

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

PETRE MELIKISHVILI INSTITUTE
OF PHYSICAL AND ORGANIC CHEMISTRY
of IVANE JAVAKHISHVILI TBILISI STATE UNIVERSITY

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და
ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის

შ რ ო მ ე ბ ი

T R A N S A C T I O N S
of Petre Melikishvili Insitute
of Physical and Organic Chemistry

2011

თბილისი – TBILISI

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

PETRE MELIKISHVILI INSTITUTE
OF PHYSICAL AND ORGANIC CHEMISTRY
of IVANE JAVAKHISHVILI TBILISI STATE UNIVERSITY

პეტრე მელიქიშვილის
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის

უ რ ო მ ე ბ ი

T R A N S A C T I O N S

**of Petre Melikishvili Insitute
of Physical and Organic Chemistry**

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

2011

პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ქიმიის ინსტიტუტის პირველი შრომათა კრებული გამოცემული იყო 1935 წელს, სულ გამოვიდა 17 ტომი, უკანასკნელი – 1963 წელს. შრომათა კრებულის გამოცემა განახლდა ინსტიტუტის დაარსებიდან 80 წლის იუბილესთან დაკავშირებით, 2010 წელს გამოსული კრებული ძირითადად მიეძღვნა ინსტიტუტის საპატიო დირექტორის, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსის გიორგი ციციშვილის დაბადების 95 წლისთავს. 2011 წლის კრებული მოიცავს ინსტიტუტში ბოლო ორი წლის განმავლობაში შესრულებულ სამეცნიერო სამუშაოებს.

რედაქტორები: ვლადიმერ ციციშვილი, ინსტიტუტის დირექტორი
ავთანდილ დოლიძე, სამეცნიერო საბჭოს თავმჯდომარე

შემდგენლები: მანანა ბურჯანაძე, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი
ქეთევან ებრალიძე, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, ანა პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-68

First collection of Transactions of the Petre Melikishvili Institute of Chemistry was published in 1935, 17 volumes have been printed till 1963. Transactions have been renewed in connection with the jubilee of 80th anniversary of the Institute, and collection of 2010 was dedicated to 95th anniversary of Giorgi Tsitsishvili, Honorary Director of the Institute, Member of the Georgian National Academy of Sciences. Transactions of 2011 collect scientific works carried out at the Institute during past two years.

Editors Vladimir Tsitsishvili, Director of the Institute
Avtandil Dolidze, Head of the Scientific Council

Compilers Manana Burjanadze, Candidate of Chemical Sciences
Ketevan Ebralidze, Candidate of Chemical Sciences

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 A.Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-68

შინაარსი

<i>ვ.ციციშვილი.</i> სტოქასტიკური პროცესი დინამიურად არაერთგვაროვან არეში	7
<i>ვ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაბერიძე, ნ.მირძველი, მ.ნიჟარაძე, მ.ალელიშვილი.</i> ბუნებრივი ცეოლითებიდან ნანომასალების მიღების გზები	13
<i>ც.რამიშვილი, ვ.ციციშვილი, რ.ჭელია, გ.ცერცვაძე.</i> BEA ტიპის ცეოლითში იმობილიზებული ნანოდისპერსული მოლიბდენის კარბიდების კატალიზური თვისებები	17
<i>გ.წინწკალაძე, ვ.ციციშვილი, მ.ბურჯანაძე, თ.შარაშენიძე.</i> ბუნებრივი ცეოლითების სტრუქტურის შესწავლა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით	21
<i>ე.სალუქვაძე, ლ.ჯაფარიძე, ც.ვაბელია, ნ.ოსიპოვა, თ.კვერნაძე, ს.უროტაძე.</i> სხვადასხვა ზეთებით დაბუშვებული ბუნებრივი სილიკატების O ₂ -სპექტრები	25
<i>ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაბერიძე, ნ.მირძველი, მ.ნიჟარაძე.</i> ახალი ცეოლითური ნანომასალის მიღება და ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები	28
<i>გ.წინწკალაძე, ვ.ციციშვილი, რ.სხეიტარიძე, ბ.კეშელავა, მ.ბურჯანაძე, თ.შარაშენიძე.</i> სტრუქტურის წარმოქმნა ცეოლით შემცველ ცემენტებში	31
<i>კამიზანაშვილი, ნ.ნადირაძე.</i> ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობის კვლევა თირკმლის მწვავე უკმარისობისას	35
<i>ა.დოლიძე, დ.ოსელიანი, გ.ბალარჯიშვილი, ნ.ჯალაბეგაშვილი, ლ.სამხარაძე, მ.ბურჯანაძე.</i> ჰეტეროგენულ კატალიზატორებზე აცილირების რეაქციით რთული ეთერების მიღება	37
<i>რ.ჭელია, ო.ლეკაშვილი, ც.კაკულია, ლ.ჯანაშვილი, მ.ბეროშვილი, ა.შელუშოვი, ფ.დოლოგუშინი, ა.სმოლიაკოვი, ა.ქორიძე.</i> ტეტრარენიუმ-ოქროს კლასტერის Re ₄ (AuPPh ₃)(μ ₄ -C ₂)(μ ₃ -C ₂ Fc)(NCMe)(CO) ₁₃ სინთეზი და კვლევა	40
<i>ამიქელაძე, მანთაძე, ო.ცაგარეიშვილი, ა.გაჩეჩილაძე, დ.გაბუნია, ბ.მარგივეი, ტ.წულაძე, ქ.სარაჯიშვილი, რ.ჭელია.</i> ჰეტერომოდულური მეტალოკერამიკები ულტრადისპერსული ბორის კარბიდის ფუძეზე	47
<i>რ.ჭელია, ნ.ჯალაბაძე, ლ.ნადარაია, ი.ჯინიყაშვილი, თ.ქორქია.</i> ტიტანის კარბიდის ფუძეზე ასალი შენადნობების მიღება და კვლევა	53
<i>ვ.ციციშვილი, მ.ციცავი.</i> საქართველოში ყურძნის ზეთის წარმოების შესაძლებლობის გამოკვლევა	59
<i>ლ.ტატიაშვილი, ნ.ნონიკაშვილი, ნ.წეროძე, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, თ.უჩანეიშვილი, ა.დოლიძე.</i> α-პინენის შემცველი მცენარეული ნედლეულის სხვადასხვა სინთეზისათვის გამოყენების შესაძლებლობები	64
<i>ი.ჯინიყაშვილი, ქ.სარაჯიშვილი, მ.ბურჯანაძე, თ.ქორქია, ვ.ციციშვილი.</i> ალდეჰიდებთან 4-ჰიდრო-ქსიკუმარინის კონდენსაცია	67
<i>ი.ბეშენაძე, ნ.ჟორჟოლიანი, მ.გოვალაძე, ს.უროტაძე.</i> მიკროელემენტების შემცველი ხელატები და მათი კვლევა	70

<i>ევაგაშვილი, ნ.მაისურაძე, ნ.დონტურიშვილი, ვ.აპაჯა, ნ.გელაშვილი.</i>	კარდული ტიპის მეორეული დიოლზის დიზოციაანატთან ურთიერთმოქმედების რეაქციის ზოგიერთი კანონზომიერებების შესწავლა	73
<i>ლ.ეპრიკაშვილი, ნ.ფირცხალავა, მ.ზაუტაშვილი, მ.ძაგანია, ქ.კორძაზია.</i>	საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის ხარისხობრივი მდგომარეობა და მისი მონიტორინგის მეთოდები	77
<i>ადოლიძე, ი.მიქაძე, ქ.ჩხაიძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, ნ.ბარბაქაძე, რ.ურდია.</i>	ატმოსფერული დაღვების შედეგად რადიონუკლიდებით დაბინძურებული ადგილების ეკოლოგიური უსაფრთხოების შემცირების შესაძლებლობები	81
<i>ადოლიძე, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, რ.ურდია, ნ.ბარბაქაძე.</i>	სამხედრო სასროლეთების ტერიტორიაზე დაბინძურების შემცირებისა და პრევენციის შესახებ	84
<i>ადოლიძე, დ.სუპატაშვილი, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, ნ.ბარბაქაძე, რ.ურდია.</i>	სამხედრო აღჭურვილობის დემილიტარიზაციისა და ნარჩენების განადგურების გარემოზე ზეგავლენის შესახებ	87
<i>თანდრონიკაშვილი, მ.ზაუტაშვილი, ლ.ეპრიკაშვილი, თ.კორძაზია, ნ.ფირცხალავა, მ.ძაგანია.</i>	ცეოლითისა და მურა ნახშირის საფუძველზე მომზადებული სუბსტრატის გამოყენების ეფექტურობა მემცენარეობაში	90
<i>იბეშვილი, ნ.ჟორჯოლიანი, მ.გოგალაძე, ს.ურუტაძე, ვ.ციციშვილი.</i>	ბიოლითონებისა და ბუნებრივი ცეოლითების შემცველი ახალი თაობის პრემიქსების შექმნის შესაძლებლობა	94
<i>ელეკვიშვილი, ნ.ხეცურიანი, ნ.ბალაურია, თ.გაბუნია.</i>	ეთერზეთების გაწმენდისა და გაკეთილშობილების მეთოდის შემუშავება მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოკონდენსაციის რეაქციის საფუძველზე	98
<i>ე.უშარაული, ნ.ხეცურიანი, ე.თოფურია, ქ.გოდერძიშვილი, ი.მჭედლიშვილი, თ.შატაკიშვილი.</i>	ბუნებრივი ბიტუმები როგორც ნავთობის ალტერნატიული წყარო	103
<i>ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, ი.მჭედლიშვილი, მ.ჩხაიძე, ს.შენგელია.</i>	ნავთობიდან ნახშირწყალბადოვანი გამსხნელების მიღების პერსპექტივები	108
<i>ე.თოფურია, ნ.ხეცურიანი, ქ.გოდერძიშვილი, მ.ჩხაიძე.</i>	საქართველოს ნავთობების პოლიციკლოალკანების მოლეკულური შედგენილობის შესწავლა თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური და ინსტრუმენტული მეთოდებით	112
<i>გ.ხიტირი, ი.ჩიკვაძე, რ.კოკილაშვილი.</i>	ნედლეულის და ტექნოლოგიის ცვლილებით ლუმინესცენტური კომპონენტების მიღება	120
<i>გ.ხიტირი, თ.გაბუნია.</i>	სხვადასხვა ნარჩენებიდან მცირეგოგირდიანი ელექტროდული კოქსის მიღების შესაძლებლობა	123
<i>ო.ლომთაძე, გ.ჩიმაკაძე, ქებრაღიძე, ნ.ლომთაძე.</i>	ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების საწინააღმდეგო გახანგრძლივებელი აკარიციდული მოქმედების პრეპარატი	125
<i>ო.ლომთაძე, ლ.ცხევიძე, ა.დოლიძე, ნ.ლომთაძე.</i>	ვაზის მავნებელ-დაავადებების წინააღმდეგ შეღარებით უსაფრთხო საშუალებების შემუშავება-გამოცდა ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქციის წარმოებისათვის	128

