические свойства пород и руд можно аналитически оценить возможные деформации земной поверхности над очистным пространством.

В аналитическом аспекте более сложной задачей является описание скорости оседания. Дело в том, что как показано выше, само оседание является сложной функцией времени, зависящей как от ползучести пород, так и от скачкообразно изменяющегося пролета очистной выработки.

Ограничимся определением скорости оседания от ползучести пород при  $l_{\vartheta} = const$ :

$$\frac{d}{dt} \eta_t = \dot{\eta}_t = \gamma \cdot H_M l_{\vartheta} \frac{(1-\nu^2)}{E} \cdot \frac{d}{dt} (e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}}) = \eta \cdot \varpi \cdot \beta \frac{e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}}}{t^{\alpha}} \quad (21)$$

Как видно, при  $t \rightarrow \infty$ ,  $e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}} \rightarrow \infty$  и  $t^{\alpha} \rightarrow \infty$ , т.е. имеем неопределенность вида  $\frac{\infty}{\infty}$ .

Применяя правило Лопиталья для раскрытия этой неопределенности имеем:

$$\begin{aligned} \frac{(e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}})'}{(t^{\alpha})'} &= \frac{\varpi \cdot \beta}{\alpha} \cdot \frac{e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}}}{t^{2\alpha-1}} \\ \frac{(e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}})''}{(t^{\alpha})''} &= \left( \frac{\varpi \cdot \beta}{\alpha} \right)^2 \cdot \frac{e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}}}{t^{3\alpha-2}} \\ \frac{(e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}})^{(n)}}{(t^{\alpha})^{(n)}} &= \left( \frac{\varpi \cdot \beta}{\alpha} \right)^n \cdot \frac{1}{(2\alpha-1) \dots (n\alpha-n+1)} \cdot \frac{e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}}}{t^{n\alpha-n+1}} \end{aligned} \quad (22)$$

Рассматривая  $n\alpha - n + 1 < 0$ , имеем

$$n(1-\alpha) > 1, \text{ т.е. } n > \frac{1}{1-\alpha} \quad (23)$$

В виду того, что  $\alpha \approx 0.7$  начиная с  $n > 1/0.3 = 3.3 \approx 4$  соответствующая производная стремится к  $\infty$ . Другими словами, скорость оседания неограниченно растет.

Для того, чтобы знать с какого времени произойдет такой процесс необходимо проводить дополнительные исследования:

$$\frac{d}{dt} (\dot{\eta}_t) = \frac{d}{dt} \left( \frac{e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}}}{t^{\alpha}} \right) = 0 \quad (24)$$

$$\frac{e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}}}{(t^{\alpha})^2} (\varpi \cdot \beta - \alpha \cdot t^{\alpha-1}) = 0 \quad (25)$$

Здесь  $e^{\varpi \cdot \beta \cdot t^{1-\alpha}} \neq 0$ ,  $(t^{\alpha})^2 \neq 0$ , следовательно

$$\varpi \beta - \alpha t^{\alpha-1} = 0, \quad (26)$$

$$\text{откуда } t_*^{\alpha-1} = \frac{\varpi \cdot \beta}{\alpha} \text{ или } t_*^{1-\alpha} = \frac{\alpha}{\varpi \cdot \beta},$$

$$\ln t_* = \frac{1}{1-\alpha} \cdot \ln \frac{\alpha}{\varpi \cdot \beta} \quad (27)$$

Однако для установления реального изменения скорости оседания согласно [4] следует отдавать предпочтение инструментальным данным, т.е. необходимо проведение натуральных мониторинговых наблюдений.

**Заключение.** Применение разработанной геомеханической основы оценки состояния подработанного горными работами массива горных пород позволит на начальном этапе с использованием математического аппарата механики горных пород аналитически оценить возможные просадки земной поверхности, а на завершающем этапе с использованием данных инструментального мониторинга осуществлять надежный прогноз ожидаемых техногенных катастроф.

**Литература:**

1. Ержанов Ж.С. Теория ползучести горных пород и ее приложение.- Алма-Ата: Наука, 1964.
2. Айтиалиев Ш.М., Ержанов Ж.С., Цай Т.Н., Ерофеев Л.М. Комплексное исследование неуставившегося горного давления в капитальных горизонтальных выработках // Проблемы механики горных пород.-Алма-Ата: Наука, 1966.
3. Айтиалиев Ш.М., Искакбаев А.И. Приближенный расчет параметров ползучести горных пород и длительной прочности с учетом повреждаемости // Актуальные проблемы механики деформируемого твердого тела.-Алма-Ата: Гылым, 1992, т.2.
4. Мониторинг массива горных пород на стадии доработки рудных месторождений.//Сатов М.Ж.-Автореф. дисс. на соиск. ученой степени докт. техн. наук. Алматы, 2000.

*Поступила 30 марта 2009 г.*

## ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ H<sub>2</sub>O В ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ПРИ МАЛЫХ ЭНЕРГОЗАТРАТАХ

**Ким С.Г.**

*E-mail:* [kimamsegoo@mail.ru](mailto:kimamsegoo@mail.ru)

Рассмотрена теоретическая возможность диссоциации молекул воды в заряженных наночастицах. Показано, что такая диссоциация может происходить при малых энергозатратах.

Пусть в некотором реакционном объеме осуществляется поток газообразного H<sub>2</sub>O. В этом объеме имеется электродная система из заземленного анода и катода из тонких (~10 мкм в диаметре) нитей, на которые подается высокое отрицательное напряжение (до 100 кВ). При подаче такого напряжения на тонких нитях катода происходит автоэлектронная эмиссия. Один вылетающий из катода электрон (e) заряжает (ионизирует) одну молекулу H<sub>2</sub>O по схеме



Известно, что молекула H<sub>2</sub>O может адсорбироваться (конденсироваться) на поверхности или другие молекулы H<sub>2</sub>O только при пониженных температурах. Однако, если среди хаотически движущихся электронейтральных молекул H<sub>2</sub>O имеется ион H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, то электронейтральные, но полярные молекулы H<sub>2</sub>O «выстраиваются, подтягиваются и прилепляются» к иону H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Такая «адсорбция», обусловленная электрическим зарядом H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> и полярностью молекул H<sub>2</sub>O, приводит к образованию квазичастиц из десятков, сотен, тысяч, нейтральных молекул H<sub>2</sub>O вокруг центрального иона H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Поскольку размеры квазичастицы

ложатся на нанометрический диапазон (1 – 1000 нм), то эту квазичастицу, очевидно, можно называть наночастицей. В такой наночастице могут происходить как обычные процессы, так и необычные, которые при обычных условиях в газообразном H<sub>2</sub>O не происходят или происходят с очень малой вероятностью.

Рост наночастицы вокруг иона H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> идет, хоть и быстро, но постепенно, молекула за молекулой. При каждом акте «подсоединения» молекулы H<sub>2</sub>O выделяется адсорбционная или конденсационная энергия, накапливаемая внутри наночастицы. При достижении некоторого критического числа m<sup>1</sup> «подсоединенных» молекул H<sub>2</sub>O, накопленной конденсационной энергии может быть достаточно, чтобы расщепить ион H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> по реакциям:



Далее, пусть образовались две наночастицы и реакции (2) и (3) произошли в обеих наночастицах. На эти реакции расходуется:

$$2(5.17 + 4.43) = 19.2 \text{ эВ энергии.}$$

Это энергии разрыва связей Н-ОН и О-Н в соответствии с процессами (2) и (3), которые взяты из справочной литературы. Такая энергия в двух наночастицах накапливается из конденсационной энергии при «подсоединении» критических чисел (m<sup>1</sup>) молекул H<sub>2</sub>O. Образующиеся в результате 4 атома Н и 2 атома О соединяются в 2 молекулы H<sub>2</sub> и одну молекулу O<sub>2</sub>. При этом выделяется 2 x 4.478 + 5.116 = 14.073 эВ энергии. Соответствующие энергии взяты из справочной литературы. Электронейтральные молекулы водорода и кислорода тепловым движением выводятся (выбрасываются) из наночастиц.

Оставшиеся в результате реакций (2), (3) два электрона (по одному в каждой наночастице) заряжают ближайшие молекулы H<sub>2</sub>O внутри соответствующих наночастиц. Это начало нового цикла. В каждом цикле электрон один раз «прилипает» к молекуле H<sub>2</sub>O и один раз «отлипает» от нее. Поэтому энергия сродства к электрону молекулы H<sub>2</sub>O компенсируется энергией ионизации очередной молекулы H<sub>2</sub>O и из общего энергетического баланса исключается.

Итак, для разложения двух молекул H<sub>2</sub>O требуется энергии 19.2 эВ.

Источники же энергии (образование двух молекул H<sub>2</sub>, и одной молекулы O<sub>2</sub>) дают соответственно 8,957 эВ и 5,116 эВ.

Следовательно, 19.2 – (8.957 + 5.116) = 5.127 и

5.127 эВ недостает для энергетического баланса. Но 0.414 эВ выделяется при образовании наночастиц на одну молекулу H<sub>2</sub>O. Упомянутое выше критическое число m<sup>1</sup>, помноженное на 0.414 и помноженное на 2 (две наночастицы) должно дать недостачу энергии.

$$m^1 \times 0.414 \times 2 = 5.127$$

Отсюда можно оценить критическое число m<sup>1</sup>.

$$m^1 = 5.127 : (0.414 \times 2) = 6,192$$

Оказалось, менее 7 молекул H<sub>2</sub>O. Но это в первом цикле, т.е. при первичной ионизации молекулы H<sub>2</sub>O. Далее, при вторичной ионизации молекул H<sub>2</sub>O освободившимися электронами внутри наночастиц из 6 молекул H<sub>2</sub>O вокруг центральных ионов H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> происходит дальнейший рост наночастиц, и при достижении некоторого другого критического числа m<sup>2</sup> могут произойти реакции (2) и (3) с образованием двух молекул H<sub>2</sub> и одной молекулы O<sub>2</sub>. Поскольку процессы (2) и (3) во втором цикле происходят при других условиях, в условиях первичных наночастиц, то справедливо ожидать, что m<sup>2</sup> отличается от m<sup>1</sup>, скорее всего

$$m^1 < m^2$$

поскольку адсорбционная (конденсационная) энергия адсорбируемых молекул H<sub>2</sub>O распределяется на большее количество молекул растущих наночастиц.

Логически продолжая цепочку рассуждений на дальнейшее укрупнение наночастиц, можно утверждать, что

$$m^1 < m^2 < m^3 \dots < \dots < m^n,$$

где  $n$  – номер цикла. Число циклов определяется временем существования наночастиц до потери ими заряда на аноде или в процессе неупругого столкновения с другими наночастицами.

Другим источником энергии может быть сама газообразная среда молекул  $H_2O$ . Если температура среды в рассматриваемом процессе понижается, то это однозначно свидетельствует о заборе энергии на процесс. Но расчеты с привлечением теплоемкости водяного пара не обязательно отражают истинные величины “энергосбора”, поскольку газообразная среда в реакционном объеме не является изолированной системой, и теплообмен через стенки с внешней (воздушной) средой протекает достаточно интенсивно. Кроме того, изменение температуры потока вовсе не эквивалентно изменению температуры в наночастицах, особенно в центральных областях вокруг ионов  $H_2O^+$ , где происходят основные процессы.

Таким образом, в газообразной среде молекул  $H_2O$  с электрически заряженными наночастицами имеются как минимум следующие источники энергии:

1. Конденсационная (адсорбционная) энергия молекул  $H_2O$ ;
2. Энергии образования молекул  $H_2$  и  $O_2$ ;
3. Тепловая энергия газообразного потока молекул  $H_2O$ .

Возможны и другие источники энергии, например, космические лучи, которые могут играть роль не столько «количественных энергоисточников», сколько «качественных», в роли «запускателей процессов», подобно тому, как легкое прикосновение к одной костяшке домино приводит к последовательному падению огромного множества других костяшек. Однако, только рассмотренных трех источников энергии может быть достаточно для диссоциации молекул  $H_2O$ .

Видно, что оценки даже в первом (грубом) приближении дают необходимый энергетический баланс, т.е. соответствие (равенство) между энергией необходимой (поглощаемой) и энергией выделяемой.

Следовательно, процесс диссоциации молекул  $H_2O$  «разрешается» Законом Сохранения Энергии. Это – главный и принципиальный результат рассмотренной теоретической схемы диссоциации молекул  $H_2O$  в среде с электрически заряженными наночастицами при малых энергозатратах.

В действительности, конечно, все сложнее, и суммы выделяемой энергии будет недостаточно, поскольку не учтены потери (диссипация) энергии в реакционном объеме и другие возможные энергозатратные процессы. Поэтому, система требует обязательного «вложения» энергии извне. Такая энергия необходима, например, хотя бы для эмиссии электронов в реакционный объем и перемещения наночастиц к аноду. Но важно, то что «вкладываемая» энергия гораздо меньше, чем необходимая для диссоциации молекул. А это и означает возможность диссоциации молекул при малых энергозатратах без кажущегося выхода за рамки закона сохранения энергии [1,2].

#### Литература

1. Ким Сен Гук. Диссоциация молекул в газовой среде с наночастицами при малых энергозатратах. Известия НТО «КАХАК», № 3 (22), С. 71-76.
2. Sen Kim. HÖREN WIR AUF, UNSEREN PLANETEN ZU ERHITZEN! Отдельное издание (брошюра) Европейской Академии Естественных Наук (Europäischen Akademie der Naturwissenschaften), Ганновер, 2009, 16 стр.

Поступила 25 января 2009 г.

### НАДЕЖНОСТЬ НАСОСНЫХ СТАНЦИЙ СИСТЕМ ВОДООТВЕДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Наурызбаев Е. М.

ЮКГУ им. М. Ауезова, г. Шымкент, E-mail: [amirxan1979@mail.ru](mailto:amirxan1979@mail.ru)

При исследовании надежности канализационных насосных станции надо исходить из того, что они наиболее взрыва - и пожароопасные.

Известно, что канализационные насосные станции перекачивают производственные сточные воды на очистные сооружения или доочистку, а также шлам, осадки, активный ил, осветленные стоки и др. При перекачке в воздушную среду могут выделяться пары и газы горючих веществ, содержащихся в производственных стоках. Это может происходить при авариях – разрыве труб и соединений, а также при нормальном режиме работы через неплотности в различных соединениях. Выделение паров и газов горючих веществ приводит к пожарам и взрывам в помещениях насосных станций.

Для оценки взрыво и пожароопасности канализационных насосных станций были проведены долговременные натурные исследования на ряде предприятий нефтеперерабатывающей, химической и нефтехимической промышленности. Определялось содержание горючих веществ в перекачиваемых производственных стоках и концентрации парогазовоздушных смесей (ПГВС) легковоспламеняющихся и горючих жидкостей и газов в воздушных зонах помещений насосных станций различного назначения.

Исследования показали, что концентрация горючих веществ в производственных стоках колеблется в широком диапазоне в зависимости от технологического процесса конкретного предприятия и применяемых веществ и составляет  $10-350000 \text{ мг.л}^{-1}$ . В воздушных зонах помещений канализационных насосных станций были обнаружены концентрации ПГВС различных горючих веществ (ЛВЖ, ГЖ) от 10 до  $12500 \text{ мг.м}^{-3}$  [1].

Управление канализационными насосными станциями рассмотрим на примере автоматизации канализационных насосных станций г. Тараз. Канализационная сеть г. Тараз имеет 4 канализационных насосных станций (КНС) (см. табл. 1).

Каждая из КНС имеет индивидуальные особенности, связанные с применением оборудования различных марок, а также количеством основного и резервного оборудования. На КНС используется 4 марок насосов, в том числе погружных; в зависимости от производительности станции число рабочих насосов колеблется от 2 до 3. Оборудование КНС имеет высокий процент износа, который на отдельных (особенно ведомственных) станциях достигает 100 %. Для эффективного и оперативного принятия решений ремонтной службе необходим большой объем справочной информации о фактическом оснащении КНС и текущем состоянии оборудования.

Основные задачи, решаемые при внедрении системы управления технологическими процессами (АСУ ТП) КНС: получение полной и достоверной информации о ходе технологического процесса и техническом состоянии оборудования, повышение надежности и увеличение продолжительности работы оборудования, исключение аварийных ситуаций, сокращение сроков аварийно-восстановительных работ, высвобождение человека на участках с вредными условиями труда и использование его потенциала на качественно высоком уровне. При выборе технических средств автоматизации был проведен анализ технико-экономических показателей средств, предлагаемых на рынке.

Современный уровень развития электроники позволяет достаточно легко обеспечить широкий набор функциональных возможностей технических средств АСУ ТП, поэтому технические параметры контроллеров ведущих фирм практически сопоставимы, а основным и решающим критерием применения становятся временные и экономические затраты на приобретение оборудования, его ремонт, обслуживание и последующее расширение системы.

Информация, поступающая с КНС на ДП накапливается в архиве, создаваемом на жестком магнитном диске диспетчерской станции.

Диспетчер имеет возможность работы с архивами несколькими способами. В частности, состояние КНС на момент последнего сеанса связи отражается на мнемосхемах: расположение КНС на плане города; технологические связи между КНС; технологическая схема любой КНС, выбранной оператором.

Предусмотрена развитая справочная система, обеспечивающая как оперативный вывод однолинейных электрических схем КНС и сведений о любых механизмах непосредственно на экран диспетчерской станции, так и получение их бумажных копий при выезде на место аварии ремонтного персонала. Возможно получение сводного протокола технологического процесса КНС, в котором с привязкой ко времени регистрируются наличие напряжения на силовых вводах, расход электроэнергии, производительность КНС (объем перекачиваемых стоков), температура в помещениях.

Таблицы 1 – Техническая характеристика установленного оборудования в КНС

№	Характеристика насоса				Характеристика эл. двигателя			Расстояние до ЦДС, км
	Марка насоса	Год установки	Q, м <sup>3</sup> /час	H, м	Тип эл. двигателя	N, кВт	η, об/мин	
КНС – 1 (Туббольница)								
1	ФГ 216/240	1980	216	24	А-72-2	40	1450	4,2
КНС – 2 (Поликлиника)								
2	ФГ 3Ф-12	1979				40	1450	1,1
КНС – 3 (Самаркандская)								
3	ФГ 216/240	1986	216	24	А-72-2	40	1450	3,0
КНС – 4 (Мать и дитя)								
4	СМ 100-65-200/2	1996	100	52	4А200М2У3	37	2900	4,0

Как известно основными задачами предприятия являются снижение затрат и повышение эффективности производственного процесса. Рассмотрим их на опыте внедрения системы автоматизации и диспетчеризации в службе КГП «Тараз-су» города Тараза, представляющей собой территориально распределенную систему из 4 канализационных насосных станций, удаленных от ЦДС на различные расстояния (до 4,2 км). Канализационные насосные станции (КНС) расположены в городском массиве. До внедрения системы автоматического управления (САУ) и диспетчеризации на каждой КНС дежурный наблюдал за технологическим процессом в течение суток, имелась простая логическая автоматика, следившая за уровнем сточных вод в резервуаре. В случае появления аварийной ситуации дежурный вызывал аварийную бригаду.

При эксплуатации КНС могут возникнуть следующие неисправности: выход из строя электродвигателя насоса вследствие заклинивания рабочего колеса, обрыва одной фазы питания, затопления электродвигателя насоса; предаварийная работа насосного агрегата - завоздушивание, увеличение рабочего тока электродвигателя насоса, выход напряжения питания за предельно допустимые границы, понижение температуры воздуха в помещении КНС ниже допустимой.