SUMMARIES

<i>V.Tsitsishvili.</i> Stochastic Process in Heterogeneous Media	12
<i>G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, N.Mirdzveli, M.Nijaradze, M.Alelishvili.</i> Ways to Produce Nanomaterials from Natural Zeolites	16
<i>Ts.Ramishvili, V.Tsitsishvili, R.Chedia, G.Tsertsvadze.</i> Catalytic Properties of Nanosized Molybdenum Carbides Immobilized in BEA Type Zeolite	20
<i>G.Tsintskaladze, V.Tsitsishvili, M.Burjanadze, T.Sharashenidze.</i> Study of Natural Zeolite Structure by IR-Spectroscopy	24
<i>E.Salukvadze, L.Japaridze, Ts.Gabelia, N.Osipova, T.Kvernadze, S.Urotadze.</i> IR Spectra of Natural Silicates Treated by Various Oils	27
<i>V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, N.Mirdzveli, M.Nijaradze.</i> Preparation and Characterization of New Zeolite Nanomaterials	30
<i>G.Tsintskaladze, V.Tsitsishvili, R.Skhvitaridze, B.Keshelava, M.Burjanadze, T.Sharashenidze.</i> Investigation of Structure-Forming in Zeolite-Containing Cement	34
<i>K.Amirkhanashvili, N.Nadiradze.</i> Influence of Natural Zeolite Adsorption Properties on Renal Function During Acute Renal Failure	36
<i>A.Dolidze, D.Ioseliani, G.Balarjishvili, N.Kalabegashvili, L.Samkharadze, M.Burjanadze.</i> Different Forms of Modified Clinoptilolites in Reactions of Acetylation and Transesterification of Some Spirits	39
<i>R.V.Chedia, O.I.Lekashvili, Ts.V.Kakulia, L.K.Janiashvili, M.Beroshvili, A.M.Sheloumov, F.M.Dolgushin, A.F.Smol'yakov, A.A.Koridze.</i> Synthesis and Investigation of Tetrahenium-Gold Cluster $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$	46
<i>A.Mikeladze, M.Antadze, O.Tsagareishvili, A.Gacheciladze, D.Gabunia, B.Margiev, T.Tsuladze, K.Sarajishvili, R.Chedia.</i> Heteromodulus Cermets Based on Ultrafine Boron Carbide	52
<i>R.Chedia, N.Jalabadze, L.Nadaraia, I.Jinikashvili, T.Korkia.</i> Obtaining of Hard Alloys on Titanium Carbide Base and Their Investigation	58
<i>V.Tsitsishvili, M.Tsitsagi.</i> Feasibility Study of Grape Seed Oil Production in Georgia	63
<i>L.Tatiashvili, N.Nonikashvili, N.Tserodze, I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze, T.Uchaneishvili, A.Dolidze.</i> Possibilities of Application in Various Synthesis of Plant Raw Materials Containing α -Pinene	66
<i>I.Jinikashvili, K.Sarajishvili, M.Burjanadze, T.Korkia, V.Tsitsishvili.</i> Condensation of Aldehydes with 4-Hydroxycumarin	69
<i>I.Beshkenadze, N.Zhorzholiani, M.Gogaladze, S.Urotadze.</i> Microelement-Containing Chelates and Their Investigation	72
<i>E.Gavashelidze, N.Maisuradze, N.Dokhturishvili, G.Papava, N.Gelashvili.</i> Regularities of Polyurethane Formation on the Basis of Secondary Diols and Diisocyanates	76

<i>L.Eprikashvili, N.Pirtskhalava, M.Zautashvili, M.Dzagania, Q.Kordzakhia.</i> Qualitative State of Georgian Atmospheric Air and Methods of its Monitoring	80
<i>A.Dolidze, I.Mikadze, K.Chkhaidze, N.Kavtaradze, L.Dolidze, N.Barbakadze, R.Uridia.</i> Possibilities of Reducing of Ecological Danger of Polluted Sites by Radionuclides, Precipitated from Atmosphere	83
<i>A.Dolidze, I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze, R.Uridia, N.Barbakadze.</i> About Pollution Reduction and Prevention on the Territory of Military Shooting Ranges	86
<i>A.Dolidze, D.Supatashvili, I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze, N.Barbakadze, R.Uridia.</i> About Influence on Environment of Demilitarization of Military Munition and Residues Destruction	89
<i>T.Andronikashvili, M.Zautashvili, L.Eprikashvili, T.Kordzakhia, N.Pirtskhalava, M.Dzagania.</i> The Effective Application of the Substrate on the Basis of Natural Zeolite and Brown Coal in Plant Growing	93
<i>I.Beshkenadze, N.Zhorzholiani, M.Gogaladze, S.Urotadze, V.Tsitsishvili.</i> Possibility of Obtaining the New Generation Premixes Containing Bio-Metals and Natural Zeolites	97
<i>E.Lekveishvili, N.Khetsuriani, N.Bagaturia, T.Gabunia.</i> Elaboration of Method for Purification and Enhancing of Quality of Essential Oils on the Basis of Photocondensation Reaction with Maleic Anhydride	102
<i>E.Usharauli, N.Khetsuriani, E.Topuria, K.Goderdzishvili, I.Mchedlishvili, T.Shatakishvili.</i> Natural Bitumen as Alternative Source of Petroleum	107
<i>N.Khetsuriani, E.Usharauli, I.Mchedlishvili, M.Chkhaidze, S.Shengelia.</i> Perspectives for Recovery of Petroleum Solvents from Crude Oil	111
<i>E.Topuria, N.Khetsuriani, K.Goderdzishvili, M.Chkhaidze.</i> Investigation of Molecular Content of Polycycloalkanes from Georgian Oils by Modern Physical-Chemical and Instrumental Methods	119
<i>G.Khitiri, I.Chikvaidze, R.Kokilashvili.</i> Production of Fluorescent Components Changing Raw Materials and Technology	122
<i>G.Khitiri, T.Gabunia.</i> Possibility of Obtaining Low-Sulphur Electrode Coke from Several Remains	124
<i>O.Lomtadze, G.Chimakadze, K.Ebralidze, N.Lomtadze.</i> The Preparation of Prolonged Action to Protect Animals from Parasitic Mites	127
<i>O.Lomtadze, L.Tskvedadze, A.Dolidze, N.Lomtadze.</i> Development-Testing Relatively Safe Agents Against Pests and Disease of Grapes to Produce Environmentally Friendly Products	130

სტოქასტიკური პროცესი დინამიკურად არამომხმარებელი არეში

ვლადიმერ ციციშვილი

დინამიკურად არაერთგვაროვან არეში მიმდინარე სტოქასტიკური პროცესი განხილულია ჰეტეროდინამიკური მოდელის ფარგლებში, სადაც სივრცული და დინამიკური არაერთგვაროვნების გათვალისწინება ხდება განზოგადოებულ კოორდინატაზე დამოკიდებული პირობითი ალბათობის ფუნქციის საშუალებით. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული ფუნქცია ზოგადად არ შეესაბამება “მარკოვის ჯაჭვის” პირობებს, მისთვის მოცემულია და დასაბუთებულია განტოლებები წილადურ დიფერენციალურ და ინტეგრალურ ოპერატორებში, რომელთა საკუთარი ფუნქციები წარმოდგენილია “წილადური ექსპონენტების” სახით; განხილულია ამ ფუნქციების თვისებები.

მაკროსამყაროს და ნანოზომების მქონე ობიექტების თვისობრივი განსხვავება [1] განპირობებულია იმით, რომ ატომებისა ან მოლეკულების შეზღუდული რაოდენობით “შექმნილი” ნანო-ნაწილაკების თვისებები საკმაოდ განსხვავდება ამავე “მასალის” შემცველი კონტინუუმის გასაშუალოებული, სტატისტიკური მანსიათებლებისაგან. ზუსტი მიდგომის ფარგლებში მათი შედარება საერთოდ შეუძლებელია, ვინაიდან ნანო-ნაწილაკებისათვის მიუღებელია სტატისტიკური სიდიდეების (ტემპერატურა და სხვ.) გამოყენება, რაც ჩვეულებრივია მაკროსკოპული ანსამბლების შემთხვევაში.

პრაქტიკული მიზნებისათვის ინტერესს წარმოადგენს არა უშუალოდ ნანო-ნაწილაკი, არამედ მისი ურთიერთქმედება “გარემოსთან”, თვალსაჩინო მაგალითია – ნანო-კატალიზატორი, რომელიც თავის ზედაპირზე იწვევს მოლეკულების ქიმიურ გარდაქმნებს. ითვლება, რომ ნანო-კატალიზატორისა და მისი გარემოს ერთობლიობის განხილვისას მოლეკულური კონტინუუმისათვის შესაძლებელია ტემპერატურისა და სხვა სტატისტიკური მანსიათებლის განსაზღვრა, თუმცა ზუსტი სტატისტიკური მექანიკიდან გამომდინარე, ეს კორექტულია მხოლოდ წონასწორობის პირობებში და გარკვეული შეზღუდვით მისაღება ადიაბატიკური პროცესისათვის, რაც შორს არის კატალიზატორის დანიშნულებისაგან უზრუნველყოფს ეფექტური ქიმიური გარდაქმნები.

მეორე მხრივ, კონტინუუმში ნანო-ნაწილაკების არსებობა ისედაც იწვევს მის არაერთგვაროვნებას, და ეს პრობლემა დამახასიათებელია მრავალი არაორგანული, ორგანული ან ბიოლოგიური სისტემისათვის მისი არსებობის თერმოდინამიკური პირობებისა და მასში მიმდინარე პროცესებისა და მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედებების ქიმიზმისა და მექანიზმის მიუხედავად. მარტივი მაგალითია – აღსორბირებული ან “იმობილიზირებული” მოლეკულები, რომელთათვის იკარგება ფაზური მდგომარეობის ცნება, ვინაიდან ტემპერატურის ზრდისას ფაზური გადასვლების (მყარი სხეული – სითხე – აირი) ნაცვლად ადგილი აქვს მაღალი მოწესრიგების მქონე სტრუქტურების დაშლას.

ანალოგიური მოვლენები დამახასიათებელია პოლიმერული სისტემებისათვის, სადაც ერთდროულად არსებობს “კრისტალური” და “ამორფული” ფაზები, და სეგმენტური მოძრაობა გრძელ ჯაჭვში მისი კონფორმაციით განისაზღვრება. მოვლენების სხვა კლასი ფენომენოლოგიურ ენაზე უკავშირდება “მეხსიერებას”, რომელიც მოლეკულურ დონეზე აიხსნება არაერთგვაროვანი სივრცით.

ჰეტეროგენული არეების კლასიკური მექანიკა [2] იხილავს არაერთგვაროვნებებს როგორც ცალკე “ფაზას”, რაც შესაძლებელია ორი პოსტულატის საფუძველზე არაერთგვაროვნების ზომების **R** მიმართ: 1) **R** მნიშვნელოვნად აღემატება მოლეკულურ-კინეტიკურ პარამეტრებს (მოლეკულებისა და მათი “თავისუფალი” გადაადგილების ზომები), და 2) სისტემის მაკროსკოპული პარამეტრები მნიშვნელოვნად იცვლება ისეთ მანძილებზე, რომლებთან შედარებით **R** ძალზე მცირეა. ცხადია, რომ ნანო-ნაწილაკების შემცველი სისტემების აღწერის მიზნით აღნიშნული მექანიკის გამოყენება საერთოდ შეუძლებელია, ხოლო მათში ნანონაწილაკების ცალკე “ფაზად” განხილვა საკმაოდ შეზღუდულია.

ნაშრომში [3] ნანო-ნაწილაკების შემცველი სტატისტიკური მაკროსკოპული სისტემის აღწერის მიზნით შემოთავაზებულია ჰეტეროდინამიკური მოდელი. ამ მოდელის ძირითადი განსხვავება კლასიკური მექანიკური მიდგომისაგან მდგომარეობს იმაში, რომ სივრცული არაერთგვაროვნებების ნაცვლად განიხილება ნაწილაკების არაერთგვაროვანი მოძრაობა.

ჰეტეროდინამიკური სისტემა განიხილება როგორც ერთნაირი ნაწილაკების (იონი, მოლეკულა, მოქნილ მოლეკულაში მოძრავი ჯგუფი ან ფრაგმენტი, პოლიმერული ჯაჭვის სეგმენტი და სხვ.) ანსამბლი, რომელშიც ელემენტების (ნაწილაკი ან მათი კლასტერი) რეორიენტაციის ხასიათი

ზოგადად დამოკიდებულია როგორც ანსამბლის კონფიგურაციაზე, რომელიც რეალიზებულია დროის მოცემულ მომენტში, ისე ანსამბლის კონფიგურაციებზე, რომლებიც რეალიზებული იყო ადრინდელ მომენტებში.

ჰეტეროდინამიკური სისტემის მოდელის ფარგლებში შესაძლებელია საკმაოდ ფართო სპექტრის ობიექტებისა და მოვლენების აღწერა, მათ შორისაა მოლეკულური მოძრაობა არაერთგვაროვან არეში, მნიშველოვნად განსხვავებული ზომების მქონე მოლეკულების ურთიერთქმედება, კონფორმაციული გადასვლების შედეგად მიმდინარე მოძრაობა პოლიმერულ ჯაჭვებში და მრავალი სხვა.

კინეტიკური და რელაქსაციური მოვლენების აღწერა ჰეტეროდინამიკური სისტემის მოდელის საფუძველზე ზოგადად ითვალისწინებს განზოგადებული კოორდინატების $3n$ -განზომილებიანი ვექტორის $\mathbf{q}(t)$ განხილვას, რომელიც განსაზღვრავს ანსამბლის n ელემენტის მდგომარეობას.

ჰეტეროდინამიკური ანსამბლის დინამიკის ზუსტი განხილვა ემთხვევა კაცის [4] “ძირითადი განტოლების” მიღების ხერხს, როდესაც განხილვის საგანია – Γ -წერტილის “ხეტიალი” ჰიპერსფეროს ზედაპირზე, ოღონდ ამ შემთხვევაში ალბათობის განაწილების ფუნქცია დამოკიდებულია მხოლოდ იმპულსებზე და არა კოორდინატებზე, როგორც ჩვენ ამოცანაში. ამოცანების განსხვავებაზე თვალსაჩინოდ მიუთითებს ის გარემოება, რომ Γ -სივრცეში მუდმივი ენერჯის ზედაპირები სფერულია იმპულსების მიმართულებით, ხოლო კოორდინატების მიმართულებით მათ ცილინდრის ფორმა გააჩნია, და ჰიპერსფეროს ნაცვლად ჰიპერცილინდრის გამოყენება არსებითად ცვლის “ძირითადი განტოლების” კოორდინატულ ანალოგს. აღნიშნული მიდგომის ფარგლებში კოორდინაციული განტოლების მიღება შესაძლებელია აირადი სისტემებისათვის, მაგრამ მისი გავრცელება კონდენსირებულ სისტემებზე საჭიროებს მნიშვნელოვან, ზოგ შემთხვევაში მიუღებელ დაშვებებს. პირველ რიგში ეს ეხება მოლეკულათაშორისი ძალების წარმოდგენას (ვიწრო და საკმაოდ დაშორებული “ხვრელები” ჰიპერზედაპირზე), აგრეთვე სხვადასხვა დიფუზიური და რელაქსაციური პროცესების კინეტიკური პროცესებას აღწერაში მიუღებელია “ძირითადი განტოლებიდან” ბოლცმანის კინეტიკურ განტოლებაზე გადასვლა მხოლოდ “წყვილი შეჯახებების” გათვალისწინებით [5].

ვექტორის $\mathbf{q}(t)$ სტოქასტიკური ცვლილებების განხილვა შესაძლებელია “შემთხვევითი ტრაექტორიების” მეთოდით [6], რომელიც წარმატებით გამოყენებული იყო მაგნიტური რელაქსაციის თეორიაში შედარებით მარტივი ალბათური მოდელის, “მარკოვის ჯაჭვის” ფარგლებში.

მაკროსკოპულ ანსამბლში ელემენტების სტოქასტიკური რეორიენტაციების – კოორდინატებისა \mathbf{q} და იმპულსების \mathbf{p} შემთხვევითი ცვლილებების აღწერა ხორციელდება ერთი (\mathbf{q}, \mathbf{p}) კონფიგურაციიდან სხვაში გადასვლის პირობითი ალბათობის ფუნქციების საშუალებით. კერძოდ, თუ “ადრინდელ” t_i მომენტში $\mathbf{q}^{(i)}$ კოორდინატისა და $\mathbf{p}^{(i)}$ იმპულსის მქონე ნაწილაკი t_{i+1} მომენტში გადავიდა $\mathbf{q}^{(i+1)}$ კოორდინატიდან და $\mathbf{p}^{(i+1)}$ იმპულსით მახასიათებელ მდგომარეობაში, ამ გადასვლის აღწერა ხდება პირობითი ალბათობის $G(\mathbf{q}^{(i+1)}, \mathbf{p}^{(i+1)}; \mathbf{q}^{(i)}, \mathbf{p}^{(i)}; t_i)$ ფუნქციის მეშვეობით.