При возникновении аварии на КНС необходимо: в кратчайшие сроки сообщить диспетчерской службе об аварии, принять решение о переводе на резервное оборудование, устранить аварию. Как правило, дежурный по КНС находится один вопреки нормам техники безопасности и не имеет права производить оперативные работы. Квалификация дежурного невысокая, поэтому он может ошибаться при принятии решения в аварийной ситуации. Кроме того, часто серьезные аварии происходят в отсутствие дежурного.

В результате внедрения САУ и диспетчеризации решаются задачи объективного управления КНС, и необходимо только обслуживание САУ, что можно осуществлять небольшим количеством специалистов КИПиА.

На примере КГП «Тараз - су» г. Тараза проведем расчет экономической эффективности внедрения системы «Диспетчеризация и управление насосными станциями».

Экономия средств КГП «Тараз - су» г. Тараза определяется по статьям затрат, связанным с постоянным пребыванием людей на станциях перекачки сточных вод:

1. Статья «Заработная плата, налоги к заработной плате, расходы на социальные нужды»:

$$P_{з/п} = \sum_{i=1}^n [\text{ФОТ} \cdot \text{СН} \cdot K_{\text{чел}} \cdot M] + P_p + C_{\text{оц}} K_{\text{чел}} \cdot M, \quad (1)$$

где ФОТ - фонд оплаты труда, надбавки за вредность, работу в ночное время и прочие надбавки (премии), относящиеся в целях налогообложения к производственной стоимости;

СН - социальный налог - 35,6 %;

$K_{\text{чел}}$  - количество человек, работающих на данной КНС;

$M$  - число месяцев в году,  $M=12$ ;

$P_p$  - надбавки (премии), не относящиеся в целях налогообложения к производственной себестоимости;

$C_{\text{оц}}$  - расходы на социальные нужды, включая спецодежду;

$n$  - количество КНС, на которых предполагается внедрение системы телеавтоматики.

Расходы (при отсутствии премий  $P_p=0$ ) по четырем КНС, на каждой из которых работают, например 1 человек, согласно формуле (1), составляют:

$$P_{з/п} = 19800 \cdot 1,356 \cdot 1 \cdot 12 \cdot 4 + 0 \cdot 12 + 20000 \cdot 12 \cdot 4 = \\ = 1288742 + 960000 = 2248742 \text{ тенге/год.}$$

2. Затраты на поддержание температуры внутри объектов в соответствии с санитарными нормами и «Положением по определению расчетного количества тепла на нужды отопления, вентиляции, горячего водоснабжения»:

$$Q_{\text{о.год}} = V_k L q_0 (t_{\text{вн}} - t_{\text{ср.о}}) n_0 \cdot 1,1 \cdot 10^{-6} \quad (2)$$

где  $V_k$  - строительный объем здания,  $\text{м}^3$ ;

$L$  - поправочный коэффициент при  $t_{\text{норм}}$ , равный 0,93;

$q_0$  - удельная отопительная характеристика зданий,  $\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ;

$t_{\text{вн}}$  - расчетная внутренняя температура,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$t_{\text{ср.о}}$  - средняя температура наружного воздуха отопительного периода ( $-8,6^{\circ}\text{C}$ );

$n_0$  - продолжительность отопительного периода, равная 4056 час.;

1,1 - коэффициент, учитывающий воздействие ветра (принят согласно справке гидрометеослужбы).

При средних строительных объемах КНС годовое теплотребление составляет около 16,2 Гкал, стоимость 1 Гкал – 1900 тенге, для четырех перекачивающих КНС оплата отопления составляет 123120 тенге/год.

Так как работа системы телеавтоматики не требует постоянного присутствия людей на объектах, температуру внутри здания можно поддерживать на уровне  $5 \div 7^{\circ}\text{C}$  (температура эксплуатации оборудования) вместо положенной  $12 \div 15^{\circ}\text{C}$  (насосные станции). Поэтому годовую норму расхода тепла умножают на понижающий коэффициент:

$$X = (t_{\text{вн}} - t_{\text{ср.о}}) / (t_{\text{вн.расч}} - t_{\text{ср.о}}) \quad (3) \\ X = (6 + 8,6) / (15 + 8,6) = 0,62$$

экономия средств на отопление равна 38%, что составляет 6,16 Гкал/год на одно КНС, или около 11704 тенге следовательно, для четырех КНС - 46816 тенге.

3. Затраты на устранение аварий (затопление насосных), вызванных субъективными факторами (несанкционированным отсутствием персонала, низкой квалификацией, отсутствием оперативной информации у диспетчера), отказами техники по причине старения.

Стоимость устранения одной аварии (затопление насосной) составляет примерно 1500 тыс. тенге (по данным КГП «Тараз - су» г. Тараза; Количество аварий в год среднем составляет 1.

Стоимость устранения аварий в год:

$$1 \cdot 1500000 = 1500000 \text{ тенге/год.}$$

Годовые затраты на обслуживание и устранение аварий в настоящее время составляют (без учета транспортных амортизационных расходов):

$$Q = P_{з/п} + \text{оплата тепла} + \text{затраты на устранение аварий} = \\ 2248742 + 123120 + 1500000 = 3761062 \text{ тенге/год.}$$

4. Стоимость полного цикла внедрения автоматизации технологического процесса на четырех КНС составит 9000000 тенге. Стоимость внедрения диспетчеризации - 1750000 тенге (без фактических монтажных работ и замены насосных агрегатов по фактическим затратам). Соответственно, для четырех КНС это составит:

$$9000000 + (1750000 \cdot 4) = 16000000 \text{ тенге.}$$

5. Расходы на содержание специалистов, обслуживающих САУ, и диспетчеризацию на четырех КНС:

дежурный персонал - 4 чел., начальник подразделения - 1 чел., дополнительный специалист - 1 чел. Итого 6 чел.

$$P_{з/п(\text{обслуж})} = 19800 \cdot 1,356 \cdot 12 \cdot 6 + 20000 \cdot 12 \cdot 6 = 3373114 \text{ тенге/год.}$$

Таким образом, при затратах на внедрение АСУ и диспетчеризацию, снижении затрат на отопление КНС и зарплату обслуживающему персоналу окупаемость системы составляет:

$$(3373114 (\text{з/п обслуж.}) + 76304 (\text{за тепло}) + 16000000 (\text{внедрение})) / (2248742 (\text{ст. з/п}) + 123120 (\text{за тепло}) + 1500000 (\text{устр. аварий})) = 1,11.$$

Окупаемость системы автоматизации и диспетчеризации на четырех КНС составит около одного года.

При внедрении САУ и диспетчеризации на канализационных насосных станциях увеличиваются межремонтные интервалы оборудования; снижаются эксплуатационные затраты и величина пусковых токов электродвигателей до уровня номинальных, что исключает вредное воздействие их на питающую сеть; исключаются гидроудары в гидравлической сети и существенно снижаются динамические воздействия на технологическое оборудование и сети; обеспечивается защита от серьезных аварий и, как следствие, исключаются затраты на ремонт оборудования; значительно увеличивается ресурс работы оборудования.

#### Литература

1. Высоцкий Л. И. Взрыва – и пожароопасность канализационных насосных станций. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. №12. – с. 32 – 33.

*Поступила 11 декабря 2008 г.*

## ПОВЫШЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЗЕМЛЯНОГО ПОЛОТНА И ИСКУССТВЕННЫХ СООРУЖЕНИЙ НА СКОРОСТНОМ УЧАСТКЕ ЖЕЛЕЗНОЙ ДОРОГИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**Омаров А.Д., \*Мусаева Г.С., Саржанов Т.С.**  
*Казахский университет путей сообщения,*

*\*КазАТК им. М. Тынышпаева*

Для обеспечения нормальной работы железнодорожного пути в целом на всем его протяжении большое значение имеет прочность и устойчивость земляного полотна, его сооружений и устройств. В работе рассмотрены вопросы повышения работоспособности земляного полотна и искусственных сооружений на скоростном участке железной дороги Республики Казахстан.

Создание скоростного участка, и ее эксплуатация требует не только совершенствования традиционных методов освоения сложного оборудования, но и высокой культуры труда. Все это – для Республики Казахстан вопросы будущего, а сегодня необходимо провести подготовительные работы, т.е. теоретически исследовать, и полученные практические результаты рекомендовать для внедрения на производстве.

Все основные элементы конструкции железнодорожного пути работают в тесном взаимодействии и взаимозависимости друг от друга: неисправность одного элемента неблагоприятно сказывается на состоянии и работе других. Поэтому для обеспечения нормальной работы пути в целом на всем его протяжении большое значение имеет прочность и устойчивость земляного полотна, его сооружений и устройств.

Земляное полотно как инженерное сооружение работает во многих в резко изменившихся условиях со времени возведения не только по силе и частоте воздействия подвижного состава, но и по природным факторам (регулирование поверхностного стока в районе прохождения земляного полотна, подтопление его водохранилищами, подработка горными выработками и т.д.).



- I – территория по глубине промерзания грунта до 1 м;*
- II – территория по глубине промерзания грунта от 1 до 2 м;*
- III – территория по глубине промерзания грунта свыше 2 м;*
- 1, 2, 3, 4, 5 – зоны территории железных дорог Казахстана*

Рисунок 1 – Условные зоны железных дорог Казахстана

До настоящего времени почвенное, геологическое и сейсмическое районирование участков железных дорог Республики Казахстан не проводились, поэтому повышение работоспособности земляного полотна, эксплуатируемого в слабых грунтовых основаниях и тектонических разрывах и сложных сейсмоопасных регионах, требует своего исследования.

Для установления наиболее распространенных типов грунтов вероятностных переделов физико-механических свойств оснований железных дорог вся территория Казахстана была разделена профессором Омаровым А.Д. на шесть условных зон (рисунок 1). Для определения

физико-механических свойств грунтов и пород оснований железных дорог было собрано 16000 паспортов, в том числе, по зонам Южная № 1 и Юго-Восточная, № 2 – 4100; Восточная; № 3 – 2500; Центральная, № 4 – 4200 – Западная, № 5 – 2700; Северная, № 6 – 3400.

В связи с тем, что глубина выемок на железных дорогах в среднем составляет 5,0 м, то для получения качественной характеристики вероятности появления различных типов грунтов использованы паспорта грунтов, равномерно распределенных на этой глубине. Распределение грунтов по типам производилось на глубине от 0 до 1,0 м, от 1,0 до 5,0 м, от 0 до 5,0 м для каждой зоны. При этом рассматривались следующие основные типы грунтов и горных пород: полускальные; крупнообломочные породы были разделены на валунные, галечниковые, гравийные, песчаные – на песок гравелистый, песок крупный и средней крупности, песок мелкий и пылеватый; глинистые – на супесь, суглинок и глины. При рассмотрении глинистых грунтов отдельно – на супесь, суглинки и глины. При рассмотрении глинистых грунтов отдельно выделялись песчаные и глинистые с каменистыми включениями до 25%.

Учитывая, что скоростной участок проходит в основном в Юго-Восточной и Центральной зоне, остановимся на их характеристике.

В Юго-Восточной зоне в основании земляного полотна самым распространенным грунтом является глинистый (вероятность появления  $P=0,631$ ). Другие грунты и породы имеют следующие вероятности появления: песчаные ( $P=0,226$ ), крупнообломочные ( $P=0,134$ ), а остальные представлены скальными и полускальными. В этой зоне железные пересекает горный перевал Шокпарский и пустыни Мойынкум и Бетпак-Дала.

В Центральном Казахстане на поверхности основания земляного полотна самыми распространенными грунтами являются глинистые ( $P=0,578$ ) и крупнообломочные ( $P=0,274$ ). В этой зоне песчаные грунты имеют вероятность появления ( $P=0,102$ ) и возрастает распространенность скальных и полускальных грунтов, так как значительную часть этой территории занимает Казахский мелкосопочник.

Из глинистых грунтов самыми распространенными являются суглинок, вероятность появления которого достигает ( $P=0,492$ ), супеси ( $P=0,123$ ), а глины ( $P=0,024$ ).

Полученные результаты значительно отличаются от общего распространением грунтов, ранее установленных для Азиатской части бывшего СССР, что подтверждает необходимость и актуальность изучения грунтов. Анализ вероятности появления грунтов различного типа оснований железных дорог по территории РК, где проходит скоростное движения поездов показал, что в Центральной и Юго-Восточной зонах характерно появление крупнообломочных грунтов (соответственно  $P=0,274$ ;  $P=0,214$ ;  $P=0,134$ ), а по данным СНиПа для Азиатской части бывшего СССР вероятность их появления не превышает ( $P=0,0997$ ).

Земляное полотно железных дорог Казахстана в основном, в том числе на скоростном участке железной дороги, лежит на грунтах: глинистых ( $P=0,69$ ), песчаных ( $P=0,174$ ), крупнообломочных ( $P=0,114$ ), на скальных и полускальных ( $P=0,022$ ). Установленная вероятность появления различных типов грунтов и пород в основаниях железных дорог Казахстана представлена на рисунке 2.

При движении подвижного состава грунт земляного полотна и основания испытывает динамические нагрузки. Такой характер работы железнодорожного пути влияет на прочность и, следовательно, на несущую способность основной площадки земляного полотна. Поэтому необходимо установить пределы изменения физико-механических свойств грунтов, а также их гранулометрический состав, определяющие прочностные свойства и работоспособность земляного полотна [1–5].

Исследования показала, что грунты и породы оснований железных дорог Казахстана на скоростном участке весьма неоднородны по гранулометрическому составу: в большинстве случаев (до 88%) преобладает частицы (0,015–0,005) мм. По гранулометрическому составу грунты распределяются следующим образом: более крупные частицы располагаются на поверхности земли, а с увеличением глубины залегания частицы грунтов становятся

мелкими. Например, если на поверхности земли располагается 56% грунтов с размерами (2–0,05) мм, то на глубине 5 метров грунты, с выше указанными частицами, составили 20,1% грунты с частицами менее 0,005 мм – от 12% до 42,5%.

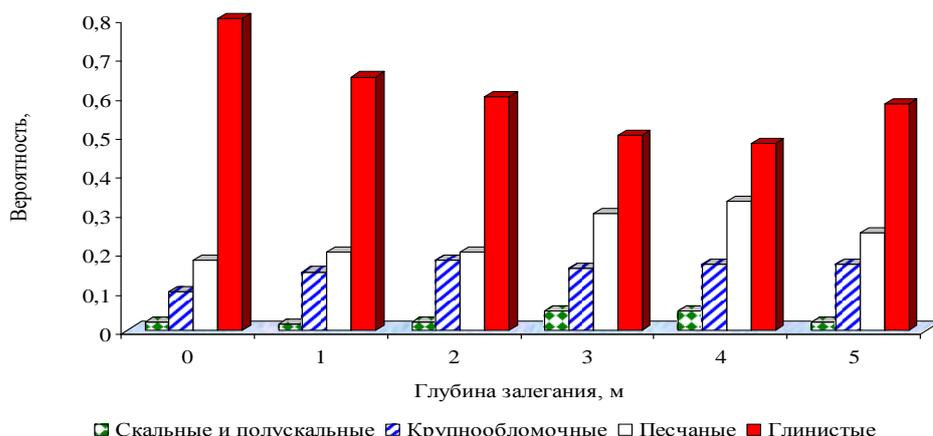


Рисунок 2 – Распределение грунтов оснований железных дорог по типам на территории Республики Казахстан

Для установления физико-механических свойств грунтов и пород, лежащих в основании железных дорог, были проведены лабораторные исследования. Отборы грунтов во всех зонах производились на глубине от 0 до 1 м, от 1 до 2 м, от 2 до 3 м, от 3 до 4 м, от 4 до 5 м. Для более точной оценки грунтового фона в основании железных дорог Казахстана и для скоростного участка линии, получены вероятности появления различных грунтов и пород по глубине и уровня залегания.

Исследование показало, что залегание доминирующих грунтов зависит от зоны расположения железных дорог. Так, например, для скоростного участка железной дороги доминирующими грунтами соответственно по уровням залегания является: 0–1 метра суглинок ( $P=0,326$ ), супесь ( $P=0,214$ ); 1–2 метров – суглинок ( $P=0,134$ ), супесь ( $P=0,135$ ), гравий ( $P=0,167$ ); 2–3 метров – суглинок ( $P=0,226$ ), супесь ( $P=0,143$ ), гравий ( $P=0,143$ ), песок мелкий и пылеватый ( $P=0,143$ ); 3–4 метров – суглинок ( $P=0,175$ ), супесь ( $P=0,190$ ), гравий ( $P=0,175$ ), песок ( $P=0,175$ ), песок мелкий и пылеватый ( $P=0,175$ ); 4–5 метров – суглинок ( $P=0,154$ ), супесь ( $P=0,115$ ), гравий ( $P=0,154$ ), песок мелкий и пылеватый ( $P=0,212$ ). На этой территории появление суглинок по мере углубления уменьшается, а пылеватых и мелких песков – возрастает.

На основе статической обработки, на ЭВМ паспортов грунтов определены наиболее вероятные пределы изменения влажности, удельного сцепления, числа пластичности, водородного показателя водной вытяжки грунтов, расположенных в основании железных дорог на скоростном участке (таблица 1).

Анализ и сравнение с характеристиками грунтов по СНиП 11-15-74 показывает, что угол внутреннего трения, коэффициент пористости, число пластичности не отличаются от данных СНиП, а влажность глин и тяжелых суглинков несколько меньше. Это объясняется небольшим снежным покровом, жарким, засушливым летом, пыльными бурями на большинстве территории Казахстана.

Известно, что на работу земляного полотна и балластной призмы большое влияние оказывает продолжительность мерзлого состояния грунтов, так как в зимнее время повышается жесткость пути, сопротивляемость грунтов сдвигу.