კლასიკური კონსერვატული ანსამბლის (სისტემების) სრული ფუნქცია $P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}]$ ითვალისწინებს დროის ინტერვალში $[t_0, t_N]$ ყველა განხორციელებულ გადასვლას:

$$P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}] = \rho^T(\mathbf{q}^{(0)}, \mathbf{p}^{(0)}) G(\mathbf{q}^{(1)}, \mathbf{p}^{(1)}; \mathbf{q}^{(0)}, \mathbf{p}^{(0)}; t_0) G(\mathbf{q}^{(2)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{q}^{(1)}, \mathbf{p}^{(1)}; t_1) \dots G(\mathbf{q}^{(N)}, \mathbf{p}^{(N)}; \mathbf{q}^{(N-1)}, \mathbf{p}^{(N-1)}; t_{N-1}), \quad (1)$$

სადაც, ρ^T – ჯიბის განაწილება, რომელიც მიღებულია “საწყისი” მომენტის t_0 კონფიგურაციის გასათვალისწინებლად.

“მარკოვის ჯაჭვი” ნიშნავს, რომ თუ გადასვლები $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, t_0) \rightarrow (\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t_1) \rightarrow (\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t_2) \rightarrow \dots \rightarrow (\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N, t_N)$ ხასიათდება შესაბამისი G ფუნქციებით, ინტეგრირება t_N მომენტისათვის \mathbf{q}_N კოორდინატებისა და \mathbf{p}_N იმპულსების მიმართ არ ცვლის სრული ფუნქციის $P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}]$ მათემატიკურ სტრუქტურას და $P_{N-1}[\mathbf{q}, \mathbf{p}]$ ყველა მის თვისებას ინარჩუნებს. ამგვარად, მთლიანი “ჯაჭვის” $(t_0 \rightarrow t_N)$ განხილვა არ არის აუცილებელი, საკმარისია ერთი გადასვლის პირობითი ალბათობის განაანგარიშება შემდგომი გასაშუალოებით ანსამბლის მიმართ. ცხადია, რომ “მარკოვის ჯაჭვის” თვისებების გამოყენებით საგრძნობლად მარტივდება მათემატიკური პროცედურები.

მაგრამ, მხოლოდ კოორდინატებზე დამოკიდებული ფუნქცია $P_N[\mathbf{q}]$, რომელიც მიიღება ყველა იმპულსის $(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)})$ მიმართ ინტეგრირების გზით:

$$P_N[\mathbf{q}] = \int d\mathbf{p}^{(1)} d\mathbf{p}^{(2)} \dots d\mathbf{p}^{(N)} P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}], \tag{2}$$

კარგავს სრული ფუნქციის $P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}]$ მათემატიკურ სტრუქტურას, და ზოგადად როგორც $P_N[\mathbf{q}]$, ისე პირობითი ალბათობის “შეკვეცილი” ფუნქციები $G(\mathbf{q}^{(i+1)}, t_{i+1}; \mathbf{q}^{(i)}, t_i)$ “მარკოვის ჯაჭვის” პირობებს არ პასუხობს.

ამგვარ “არამარკოვისებრი” პროცესებს ზოგადი ხასიათი გააჩნია, თუმცა რელაქსაციური პროცესების თეორიაში [7] მიღებულია, რომ თუ შემთხვევითი პროცესი ეხება იზოლირებული ნაწილაკის ან ნაწილაკების მცირე ჯგუფის კოორდინატებს, მას შეუძლია მიიღოს “მარკოვისებრი” ხასიათი მაკროსკოპული სისტემის სხვა ნაწილაკებთან ურთიერთქმედების ხარჯზე, მაგრამ მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც ამ გზით უზრუნველყოფილი იქნება “მომავალში” ნაწილაკის სტატისტიკური თვისებების სრული დამოუკიდებლობა “ადრინდელი” მდგომარეობებისაგან.

სტაციონარულ შემთხვევაში განიხილება ანსამბლის “საწყისი” კონფიგურაცია $\mathbf{q}_0(t_0)$ და ტარდება პირობითი ალბათობის ფუნქციების განცალკევება:

$$\int d\mathbf{q}_1 G(\mathbf{q}, t; \mathbf{q}_1, t_1) G(\mathbf{q}_1, t_1; \mathbf{q}_0, t_0) = G(\mathbf{q}, t; \mathbf{q}_0, t_0) = \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}_0) g(t, t_0), \tag{3}$$

ხოლო სტაციონარობის პირობის $g(t, t_0) = g(t - t_0)$ თანახმად მიიღება მარტივი განტოლება:

$$g(t) = \tau g(t - t') g(t'), \tag{4}$$

სადაც, $t_0=0$ და $\tau = [\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}_0)]^{-1} \int d\mathbf{q}' \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \Psi(\mathbf{q}', \mathbf{q}_0)$. მიღებული განტოლების ინტეგრირებით $[0, t]$ ინტერვალში და შემდეგ ლაპლასის გარდაქმნის გამოყენებით მიიღება რიკატის არასრული დიფერენციალური განტოლება

$$F'(s) + \tau F^2(s) = 0, \tag{5}$$

სადაც, $F(s)$ – პირობითი ალბათობის ფუნქციის $g(t)$ მამრავლის ლაპლას-გარდაქმნაა, $F'(s)$ – მისი წარმოებული დროის t ლაპლას-გარდაქმნის s მიმართ. პირობითი ალბათობის საწყისი პირობების გათვალისწინებით

$$F(s) = \tau g(0) / (1 + \tau s), \text{ ლაპლას-ორიენტირებისთვის: } g(t) = g(0) \exp(-|t|/\tau). \tag{6}$$

აღსანიშნავია, რომ სტაციონარულ პირობებშიც კი, $g(t)$ მამრავლისაგან განსხვავებით, პირობითი ალბათობის სრულ სიმკვრივეს შეიძლება ჰქონდეს არაექპონენციალური ხასიათი, ვინაიდან სიდედები τ განისაზღვრება კოორდინაციული მამრავლის $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}_0)$ საკუთარი მნიშვნელობებით.

ამავდროულად, $g(t)$ მამრავლის ექპონენციალური ხასიათი – “მარკოვის ჯაჭვის” უნივერსალური თვისებაა, რომელიც დარღვეული იქნება “არამარკოვისებრი” პროცესისათვის.

კერძოდ, განტოლება $f(t)g(t) = \tau g(t-t')g(t')$ პირობითად შეიძლება ჩაითვალოს “არამარკოვისებრი” პროცესის განსაზღვრის ერთერთ მარტივ ხერხად. ამ შემთხვევაში ცვალებად კოეფიციენტს $f(t')$ აქვს ფლექტუაციური ხასიათი, მწკრივში მისი დაშლით და ზემოთ აღწერილი პროცედურების გამოყენებით ლაპლას-გარდაქმნისთვის $F(s)$ მიიღება ისეთი დიფერენციალური განტოლება, რომელსაც ელემენტარულ ფუნქციებში (კვადრატურებში) ახსნა არ გააჩნია. ეს ადასტურებს “მარკოვის ჯაჭვის” განსაკუთრებულ მნიშვნელობას და მიუთითებს გარკვეულ მათემატიკურ სირთულეებზე “არამარკოვისებრი” პროცესის აღწერისათვის კოეფიციენტის $f(t')$ გამოყენების შემთხვევაში.

ალტერნატიულ გზას წარმოადგენს წილადური ოპერატორების გამოყენება. “მარკოვის ჯაჭვით” აღწერილი სტაციონარული სტოქასტიკური პროცესისათვის პირობითი ალბათობის სიმკვრივე $G(\mathbf{q}, t)$ პასუხობს განტოლებას

$$\mathbf{D} G = \mathbf{L}_q G, \tag{7}$$

სადაც, $\mathbf{D} = d/dt$ – ჩვეულებრივი დიფერენცირების ოპერატორი, \mathbf{L}_q – კოორდინატებზე მოქმედი ოპერატორი (სფერული და სხვა შედარებით მარტივი ამოცანებისათვის მისი სტრუქტურა მოცემულია

ლიტერატურაში [4-7]). “არამარკოვისები” ხასიათის გათვალისწინება შესაძლებელია D ოპერატორის შეცვლით ან განზოგადებით, წილადური ოპერატორების გამოყენებით.

ზოგადად წილადური ინტეგრირების ოპერატორის $D^{-\beta}$ მოქმედება ფუნქციაზე $f(t)$ გამოისახება შემდეგნაირად:

$$D^{-\beta}f(t) = [\Gamma(\beta) \tau^{1+\beta}]^{-1} \int (t-t')^{\beta-1} f(t') dt' , \tag{8}$$

სადაც, $\Gamma(\beta)$ – გამა-ფუნქცია, ინტეგრირება ხდება $[0,t]$ ინტერვალში, წილადური მაჩვენებელი $\beta \leq 1$ ($\beta=1$: $D^{-1}f(t) = \int f(t') dt$). წილადური დიფერენცირების ოპერატორი D^β განისაზღვრება პირობით $D^\beta D^{-\beta} = D^{-\beta} D^\beta = 1$, ამ ორი ოპერატორის გამოყენება საკმაოდ მარტივია მწკრივში გაშლილი ფუნქციებისათვის, ვინაიდან n -ხარისხის მქონე შემადგენელზე მათი მოქმედების შედეგია:

$$D^{-\beta}(t/\tau)^n = [\Gamma(1+n)/\Gamma(1+n+\beta)] (t/\tau)^{n+\beta} , D^\beta(t/\tau)^n = [\Gamma(1+n)/\Gamma(1+n-\beta)] (t/\tau)^{n-\beta} , \tag{9}$$

სადაც, სიდედე τ ასრულებს დროის მასშტაბის დანიშნულებას და მას აქვს შესაბამისი განზომილება.