Таблица 1 – Наиболее вероятные диапазоны изменения физико-механических свойств, преобладающих грунтов в основании железных дорог

Основные физико-механические	Наименование грунтов					
	песчаный	супесь	суглинки (средний,	глина (тяжелый	гравийно-галечников	крупнообломочный

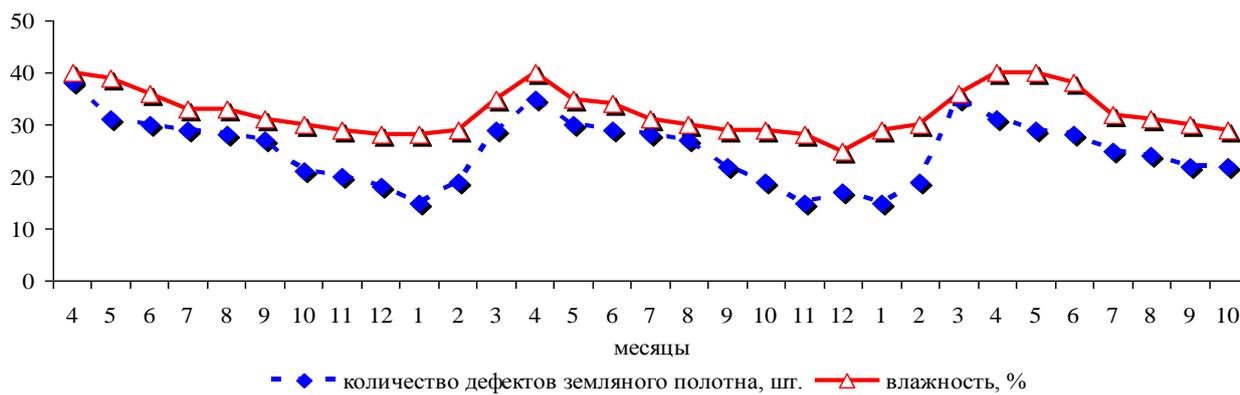
свойства грунтов			легкий)	суглинок)	ый	
Предел текучести, $W_L$ , %	-	$\frac{20,0 \div 25,0}{0,72}$	$\frac{28,0 \div 52,0}{0,74}$	$\frac{22,0 \div 33,0}{0,84}$	-	$\frac{22,0 \div 36,0}{0,72}$
Предел раскатывания, $W_P$ , %	-	$\frac{10,0 \div 19,0}{0,82}$	$\frac{12,0 \div 22,0}{0,71}$	$\frac{13,0 \div 24,0}{0,78}$	-	$\frac{10,0 \div 21,0}{0,71}$
Предел пластичности, $W_p$ , %	-	$\frac{3,0 \div 5,0}{0,71}$	$\frac{6,0 \div 9,0}{0,69}$	$\frac{13,0 \div 25,0}{0,86}$	-	$\frac{7,0 \div 17,0}{0,72}$
Влажность, $W$ , %	$\frac{3,0 \div 12,0}{0,58}$	$\frac{5,0 \div 15,0}{0,72}$	$\frac{6,0 \div 18,0}{0,74}$	$\frac{9,0 \div 21,0}{0,69}$	$\frac{5,0 \div 15,0}{0,68}$	$\frac{6,0 \div 18,0}{0,64}$
Консистенция, $B$	-	$\frac{-2,0 \div -0,8}{0,78}$	$\frac{-0,8 \div -0,4}{0,91}$	$\frac{-0,4 \div -0,6}{0,92}$	-	-
Плотность грунта, $\gamma$ , Т/м <sup>3</sup>	$\frac{1,7 \div 2,03}{0,85}$	$\frac{1,65 \div 1,95}{0,77}$	$\frac{1,76 \div 2,05}{0,73}$	$\frac{1,81 \div 2,11}{0,81}$	$\frac{1,84 \div 2,11}{0,89}$	$\frac{1,87 \div 2,14}{0,72}$
Коэффициент пористости, $\epsilon$	$\frac{0,30 \div 0,70}{0,91}$	$\frac{0,30 \div 0,70}{0,91}$	$\frac{0,40 \div 0,90}{0,81}$	$\frac{0,40 \div 1,10}{0,84}$	$\frac{0,30 \div 0,80}{0,80}$	$\frac{0,50 \div 0,90}{0,93}$
Степень влажность, $\beta$	$\frac{0,10 \div 0,50}{0,73}$	$\frac{0,10 \div 0,50}{0,73}$	$\frac{0,30 \div 0,80}{0,79}$	$\frac{0,30 \div 1,00}{0,88}$	$\frac{0,10 \div 0,60}{0,76}$	$\frac{0,20 \div 0,80}{0,84}$
Угол внутреннего трения, $\phi$ , град	$\frac{18,0 \div 40,0}{0,85}$	$\frac{18,0 \div 40,0}{0,85}$	$\frac{12,0 \div 30,0}{0,86}$	$\frac{10,0 \div 24,0}{0,90}$	-	-
Сцепление, $C_0$ , Н/см <sup>2</sup>	$\frac{0,98 \div 3,92}{0,64}$	$\frac{0,98 \div 3,92}{0,64}$	$\frac{1,47 \div 6,80}{0,88}$	$\frac{1,35 \div 2,45}{0,89}$	-	-

Установленные свойства грунтов оснований скоростных линии железных дорог Казахстана позволяет районировать территорию прохождения по глубине промерзания и продолжительности мерзлого состояния.

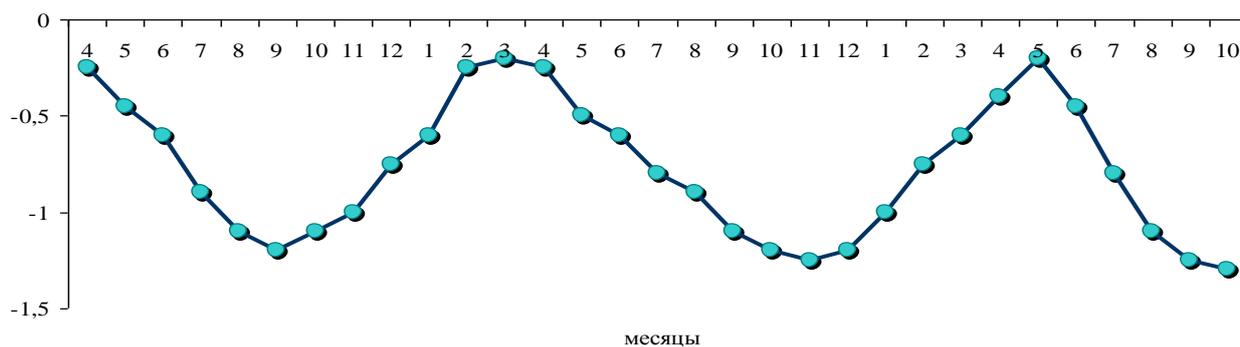
В настоящее время критерием качества укладки грунтов в теле земляного полотна является коэффициент уплотнения  $K$ , представляющий собой отношение требуемой плотности и оптимальной, определяемой по стандартной методике [6].

Наблюдениями участка западной части железной дороги установлено, что эксплуатируемом более 100 лет, установлено, что коэффициент уплотнения земляного полотна на этом участке  $K=0,85-0,95$ , а по данным ВНИИЖТа, на опытных участках такого же срока эксплуатации, при интенсивной поездной нагрузке зафиксировано  $K=0,97-1,03$ . Это объясняется разностью влажностного режима земляного полотна, эксплуатируемого в Казахстане и России.

Результаты наблюдений за режимами, проведенные на ряде устойчивых участков, изменение влажности, показателя консистенции и количества дефектов приведены на рисунке 3.



а) изменение влажности и количества дефектов



б) изменение консистенции

Рисунок 3 – Результаты наблюдения устойчивости участков железнодорожной линии.

При этих экспериментах, выбрались показатели характеристик грунтов, наиболее полно описывающих режим работы земляного полотна:

- показатель консистенции;
- относительная плотность;
- характеристика прочности при пенетрировании.

Многолетние наблюдения проводились на устойчивых участках железной дороги Казахстана, где было намечено повышение скорости движения поездов.

Эксперимент заключался в отборе проб на влажность и определении консистенции, динамическом зондировании грунтов с контролем их температуры. Исследование показало, что колебание влажности грунтов приводит к изменению показателя консистенции и количества дефектов на земляном полотне. Анализ показывает, что повышение влажности приводит к увеличению количества дефектов (выплеск грунтов) на основной площадке земляного полотна. Максимальное количество дефектов приходится на период наибольшего увлажнения в годовом цикле, т.е. весенние и осенние периоды.

Данные, полученные профессором Омаровым А.Д., показывают, что величина остаточных деформаций зависит от состояния земляного полотна. При эксплуатации пути с «большим» земляным полотном из-за разных прочностных свойств грунтов и неравномерного уплотнения балластного слоя путь становится неравножестким. Среднеквадратические отклонения величин динамических нагрузок увеличиваются по мере роста пропущенного тоннажа, особенно на участках, где имеется «большое» земляное полотно.

Режим влажности насыпи, в значительной мере, определяется наличием балластного покрытия на обочинах и откосах земляного полотна, его толщиной и протяженностью. В зависимости от этого выделено два типа влажностного режима насыпей:

- 1 тип, характеризуемой наличием балластного покрытия мощностью  $h_{обн} \geq 1м$ , закрывающего верхнюю часть земляного полотна, где влажность выравнивается по всей

толщине;

– 2 тип, когда в земляном полотне со стандартной балластной призмой образуется зона переувлажненного слабого грунта, толщина которого зависит от типа грунта и влажностного режима.

Если основная площадка полотна сложена из суглинка и глины, то толщина слабого слоя составляет соответственно 0,2–0,4 м, из глины – 1,1–1,3 м. Также установлено, что скорость изменения влажности в течение года определяется типом грунтов. В период увлажнения глины, в верхней двадцатисантиметровой зоне основной площадки происходит набухание грунта с соответственной влажностью и консистенцией.

По результатам зондирования проведен статистический анализ данных величины разупрочненной зоны. Средняя величина разупрочненного слоя 1,03 м при среднеквадратичном отклонении  $S=0,09$  м.

Проведенный статистический анализ величины разупрочненной зоны для глин, дал наиболее вероятную толщину разупрочненного слоя 1,03 м при среднеквадратическом отклонении  $S=0,26$  м. Характер изменения влажности в активной зоне у глин несколько иной, чем у суглинков. Как уже упоминалось выше, активная зона для суглинков составляет (1,50–1,70 м), расслабленный слой в ней занимает (0,2–0,3 м); у глин величины активной зоны и расслабленного слоя практически одинаковы, а переходной слой составляет (0,1–0,3 м). Величины экстремальных влажностей, имевших место на экспериментальных участках в течение года, зависели от вида грунта.

Уровень влажности существенно зависит от его глинистости, определяемой числом пластичности: самыми сухими из всех грунтов в течение года оставались легкие суглинки, имевшие число пластичности  $I=(5-7)$ , а их показатель консистенции  $I$  был устойчиво ниже нуля, колебания  $I=(0,2-0,3)$ . Таким образом, колебания показателя консистенции были ее наибольшими у суглинков  $I=0,8$  и наименьшими у глин  $I=(0,2-0,3)$ .

#### Литература

- 1 Титов В.П. Усиление земляного полотна длительно эксплуатируемых железных дорог. – М.: Стройиздат, 1980. – 272 с.
- 2 Омаров А.Д., Мусаева Г.С. Расчет напряженно-деформированного состояния земляного полотна методом конечных элементов с учетом влияния сейсмичности // Проектирование, строительство и эксплуатация транспортно-коммуникационных сооружений: межвуз. сб. науч. тр. – Алматы, 1999. – Вып. 7. – С. 105–109.
- 3 Омаров А.Д., Закиров Р.С., Мусаев С.К., Мусаева Г.С. Состояние земляного полотна в сложных сейсмоопасных регионах и пути повышения его работоспособности с учетом сейсмических сил. – Алматы: Эверо, 2001. – 150 с.
- 4 Целиков Ф.И., Яковлева Е.А. К вопросу проектирования земляного полотна в сейсмических районах // Труды / ЦНИИС. – М., 1971. – С. 18–35.
- 5 Omarov A.D., Musaev S.K., Musaeva G.S., Rysbaeva A., Aumoldaeva S.M. A Condition of Transport Objects Located in Difficult Seismic Dangerons and a Way of Increase of Their Serviceability from the Accounts of Seismic Forces Abstracts the first Kazakhstan Japan workshop on destructive earthquake disaster prevention devoted to the 10 anniversary of independence in the Republic of Kazakhstan. – Almaty, 2001. – Jun 25–28.
- 6 Методические указания по способам сейсмического контроля эксплуатационного состояния железнодорожного земляного полотна / ЦП МПС, ВНИИЖТ. – М.: Изд-во ВНИИЖТа, 1985. – 38 с.

*Поступила 03 января 2009 г.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ЗЕМЛЯНОГО ПОЛОТНА НА СКОРОСТНОМ УЧАСТКЕ ЖЕЛЕЗНОЙ ДОРОГИ АЛМАТЫ – АСТАНА

Саржанов Т.С.

В статье рассмотрены исследования работ земляного полотна на скоростном участке железной дороги Алматы-Астана.

Железнодорожная линия на обследуемом участке пересекает два глубоковрезанных лога ручьев Аши-Булак и Терень-Кара, где насыпи отсыпаны из местного грунта (лессовидные супеси) и по высоте достигают 23 м и 19 м на 4048 и 4049 км соответственно.

При обследовании земляного полотна выполнялись следующие работы:

1. Осмотр и фотографирование деформаций земляного полотна, верхнего строения, искусственных сооружений.

2. Обследование балластного слоя электроконтактным методом с целью выявления балластных лож, корыт, грязевых мешков на основной площадке земляного полотна.

3. Закрепление инструментально снятых поперечников в натуре на участках деформированного земляного полотна с целью выявления пустот (псевдокарстовых полостей над трубой) и определения плотности и влажности грунтов насыпи методом электрического (георадар) зондирования, а также наблюдения за деформациями во времени.

**Характеристика пути и деформации. 4048 км.** Обследуемый участок пути, в пределах ПК 40477+00 – ПК 40479+00 (200 м), двухпутный и представлен насыпью высотой 23 м. В плане путь на данном участке изначально был расположен на части кривой радиусом 970 м, но в данный момент из-за деформации земляного полотна план линии искривлен на всем протяжении «больного» участка. Земляное полотно отсыпалось не одновременно – в 1928 г. четный путь (Турксиб), а в 1980 г. нечетный – по проекту строительства двухпутных вставок. Подробные данные о методах строительства отсутствуют. Позже на расстоянии 73 м от нечетного пути был построен подъездной железнодорожный путь. Под главными путями и подъездным путем проходит труба отверстием 2×1,5 общей протяженностью 161 м.

Первые деформации в виде просадок и горизонтального смещения пути проявились в 1985 г. Ежегодно (по 2-3 раза) производились работы по рихтовке и подъемке пути на балласт, которая на данный момент составила 1,1-2,1 м.

Для обеспечения устойчивости балластной призмы производились работы по уширению земляного полотна присыпками с пути.

Существующая железобетонная труба отверстием 2x1,5 постройки 1928 г. с последующим неоднократным наращиванием с низовой и верховой стороны.

Между нечетным и подъездным путями имеется замкнутая пазуха, в которой на стыке труб расположен сливной колодец с разрушенной бетонной отмасткой и промытым поверхностными водами оврагом.

Состояние входного оголовка – удовлетворительное. Правое отверстие трубы заилено полностью. Левое отверстие заполнено водой, просвет между горизонтом воды и сводом трубы составляет 0,3 м. Выходной оголовок трубы затоплен водой с подтоплением кордонного камня. Левое по ходу течения отверстие заилено до отметок кордонного камня. На данный момент дно лотка трубы на выпуске расположено на 1,5 м ниже дна русла. Уклон по дну между входным оголовком и дном сливного колодца составляет 4,1%, уклон по дну между сливным колодцем и выходным оголовком трубы составляет 5,3%.

На откосе подъездного пути ЖБИ со стороны нечетного пути имеется трещина сползания грунта откосной части. Ширина раскрытия трещины 8-9 см и длина 60 м. На бровочной части образовалась продольная трещина отрыва вертикального заложения. Откосы насыпи нечетного пути деформированной формы, бугристые, со следами сползания. На откосной и бровочной части земляного полотна главных путей в створе трубы произрастает камыш (результат постоянного увлажнения грунтов).

Результат обследования балластной призмы по 25 м от оси трубы электроконтактным методом на основной площадке земляного полотна показал, что на пересечении осей трубы и междупутья обнаружено балластное ложе с мощностью балласта 1,70–2,1 м, мощность балласта по осям главных путей составила 0,9–1,0 м, за границами «больного» участка в

пределах нормы. Визуально балласт не загрязненный.

**4049 км.** Обследуемый участок ПК 40486+20 ПК 40487+30 состоит из двух главных железнодорожных путей и трех подъездных путей, из которых в настоящее время действует один подъездной путь на завод ЖБИ, представлен насыпью высотой 19 м и шириной общего земляного полотна по основной площадке 57 м. В плане данный участок находится на прямой. Так же как и на предыдущем участке, земляное полотно отсыпалось под каждый путь в разное время с соответствующим наращиванием проходящей под ним водопропускной трубы с отверстием  $2 \times 1,5$  и длиной 113 м.

Первые деформации земляного полотна в виде просадок зафиксированы в 1985 г. Ежегодная подъемка пути на балласт на главных путях составляет по 20-25 см. На основной площадке с левой стороны, действующего подъездного пути обнаружено углубление шириной по верху 4,0 м, глубиной 1,5 м и протяжением 60 м с просевшей рельсошпальной решеткой. Просадка данного пути произошла в 1994 г. Со стороны крайнего левого по ходу километра подъездного пути на бровочной части обнаружены суффозионные воронки.

Мощность балластного слоя по осям главных путей составила 1,9–2,1 м, по междупутью 2,1 м. Балластные ложа не обнаружены. Сток атмосферных осадков с основной площадки под балластной призмой обеспечивается только в правую (по ходу километра) сторону, в левую сторону сток не обеспечивается из-за наличия корыта под просевшим в 1994 г. подъездным путем. Глубина корыта под просевшей рельсошпальной решеткой более 1,5 м. Щебень не загрязнен (поперечный профиль).

Состояние входного и выходного оголовков искусственного сооружения на данном участке удовлетворительное. На период осмотра оба отверстия трубы были заполнены водой на глубину 0,8 м. Конструкция входного оголовка типовая, выходного – не типовая, сложена разнотипными блоками и монолитной плитой перекрытия. Рядом с выходным отверстием трубы складированы обрезки от железобетонных свай, что позволяет сделать предположение об устройстве фундамента на свайном основании.

В конце сентября 1999 г. начальником мостоиспытательной станции при внутреннем осмотре трубы в средней ее части было обнаружено раскрытие деформационных швов, через которые просматривались пустоты в теле насыпи над трубой высотой 2,5 м и шириной 2 м (псевдокарстовые пустоты объемом около  $6 \text{ м}^3$ ).

Для земляного полотна, когда расслабление грунта происходит в пределах ограниченного, тонкого слоя, общепринятая схема расчета пластического деформирования не пригодна. Для случая, когда происходит выжимание и расслабленного грунта под действием нижележащего прочного грунта и балластного слоя, разработана методика расчета основной площадки земляного полотна, расчетная схема которой приведена на рисунке 1.

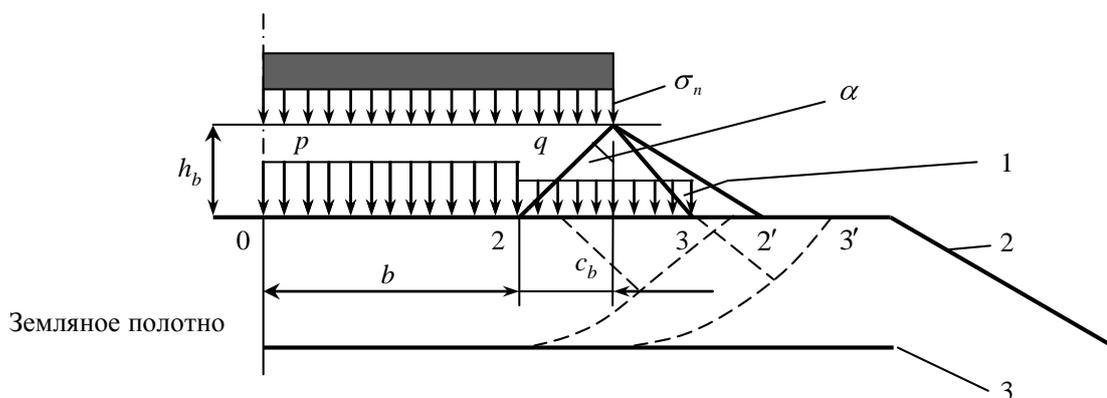


Рисунок 1 – Расчетная схема основной площадки земляного полотна

Задача сводится к рассмотрению пластического раздавливания слабого слоя 2, ограниченного внизу прочным грунтом 3.