აღსანიშნავია, რომ მუდმივ სიდედეზე წილადური დიფერენცირების ოპერატორის D^β მოქმედების შედეგი არ უდრის ნულს, ამ შემთხვევაში “წარმოიქმნება” დროის მასშტაბზე τ დამოკიდებული ფუნქცია $(t/\tau)^{-\beta}/\Gamma(1-\beta)$, რაც განაპირობებს ორი განსხვავებული ოპერატორული განტოლების შემოღებას პირობითი ალბათობის სიმკვრივისათვის:

$$D^\beta G = L_q G , D^\beta (G - G_0) = L_q G , \tag{10}$$

სადაც, G_0 – საწყისი პირობების (q_0, t_0) ფუნქციონალია.

წილადური ინტეგრირებისა და დიფერენცირების ოპერატორების გამოყენების მიზანშეწონილობა დასტურდება სხვადასხვა ხერხებით.

განვიხილოთ პირობითი ალბათობის ფუნქცია $G(q, Q, t; q_0, Q_0, t_0)$, სადაც კოორდინატების მასივში $\{q+Q\}$ გამოყოფილია კოორდინატა Q , ხოლო დანარჩენი კოორდინატების მიმართ, საწყისი პირობებიდან დაწყებული, შესაძლებელია “მარკოვის ჯაჭვის” აგება: $(q_0, t_0) \rightarrow (q_1, t_1) \rightarrow \dots \rightarrow (q, t)$. ამ შემთხვევაში პირობითი ალბათობის ფუნქციაში შესაძლებელია კოორდინატა მამრავლის გამოყოფა:

$$G(q, Q, t; q_0, Q_0, t_0) = \Psi(q, q_0) g(Q, t; Q_0, t_0) . \tag{11}$$

ორივე ცვალებადის (Q, t) მიმართ სტაციონარული პროცესის შემთხვევაში $g(Q, t; Q_0, t_0) = g(Q - Q_0, t - t_0)$, მაშინ (Q, t) ლაპლას-გარდაქმნებისათვის მიიღება რიკატის არასრული დიფერენციალური განტოლების ანალოგი:

$$F'(p, s) + \tau F^2(p, s) = 0 , \tag{12}$$

სადაც, p – კოორდინატის Q ლაპლას-გარდაქმნაა. განტოლებას აქვს ახსნა კვადრატურებში:

$$F(p, s) = \tau [ts + B(p)]^{-1} , \tag{13}$$

სადაც, $B(p)$ – ფუნქცია, რომელიც განისაზღვრება “არამარკოვისები” კოორდინატის საწყისი განაწილებით Q -სივრცეში. კერძოდ, თუ კოორდინატის Q შემცირება ან გაზრდა მოსალოდნელია ერთნაირი ალბათობით (“იზოტროპული” განაწილება), $B(p)$ ფუნქციის ორიგინალის აპროქსიმაცია შესაძლებელია დირაკის δ_+ ფუნქციის ლუწი წარმოებულებით, და $B(p)$ ფუნქციას აქვს შემდეგი მწკრივის სახე:

$$B(p) = \sum_{k=0} b_{2k+1} p^{2k+1} , \tag{14}$$

ლაპლას-გარდაქმნების არგუმენტებს $(s$ და $p)$ შორის კავშირის დადგენა შესაძლებელია სლონიმსკის მიერ მიღებული [8] ფოკერ-პლანკის ტიპის განტოლების საფუძველზე:

$$s = \sum_{n=1} D_{2n} p^{2n}, \tag{15}$$

სადაც, მომენტი D_{2n} განისაზღვრება სტოქასტიკური პროცესის აღსაწერად მიღებული ალბათური მოდელით. კერძოდ, იზოტროპულ სითხეში მოლეკულის “ბროუნისური” მოძრაობის შემთხვევაში D_2 – დიფუზიის კოეფიციენტი, ხოლო $D_4=D_6=...=0$. სხვა მოდელების ფარგლებში გასათვალისწინებელია მაღალი რანგის მომენტები, ზოგ შემთხვევაში დომინირებს ერთი მათგანი [9], რაც მნიშვნელოვნად ამარტივებს მათემატიკურ გარდაქმნებს.

დომინირებული მომენტის ($s=D_{2n}p^{2n}$) მიახლოებაში $F(p,s) \rightarrow F(s)$, პირობითი ალბათობის სიმკვრივის ლაპლას-გარდაქმნიდან $F(s)$ ორიგინალზე დაბრუნების შემდეგ მიიღება განტოლება

$$g(0) - g(t) = [C_1 D^{-\alpha(1)} + C_3 D^{-\alpha(3)} + \dots] g(t), \tag{16}$$

სადაც, კოეფიციენტები C_i განისაზღვრება $B(p)$ მწკრივის კოეფიციენტებითა და დომინირებული მომენტით, ინტეგრალური ოპერატორების წილადური მაჩვენებლები $\alpha(1), \alpha(3) \dots$ – დომინირებული მომენტის რანგით.

პირველ მიახლოებაში ($B(p) = b_1 p$) შესაძლებელია წილადურ დიფერენციალურ ოპერატორებზე გადასვლა:

$$D^\beta [g(0) - g(t)] = C_1 g(t), \tag{17}$$

სადაც, $C_1 = b_1 D_{2n}^{\alpha(1)-1}$, წილადური მაჩვენებელი $\beta = \alpha(1) = 1 - 1/2n$.

ღირაკის δ_+ ფუნქციით და მისი კენტი წარმოებულებით (“ანიზოტროპული” განაწილება) $B(p)$ ფუნქციის ორიგინალის აპროქსიმაციის შემთხვევაში პირველ მიახლოებაში მიიღება განტოლება წილადურ ინტეგრალურ ოპერატორებში, რომელიც D^β ოპერატორის მოქმედებით გადადის დიფერენციალურ ფორმაში:

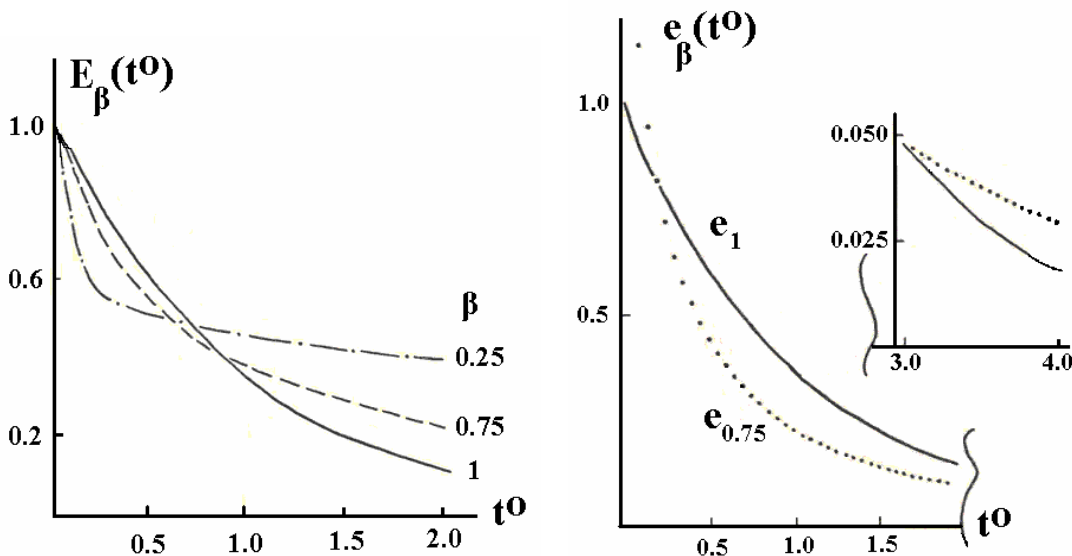
$$D^\beta g(t^0) = g(0) - g(t^0) \rightarrow D^\beta g(t^0) = g(t^0), \tag{18}$$

სადაც, $t^0 = t/\tau$ – უგანზომილებო დრო ($t > 0$), τ – კორელაციის დრო, როგორც ექპონენტაში (6).

წილადური დიფერენციალური და ინტეგრალური ოპერატორების საკუთარი ფუნქციები, როგორც განტოლებების (17) და (18) ახსნები, წარმოდგენილია “წილადური ექპონენტების” სახით:

$$E_\beta(t^0) = \sum_{n=0} (-1)^n |t^0|^{n\beta} / \Gamma(n\beta+1), \tag{17.1}$$

$$e_\beta(t^0) = \sum_{k=1} (-1)^k |t^0|^{k\beta+1} / \Gamma(k\beta), \tag{18.1}$$



რომლებიც ერთმანეთთან დაკავშირებულია მარტივი თანაფარდობით: $e_{\beta}(t^0) = -D E_{\beta}(t^0)$.