**Модель расчета на прочность основной площадки земляного полотна.**

Балластный слой в предельном состоянии прорезается линиями скольжения 1-2 (рисунок 1), направленными под углом  $\frac{\pi - \varphi}{4} - \frac{\varphi}{2}$  к вертикали и образуется площадка 2-2 шириной  $2b$ , по которой происходит раздавливание слабого слоя. Остальная часть действующей нагрузки разделяется на участке 2-3, точке 3 определяется углом распределения давления  $a$ . На участке 2-21 под действием пригрузки  $g$  также может происходить раздавливание слабого слоя с выпором грунта на участке 3-3. Однако лимитирующими является максимальное напряжения на участке 0-2.

Нагрузка, воспринимаемая площадкой раздавливания 0-2 определяется по формуле:

$$P = \sigma_n \left( b - k_\varphi h_\delta \right) - c_\delta h_\delta, \tag{1}$$

где  $\sigma_n$  – расчетное давление от поездной нагрузки;

$b$  – расстояние от точки 2 до оси земляного полотна, м.

$$k_\varphi = \operatorname{tg} \left( 45 - \frac{\varphi}{2} \right) - \sin^2 \left( 45 - \frac{\varphi}{2} \right) \operatorname{tg} \varphi \tag{2}$$

где  $c_\delta$  – расстояние от точки 2 до конца шпалы, м;

$h_\delta$  – толщина балластного слоя, м;

Боковая нагрузка  $q$  может быть найдена из условия:

$$q = \frac{\sigma_n k_\varphi + c_\delta}{\operatorname{tg} \left( 45 - \frac{\varphi}{2} \right) + \operatorname{tg} \alpha} \tag{3}$$

Расчетное давление  $\sigma_n$  от поездной нагрузки определяется по формуле профессора Шахунянца Г.М.:

$$\sigma_n = \sigma_{ш} \frac{a_{ш}}{l}, \frac{H}{M^2}, \tag{4}$$

где  $\sigma_{ш}$  – среднее динамическое напряжение под постелью шпалы в подрельсовом сечении (определяется по методике ВНИИЖТа),

$a_{ш}$  – ширина шпалы, м;

$l$  – длина шпалы.

Разупрочненные грунты с появлением набухания обладают низкими величинами угла внутреннего трения. Кроме того, в набухшем грунте возникают гидродинамические напоры, также способствующие понижению угла внутреннего трения. Поэтому в расчетах рекомендуются принимать и сопротивление грунта сдвигу полагать равным его сцеплению.

Расчетная прочность грунта определяется по данным лабораторных испытаний, либо по ранее установленным физико-механическим свойствам грунтов для определенной зоны эксплуатации железных дорог на скоростном участке.

Для проверки правомерности разработанной методики были проверены эксперименты на моделях. Опыты проводились в плохом лотке с размерами (600×400×120) мм, имеющем прозрачную стенку оргстекла. В нижней части укладывался с уплотнением слой маловлажного суглинка, моделирующей основание слабого слоя. Слабый слой устраивался из высокопластичной глины, с пределами текучести 68%, раскатывания 32%, влажностью 62–72%.

Экспериментами установлено, что величины предельной нагрузки, полученные теоретически, достаточно близки к опытным с расхождением 2,7–12 (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнительная характеристики грунтов, определенные опытом и расчетом

Номер опыта	Влажность W,	Давление на штамп	Осадки слоя, см	Предельные напряжения Н/см <sup>2</sup>	Относительная погрешность,
-------------	--------------	-------------------	-----------------	---	----------------------------

	%	$\sigma_{\delta}$ , кгс/см <sup>2</sup>		опыт	расчет	%
1	73	0,243	2,2	2,82	2,92	+4
2	67	0,177	0,9	2,55	2,72	+6
3	67	0,234	1,2	2,82	3,22	+12
4	62	0,326	1,6	3,78	3,90	+3
5	62	0,298	0,6	4,45	4,73	+7
6	62	0,467	0,9	5,07	5,42	+7
7	62	0,567	1,2	6,68	6,19	-8
8	62	1,67	0,4	16,7	17,3	+2,7
9	69	1,92	0,6	19,2	18,4	-4,3
10	69	0,577	0,2	5,77	6,00	+3,9
11	69	0,902	0,4	9,02	8,34	-8,9
12	69	1,167	0,7	10,67	9,58	-11,3

При раздавливании слабого слоя, на котором расположена песчаная балласта призма, наблюдалось движение к зонам выпора всей верхней его части совместно с нижней, что соответствует принятым выше гипотезам.

Во всех опытах (таблица 1) наблюдалось уменьшение влажности глины под штампом или балластом на (0,7–2,6)%, что свидетельствует о происходящей консолидации глины.

Для решения задач напряженно-деформированного состояния земляного полотна и его основания использовался принцип стационарности полной потенциальной энергии деформируемых систем Лагранжа, механическая трактовка которого заключается в том, что если тело находится в равновесии, то сумма работ внешних и внутренних сил на любых натуральных перемещениях равно нулю:

$$d(\Pi - A) = 0, \tag{5}$$

Ограничиваясь рамками плоской деформации в декартовой системе координат  $x_1, x_2$  для установления напряженно-деформированного состояния среды, необходимо определить три компоненты напряжения ( $\sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{12}$ ) три компоненты деформаций ( $\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{12}$ ) и две компоненты перемещений ( $U_1U_2$ ).

Потенциальная энергия деформирования определяется по формуле:

$$\delta\Pi = \iiint_V (\sigma_{11}\delta\varepsilon_{11} + \sigma_{22}\delta\varepsilon_{22} + \sigma_{12}\delta\varepsilon_{12}), \tag{6}$$

И работа внешних сил равна

$$\delta A = \iiint_V (F_1\delta U_1 + F_2\delta U_2) dV + \int_S (P_1\delta U_1 + P_2\delta U_2) dS, \tag{7}$$

где  $F_i$  – компоненты заданных внешних объемных сил;

$P_i$  – компоненты внешних поверхностных сил.

Линейная связь между компонентами тензора деформаций и напряжений имеет:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{11} &= \sigma_0 + 2\mu \bar{\varepsilon}_{11} + \lambda \varepsilon_{22} \\ \sigma_{22} &= \lambda \varepsilon_{11} + \sigma_0 + 2\mu \bar{\varepsilon}_{22} \\ \sigma_{33} &= \lambda \varepsilon_{11} + \lambda \varepsilon_{22} \\ \sigma_{12} &= 2\mu \varepsilon_{12} \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

где  $\lambda$  и  $\mu$  – модули упругости, которые для неоднородного грунтового тела равны:

$$\lambda = \lambda(\mathbf{e}_1, x_2), \mu = \mu(\mathbf{e}_1, x_2), \quad (9)$$

При нелинейно-упругой грунтовой среде, модули  $\lambda$  и  $\mu$  являются функциями инвариантных тензора деформаций и определяются соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{\sigma}{\varepsilon} - \frac{2\sigma_i}{9\varepsilon_i} \\ \mu &= \frac{\sigma_i}{3\varepsilon_i} \end{aligned} \right\}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}$  – относительная объемная деформации.

Интенсивность деформаций  $\varepsilon_i$ , среднее гидростатическое давление  $\sigma$  и интенсивность напряжений  $\sigma_i$ , определяется соответственно по формулам:

$$\varepsilon_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{\sigma_{11} - \varepsilon_{22}} + \varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \frac{3}{2} \varepsilon_{12}^2, \quad (11)$$

$$\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}), \quad (12)$$

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sigma_{11} - \sigma_{22}} + \sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + 6\sigma_{12}^2, \quad (13)$$

При решении задач равновесия основания земляного полотна сложного геологического строения численными методами на границе рассматриваемой области используются смешанные граничные условия. На отдельных участках границы могут быть заданы компоненты поверхностных сил:

$$P_i|_{\Gamma_i} = P_i(\mathbf{e}_1, x_2), i = 1, 2, \quad (14)$$

где функция  $P_i$  могут принимать нулевые значения (например, на свободной поверхности при отсутствии нагрузок). Эти условия, входит в вариационный принцип. Исследовались напряженно-деформированное состояние многослойного земляного полотна, сложенного из  $i$  слоев грунта с различными характеристиками, определяющими среды нагрузкам модулем упругости  $E_i$  и коэффициентом Пуассона  $\mu_i$ . В случае нелинейно-упругого материала, уравнения состояния принимаются в виде:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= F(\varepsilon) = \alpha_1 \varepsilon + \alpha_2 \varepsilon^2 \\ \sigma_i &= \Phi(\varepsilon) = \beta_1 \varepsilon + \beta_2 \varepsilon^2 \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$  – коэффициенты.

Напряженно-деформированное состояние земляного полотна исследовали под действием динамической поездной нагрузки, верхнего строения пути и собственного веса земляного полотна, методом конечных элементов. При этом, на основную площадку земляного полотна действует поездная нагрузка равная  $P=0,08$  МПа. Варианты проведенных расчетов земляного полотна сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Варианты проведения расчетов земляного полотна

№ варианта	Модули упругости (МПа)			
	Основание	Слои		
		1	2	3
1	Жесткое $E=\infty$	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$
2	Жесткое $E=\infty$	Грунт: $\alpha_1=180 \alpha_2=8200 \beta_1=420 \beta_2=18000$		
3	$E=20, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$
4	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$
5	$E=80, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$	$E=60, \mu=0,3$
6	$E=80, \mu=0,3$	Грунт: $\alpha_1=180 \alpha_2=8200 \beta_1=420 \beta_2=18000$		
7	Грунт	Грунт: $\alpha_1=180 \alpha_2=8200 \beta_1=420 \beta_2=18000$		

Первые два варианта относятся к случаю, когда жесткость основания настолько велика, что ее деформацией можно пренебречь по сравнению с деформацией самой насыпи.

На рисунках 2–4 представлены изолинии тензора напряжений земляного полотна на жестком, деформируемом основаниях и на уступе скальных пород.

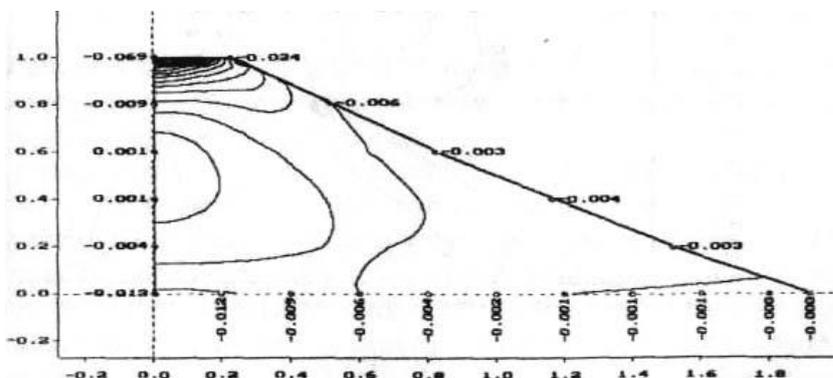


Рисунок 2 – Изолинии компонент тензора напряжений в земляном полотне на жестком основании

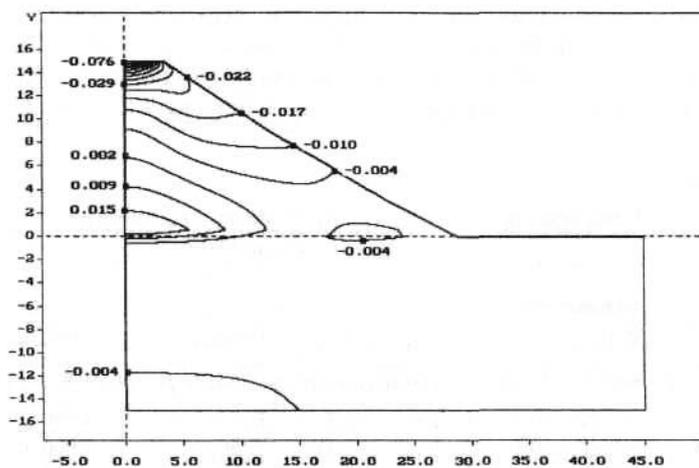


Рисунок 3 – Изолинии компонент тензора напряжений в земляном полотне на деформируемом основании

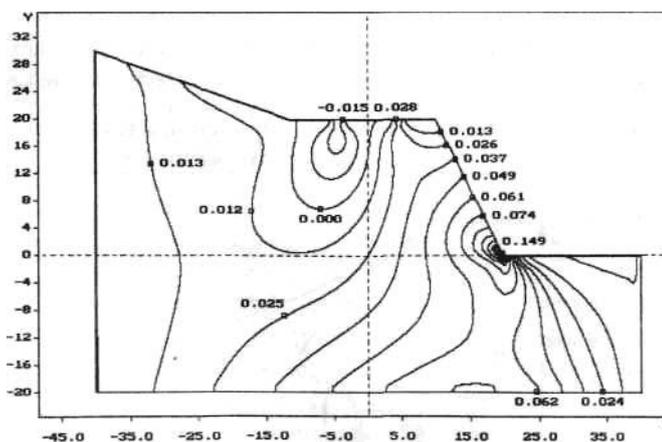


Рисунок 4 – Изолинии компонент тензора напряжений на уступе

Расчеты показали концентрацию напряжений в верхнем слое, примыкающем к поверхностной нагрузке и уменьшение этих концентрации с увеличением глубины  $h$ .

Анализ деформирования земляного полотна, сложенного из грунтов имеющих характеристики подчиняющейся нелинейно-упругому и линейному закону деформирования, показал качественное совпадение результатов двух моделей. Однако увеличение поездной нагрузки приводит к большему количественному отличию рассчитываемых величин. С увеличением уровня деформаций и связанных с ними величин напряжений, проявляются большие отличия кривых нелинейно-упругого и линейно-упругого деформирования.

В реальных условиях земляное полотно железных дорог, имеет основание, которое деформируется под действием нагрузок. Чтобы оценить влияние податливости основания насыпи на общее поле напряжений, в варианте 3–7 (таблица 2) рассматриваются задачи, когда земляное полотно располагается на упругом деформируемом полупространстве. Материал полупространства в случаях 3–6 линейно-упругий, а седьмом варианте – линейно-упругий.

На рисунке 3 приведен результат расчета для случая, когда земляное полотно сооружено из грунта залегающего в основании. Основное отличие в том, что нижнее основания насыпи получает перемещения  $u_x \neq 0$ ,  $u_y \neq 0$  при  $0 \leq x \leq 1,93$  и  $y=0$ . Сравнение расчетов показывают, что уменьшение жесткости полуплоскости приводит к увеличению вертикального смещения точек насыпи.

На рисунке 4 приведены изолинии компонент тензора напряжений на откосе земляного полотна и оснований железной дороги для скоростного участка от действующей поездной нагрузки и от собственного веса пород.

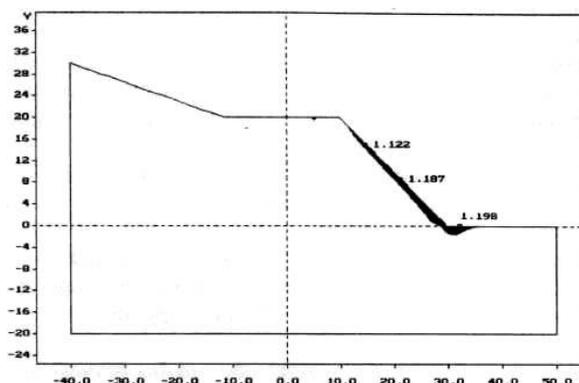


Рисунок 5 – Неустойчивые зоны насыпи земляного полотна

Анализ расчетных данных показал, что максимум нормальных напряжений возникает

на основной площадке и на основании уступа, это может привести, при увлажнении грунтов и пород уступа к потере устойчивости. Поэтому, произведены расчеты по определению неустойчивой зоны участка железной дороги на скоростной линии при различных условиях эксплуатации. Из анализа видно, что неустойчивые зоны земляного полотна находятся в подошве уклона и на краю уступа (рисунок 5).

Поэтому, для повышения устойчивости земляного полотна и откосов, железных дорог, необходимо оставлять безопасное расстояние согласно требованиям СНиПа.

Для обеспечения местной устойчивости откоса сезонно промерзаемого земляного полотна предлагается для скоростного участка железной дороги укрепление, предохраняющее поверхностные слои откосов от воздействия силовых и погодноклиматических факторов [1–7].

#### **Литература**

1. Андреев Г.Е. Влияние местных неровностей поверхности катания колеса и рельса на силы взаимодействия последних при высоких скоростях движения. Ротапринт // Вопр. путевого хоз-ва: сб. – Л., 1975. – С. 14–50. – (Труды / Ленинград. ин-т инж. ж.-д. трансп.; вып. 331).
2. Проектирование железнодорожного пути / под ред. Г.М. Шахунянца. – М.: Трансп., 1972. – 536 с.
3. Першин С.П. Температурные воздействия на рельсовый путь и их влияние на его устройство и условия эксплуатации. – 1969. – С. 84–110. – (Труды / МИИТ; вып. 318).
4. Яковлева Т.Г. Устойчивое полотно-условие бесперебойности перевозок // Путь и путевое хоз-во. – 1985. – № 7. – С. 21–23.
5. Давыдов В.Г., Татиевский А.М., Титов В.П. Анализ состояния земляного полотна и мероприятия по его оздоровлению: обзор 1 // Путь и путевое хоз-во / ЦНИИТЭИ МПС. – 1980. – С. 10–14.
6. Косенко С.А., Тюлюбаева З.Д. Расчет устойчивости откоса насыпи 4048-4049 км (участок Алматы – Бурундай (ПЧ-46) // Вестн. КазАТК. – 2003. – № 2 (21). – С. 56–60.
7. Барабошин В.Ф., Ананьев Н.И. Вибрации подрельсовых оснований в стыке // Вестн. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та ж.-д. трансп. – 1975. – № 6. – С. 42–47.

*Поступила 11 февраля 2009 г.*

## СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

### **НОВЫЕ АММОНИЗИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ АГРОХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ. Сообщение 1.**

**Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж.\*, Мазалов И.Ф.**

**Жунусов С.М., Абишева А.К.\*, Саржанов С.Б.\*, Маденова Ф.С.\*\***

*Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, г.Алматы.*

*\* Институт химических наук им. А.Б.Бектурова МОН РК, г. Алматы.*

*\*\*Казахский национальный аграрный университет*

Разложение технического сырья смесью азотной, фосфорной и серной кислот получены сложные минеральные удобрения и показаны их агрохимические испытания.

Проблема утилизации отходов фосфорного производства до сих пор еще полностью не решена. Коттрельное молоко и фосфорсодержащий шлам предлагаем использовать в качестве сложных минеральных удобрений. Однако коттрельное молоко и фосфорный шлам содержат элементный фосфор, который необходимо перевести в окисленную форму. Процесс окисления [1-3] осуществляли авторы различными способами: окислением кислородом воздуха в струйно-эжекторном аппарате и окислением пероксидом водорода при различном рН и в присутствии катализатора – CuO.