“წილადური ექპონენტების” სხვა თვისებებიდან აღსანიშნავია:

- ჩვეულებრივ ექსპონენტასთან შედარებით, საწყის პერიოდში ($t^0 < 1$) აღინიშნება ორივე ფუნქციის უფრო სწრაფი ვარდნა, განსაკუთრებით მცირე წილადური მაჩვენებლების და $e_{\beta}(t^0)$ შემთხვევაში, რომელიც საწყის მომენტში სინგულარულია ($e_{\beta}(t^0 \rightarrow 0) \rightarrow \infty$), რაც საწყისი პირობების გაუსის განაწილებით აპროქსიმაციიდან გამომდინარეობს;
- პირიქით, გარკვეული მომენტიდან ($E_{\beta}(t^0 > 1)$ და $e_{\beta}(t^0 > 3)$) წილადურ ექპონენტებს ასიათებს “გაჭიანურებული” შემცირება, თუმცა დალამბერის ნიშნის მიხედვით ორივე მწკრივი შეკრებადია და $E_{\beta}(t^0 \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, $e_{\beta}(t^0 \rightarrow \infty) \rightarrow 0$;
- ჩვეულებრივ ექსპონენტას ახასიათებს “კუმულატიური” თვისება $\exp(t^0_1)\exp(t^0_2) = \exp(t^0_1 + t^0_2)$, რომელიც “მარკოვის ჯაჭვის” შემთხვევაში გამორიცხავს “მეხსიერების” გათვალისწინებას, “წილადურ ექპონენტებს” ეს შეზღუდვა არ გააჩნიათ.

“არამარკოვისებრი” სტოქასტიკური პროცესის სინშირეთა სპექტრი ხასიათდება სპექტრული სიმკვრივების ფუნქციებით $J(\omega)$, რომლებიც მოცემულია ნაშრომში [3] და ცალკე განხილვის საგანს წარმოადგენს, როგორც სინშირეზე დამოკიდებული პროცესებისა და მოვლენების საკითხი.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Ramsden J.J. Less Is Different. Nanotechnology Perceptions, 2010, No 6, p. 57-60.
2. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. Москва: «Наука», 1978. – 336 с.
3. Цицишвили В.Г. Модель статистической системы с нано-частицами. Известия НАН Грузии, сер. хим., 2011, т. 37, № 1-2, с. 82-86.
4. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. Москва: «Мир», 1965. – 404 с.
5. Kielson J., Storer J.E. On a Brownian Motion, Boltzmanns Equation and the Fokker-Plank Equation. Quart. Appl. Math., 1952, v. 10, p. 243-253.
6. Александров И.В., Хазанович Т.Н. Метод случайных траекторий в теории магнитной релаксации. В кн. Теоретические проблемы химической физики. Москва: «Наука», 1982, с. 290-307.
7. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых немагнитных парамагнетиках. Москва: «Наука», 1975. – 399 с.
8. Слонимский Г.Л. Релаксационные процессы в полимерах и пути их описания. Высокомолек. соед., 1971, т. А13, № 2, с. 450-460; Слонимский Г.Л., Шестопад В.О. Статистическое описание релаксационных процессов в полимерах. Высокомолек. соед., 1978, т. А20, № 8, с. 1712-1721.
9. Цицишвили В.Г. Обобщенные процессы диффузии в гетерогенном объекте. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т. 12, №2, с. 312-314.

STOCHASTIC PROCESS IN HETEROGENEOUS MEDIA

Vladimer Tsitsishvili

SUMMARY

Stochastic process in heterogeneous media is considered generally on the basis of heterodynamic model, describing statistical macroscopical ansemlbe by probability function depending on coordinates only. It is shown, that said probability function has non-marcovian character, and equations for such function can be written in fractional differential and integral operators, having characteristic functions expressed by fractional exponents; properties of non-marcovian probability and characteristic functions are considered.

ბუნებრივი ცეოლითებიდან ნანომასალების მიღების გზები

გიორგი ციციშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი, ნანული დოლაბერიძე, ნატო მირძველი, მანანა ნიჟარაძე, მაია ალელიშვილი

აღწერილია საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითებიდან ნანომასალების მიღების გზები. შემუშავებულია მათი მიღების ქიმიური ხერხები, რაც უზრუნველყოფს ერთგვაროვანი ცეოლითური ფაზის შემცველობის და ფრაქციული შემადგენლობის ნიმუშების შექმნას, რომელიც პასუხობს დროს და სარგებლობს დიდი მოთხოვნით.

დღეისათვის მიკრონიზირებული ბუნებრივი ცეოლითი-კლინოპტილოლიტი ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში, რასაც სავარაუდოდ განაპირობებს მისი მოლეკულურ-საცრული თვისებები და კატალიზური ან ინჰიბიტორული აქტივობა ზოგიერთი ფერმენტის მიმართ. ცეოლითის ბიოლოგიური მოქმედება უშუალოდ განისაზღვრება მისი აქტიური ზედაპირის ფართის სიდიდით, ამიტომ მიზანშეწონილია ცეოლითის წვრილდისპერსული ფორმის გამოყენება. ამჟამად მიკრონიზირებული მასალა (ნაწილაკების დიამეტრი 0,1 მიკრონი და ნაკლები) მიიღება კლინოპტილოლიტის ტრიბომექანიკური დამუშავებით, რაც მთელი რიგი ნაკლოვანებებით ხასიათდება. ამის გამო მართებულად მიგვაჩნია წვრილდისპერსული ცეოლითების მიღების ალტერნატიული, კერძოდ, ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური მასალების ქიმიური ხერხების დამუშავება.

სამუშაო ითვალისწინებდა ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური მასალების მიღებას, როგორც ბუნებრივი ცეოლითების (კლინოპტილოლიტი, ფილაპსიტი, ანალციმი) გადაკრისტალებით, ისე მათი პირდაპირი ქიმიური დამუშავების გზით. ბუნებრივი ცეოლითების გადაკრისტალება ხდებოდა ჰიდროთერმულ პირობებში, პირდაპირი დამუშავება გულისხმობდა მჟავურ, იონმიმოცვლით და თერმულ დამუშავებას; მიღებული შუალედური და მიზნობრივი პროდუქტების დახასიათება ხორციელდებოდა ქიმიური ანალიზის, რენტგენოგრაფიის, ადსორბციის მეთოდების გამოყენებით.

შესრულებული სამუშაოს შედეგები გულისხმობდა, საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების საფუძველზე სამედიცინო პრეპარატების შექმნას. ასევე, ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური მასალების მიღების ხერხების დადგენას და ცეოლითების კრისტალიზაციის პროცესებსა და მიღებული მასალების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესახებ ახალი ინფორმაციის მოპოვებას. კომერციული თვალსაზრისით ინტერესს წარმოადგენს, როგორც თვით ახალი ხერხები, რომლებიც სამკურნალო პრეპარატების ასორტიმენტის გაფართოების საშუალებას იძლევა, ისე ქიმიური გზით მიღებული ახალი ნანოგანზომილებიანი მასალები, რომლებიც მექანიკური ხერხით მიკრონიზირებულ ბუნებრივ ცეოლითებთან შედარებით უფრო ერთგვაროვანი იქნება ცეოლითური ფაზის შემცველობისა და ფრაქციული შემადგენლობის თვალსაზრისით.

გასული საუკუნის ბოლოს დაიწყო ბუნებრივი ცეოლითების, მეტწილად კლინოპტილოლიტის ხედასხვა ფორმების ფართო გამოყენება მედიცინაში (მიმოხილვა და ლიტერატურული წყაროების ნუსხა მოცემულია ნაშრომში [1]). კარგი პრაქტიკული შედეგების გამო კლინოპტილოლიტის ფართო გამოყენებას არ აფერხებს ცეოლითების ბიოლოგიური მოქმედების მექანიზმის შესახებ გარკვეული წარმოდგენის არ არსებობა: ვარაუდობენ რომ აქ დიდი მნიშვნელობა აქვს, როგორც მათ ადსორბციულ და იონმიმოცვლით თვისებებს, ისე შესაძლებელ კატალიზურ ან ინჰიბიტორულ აქტივობას, განსაკუთრებით ზოგიერთი ფერმენტის მიმართ [2]. ყოველ შემთხვევაში, ცდებით დადგენილია, რომ ცეოლითების ბიოლოგიური მოქმედება უშუალოდ დაკავშირებულია მის გარე ზედაპირთან, რის გამოც მიზანშეწონილია ბუნებრივი ან მოდიფიცირებული ცეოლითების წვრილდისპერსული ფორმების გამოყენება. მაგალითად, ფართო გამოყენების ცეოლითური სამკურნალო ფორმა, “მეგამინი-” 1 გრამიანი ტაბლეტი [3], შეიცავს 750 მგ კლინოპტილოლიტს, რომელიც მიკრონიზირებულია ტრიბომექანიკური დამუშავებით (ნაწილაკების ზომა – დაახლოებით 80 ნანომეტრი). უნდა აღინიშნოს, რომ წვრილდისპერსული ცეოლითის მიღება მექანიკური გზით ზოგიერთი ნაკლით ხასიათდება, კერძოდ, მიღებული მასალის პარამეტრები მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული შესაბამისი აგრეგატის კონსტრუქციასა და მისი მუშაობის რეჟიმზე, საკმაოდ ძნელია მაღალი აღწარმადობის მიღწევა მინარეკების შედგენილობისა და მიზნობრივი წვრილდისპერსული ფრაქციის გამოსავლიანობის თვალსაზრისით. აქედან გამომდინარე, გამართლებულია ინტერესი წვრილდისპერსული, ნანოგანზომილებიანი ცეოლითების მიღების ალტერნატიული მეთოდებისადმი. სამუშაო მიზნად ისახავდა ბუნებრივი ცეოლითების წვრილდისპერსული ნიმუშების მიღებას ალტერნატიული გზით, კერძოდ, ქიმიური დამუშავებით. ჩვენ ვიხილავთ ცეოლითების მიკრონიზაციას არა მარტო როგორც მათი აქტიური ზედაპირის გაზრდის ხერხს, არამედ როგორც ჰომოგენიზაციის საშუალებას, რომელიც ბუნებრივ და სინთეზურ ცეოლითებს შორის განსხვავებას ამცირებს. კარგადაა ცნობილი ცეოლითების სინთეზის

მეთოდები [4], მათ შორის ბუნებრივი ცელოთების გადაკრისტალებით, თუმცა ამ შემთხვევაში მკვლევარი ცდილობს მიიღოს რაც შეიძლება ერთგვაროვანი და დიდი კრისტალები – გამოხატული მოლეკულურ-საცრული თვისებების მქონე მასალა. ჩვენი მიზანი კი საწინააღმდეგოა გადაკრისტალებით მივიღოთ რაც შეიძლება მცირე ზომის ცელოთური კრისტალები. ნაწილაკების ზომის შემცირება აგრეთვე შესაძლებელია ბუნებრივი ნიმუშების პირდაპირი ქიმიური (მჟავური და სხვა) დამუშავების გზით, მაგრამ ამ შემთხვევაში, როგორც წესი, არსებული მეთოდების ძირითად მიზნებს წარმოადგენს ზედაპირზე აქტიური ცენტრების წარმოქმნა, და მჟავური აქტივობის გაუმჯობესება, თერმული მდგრადობის ამაღლება ან ცელოთის ფორიანობის შეცვლა. ჩვენ გამოვიყენეთ პირდაპირი დამუშავების ხერხები (სინთეზის მეორადი მეთოდები [5]), ოღონდ სხვა ამოცანების გადასაჭრელად, ბუნებრივი ცელოთების მექანიკური დაწვრილმანების ან გაუმჯობესებისათვის.

ნანოგანზომილებიანი ცელოთური კრისტალების მიღების ერთ-ერთი გზა საქართველოს ბუნებრივი ცელოთების [6] გადაკრისტალებაა ჰიდროთერმალურ პირობებში, როდესაც წარმოქმნილი კრისტალების ზომების (დისპერსულობის ხარისხის) რეგულირება შესაძლებელია სხვადასხვა ხერხით. პროცესის პირველი ეტაპი ითვალისწინებს ალუმინსილიკატური გელის მიღებას ბუნებრივი ცელოთების გამოყენებით, მეორე ეტაპი – გელის დამუშავებას და “დაბერებას”, დაბერება ეს არის ალუმინსილიკატური გელის დაყოფნა ოთახის ტემპერატურაზე. ცნობილია, რომ დაბერებული ალუმინსილიკატური ნარევი უფრო სწრაფად და დიდი გამოსავლით კრისტალდება, ვიდრე დაუბერებელი [7], რაც გელის მყარ და თხევად ფაზებში მიმდინარე ქიმიური ცვლილებებით აიხსნება. მკვლევარების მიერ ასევე ნაჩვენებია, რომ დაბერების პროცესი არა მარტო აჩქარებს კრისტალიზაციის პროცესს, არამედ დიდ გავლენას ახდენს მიღებული კრისტალების ზომაზე, ამცირებს მას [8], პროცესის მესამე ეტაპი – ითვალისწინებს ცელოთური ფაზის ჰიდროთერმულ კრისტალიზაციას, რაც ცელოთების წარმოქმნისას ბუნებაში მიმდინარე პროცესის “იმიტაციას” წარმოადგენს [9]. ჩვენს მიერ გადასაჭრელი პრობლემა იყო მესამე ეტაპზე კრისტალიზაციის ჩანასახების წარმოქმნის ინტენსიფიკაცია და მიზნობრივი პროდუქტის სწრაფი მიღება, რისთვისაც საჭიროა პირობების ოპტიმიზაცია, როგორც კრისტალიზაციის ეტაპზე (ტუტანობა, ტემპერატურა), ისე გელის მომზადება-დამუშავების (ტემპერატურა, მჟავიანობა, ქიმიური შედგენილობა) და მისი დაბერების (ტემპერატურა, ხანგრძლივობა) დროს [10,11]. ამ გზით, მაღალი აღწარმოებით შესაძლებელია სუფთა ცელოთური მასალის მიღება, ბუნებრივ ცელოთებში თანმდევი მინარევების გარეშე, ნანოგანზომილებიანი “ვიწრო ფრაქციების” სახით.

ნანოგანზომილებიანი ცელოთური კრისტალების მიღების მეორე გზა გულისხმობს ბუნებრივი ცელოთების პირდაპირ მჟავურ დამუშავებას, ალუმინსილიკატური გელის მიღების ხერხებთან შედარებით განსხვავებულ პირობებში [12]. შესწავლილი იქნა ასევე იონმიმოცვლის მეთოდით და კომპლექსური მიდგომით (მჟავური, იონმიმოცვლით და თერმული დამუშავება) წვრილდისპერსული ცელოთური მასალების მიღების შესაძლებლობა [13].

ცელოთების ბიოლოგიური აქტიურობის მკვლევარების აზრით, დიდი მნიშვნელობა ენიჭება კრისტალური მესრის უარყოფით მუხტს (რომელიც კომპენსირებულია მიომოცვლელი და სხვა კატიონებით) და მის განაწილებას, რაც ცელოთში ალუმინის ატომების შემცველობითაა განპირობებული. ამ თვალსაზრისით საშუალოში გათვალისწინებულია, როგორც სხვადასხვა ადგილმდებარეობის კლინოპტილოლიტის, ისე ალუმინის უფრო მაღალი შემცველობის მქონე ცელოთების, კერძოდ ფილიპსიტის და ანალიციმის გამოყენება. კვლევაში, როგორც საწყისი ცელოთების, ისე მიღებული შუალედური და მიზნობრივი პროდუქტების დასახასიათებლად გამოყენებული იყო ქიმიური ანალიზის შედეგები, რენტგენოგრაფიული ანალიზი (ცელოთური სტრუქტურის ტიპის დადასტურება), და აღსორბციული გაზომვები (ფოროვანი სტრუქტურის და გარე ზედაპირის დახასიათება).

ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდებით ნანოგანზომილებიანი ცელოთური მასალების მიღება მოემსახურება სამედიცინო პრეპარატების შექმნა-წარმოებას საქართველოს ბუნებრივი ცელოთების საფუძველზე.

ნანოგანზომილებიანი ცელოთური მასალების მიღება ქიმიური გზით ითვალისწინებდა ალუმინსილიკატების, კერძოდ სამგანზომილებიანი ფოროვანი სისტემის მქონე კრისტალური მოლეკულური საცრების, ცელოთების მიღებისა და დამუშავების კარგად ცნობილი სამეცნიერო და ტექნიკური მიდგომების [14] გამოყენებას. მიზნის მისაღწევად გამოყენებული იქნა ცელოთების სინთეზისა [4] და მოდიფიცირების ხერხები [5].

ნანოგანზომილებიანი ცელოთური კრისტალების მიღების პირველი ხერხი გულისხმობს ცელოთების გადაკრისტალებას ჰიდროთერმალურ პირობებში. გადაკრისტალების პროცესის პირველ ეტაპზე ხორციელდება ბუნებრივი ცელოთის წინასწარ მჟავური დამუშავება მისი რეაქციისუნარიანობის ამაღლების მიზნით. ამ დროს ადგილი აქვს საწყისი ალუმინსილიკატური სტრუქტურის დეფორმირებას,

მაგრამ შენარჩუნებულია კრისტალების ფრაგმენტული ნაშთები. პროცესის მეორე ეტაპზე ცხელდება წყლიანი ტუტე ალუმინსილიკატის სუსპენზია, რის შედეგადაც ხდება გელისმაგვარი ფორიანი ნივთიერების კოლოიდურ-ქიმიური დალექვა (გელის წარმოქმნა, მისი გადასვლა ჰიდროგელში და კოაგულში, გაუწყლოება ქსეროგელის მიღებამდე). მესამე ეტაპი წარმოადგენს კრისტალიზაციას ცეოლითური მასალის მიღებით, ნაწილაკების სავარაუდო დიამეტრი 100 ნმ-ზე ნაკლები. გათვალისწინებულია ნიშნების წინასწარი მომზადების მეთოდიკა (ფრაქციონირება, ამორჩევისა და გარეცხვის საჭიროება) აგრეთვე პროცესის ყველა ეტაპის ოპტიმიზირებული პირობები (ტემპერატურა, pH და სხვა). სუსპენდიების, მჟავური და მუშავების და გელწარმოქმნის პროცესები მიმდინარეობს მუდმივი მორევის პირობებში ჰომოგენიზაციის მიზნით, ხოლო თვით კრისტალიზაციის პროცესში მორევა სრულიად გამოირიცხება; ხორციელდებოდა კრისტალური ფაზის მიღების კონტროლი (რენტგენოგრაფია, ადსორბციული გაზომვები) სინჯების პერიოდული აღებით.