Наиболее приемлемым и экономичным способом является – окисление кислородом воздуха [1-2].

Объектом нашего исследования была усредненная проба, состоящая из одной части отработанного шлама и десяти частей коттрельной пыли. Химический состав испытываемой смеси (масс.%) следующий: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 33,7; P<sub>4</sub> – 06; CaO – 12,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,1; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,8; K<sub>2</sub>O – 10,1; MgO – 2,6; Na<sub>2</sub>O – 2,2; F – 2,1; SO<sub>3</sub> – 0,6; н.о. – 24,6; п.п.п. – 8,2.

Окисление элементного фосфора кислородом воздуха проводили по известной методике, описанной в работах [1-2].

Разложение исследуемой смеси проводили кислотным способом. Для разложения использовали азотную, фосфорную и серную кислоты (их концентрации составляли 30, 35 и 40%) и их смеси. Соотношение Ж(жидкая фаза) : Т (твердая фаза) = 2:1 и 3:1. Из этих соотношений получают соответствующие стехиометрические количества кислот и твердой смеси.

Процесс получения экстракционной фосфорной кислоты из исследуемой смеси шлама с коттрельной пылью основан на сернокислотном разложении. При этом в качестве раствора разбавления использовали 18% фосфорную кислоту. Полученный фосфогипс промывали 5 и 10%-ным раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Пульпа полученная в результате экстракции, была использована в качестве раствора разбавления.

При сернокислотном разложении количество серной кислоты принято из расчета связывания ионов кальция с переводом их в сульфат кальция. При этом серную кислоту брали с 20-ным избытком по отношению к содержанию ионов кальция.

С увеличением концентрации серной кислоты от 30% до 40% и соотношении Ж:Т = 4:1 при постоянной температуре, равной 25°C, степень разложения достигает максимального значения в течении 50 минут. На основании проведенного исследования автор [4] составил материальный баланс процесса получения экстракционной пульпы путем разложения прокаленной при 350°C смеси коттрельной пыли и отработанного фосфорсодержащего шлама серной кислотой с использованием оборотного раствора.

В результате сернокислого разложения полученную пульпу аммонизировали до рН 5-5,5, упаривали и, после упаривания подсушивали при температуре около 120°C.

Полученный продукт имел следующий состав, масс. %:  $P_2O_5$  – 38,3;  $K_2O$  – 12,2; N – 4,7;  $MgO$  – 3,0;  $SO_3$  – 12,7.

Были проведены химические испытания на растворимость компонентов в лимонной кислоте и цитрате аммония. При этом установлено, что эти компоненты полностью растворимы, т.е. находятся в легко усвояемой растениями форме.

Растворимость компонентов в воде составляет, масс. %:  $P_2O_5$  – 37,3;  $K_2O$  – 12,0;  $MgO$  – 2,6;  $SO_3$  – 12,7.

Изучение удобрительного качества данного продукта представляло большой практический интерес, поскольку они являются высококонцентрированным источниками фосфорного питания для растений, а следовательно наиболее перспективными удобрениями в условиях орошения.

В этой связи в течение двух лет были проведены исследования по изучению агрохимической эффективности нового фосфорного удобрения в условиях вегетационных опытов. Для сравнения был использован стандартный продукт – двойной суперфосфат. Испытание проведено по общепринятой методике для вегетационных опытов. Почва темно-каштановая со следующими агрохимическими показателями: легкогидролизуемый азот 80,8 мг/кг почвы, подвижный фосфор 25 мг/кг и обменный калий 435 мг/кг почвы, гумус 2,8%.

Основные испытательные элементы вносились в каждый сосуд в эквивалентных количествах из расчета N – 0,2 г в виде аммиачной селитры,  $P_2O_5$  – 0,15 г (Рс. дв. и исследуемое удобрение),  $K_2O$  – 0,2 г Хлористый калий на 1 кг абсолютно сухой почвы. Изучаемой культурой был – картофель.

Таблица 1. Эффективность нового изучаемого фосфорного удобрения, г/сосуд

№ п.п.	Варианты опыта	Прямое действие				Среднее за 2 года		Последствие	
		1-ый год		2-ой год		уро-жай, г/с	при-бавка, г/с	уро-жай, г/с	при-бавка, г/с
		уро-жай, г/с	при-бавка, г/с	уро-жай, г/с	при-бавка, г/с				
1.	НК фон	165	–	158	–	161	–	120	–
2.	НК+Рс. дв.	238	73	245	87	242	81	205	85
3.	НК+испыт. удобрение	205	40	220	62	212	51	196	76
НСР <sub>095</sub>		8,2		6,4				8,0	
Р, %		2,8		2,1				2,7	

На основании исследований, что закрепление почвой  $P_2O_5$  фосфатов нового удобрения идет медленнее, чем стандартного двойного суперфосфата, что и обеспечивало несколько меньший урожай.

Как показали результаты исследований, испытуемый продукт оказался эффективным фосфорным удобрением, способствующим существенному повышению урожая картофеля по сравнению с фоном. Если в прямом действии 1-го года прибавка урожая по двойному суперфосфату составило 73,0 г/сосуд и по испытуемому продукту 40,0 г/сосуд, то в прямом действии 2-го года эти показатели были по Рс.дв 87,0 г/сосуд и по испытуемому удобрению 62,0 г/сосуд по сравнению с фоном. В последствии изучаемый вариант незначительно уступал стандарту.

Таким образом, проведенные исследования дают основание считать, что испытуемый продукт является высококонцентрированным фосфорно-калийным удобрением.

Полученные результаты являются предварительными и более объективная оценка эффективности испытуемого продукта может быть дана после проведения полевых и

производственных опытов в различных почвенно-климатических условиях и на разных культурах.

**Литература:**

1. Кожевникова В.П. и др. использование процесса получения полифосфатного удобрения на основе коттрельного молока. Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана. 1978.
2. Попова Г.Я., Сейтмагзиев А.С. О возможности использования коттрельной пыли фосфорного производства для получения минеральных удобрений и непосредственно в качестве удобрения. Одесса, 1972.
3. Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М. и др. Переработка некондиционных фосфоритов Каратау и техногенных отходов на удобрения. Алматы, 2000.
4. Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж. Физико-химические основы производства фосфора из низкосортных фосфоритов. Алматы, 2005.

*Поступила 15 января 2009 г.*

## **НОВЫЕ АММОНИЗИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ АГРОХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ. Сообщение 2.**

**Мазалов И.Ф., Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж.\*,  
Жунусов С.М., Абишева А.К., Саржанов С.Б.\*, Маденова Ф.С.\*\***

*Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы.*

*\* Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК, г. Алматы.*

*\*\* Казахский национальный аграрный университет*

Получены концентрированные удобрения разложением техногенного сырья смесью кислот и проведены их агрохимические испытания.

Коттрельную пыль и отработанный фосфорный шлам разлагали, используя фосфорную кислоту. Концентрацию ее брали как и в первом случае с серной кислотой [1].

Опыты проводились при температуре 25°C при Ж:Т = 3:1. Следует отметить, что разложение смеси фосфорной кислотой несколько ниже по сравнению с серной кислотой. Одинаковая степень разложения смеси серной кислотой достигается при помощи фосфорной кислоты за более продолжительное время. В то время как увеличение концентрации фосфорной кислоты несколько ухудшает процесс разложения смеси.

При соотношении Ж:Т, соответственно, 2:1 и 3:1 производили разложение смеси коттрельной пыли и отработанного фосфорсодержащего шлама азотной кислотой. При этом установлено, что скорость разложения смеси пыли и шлама несколько увеличивается при увеличении концентрации азотной кислоты.

Например, в 30%-ной азотной кислоте степень разложения смеси за 40 мин составляет 84,2, а в 40%-ной азотной кислоте за то же время составляет 87,1%. Кинетические кривые, естественно, расположены несколько выше по сравнению с кинетическими кривыми, полученными с использованием растворов фосфорной и серной кислот. Что касается продолжительности процесса, то за 40 минут достигается степень разложения, близкая к максимальной. На основании кинетических кривых можно сказать, что в первые минуты скорость разложения пыли, которая характеризуется тангенсом угла наклона касательной к оси абсцисс достаточно велика и резко снижается через 20 минут от начала процесса. Это можно объяснить тем, что при растворении пыли у поверхности зерен возникают локальные

пересыщения, что влечет за собой кристаллизацию продуктов реакции на зернах и создает дополнительное диффузионное сопротивление проникновению ионов водорода к реакционной поверхности пыли. Кроме того, по мере накопления в растворе продуктов реакции и, особенно при достижении концентрации их, близких к насыщению, процесс растворения значительно замедляется из-за уменьшения активности ионов водорода в растворе.

Используя результаты, полученные по разложению смеси коттрельной пыли и отработанного шлама кислотами (серной, фосфорной и азотной), мы провели опыты по разложению этого техногенного продукта смесью серной с фосфорной и азотной кислотами. Соотношение Ж:Т = 3:1, количество серной кислоты брали по стехиометрии до образования сульфата кальция. Использование смеси кислот позволяет получать более концентрированный продукт по полезным компонентам, благодаря выводу балласта – сульфата кальция.

Повышение температуры существенно ускоряет разложение пыли во всех изучаемых кислотах. При этом менее концентрированная серная кислота разлагает пыль в большей степени по сравнению с более концентрированной кислотой.

Разложение пыли проводили аналогично как и выше описанные случаи. Количество серной кислоты брали на 20% с избытком против стехиометрически необходимого количества для связывания кальция. Азотной кислоты брали на опыт 25 г 56%-ной технической кислоты. Составлен материальный баланс получения пульпы, исходя из необходимого условия соблюдения отношения Ж:Т = 3:1 и, исходя из того, что при разложении часть экстракционной пульпы будет идти как продукция, а часть – в качестве оборотного раствора. На основании материального баланса рассчитан состав шихты. Экстракционная пульпа после аммонизации при pH 5-5,5 упаривали и, после упаривания подсушивали при температуре около 120°C.

Полученный продукт имел следующий состав, масс. %: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 30,1; K<sub>2</sub>O – 9,2; N – 18,4; MgO – 2,4; SO<sub>3</sub> – 10,3.

Следовательно, предложенная схема переработки отходов фосфорного производства позволяет извлечь фосфор порядка на 90% в сложные комплексные удобрения с суммой питательных компонентов около 70% и нейтрализовать токсичный элементный фосфор.

Смесь, составленная из азотной и серной кислот, разлагает пыль при 25°C на 91,0%, а смесь фосфорной и серной кислот на – 86,1%.

Отметим, что смеси кислот достаточно быстро и хорошо разлагают пыль, но полного перевода в раствор не происходит.

Нерастворимый остаток, полученный в результате разложения пыли фосфорной и азотной кислотами, состоит из кристаллического и аморфного диоксида кремния в смеси с мелкодисперсными частицами кокса. Кроме того в его состав входит и 3 метафосфата кальция, что подтверждается соотношением между CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Соотношение этих оксидов количественно подтверждает наличие метафосфата кальция. Это подтверждено данными рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов.

На диафрагмограмме, полученной с помощью рентгенофазового анализа, четко проявляются линии, характерные для кристаллита и для 3-метафосфата кальция.

На ИК-спектре интенсивные полосы поглощения, характерные для диоксида кремния, приписываются в областях 475, 760, 1110-1120 см<sup>-1</sup>. Также четко проявляются полосы поглощения, характерные для 3-метафосфата кальция (область 942 см<sup>-1</sup>).

Агрохимическое испытание полученного продукта проводилось на культуре сахарной свеклы. Испытание новых фосфорсодержащих продуктов на культуре сахарной свеклы проводились многими исследователями [2,3].

В течение 2-х лет были проведены исследования по изучению агрохимической эффективности нового концентрированного продукта. Изучение проведено по общепринятой методике в условиях вегетационного опыта, на темно-каштановой почве со следующими агрохимическими показателями: легкогидролизуемый азот 91,0 мг/кг, подвижный фосфор

21 мг/кг и обменный калий 415 мг/кг абсолютно-сухой почвы, гумус 2,5%. Удобрения вносились в каждый сосуд из расчета N – 0,2 гр., P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,15 гр. и K<sub>2</sub>O – 0,2 гр. на 1кг абсолютно сухой почвы. Повторность опытов 3-кратная, вместимость сосудов 15 кг абсолютно-сухой почвы.

Таблица 1. Эффективность нового изучаемого фосфорного удобрения, г/сосуд

№ п.п.	Варианты опыта	Прямое действие				Среднее за 2 года		Последствие	
		1-ый год		2-ой год		уро-жай, г/с	при-бавка, г/с	уро-жай, г/с	при-бавка, г/с
		уро-жай, г/с	при-бавка, г/с	уро-жай, г/с	при-бавка, г/с				
1.	НК фон	218,0	–	210	–	214,0	–	197,0	–
2.	НК+Рс. дв	265,0	47,0	241	43,0	253,0	39,0	235,0	38,0
3.	НК+испыт. удобрение	246,0	28,0	234	30,0	240,0	26,0	258,0	61,0
	НСР <sub>095</sub>	9,3		8,7				8,4	
	P, %	2,9		2,5				2,4	

В условиях вегетационного опыта в течение 2-х лет прямом действии двойной суперфосфат действовал выше чем фосфорсодержащий продукт. В последствии наибольшая прибавка урожай корней сахарной свеклы был получен по изучаемому варианту.

Полученные результаты в течение 3-х лет исследований характеризует новый фосфорсодержащий продукт, как достаточно надежный источник фосфорного питания при внесении их под различные сельскохозяйственные культуры.

**Литература:**

- Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж. Физико-химические основы производства фосфора из низкосортных фосфоритов. Алматы, 2005.
- Кожевникова В.П. и др. использование процесса получения полифосфатного удобрения на основе коттрельного молока. Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана. 1978.
- Попова Г.Я., Сейтмагзиев А.С. О возможности использования коттрельной пыли фосфорного производства для получения минеральных удобрений и непосредственно в качестве удобрения. Одесса, 1972.

*Поступила 29 января 2009 г.*

## ЭКОЛОГИЯ

### **ТЕХНИКО – ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД МИРГАЛИМСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННО - ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

**Мырзахметов М., Тогабаев Е.Т., \*Утепбергенова Л.М.**

*Казахский национальный технический университет им. Сатпаева*

*\*Национальная инженерная академия Республики Казахстан*

*E-mail: [nia\\_rk@mail.ru](mailto:nia_rk@mail.ru)*

В статье рассматривается технико-экономическая обоснование и использования подземных вод Миргалымсайского месторождения для хозяйственно питьевого водоснабжения. Для технико-экономического сравнения взяты два метода: известково-содовый и одноступенчатый натрий-катионитовый.

Одним из основных приоритетов отраслевой программы «Питьевые воды» на 2002-2010 годы являются интенсификация использования подземных вод и освоение новых и развитие альтернативных источников и вариантов водоснабжения. В связи с этим заслуживает внимания вопрос водоснабжения г.Кентау подземными и шахтными водами рудников Миргалымсайского месторождения, а также вероятное их использование для удовлетворения питьевых нужд населения города.

Необходимо отметить, что г.Кентау испытывает определенные трудности в обеспечении населения доброкачественной питьевой водой.

Месторождение Миргалымсай расположено на юго-западном склоне хребта Большой Каратау и являлось основной сырьевой базой для добычи свинцово-серебряно-баритовых руд.

Разработка Миргалымсайского месторождения была существенно затруднена сложными гидрогеологическими условиями: общие среднечасовые водопритоки в подземные горные выработки в течение года составляли 12.6-12.9 тыс. м<sup>3</sup>/ч, а максимально часовые достигали 25,5 тыс. м<sup>3</sup>/ч [1]. Затраты на водоотлив в конце 90-х годов достигли 350-400 млн. тенге в год и обусловили убыточность предприятия АО «Ачполиметалл», осуществлявшего разработку месторождения.

Учитывая этот факт было принято решение о подготовке проекта консервации рудников месторождения.

Согласно проекту консервация рудников заключалась в полном поэтапном затоплении горных выработок с устройством в стволах шахт металлических перекрытий – полок, засыпкой их верхних участков пустой породой и бетонированием до поверхности земли.

Однако затопление горных выработок произошло значительно быстрее чем прогнозировалось. К концу первого года ликвидационных работ уровень шахтных вод в горных выработках восстановился до 3-го горизонта и выше, т.е. практически достиг отметок на ненарушенный режим подземных вод. Обусловлено это в первую очередь экстремальным паводком, а также мероприятиями, осуществленными для перевода паводкового стока в горные выработки, за счет чего вся масса закладочного материала, потенциально выступающего как угроза загрязнения подземных вод месторождения, оказалась под водой.

Анализом и оценкой качества шахтных вод, материала закладок и экологической ситуации Миргалымсайского месторождения занималось

ГНПОПЭ «Казмеханобр», а проведение производственного мониторинга за качеством подземных (шахтных) вод в процессе затопления рудников Миргалымсайского

месторождения выше 13 горизонта осуществлялось Институтом гидрогеологии и гидрофизики МОН РК.

На основании анализов проб воды указанными институтами был сделан вывод о том, что при установившихся режимах водоотлива и уровне затопления рудников откачиваемые шахтные воды экологически безвредны и могут быть использованы без ограничения для орошения, а отсутствие в пробах токсичных реагентов, использованных ранее в закладочном материале, низкие содержания других примесей свидетельствуют о полном разрушении реагентов в виду их неустойчивости и длительного воздействия на них естественных факторов разложения. При этом некоторые компоненты в пробах не превышают норм, предъявляемых к воде питьевого назначения [2].

По данным химических анализов шахтных вод за 2002-2006 г.г. заметных изменений качества воды не произошло. Концентрации большинства макро и микрокомпонентов не превышают ПДК для вод питьевого качества. Однако по отдельным компонентам химического состава, таким как кальций и магний обуславливающих общую жесткость, наблюдалось превышение ПДК (более 10 ммоль/л). В соответствии с действующими нормативами [3] величина общей жесткости не должна превышать 7,0 ммоль/л. В отдельных случаях имеет место незначительный проскок свинца, никеля, кобальта; Pb=0,06-0,17 мг/л, Ni=0,13-0,2 мг/л, Co=0,16 мг/л, ПДК по свинцу 0,03 мг/л, никелю – 0,1 мг/л, кобальту-0,1мг/л.

В связи с этим акиматом ЮКО и РГП «Кентауликвидрудник» перед нами была поставлена задача разработать технологию очистки и обработки шахтных вод Миргалимская для использования их в питьевых целях.

Существует ряд методов умягчения, таких как реагентный, катионитовый, диализ, термический, выбор которых определяется качеством воды, необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими соображениями.

Для получения воды кондиционной ( $J < 7,0$  ммоль/л) для хозяйственно-питьевых нужд нами предложено умягчение лишь ее некоторой части до 0,5 ммоль/л с последующим смешиванием с исходной водой ( $J = 10,5$  ммоль/л).

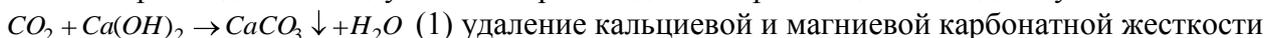
Расчеты показали, что при общем расходе воды, равном 3600 м<sup>3</sup>/ч подлежит умягчению 1102 м<sup>3</sup>/ч.

Учитывая, что по данным анализа исходной шахтной воды, вода достаточно прозрачна, некарбонатная жесткость превышает карбонатную и нет необходимости глубокого умягчения, за основу для технико-экономического сравнения взяты два метода: известково-содовый и одноступенчатый натрий-катионитовый. При известково-содовом умягчении принята технологическая схема, включающая вихревой реактор, осветлитель, скорый фильтр (т.к.  $[Mg^{2+}] > 15$  мг/л), а также сооружения для хранения, приготовления дозирования и подачи реагентов.(рисунок 1)

Исходная вода с расходом 116м<sup>3</sup>/ч проходит через вихревой реактор, загруженной контактной массой, состоящей из кварцевого песка или мраморной крошки, крупностью зерен 0,2-0,3мм, куда подводится известковое молоко (доза извести 192мг/дм<sup>3</sup>), коагулянт-железный купорос (доза 30мг/л), раствор соды (доза 469мг/дм<sup>3</sup>).

Перед поступлением в скорые фильтры с цеолитом, исходная вода смешивается с остальной частью воды. Введение коагулянта объясняется необходимостью укрупнения тех мельчайших кристаллов карбоната кальция и гидроксида магния, которые без добавления коагулянта обычно выносятся на фильтры, понижая эффективность их работы.

При введении в воду извести происходит нейтрализация свободной углекислоты



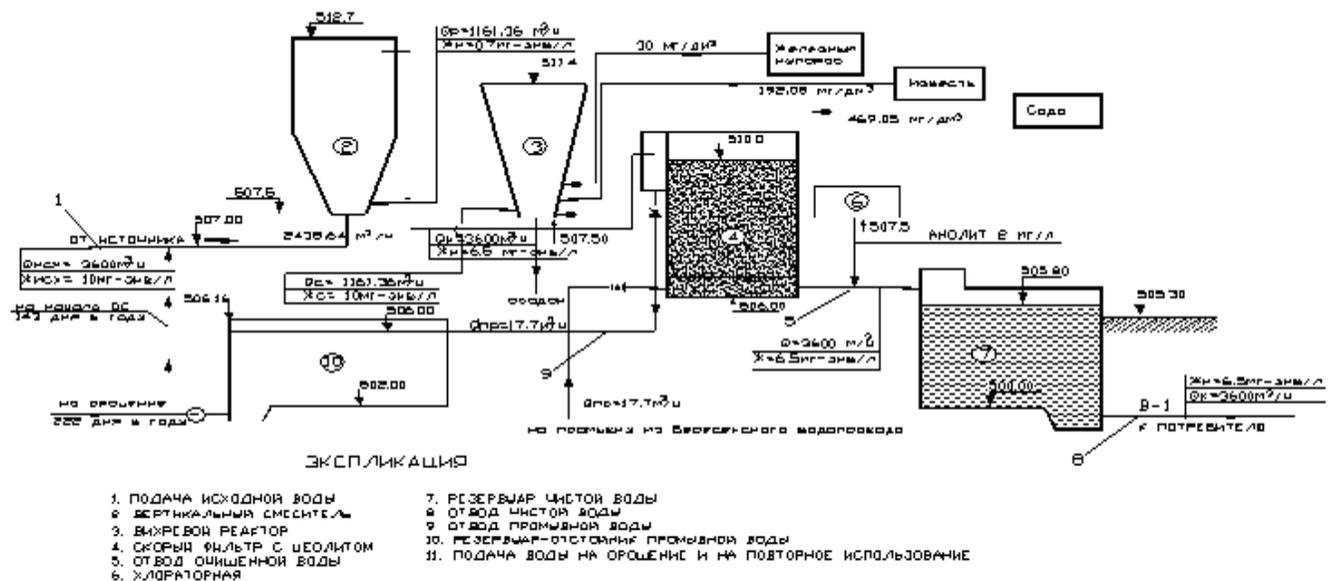


Рисунок 1- Технологическая схема очистки подземных вод (1 Вариант)

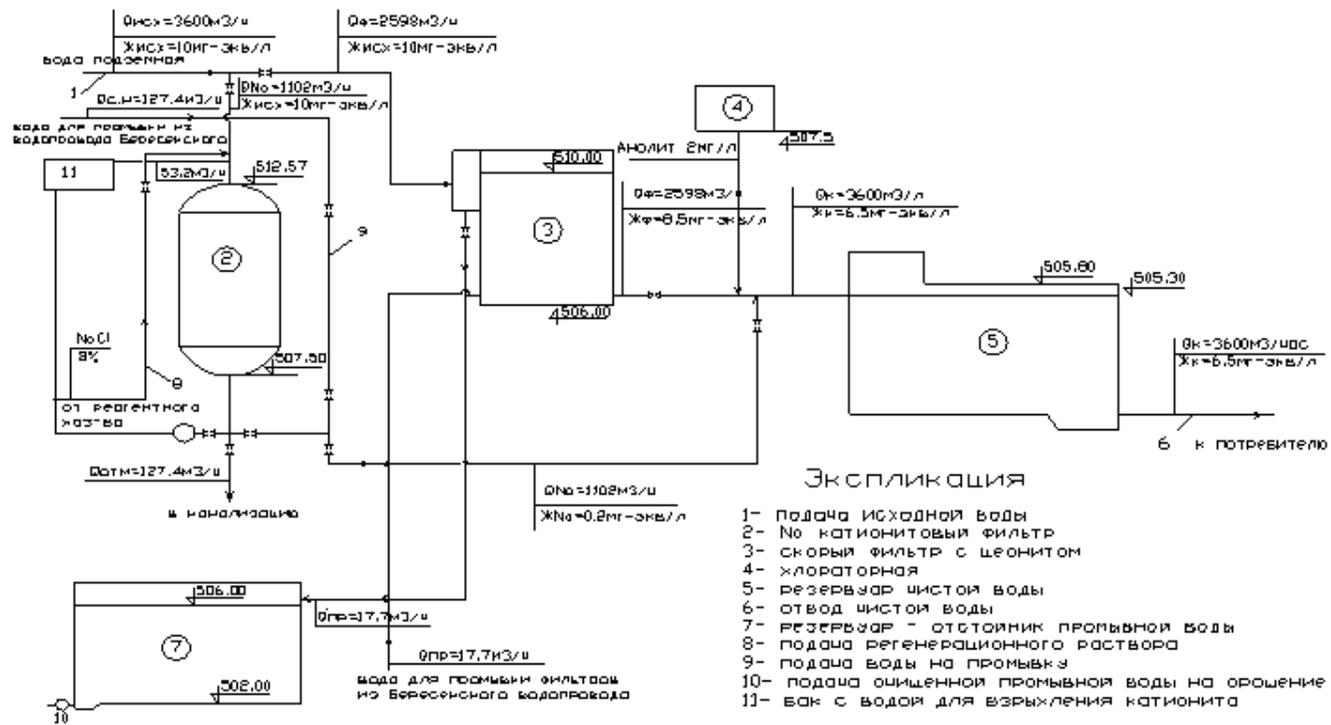


Рисунок 2- Технологическая схема очистки подземных вод (2 Вариант)

Добавление в умягчаемую воду раствора соды способствует снижению некарбонатной жесткости

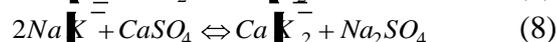
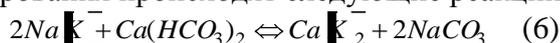


Произведен расчет технологических сооружений, а также необходимой дозы реагентов. Весовое количество реагентов, требуемых для умягчения составило извести -23,7т/сутки, соды - 42,7 т/сутки.

Таким образом кроме существенных затрат на технологическое оборудование имеют место и значительные затраты на реагенты.

Вторая технологическая схема катионитового умягчения включает катионитовые фильтры, баки с водой для взрыхления, устройства для хранения, приготовления, дозирования и подачи регенерирующего раствора. (рисунок 2)

В процессе Na- катионирования происходят следующие реакции обмена



Такой же характер будут иметь реакции Na- катионирования в отношении магниевых солей.

В качестве катионитовой загрузки принят сульфуголь (сорт СК-1) с полной объемной емкостью  $E_n=500$  г-экв/м<sup>3</sup>; крупностью зерен 0,5-1,2 мм [3].

Натрий-катионитовый способ умягчения осуществляется по одноступенчатой схеме. Регенерация катионита производится поваренной солью.

Расчетом установлены рабочая обменная емкость  $E_p=316$  г-экв/м<sup>3</sup>, число регенерации каждого фильтра в сутки - 4, количество работающих фильтров -11, суточный расход технической поваренной соли на регенерацию фильтров - 18,17 т., расход воды на регенерацию фильтров - 98,5 м<sup>3</sup>.

Приняты стандартные фильтры типа ФИПа диаметром 3000 мм, объемом катионита 17,38 м<sup>3</sup>.

При схеме предусматривается также обработка 1/3 части общего расхода воды, т.к. жесткость умягченной на катионитовых фильтрах снижается до 0,2 мг-экв/л. Смешивая с остальной 2/3 частью расхода исходной воды, прошедшей цеолитовые фильтры получим на выходе воду с жесткостью 6-7 мг-экв/л. Смешивание воды, умягченной на катионитовых фильтрах воды после цеолитовых фильтров производится в резервуаре чистой воды, куда подается также анолит от установки «Аквахлор» для обеззараживания воды.

Цеолитовые фильтры в данных схемах выполняют барьерные функции для предотвращения проскока тяжелых металлов. Количество фильтров составило 10, толщина фильтрующего слоя - цеолита - 1м. Размеры фильтров в плане равна 5,8x6,7 м. расход промывной воды, поступающей в распределительную систему фильтра 505,7 л/с.

Технико-экономическое сравнение вариантов показало техническую и экономическую целесообразность применения натрий-катионитового умягчения 1/3 части расхода и фильтрования через цеолит 2/3 части расхода исходной воды. После обеззараживания получается вода соответствующая СанПиН РК 3.01.067 -97 [4]. Себестоимость очистки и обработки подземной (шахтной) воды составит 16,45 тенге/м<sup>3</sup>.

Таким образом, предлагаемая технологическая схема очистки и обработки шахтных вод позволит получить воду, отвечающую нормативным требованиям к питьевой воде и снять проблему, связанную с водоснабжением г. Кентау и утилизацию шахтных вод рудников Миргалимся.

*Поступила 17 января 2009 г.*

## **БИОРЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВ, ЗАРАЖЕННЫХ КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД**

**Цель А.В., Ефремов С.А., Мукашева Т.Д., Нургазина А.С., Наурызбаев М.К.**

*Центр физико-химических методов исследования и анализа  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, tsel\_ann@mail.ru*

В статье приводятся результаты исследования биотехнологического метода детоксикации почв зараженных гептилом. В качестве микроорганизмов-деструкторов были использованы бактерии и дрожжи рода *Bacillus*, рода *Pseudomonas*, рода *Candida* sp. Проведенные исследования показали высокую эффективность очистки почв от НДМГ.

Применение ракетно-космической техники сопровождается антропогенным воздействием на объекты окружающей природной среды в районах размещения и функционирования образцов космической техники и объектов инфраструктуры, которое в ряде случаев приводит к нанесению экологического вреда.

Большое количество запусков ракет и внештатные ситуации загрязняют районы их падения отделяющимися частями, обломками ракетной техники, продуктами сгорания, распада необработанных ресурсов ракетного топлива, нарушают в той или иной степени естественно сложившееся прородно-экологическое равновесие и прямо или пагубно влияют на человека, окружающую его природно-хозяйственную среду.

Среди жидких ракетных топлив наиболее токсичным является несимметричный диметилгидразин (НДМГ), относящийся к группе канцерогенных и мутагенных агентов первого класса опасности.

Опасность этого горючего при попадании в окружающую среду определяется высокой летучестью, растворимостью в воде, способностью к миграции и накоплению, стабильностью в глубоких слоях почвы и растениях. Он опасен при любых поступлениях в организм, поражает центральную нервную систему, печень и почки, изменяет состав крови. На сегодняшний день нет эффективных методов обезвреживания НДМГ и продуктов его распада. По данным исследований ученых, длительность самоочищения почв от НДМГ составляет более 30 лет [1].

Роль микробиологических исследований в решении проблемы загрязнения приобретает особую актуальность по ряду причин - микроорганизмы являются чувствительным индикатором загрязнения, но главная - метаболические возможности микроорганизмов в утилизации химических соединений, в том числе и токсических. Именно эта возможность микробного разложения НДМГ и включения продуктов разложения в нормальный круговорот углерода рассматривается как перспективный путь биоремедиации загрязненных почв [2].

В настоящее время биотехнология защиты окружающей среды от химических загрязнений располагает различными подходами, позволяющими в зависимости от конкретных условий выбрать наиболее эффективный метод микробиологической очистки. Однако во всех случаях центральным звеном является наличие микроорганизма или ассоциации микроорганизмов, обладающих способностью утилизировать вредные вещества в качестве источника питания с образованием, в конечном счете, экологически безопасных продуктов.

Использование микроорганизмов для очистки почв, загрязненных компонентами жидкого ракетного топлива (КЖРТ) остается мало изученной. Исходя из этого, нами были проведены работы по оценке деструктивной активности монокультур на почвенных образцах. В качестве объектов исследований были бурые и суглинистые почвы Центрального Казахстана с мест падения (МП) отделяющихся частей ракетносителей (ОЧРН), загрязненные НДМГ и его метаболитами. Деструктивную активность культур определяли в момент внесения как фоновую и через 3, 7 и 10 сутки. В работе были использованы

следующие бактерии и дрожжи: штаммы 7М, 7Н рода *Bacillus*, штаммы 10Н рода *Pseudomonas*, штаммы 4МС и 5МС рода *Candida sp.*

Для отработки условий культивирования микроорганизмов на шунгитовом носителе в ферментационную среду с суспензией клеток с титром  $10^8$  вносили стерильный шунгитовый сорбент в количестве 1 г на 100 мл среды, проверяли количество жизнеспособных клеток после внесения и через 48 часов культивирования микроорганизмов. Культуры выращивали в течение 48 часов. В работе использовали сорбенты на основе шунгитовой руды месторождения Бакырчик (Восточно-Казахстанская область) и сорбенты на основе шунгитового концентрата [3]. При проверке было установлено, что титр жизнеспособных клеток в культуральной жидкости был низким в среде с шунгитовым сорбентом по сравнению с культуральной жидкости без него. Количество адсорбированных клеток на них составило от 53,2 до 69,1% на сорбенте из шунгитовой руды месторождения Бакырчик (таблица 1).

Таблица 1 - Численность жизнеспособных клеток в культуральной жидкости при выращивании с сорбентом на основе шунгитовой руды месторождения Бакырчик

Микроорганизмы	количество КОЕ /г, $10^9$ , $P < 0,95$		Количество иммобилизованных клеток, в %
	Без сорбента	С сорбентом	
<i>Bacillus sp.</i> 7Н	67,2 ± 1,1	20,8 ± 0,18	69,1
<i>Bacillus sp.</i> 7М	68,1 ± 0,1	23,1 ± 0,15	66,2
<i>Candida sp.</i> 4 МС	71,1 ± 0,9	24,8 ± 0,06	65,1
<i>Bacillus sp.</i> 7Н + <i>Bacillus sp.</i> 7М + <i>Candida sp.</i> 4 МС	61,2 ± 0,3	22,5 ± 0,03	53,2

Сорбенты на основе шунгитового концентрата проявляют более высокую активность по сравнению с сорбентами на основе шунгитовой руды. Количество адсорбированных клеток составило от 47,2 до 75,6 %. Наибольшее количество адсорбированных клеток наблюдалось при использовании сорбента на основе шунгитового концентрата, независимо от вида штамма – деструктора и их количества. Число адсорбированных клеток составило от 51,1 до 75,6 % (таблица 2).

Таблица 2 - Численность жизнеспособных клеток при выращивании на сорбенте из шунгитового концентрата

Микроорганизмы	количество КОЕ /г, $10^9$ , $P < 0,95$		Количество иммобилизованных клеток, в %
	Без сорбента	С сорбентом	
<i>Bacillus sp.</i> 7Н	69,5 ± 0,3	50,8 ± 0,03	73,2
<i>Bacillus sp.</i> 7М	74,2 ± 0,1	56,1 ± 0,15	75,6
<i>Candida sp.</i> 4 МС	71,1 ± 0,9	51,2 ± 0,06	72,1
<i>Bacillus sp.</i> 7Н + <i>Bacillus sp.</i> 7М + <i>Candida sp.</i> 4 МС	68,9 ± 1,1	35,2 ± 0,18	51,1

Среди исследуемых культур наибольшее количество адсорбированных клеток на всех носителях отмечено у бактериальных культур. Смешанные культуры хуже сорбировались на носителе, чем монокультуры. Было сделано предположение, что для увеличения численности адсорбированных клеток необходимо увеличить количество вносимого носителя в среду выращивания. Установлено, что при внесении 20 г сорбента из концентрата шунгита на 1 л. среды количество адсорбированных клеток увеличивается на 22,6 %.

Для оценки деструктивной активности культур была проведена серия модельных опытов по внесению биомассы микроорганизмов на носители в естественно загрязненные КЖРТ почвы, взятых с подтрассовых зон в МП Центрального Казахстана. Использовали почвы с различным уровнем – загрязнения от 4,25 мг/кг до 18,15 мг/кг почвы, что составляет превышение ПДК (предельно допустимая концентрация) в 200 раз. Биомассу из микроорганизмов с шунгитовым сорбентом вносили из расчета 500 мг на 100 г загрязненной почвы. Общая продолжительность эксперимента составила 20 дней. Определяли количество остаточного КЖРТ в почве.

В таблице 3,4 представлены данные остаточного содержания НДМГ после внесения биомассы микроорганизмов в почвы с 4,25 мг/кг почвы ракетного топлива. Через 20 суток количество НДМГ в контроле без внесения микроорганизмов снизилось лишь до 40 %.

Таблица 3 - Остаточное количество НДМГ в загрязненной почве с внесением *Bacillus sp. 7Н*, выращенной на среде с шунгитовым сорбентом

Биомасса, выращенная с шунгитом	Количество ДМГ, мг/кг сухой почвы ( $p < 0,80$ )		% утилизации
	10 сутки	20	
	Исходная концентрация-4,25		
Шунгитовая руда	2,95	0,38	91,05
Модифицированный шунгитовый концентрат	1,99	0,48	88,7
Контроль	3,4	2,05	51,76
Исходная концентрация-18,15			
Шунгитовая руда	16,54	5,24	71,1
Модифицированный шунгитовый концентрат	12,80	2,98	83,5
Контроль	17,59	16,05	11,5

На первом этапе исследования биомассу вносили в почву содержанием 1,1-НДМГ 4,25 мг/кг почвы. При внесении биомассы из бактериальных культур *Bacillus sp. 7Н* и *Bacillus sp. 7М*, выращенных в среде с сорбентом на основе шунгитовой руды месторождения Бакырчик, содержание НДМГ снизилось к 20 суткам до 0,48 мг/кг. Наиболее высокая степень деструкции наблюдалась при выращивании бактерий в присутствии сорбента на основе шунгитового концентрата. Количество НДМГ в почве составило 0,22 мг/кг почвы. Таким образом, биомасса бактерий, выращенная на среде с добавкой из модифицированного углерод-минерального сорбента на основе шунгитового концентрата, обладала высокой деструктивной активностью.

Биомассы микроорганизмов, выращенные на шунгитовых сорбентах, при внесении в почву с содержанием НДМГ 18,15 мг/кг почвы также обладали деструктивной активностью. Наиболее высокая степень деструкции наблюдалась у микроорганизмов, выращенных на сорбенте из шунгитовом концентрата (таблицы 3-4).

Независимо от уровня загрязнения почвенных образцов ракетным топливом, биомассы микроорганизмов с шунгитовым сорбентом обладали способностью к деструкции НДМГ.

Таким образом, в модельных экспериментах установлена возможность использования микроорганизмов, иммобилизованных на шунгитовых сорбентах в качестве добавки для получения биомассы микроорганизмов-деструкторов. Результаты проведенных исследований показали широкие перспективы использования 3 культур для очистки почв от загрязнений НДМГ. Используемые культуры характеризуются высокой степенью деструкции НДМГ.

Таблица 4 - Остаточное количество НДМГ в загрязненной почве с внесением *Bacillus sp. 7M*, выращенной на среде с шунгитовым сорбентом

Биомасса, выращенная с шунгитом	Количество ДМГ, мг/кг сухой почвы (p<0,80)		% утилизации
	10 суток	20 суток	
	Исходная концентрация- 4,25		
Сорбент на основе шунгитовой руды	2,82	1,54	79,3
Сорбент на основе модифицированного шунгитового концентрата	2,82	0,54	87,3
Сорбент на основе шунгитовой руды, обработанный биомассой	2,72	0,42	90,1
Сорбент на основе модифицированного шунгитового концентрата, обработанный биомассой	2,56	0,24	94,3
Контроль (аэрация)	3,4	2,05	51,76
Исходная концентрация -18,15			
Сорбент на основе шунгитовой руды	12,07	4,44	75,5
Сорбент на основе модифицированного шунгитового концентрата	11,46	3,21	82,3
Сорбент на основе шунгитовой руды, обработанный биомассой	17,41	2,39	86,8
Сорбент на основе модифицированного шунгитового концентрата, обработанный биомассой	16,82	1,53	91,5
Контроль (аэрация)	17,59	16,05	11,5

**Литература**

1. Тасибеков Х.С., Оразбаев А.Е., Батырбекова С.И., Наурызбаев М.К. Исследование закономерностей миграции НДМГ в почвах Центрального Казахстана // Мат-лы междунар. конференции, посвященной итогам выполнения Гос. программы «Развитие космической деятельности в РК на 2005-2007 годы».- Алматы.-2007.-С.52-57
2. Воздействие ракетно-космической техники на окружающую природную среду / Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды»/ Зелёный мир.- 1997.- №25.- С.7-8.
3. Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А. Технология обогащения углерод-минеральной шунгитовой породы // Тезисы докл. 60-ой Респ. научно-практ. конференции молодых ученых по прикладным вопросам химии «Казахстанские химические дни». - Алматы, 2006. - С. 51

Поступила 25 февраля 2009 г.

## РЕФЕРАТЫ

### МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

*Amanzholova S.T., Ermakov A.S.*

#### **MODEL "CONTAINERIZED CRYPTOOPERATION" of MAGNETIC DISK**

In given article is considered model "containerized cryptooperation of" magnetic disk. The Offered model covers all possible variants at cryptooperation given on disk. At параметризации of the models are used features to labour content known algorithm cryptooperations. The Accounting formulas offered models take into account the priority conditions of the system of the cryptooperation data such as priority of the Corresponder and priority of the Addressee. The Described variants of the condition of the system allow in greater depth to present work given to models.

*Аманжолова С.Т., Ермаков А.С.*

#### **МАГНИТТІК ДИСКІНІҢ «КОНТЕЙНЕРЛІК ШИФРЛАУ» МОДЕЛІ**

Бұл мақалада магниттік дискіні «контейнерлік» түрде шифрлау моделі ұсынылған. Ұсынылған моделі дискіде деректерді шифрлау кезінде барлық болуы мүмкін варианттарды қамтиды. Моделді параметрлеу кезінде шифрлаудың белгілі алгоритмдерінің еңбекауқымдылығы сипаттамалары қолданылды. Ұсынылған моделдің есептеу формулалары Корреспондент приоритеті және Адресат приоритеті сияқты деректердің шифрлеу жүйесінің приоритеттік күйлерін ескерген. Жүйе күйлерінің баяндалған варианттары осы модел жұмысын толығымен бейнелей алады.

\*\*\*

*Ermakov A.S., Amanzholova S.T.*

#### **MODELS TO AUTHENTIFICATIONS AND IDENTIFICATIONS OF THE PORTIONED INFORMATION COMPUTING SYSTEM ON EXAMPLE OF THE SYSTEM OF THE REMOTE FORMATION**

In given article are considered algorithms to identifications and authentications of the users in portioned information computing system on example of the system of the remote formation. On base known algorithm to identifications and authentications of the remote users to network possible to build the mathematical models for removed authentications of the users. They Are Offered four models to authentications and identifications, on the grounds of made calculation are chose the most suitabling on parameter of the models.

*Ермаков А.С., Аманжолова С.Т.*

#### **ҚАШЫҚТАН БІЛІМ БЕРУ ЖҮЙЕСІ МЫСАЛЫНДА ҮЛЕСТІРІЛГЕН АҚПАРАТТЫҚ ЕСЕПТЕУ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЖӘНЕ АУТЕНТИФИКАЦИЯ МОДЕЛДЕРІ**

Бұл мақалада қашықтан білім беру жүйесі мысалында үлестірілген ақпараттық есептеу жүйелеріндегі пайдаланушылардың идентификациясының және аутентификациясының алгоритмдері қарастырылған. Желінің қашықтағы пайдаланушыларының идентификациясының және аутентификациясының белгілі алгоритмдері негізінде пайдаланушыларды қашықтан аутентификациялауға арналған математикалық моделді жасауға болады. Аутентификацияның және идентификациясының төрт моделі ұсынылған, жүргізілген есептеулер негізінде модел параметрлеріне барынша сай келетін вариант таңдалынды. Бұл аутентификация және идентификация моделдері пайдаланушыларға қашықтан қызмет көрсетудің барлық мүмкін варианттары қамтиды.

\*\*\*

*Kupchishin A.I., Shmygaleva T.A., Baspaewa A, Rukavitsin P.*

#### **APPLICATION OF INFORMATION TECHNOLOGIES IN THE PROBLEM DECISION OF THE INFORMATION-RADIATION PROFILE WITHIN CASCADE – PROBABILITIC METHOD**

In this paper the mathematical models and analytic expression for cascade-probabilistic functions (CPF) subject to energy losses of electrons, protons, alpha-particles and ions were worked out. The computer

modeling of concentrations of cascade regions under ion irradiation influencing on strength of materials were carried out with using CPF.

*Купчишин А.И., Шмыгалева Т.А., Баспаева А., Рукавищин П.*

#### **КАСКАДТЫ - ЫҚТИМАЛДЫҚ ӘДІСІМЕН АҚПАРАТТЫҚ - РАДИАЦИЯЛЫҚ ПРОФИЛЬДЕГІ ЕСЕПТЕРДІ ШЕШУ КЕЗІНДЕГІ АҚПАРАТТЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАРДЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ**

Бұл жұмыста энергияның электрондар, протондар, альфа-бөлшектері мен иондар үшін жоғалуын ескеретін каскадты-ықтималдық функцияның (ҚЫФ) аналитикалық өрнегін алуға мүмкіндік беретін методика ұсынылған. ҚЫФ-ны қолдана отырып иондармен сәулеленген қатты денедегі вакансиялық кластердің концентрациясы есептелді.

\*\*\*

*Makenov A.A., Balova T.G., Kyrgyzshbayeva R.B.*

#### **DEVELOPMENT OF ACCOUNTING AND ANALYTICAL SYSTEM OF ACCIDENT ON HIGHWAY**

The article is dedicated to the issues of development of accounting and analytical system of accident on general usage highway of the Republic of Kazakhstan. We present the description of the worked out expert-analytical system of accounting and analysis of accident on highway on basis on GIS-technologies.

*Мәкенов А.А., Балова Т.Г., Қырғышбаева Р.Б.*

#### **АВТОМОБИЛЬ ЖОЛДАРЫНДА ЖКО-ЫН ТАЛДАУ ЖӘНЕ ЕСЕПТЕУ ЖҮЙЕСІН ЖЕТІЛДІРУ**

Мақала Қазақстан Республикасының жалпы қолданыстағы автомобиль жолдарындағы ЖКО-ын талдау және есептеу жүйесін жетілдіру сұрақтарына арналған. ГАЖ-тех-нологиясы негізінде дайындалған ЖКО-ның талдау және есептеу жүйесінің сараптау-ана-литикалық сипаттамасы берілген.

\*\*\*

*Шмыгалева Т.А., Черикбаева Л.Ш., Маткеим Б.*

#### **СЕТЕВАЯ АКАДЕМИЯ КАФЕДРЫ ИНФОРМАТИКИ КАЗНУ**

В статье описана работа локальной Сетевой Академии Cisco при кафедре информатики КазНУ.

*Shymagaleva T.A., Cherikbaeva K.Sh., Makteim B.*

#### **KazNU INFOMATICS DEPARTMENT NETWORKING AKADEMY**

The article is about the goal, programs and works of new local Cisco network academy “KazNU Infomatics Department Networking Akademy”.

### **ХИМИЯ**

*Kapralova V.I., Koltakova K.A., Mazalov I.F., Kubecova Sh.N.*

#### **THE PHYSICO-CHEMICAL BASES OF THE PRODUCTION OF THE INORGANIC FLOCCULANTS ON THE BASE OF SODIUM SILICATES WATER SOLUTIONS**

The possibility of the production the effective flocculants on the base of Sodium silicates water solutions for the purification from suspended substances and mechanical admixtures of the natural waters and sewage was shown.

*Капралова В.И., Колтакова К.А., Мазалов И.Ф., Кубекова Ш.Н.*

#### **СУДА ЕРІГІШ НАТРИЙ СИЛИКАТТАРЫ ҚАТЫСЫНДА БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ФЛОКУЛЯНТТАР АЛУДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ**

Табиғи және ағызынды суларды жүзгінді заттар мен механикалық қоспалардан тазарту үшін суда ерігіш натрий силикаттарының негізінде эффективті флокулянттарды алу мүмкіндігі көрсетілген.

*Korganbaeva Zh.K., Bekturov E.A., Jumadilov T.K.*

**INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION OF METALPHAEOPHYTIN WITH POLY-4-VINYL PYRIDINE GEL IN ETANOL**

Ternary polymer complexes, obtained at interaction of metalphaeophytin complex with poly-4-vinyl pyridine gel was investigated.

*Қорғанбаева Ж.Қ., Бектұров Е.Ә., Жұмаділов Т.Қ.*

**МЕТАЛДЫФЕОФИТИННІҢ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН ГЕЛІМЕН ЭТИЛ СПИРТІ ОРТАСЫНДА КОМПЛЕКСТҮЗУІ**

Металдыфеофитиннің поли-4-винилпиридин гелімен әрекеттесуі нәтижесінде үштік комплекстердің түзілуі зерттелінді.

\*\*\*

*Nayuruzova B., Kaldybay D.Praliev*

**SYNTHESIS SECONDARY ALCOHOLS OF 1-(2-ETHOXYETHYL)-4-ACETYL-4-HYDROXYPIPERIDINE AND THEIR ESTERS**

The reduction of methyl- and ethyl- ethers 1-(2-ethoxyethyl)-4-acetyl-4-hydroxypiperidine by  $\text{NaBH}_4$  leads to corresponding secondary alcohols. The esters are synthesized.

*Науырызова Б.Ж., Пірәлиев Қ.Ж.*

**1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-АЦЕТИЛ-4-ГИДРОКСИПИПЕРИДИННІҢ НЕГІЗІНДЕ ЕКІНШІЛІК СПИРТТЕРІН ЖӘНЕ КҮРДЕЛІ ЭФИРЛЕРІН СИНТЕЗДЕУ**

1-(2-Этоксидэтил)-4-ацетил-4-гидроксипиперидиннің екіншілік спирттерінің туындыларының негізінде биологиялық активтілік көрсететін жаңа заттар алынды.

\*\*\*

*Sultanova N.A.*

**THE SPECIFICATION OF SECOND METABOLITES OF SOME EUHALOPHYTES FAMILIES TAMARICACEAE AND CHENOPODIACEAE FLORA OF KAZAKHSTAN**

The second metabolites (triterpenoids, steroids, flavonoids, phenolic acids) from some euhalophytes of genus *Tamarix*, *Camphorosma* and *Kalidium* family *Tamaricaceae* and *Chenopodiaceae*, growing on regions Republic of Kazakhstan have reported.

*Сұлтанова Н.А.*

**ҚАЗАҚСТАН ФЛОРАСЫНДА ӨСЕТІН TAMARICACEAE ЖӘНЕ CHENOPODIACEAE ТҰҚЫМДАСЫНА ЖАТАТЫН ЭУГАЛОФИТТЕРДІҢ ЕКІНШІЛІК МЕТАБОЛИТТЕРІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ**

Қазақстан Республикасының аймағында өсетін *Tamaricaceae* және *Chenopodiaceae* тұқымдасына жататын *Tamarix*, *Camphorosma* және *Kalidium* эугалофиттердің екіншілік метаболиттеріне (тритерпеноидтар, стероидтар, флавоноидтар, фенолқышқылдар) талдау жүргізілді.

\*\*\*

*Torebekov O.T., Bekturov E.A., Jumadilov T.K.*

**RESEARCH OF MOLECULAR COMPLEXES OF SYSTEM PEG - $\text{NaBPh}_4$  BY METHODS DTA, IR- AND RAMAN- SPECTROSCOPY**

The data on research of complexation process of PEG with  $\text{NaBPh}_4$  by methods of DTA, IR- and Raman-spectroscopy are discussed.

*Төрбеков О.Т., Бектұров Е.Ә., Жұмаділов Т. Қ.*

**ДТА, ИҚ- ЖӘНЕ КШ- СПЕКТРОСКОПИЯ ӘДІСТЕР АРҚЫЛЫ ПЭГ- $\text{NaBPh}_4$  ЖҮЙЕСІНДЕГІ МОЛЕКУЛАЛЫҚ КОМПЛЕКСТЕРДІ ЗЕРТТЕУ**

ДТА, ИҚ- және КШ- спектроскопия әдістер арқылы полиэтиленгликольмен натрий тетрафенилбораты комплекстүзу процесстері талқыланды.

\*\*\*

*Женис Жанар, Бурашева Г. Ш., Айса Ажиакбер*

#### **ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛИПОФИЛЬНОЙ ЧАСТИ *ATRIPLEX TATARICA***

Идентифицирован липофильный состав надземной массы *Atriplex tatarica* методом ГЖХ. Выделено 38 компонентов, количественное соотношение которых определено методом нормализации пиков. Идентифицировано 90% липофильной части. В наибольшем количестве содержатся триаконтан (48.73%), дотриаконтан (14.06%), октакозен (5.83%), гексакозен (5.25%), ди-н-октил фталат (2.58%), наокозан (2.56%), гептакозан (2.24%), эфир бензойной кислоты (1.17%).

*Жеңіс Жанар, Бурашева Г. Ш., Аіса Нәжі Акбер*

#### **ATRIPLEX TATARICA ӨСІМДІГІ ЛИПОФИЛЬДІ БӨЛІГІНІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫ**

*Atriplex tatarica* өсімдігі жер беті бөлігінің липофильді құрамы ГСХ әдісімен зерттелді. Одан 38 компонент бөлінді, олардың сандық қатынастары хроматографиялық нормалдау әдісімен анықталды. Липофильді бөліктің 90% идентификацияланды, оның құрамында: триаконтан (48.73%), дотриаконтан (14.06%), октакозен (5.83%), гексакозен (5.25%), ди-н-октил фталат (2.58%), наокозан (2.56%), гептакозан (2.24%), бензой қышқылының эфирі (1.17%) көп мөлшерде болатыны анықталды.

\*\*\*

*Женис Жанар, Бурашева Г. Ш., Аіса Нәжі Акбер, Ескалиева Б.К., Абилов Ж.А.*

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ *ATRIPLEX TATARICA***

Методом ГЖХ исследован состав эфирных масел *Atriplex tatarica*. Выделено 53 соединений. Их количественный состав определен методом нормализации пиков. Наибольшее количество составляют 1-метокси-4-(1-пропенил)- бензил (45.84%), гептакозан (9.82%), 1-индол-5-ол (6.81%),  $\alpha$ -гидрокси-, 2-метилпропиловый эфир бензойной кислоты (4.03%).

*Жеңіс Жанар, Бурашева Г. Ш., Аіса Нәжі Акбер, Ескалиева Б.К., Әбілов Ж.Ә.*

#### **ATRIPLEX TATARICA ӨСІМДІГІНІҢ ЖЕР БЕТІ БӨЛІГІНІҢ ЭФИР МАЙЛАРЫНЫҢ ҚҰРАМЫ ЗЕРТТЕЛДІ**

Алғаш рет *Atriplex tatarica* өсімдігі жер беті бөлігінің эфир майлар құрамы ГСХ әдісімен зерттелді. Одан 53 зат бөлінді. Олардың сандық құрамы хроматографиялық нормалдау әдісімен анықталды. Эфир майларының негізінде: 1-метокси-4-(1-пропенил)- бензил (45.84%), гептакозан (9.82%), 1-индол-5-ол (6.81%),  $\alpha$ -гидрокси-, бензой қышқылының 2-метилпропил эфирі(4.03%) көп мөлшерде болатыны анықталды.

\*\*\*

*Женис Жанар, Бурашева Г. Ш., Аіса Нәжі Акбер, Ескалиева Б.К., Абилов Ж.А.*

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ *ATRIPLEX TATARICA***

Методом ГЖХ исследован состав эфирных масел *Atriplex tatarica*. Выделено 53 соединений. Их количественный состав определен методом нормализации пиков. Наибольшее количество составляют 1-метокси-4-(1-пропенил)- бензил (45.84%), гептакозан (9.82%), 1-индол-5-ол (6.81%),  $\alpha$ -гидрокси-, 2-метилпропиловый эфир бензойной кислоты (4.03%).

*Жеңіс Жанар, Бурашева Г. Ш., Аіса Нәжі Акбер, Ескалиева Б.К., Әбілов Ж.Ә.*

#### **ATRIPLEX TATARICA ӨСІМДІГІНІҢ ЖЕР БЕТІ БӨЛІГІНІҢ ЭФИР МАЙЛАРЫНЫҢ ҚҰРАМЫ ЗЕРТТЕЛДІ**

Алғаш рет *Atriplex tatarica* өсімдігі жер беті бөлігінің эфир майлар құрамы ГСХ әдісімен зерттелді. Одан 53 зат бөлінді. Олардың сандық құрамы хроматографиялық нормалдау әдісімен анықталды. Эфир майларының негізінде: 1-метокси-4-(1-пропенил)- бензил (45.84%), гептакозан (9.82%), 1-индол-5-ол (6.81%),  $\alpha$ -гидрокси-, бензой қышқылының 2-метилпропил эфирі(4.03%) көп мөлшерде болатыны анықталды.

**ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

*Bekturov E.A.*

**MONO-, BI- AND TRIMETALLIC CLUSTERS OF NANOPARTICLES**

Methods of synthesis and properties of mono-, bi- and trimetallic clusters of nanoparticles are briefly considered.

*Бектұров Е.Ә.*

**МОНО-, БИ- ЖӘНЕ ҮШМЕТАЛДЫ НАНОБӨЛШЕКТЕРДІҢ КЛАСТЕРЛЕРІ**

Моно-, би- және үшметалды нанобөлшектердің кластерлерінің қасиеттері мен синтездеу әдістері қысқаша қарастырылған

\*\*\*

*Kim N.H., Satov M.G., Lee A.N.*

**GEOMECHANIC BASIS OF MINING ROCK UNDERWORKED MASSIVE CONDITION EVALNATION**

The results of analytical research of mining rocks underworred massive evalnation for underground workonts catastrophic consequences forecast have been presented in this work.

*Ким Н.Х., Сатов М.Ж., Ли А.Н.*

**АСТЫ ҚАЗЫЛҒАН ТАУ ЖЫНЫСТАРЫНЫҢ ГЕОМЕХАНИКАЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ**

Бұл жұмыста массивтің асты қазылған кеңістіктерінің апаттық жағдайына аналитикалық зерттеу арқылы баға берілген.

\*\*\*

*Kim S.G.*

**DISSICIATING OF H<sub>2</sub>O MOLECULES IN CHARGED NANOPARTICLES AT SMALL POWER INPUTS**

The theoretical opportunity of dissociation of water molecules in charged nanoparticles is considered. It is shown, that such dissociation can occur at small power inputs.

*Ким Сен Гук*

**ЭНЕРГИЯ ШЫҒЫНЫЗ АЗ МӘЛШЕРІНДЕ ЗАРЯДТАЛҒАН НАНОӘЛШЕКТЕРДЕГІ H<sub>2</sub>O МОЛЕКУЛАЛАРЫНЫЗ ДИССОЦИАЦИЯЛАНУЫ**

Зарядталған нанобөлшектердегі су молекулаларының диссоциациялануының теориялық мүмкіншілігі зарастырылған. Осындай диссоциацияланудың энергия шығынының аз мөлшерінде өтуге болатындығы көрсетілген.

\*\*\*

*Nauryzbayev Ye.M.*

**RELIABILITY OF PUMPING STATIONS OF WATER REMOVAL SYSTEM IN THE MAINTENANCE PROCESS**

Drain pump station unlike water station are explosive and inflammable. Sewage pumping stations unlike water station are explosive and inflammable. The given article considers reliability improvement and safety in sewage stations from the view of automatization of sewage pumping stations by the example of Taraz.

*Наурызбаев Е.М.*

**СУ ӘКЕТУ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ СОРҒЫШ СТАНЦИЯЛАРЫНЫҢ ПАЙДАЛАНУ КЕЗІНДЕГІ СЕҢІМДІЛІГІ**

Іркінді суларға ұшпалы газдардың (метан, көміреутегі оттегі және т.б.) болуына байланысты канализация сорғыш станциялары су станцияларына қарағанда жарылысты және өрт қауіпті.

Бұл канализация сорғыш станцияларының сенімділігі және қауіпсіздігі арттыру деген тақырыптағы мақалада Тараз қаласы мысал ретінде алынып канализация сорғыш станцияларын автоматтандыру қарастырылады.

Тараз қаласындағы үшін «Сорғыш станцияларын басқару және диспетчерлеу жүйесін ендірудің экономикалық тиімділік есептерінің әдістері келтірілген, 4 канализация сорғыш станциясындағы автоматтандыру және диспетчерлеу жүйесінің құны бір жылда қайтарылады.

\*\*\*

*Omarov A.D., Musaeva G.S., Satzhanov T.S.*

#### **INCREASE OPERATIONAL CAPABILITY OF A ROAD BED AND ARTIFICIAL CONSTRUCTIONS ON A HIGH-SPEED SITE OF THE RAILWAY OF REPUBLIC KAZAKHSTAN**

For maintenance normal work of a railway way as a whole on all its extent the great value has durability and stability of a road bed, its constructions and devices. In work questions of increase operational capability of a road bed and artificial constructions on a high-speed site of the railway of Republic Kazakhstan are considered.

*Омаров А.Д., Мусаева Г.С., Саржанов Т.С.*

#### **ҚАЗАҚ ТЕМІР ЖОЛЫНЫҢ ЖЫЛДАМ ЖҮРЕТІН АРАЛЫҚТА ЖЕР ҚЫРТЫСЫНЫҢ ЖӘНЕ ЖАСАНДЫ ҒИМАРАТТАРДЫҢ ЖҰМЫС ҚАБІЛЕТІН АРТТЫРУ**

Темір жол бойының дұрыс жұмыс істеуі үшін, ондағы құрылысқа жер қыртысының қаттылығы мен тұрақтылығының мәні зор. Бұл жұмыста жер қыртысының жұмыс қабілетін көтеру және Қазақстан Республикасының темір жолының жылдам жүретін аралықта жасандықұрылыстары қарастырылған.

\*\*\*

*Satzhanov T.S.*

#### **DEVELOPMENT OF A ROAD BED OPERATION ON A HIGH-SPEED SITE OF THE RAILWAY OF ALMATY-ASTANA**

In the article researches works of a road bed on a high-speed site of the railway of Almaty-Astana are considered.

*Саржанов Т.С.*

#### **АЛМАТЫ-АСТАНА ТЕМІР ЖОЛЫНЫҢ ЖЫЛДАМ ЖҮРЕТІН АРАЛЫҚТА ЖЕР ҚЫРТЫСЫН ЗЕРТТЕУ ЖҰМЫСТАРЫ**

Бұл мақалада Алматы-Астана жылдам жүретін темір жол аралығының жер қыртысы зерттелген.

### **ЭКОЛОГИЯ**

*Мырзахметов М., Тоғабаетов Е.Т., Утепбергенова Л.М.*

#### **МЫРҒАЛЫМСАЙ КЕН ОРНЫ ЖЕР АСТЫ СУЛАРЫН ШАРУАШЫЛЫҚ - АУЫЗ СУ РЕТІНДЕ ПАЙДАЛАНУДЫ ЖАБДЫҚТАУДЫҢ ТЕХНИКА-ЭКОНОМИКАЛЫҚ НЕГІЗДЕУІ**

Бұл мақалада Мырғалымсай кен орны жер асты суларын шаруашылық - ауыз су ретінде пайдалануды жабдықтауда техника-экономикалық салыстыруда екі әдіс алынған; әк-тасты-содалық және бір сатылы натрий-катионитті.

*Myrzahmetov M., Togabaev E.T., Utepbergenova L.M.*

#### **TECHNICAL AND ECONOMIC SUBSTANTIATION OF THE USAGE OF GROUNDWATER GROUNDWATER OR MIRGALIMSAY FIELD FOR DOMESTIC AND WATER SUPPLY**

Technical and economic substantiations usage of groundwater or Mirgalimsay field for domestic and water supply are considered in this article. Two methods are taken for technical and comparison: lime and method and single-stage and sodium-cationite method.

\*\*\*

*Tsel A.V., Yefremov S.A., Mukasheva T.D., Nurgazina A.S., Nauryzbaev M.K.*

**BIOREMEDIATION OF SOILS INFECTED BY COMPONENTS OF ROCKET FUEL AT PRESENCE CARBON-MINERAL SORBENT ON THE BASIS OF SHUNGIT BREEDS**

Results of research of biotechnological methods of detoxication of soils infected by geptil are resulted. Bacteria's sort of Bacillus, Pseudomonas, Candida sp have been used as microorganisms-destructors. The carried out researches have shown high efficiency of clearing of soils from ADMG.

*Цель А.В., Ефремов С.А., Мукашева Т.Д., Нургазина А.С., Наурызбаев М.К.*

**ШУНГИТ ЖЫНЫСТАРЫ НЕГІЗІНДЕ КӨМІРТЕК МИНЕРАЛДЫ СОРБЕНТТЕР ҚАТЫСЫНДА ЗЫМЫРАН ЖАНАРМАЙЫ КОМПОНЕНТТЕРМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТАРДЫҢ БИОРЕМЕДИАЦИЯСЫ**

Мақалада гептилмен ластанған топырақты детоксикациялаудың биотехнологиялық әдісті зерттеу нәтижелері келтірілген. Деструктор микроағзалар ретінде Bacillus, Pseudomonas, Candida sp. тұқымдастарына жататын бактериялар мен дрожжилар қолданылған. Жүргізілген зерттеулер топырақты СЕДМГ-ден тазалаудың жағары эффективтілігін көрсетті.

## **ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ**

4 Марта исполнилось 60 лет известным ученым нашей страны братьям **Цоям - Игорю Гиленовичу и Олегу Гиленовичу.**



### **Цой Игорь Гиленович**

Лауреат Государственной премии Республики Казахстан в области науки, техники и образования

доктор медицинских наук

профессор

академик Академии профилактической медицины Казахстана

Цой И.Г. начал трудовую деятельность медицинским братом городской станции скорой медицинской помощи г. Целинограда будучи студентом Целиноградского государственного медицинского института. После окончания с отличием названного ВУЗа прошел все степени научной лестницы – от стажер-исследователь до директора крупнейшего в Средней Азии Института питания. Он является первым вице-президентом ТОО «ОО Казахская академия питания», и кроме того возглавляет лабораторию иммунологии.

Ученик ученого с мировым именем, известного специалиста в области инфекционной аллергологии и иммунологии, инфекционных болезней и курортологии академика НАН РК Николая Дмитриевича Беклемишева, Цой И.Г. - один из основоположников клинической иммунологии в Центральной Азии, автор фундаментальных монографий «Аллергенные свойства коклюшной вакцины» (1981), «Иммунорезистентность острого лактационного мастита» (1993), «Иммунопатогенез в инфекционном процессе» (1992), «Противоопухолевый иммунитет и его алиментарная коррекция при раке желудка» (2000), «Лечебно-профилактические продукты питания» (2000), «Лечение туберкулеза легких в современных условиях» (2002), «Роль факторов питания в комплексном лечении различных видов патологии» (2007), «Йодный дефицит в Казахстане: состояние проблемы и пути ее решения» (2008).

Цой И.Г. многократно принимал участие в качестве координатора и ответственного исполнителя в реализации международных научно-технических проектов ВОЗ, ЮНИСЕФ, ПРООН, Азиатского банка развития, Агентства «Макро Интернэшнл Инк.» (США), «Аджип ККО» (Италия), Фонда «ИНТАС», Корейского научного института продуктов питания, Болонского университета (Италия), Сунгнинской больницы китайской народной медицины (КНР), по биобезопасности (США), фирмы «4Life Research» (США) и др.

В период реализации проектов Азиатского Банка Развития JFPR 9005 «Улучшение питания женщин и детей из мало обеспеченных слоев населения в странах Азии в переходный период» и JFPR 9052 «Устойчивая фортификация продуктов питания» (2002-2007 гг.) Цой И.Г. выполнял функции национального консультанта по коммуникациям, в качестве консультанта также принимал с 2002 по 2007 гг. участие в выполнении коммуникационного раздела проектов в рамках взаимодействия Правительства РК и ЮНИСЕФ по проблемам борьбы с микронутриентами. Он является автором

коммуникационной стратегии и планов действий по ее реализации, многих коммуникационных материалов, национального руководства по питанию женщин репродуктивного возраста, беременных и кормящих матерей (2006 г.), руководителем проекта ЮНИСЕФ по оценке адекватности йодирования соли и ее потребления в Казахстане (2004 г.), мониторинговых исследований в пилотных регионах по оценке эффективности коммуникационных мероприятий, касающихся проблемы йодного дефицита и железодефицитной анемии.

Цой И.Г. - один из разработчиков Национальной концепции здорового образа жизни и здорового питания, Национальной политики здорового питания Республики Казахстан, ряда законодательных актов и постановлений правительства, касающихся питания и здорового образа жизни, Республиканской программы по обогащению продуктов питания.

Являлся членом комиссии Высшего научно-технического Совета Министерства образования и науки Республики Казахстан, отделения биологических и медицинских наук Национальной академии наук РК,

Общественно-научная деятельность: главный ученый секретарь Президиума Академии профилактической медицины Казахстана; член отделения биологических и медицинских наук Национальной академии наук РК, медицинской секции Высшей научно-технической комиссии при Правительстве РК; заместитель председателя Комиссии по биологически активным добавкам к пище Министерства здравоохранения РК, член диссертационного совета по защите докторских диссертаций при Казахском национальном медицинском университете им. С.Д. Асфендиярова, главный редактор журнала «Здоровье и болезнь», заместитель главного редактора журнала научно-технического общества «КАХАК», член редакционной коллегии журнала «Известия МОН РК и НАН РК», серия биология и медицина, член правления Корейского научно-технического общества Казахстана «КАХАК», член международного научно-консультативного совета «Евразия» фирмы «4Life Research» (США) и др.

Общее количество научных трудов - свыше 550, в том числе 11 монографий и 2 книги, 36 изобретений, подтвержденных охранными документами бывшего СССР и Республики Казахстан. Под его руководством защищена 81 диссертационная работа, в том числе 17 - на степень доктора наук.

	<p><b>Цой Олег Гиленович</b></p> <p>Доктор медицинских наук</p> <p>Профессор</p> <p>Награжден нагрудным знаком Министерства здравоохранения РК «Отличник здравоохранения»</p>
---	---

В 1966 году после окончания средней школы поступил на лечебный факультет Целиноградского государственного медицинского института Министерства здравоохранения СССР, который закончил с отличием в 1972 году. После окончания института был оставлен ассистентом кафедры нормальной анатомии, где в студенческие годы являлся членом Студенческого научного кружка. В 1970 году на Республиканской конференции молодых ученых – медиков в г. Актюбинске его студенческая научная работа завоевала первое место.

С 1976 по 1979 г.г. обучался в целевой аспирантуре на кафедре анатомии человека 1-го Московского медицинского института. Здесь он на одной из лучших кафедр мира прошел высокую школу научно-исследовательской работы, сформировался как специалист и ученый. В 1980 году под руководством академика АМН СССР, профессора М.Р. Сапина подготовил и успешно защитил кандидатскую диссертацию «Анатомия и топография регионарных лимфатических узлов желудка взрослого человека».

Затем работал ассистентом, а в последующем доцентом кафедры нормальной анатомии Целиноградского государственного медицинского института. Затем был переведен на должность ассистента клинических кафедр: общей хирургии, хирургических болезней педиатрического факультета, факультетской хирургии. В 1999 году защитил докторскую диссертацию на тему: «Вопросы иммунопатогенеза и гормонального гомеостаза у больных острыми гнойными хирургическими заболеваниями».

Цой О.Г. - декан факультета усовершенствования врачей, директор Научного клинического центра), проректор по клинической работе Астанинской государственной медицинской академии МЗ РК (2004 - 2007 гг., а с декабря 2008 г. является заведующим кафедрой хирургических болезней № 2 с курсом урологии этой же академии.

Учебно-методическую деятельность совмещает с практической работой врача. Цой О.Г. - врач-хирург высшей категории, член правления Ассоциации хирургов г. Астаны. Консультант ряда медицинских учреждений города, аккредитованный эксперт по контролю качества оказания медицинских услуг.

На протяжении всей трудовой деятельности вел плодотворную научно-исследовательскую работу. Олег Гиленович - автор одной монографии, более 250 научных публикаций, трех авторских свидетельств на изобретения и нескольких удостоверений на рационализаторские предложения. Является экспертом Департамента науки Министерства науки и образования РК, членом Диссертационного совета Семипалатинского государственного медицинского университета, редакционных коллегии журналов «Астана медициналык журналы» и «Оториноларингология – хирургия головы и шеи», Корейского научно-технического общества «КАХАК».

Под руководством О.Г. Цой защищено 7 кандидатских диссертаций, исполнителями которых являются не только хирурги, но и врачи нейрохирурги, судебные медики.

НТО «КАХАК» от всей души поздравляет с Юбилеем – 60-летием со дня рождения

**Игоря Гиленовича и Олега Гиленовича**

и желает крепкого здоровья и новых научных свершений!!!

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

1. Журнал «Известия НТО «Кахак» публикует написанные на русском, казахском, английском, корейском языках оригинальные статьи, обзоры. Журнал дает информацию, связанную с деятельностью общества под рубрикой «ХРОНИКА НТО «Кахак».
2. В оригинальных статьях могут рассматриваться результаты как теоретических, так и прикладных НИР.
3. Авторы, желающие опубликовать обзорную статью, должны предварительно согласовать ее тематику, представив аннотацию на 1-2 стр. В обзорах следует освещать темы, представляющие достаточно общий интерес по выбранной тематике или отражающие какой-либо важный аспект применения в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Допускается обобщение результатов многолетних исследований научных коллективов.
4. Объем статьи не должен превышать 10 страниц формата А4. Статья должна начинаться с введения. В нем должны быть даны: содержательная постановка рассматриваемого в статье вопроса, краткие сведения по его истории, отличие предлагаемой задачи от уже известных, или преимущество излагаемого метода по сравнению с существующим. Основная часть статьи должна содержать формулировку задачи и предлагаемый метод ее решения, заключительная часть – краткое обсуждение полученных результатов и, если возможно, пример, иллюстрирующий их эффективность и способы применения.
5. К статье прилагается АННОТАЦИЯ с названием статьи, ФИО авторов, названием организации на русском, казахском и английском языках.

### *Требования к оформлению рукописей*

Статьи представляются в электронном виде (в текстовом редакторе MS WinWord 97 (95), формулы набираются с помощью редактора MS Equation 3.0 (2.0) или Chem.Draw.

Шрифт Times New Roman (Сур) 12 pt. Интервал 1. Поля: верхнее - 2.0 см, нижнее - 2.0 см, левое – 2 см, правое – 2.0 см. Абзац – красная строка – 1 см.

Статья представляется в одном экземпляре и на электронном носителе, подписывается авторами с указанием сведений об авторах: имени, отчества, почтового домашнего и служебного адресов, места работы и телефонов.

### *Образец оформления статьи:*

#### **РАЗРАБОТКА ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА**

**Тен В.Б., Даулетьярова А.С., Канатбаев С., Михалев А.Н.**

*Научно-исследовательский ветеринарный институт*

[saule.daugalieva@mail.ru](mailto:saule.daugalieva@mail.ru)

В статье приводится методика изготовления препарата, предназначенного для лечения и профилактики бруцеллеза животных и результаты его испытания на лабораторных животных.

Создание новых препаратов осуществляется путем синтеза перспективных соединений, модификаций молекул широко известных препаратов и путем разработки комплексных препаратов. ....

#### **Литература:**

*Ten V.B., Dauletyarova A.C., Kanatbaev C., Mihalev A.N.*

#### **DEVELOPMENT OF THE CHEMOTHERAPEUTIC PREPARATION**

In article the technique of manufacturing of the preparation intended for treatment and preventive maintenance brucellosis of animals and results of his test for laboratory animals is resulted.

*Тен В., Даулетьярова А.С., Канатбаев С., Михалев А.Н.*

#### **ХИМИОТЕРАПИЯЛЫҚ ПРЕПАРАТТЫ ӨНДЕУ**

Мақалада жануарларды бруцеллезден емдеу және алдың алуға арналған препараттың өндеу әдістемесі және оны зертханалық жануарларда тексеру нәтижелері келтірілген.

Компьютерный набор и макетирование Ли У.П.

Подписано в печать 20.04.2009 г.  
Печать трафаретная. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная № 1.  
Тираж 500 экз.