მეორე ხერხი გულისხმობდა ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური კრისტალების მიღებას ბუნებრივი ცეოლითების პირდაპირი ქიმიური და მუშავების გზით. პირველ რიგში გამოიყენება მჟავური და მუშავება, როგორც ალუმინსილიკატური გელების მიღების შემთხვევაში, ოღონდ განსხვავებულ პირობებში. გარდა ამისა, გამოყენებული იყო იონმიმოცვლითი და თერმული და მუშავება, აგრეთვე სამივე ხერხის კომბინაცია (კომპლექსური და მუშავება). შემუშავებულია ოპტიმალური პირობები, რამაც შესაძლებელი გახდა ნანოგანზომილებიანი (ნაწილაკების ზომა სავარაუდოდ 100 ნმ-ის ფარგლებში) ცეოლითური მასალის მიღება. ბუნებრივი ცეოლითების წინასწარი თერმული და მუშავება მიმდინარეობდა ცეოლითის კრისტალური მესრის დაშლის ტემპერატურამდე, და მუშავების ხანგრძლივობა – 1 წუთიდან 10 სთ-მდე. შემდგომი მჟავური ან იონმიმოცვლითი და მუშავება ხორციელდებოდა ბუნებრივი ცეოლითის ფხვნილის სახემდე დაწვრილმანებულ (0,063-0,1 მმ-ის ფრაქცია) ჰაერ-მშრალ ნიშნულზე, სტატიკურ პირობებში; მყარი ფაზისა და მჟავას/მარილის სხვადასხვა კონცენტრაციის წყალხსნარების მრავალჯერადი კონტაქტირება ხდებოდა წყლის აბაზანაზე და ოთახის ტემპერატურაზეც მუდმივი მორევის პირობებში. მყარი და თხევადი ფაზის შეფარდება შერჩეული იყო 1:6-დან 1:10-მდე ფარგლებში, და მუშავების ხანგრძლივობა 0,5-დან 3 სთ-მდე. მიღებული მასალის მყარი ფაზის გარეცხვის შემდეგ ნიშნულში შრებოდა ჯერ ჰაერზე, შემდეგ თერმოსტატში 95-100°C-ის პირობებში.

ორივე გზით მიღებული ნიშნების დასახასიათებლად ვიყენებდით ქიმიური ანალიზის, რენტგენოგრაფიული ანალიზის და ადსორბციის მეთოდებს. პირველი მეთოდი გამოყენებულია ცეოლითური სტრუქტურის ტიპის დასადასტურებლად, ადსორბციული გაზომვები კი ფოროვანი სტრუქტურისა და გარე ზედაპირის დასახასიათებლად.

ჩატარებული კვლევის შედეგად დადგინდა ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური კრისტალების მიღების ხერხი ბუნებრივი ცეოლითების გადაკრისტალბით ჰიდროთერმულ პირობებში. პროცესის პირველი ეტაპი - ბუნებრივი ალუმინსილიკატის წინასწარი მჟავური და მუშავება მისი რეაქციისუნარიანობის ამაღლების მიზნით, მეორე ეტაპი - წყლიანი ტუტე ალუმინსილიკატის სუსპენზიის გაცხელება და გელისმაგვარი ფორიანი ნივთიერების კოლოიდურ-ქიმიური დალექვა, მესამე ეტაპი - კრისტალიზაცია ცეოლითური მასალის მიღებით, ნაწილაკების სავარაუდო დიამეტრი 100 ნმ-ზე ნაკლები.

მეორე მეთოდი ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური კრისტალების მიღებისა - ქიმიური მოდიფიცირება (ზემოთ აღწერილი მეთოდის პირველი ეტაპი განსხვავებულ პირობებში).

ჩვენს მიერ დადგინდა ქიმიური ხერხებით მიღებული, ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური მასალების გამოყენების სფეროს, ფაქტორული ქიმიური წარმოება წარმოადგენს. კომერციული თვალსაზრისით საინტერესოა, როგორც თვით ახალი ხერხები, რომლებიც სამკურნალო პრეპარატების ასორტიმენტის გაფართოების საშუალებას იძლევა, ისე ქიმიური გზით მიღებული ახალი ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური მასალები, რომლებიც უფრო სუფთა იქნება მექანიკური ხერხით მიკრონიზირებულ ბუნებრივი ცეოლითებთან შედარებით.

კვლევის შედეგების უნიკლობას განაპირობებს ის გარემოება, რომ წვრილდისპერსული, ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური მასალების მისაღებად, ბუნებრივი ცეოლითების მექანიკური დაწვრილმანების ნაცვლად პირველად იქნება გამოყენებული ქიმიური და მუშავება, რაც მიზნობრივი სუფთა პროდუქტის მიღების უზრუნველყოფასთან ერთად ანალოგიური სამკურნალო პრეპარატების ასორტიმენტის გაზრდის საშუალებას იძლევა.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Цицишвили В.Г., Долаберидзе Н.М., Алелишвили М.В., Цинцкаладзе Г.П., Мирдзвели Н.А., Нижарадзе М.О. Медицинские препараты на основе цеолитов. Экспериментальная и клиническая медицина. 4, 2010, с.50-53.
2. Pavelic C., Sverko V., Marotti T., Bosnjak B., Balog T, Stojkovic C., Padacic M., Colic M. and Polijak-Blazi M. Immunostimulatory Effect of Natural Clinoptilolite as a Possible Mechanizm of its Antimetastatic effect. J. Cancer Res. Clin.Onc., 2002, v.128, pp. 37-44.
3. www. megamin. com.
4. Jancec J.C. Syntheses of Zeolites. In Introduction to Zeolite Science and Practice. Elsevier,2001, pp. 175-228.
5. Stostak R. Secondary Syntheses Methods. Ibid., pp.261-298.
6. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Tsitsishvili V.G., Dolidze A.V. Natutal Zeolites of Georgia: Occurenses, Properties, and Application. Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, v.125, pp. 715-7 22.
7. Жданов С.П., Хвошев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. Изд.-во Химия, 1985, 260 с.
8. Баррер Р. Гидротерьяльная химия цеолитов. Москва, Мир, 1985, 420с.
9. Цицишвили В.Г., Фазовые превращения в алюмокремнегелях при синтезе фожазитов. Известия АН Грузии, сер.хим., 1997, т.23, 1-4, с. 115-120.
10. Tsitsishvili V.G., Dolaberidze N.M., Mirdzveli N.A., Alelishvili M.V., Nijaradze M.O., Suladze M.B. Chemical Preparation of Nano-Sized Zeolite Materials. I. Study of Pre-Cristalization Processes. Proc. Georgian Nat. Acad. Sci., Chem. Ser., 2009, N2, v.35, pp. 197-200.
11. Tsitsishvili G.V., Tsitsishvili V.G., Dolaberidze N.M., Mirdzveli N.A., Alelishvili M.V., Nijaradze M.O. Chemical Preparation of Nano-Sized Zeolite Materials. II. Re-Cristallization Of Phillipsite Gels. Proc. Georg. Nat.Acad. Sci, Chem. Ser. 2010, N4, v.36, pp. 435-436.
12. Tsitsishvili G.V., Tsitsishvili V.,G., Dolaberidze N.M., Alelishvili M.V., Mirdzveli N.A., Nijaradze M.O. Characterization and Modification of Natural Phillipsites from Georgia. Journal of Porous Materials – Zeolite -02. Kluver Academic Publishers Manufactured in the Netherlands 2002, III, pp.57-60.
13. Tsitsishvili V.G., Dolaberidze N.M., Alelishvili M.V., Gigolashvili N.G., Nijaradze M.O., Mirdzveli N.A. Ion-Exchange Synthesis and Chemical Compozition of Some Microelement-Containing Forms of Natural Phillipsite. Proc. Georg. Acad. Sci., Chem. Ser., 2003, v. 29, N 3-4, pp.277-281.
14. Introduction to Zeolite Sciense and Practice. Editors Bekkum H.Van, Flanigen E.M., Jacobs P.A. and Jansen J.C. Elsevier, 2001, 1062p.

WAYS TO PRODUCE NANOMATERIALS FROM NATURAL ZEOLITES

Giorgi Tsitsishvili, Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Nato Mirdzveli, Manana Nijaradze, Maia Alelishvili

SUMMARY

Ways to produce nanomaterials from Georgian natural zeolites have been described. Optimal conditions for hydrothermal re-crystallization and direct chemical treatment (acid or ion exchange) of natural zeolites are established supporting preparation of samples, characterized by homogeneous zeolite phase content and narrow fractional distribution.

BEA ტიპის ცეოლითში იზოპილიზებული ნანოდიასპერსული მოლიბდენის კარბიდების კატალიზური თვისებები

ციური რამიშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი, როინ ჭედია, გიორგი ცერცვაძე*

*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი. სტრუქტურული კვლევების რესპუბლიკური ცენტრი

შესწავლილია BEA ტიპის ცეოლითში სხვადასხვა პრეკურსორებიდან დასინთეზებული მოლიბდენის კარბიდისა და ოქსიკარბიდის კატალიზური თვისებები ბეტა-ფენილეთილის სპირტის ფენილაცეტალდეჰიდში ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციაში; მოლიბდენის ჰექსაკარბონილიდან მიღებულ BEA ტიპის ცეოლითში იზოპილიზებულ მოლიბდენის კარბიდს გააჩნია უფრო მაღალი კატალიზური აქტიურობა.

შესავალი

ორგანულ ნივთიერებათა ჟანგვის კატალიზატორები, ძირითადად, VIII ჯგუფის ლითონებია, რომლებიც დაფენილია დიდი ზედაპირის მქონე ოქსიდურ სარჩულეებზე; მაგრამ ასეთი კატალიზატორების გამოყენება რამდენადმე შეზღუდულია კეთილშობილი ლითონების სიძვირის და მაღალ ტემპერატურაზე მათი ოქსიდების აქროლადობისა და დაფენილი ფაზის შეცხოებისკენ მიდრეკილების გამო.

ასეთი კატალიზური სისტემების ალტერნატივაა კომპოზიციური კატალიზატორები, რომლებსაც ღებულბენ მიკრო- და მეზოფოროვანი მატრიცის არხებსა და ღრუებში ნანოგანზომილების აქტიური კომპონენტების ე.წ. მატრიცული იზოლაციის მეთოდით, რომელიც გამორიცხავს ნანონაწილაკების აგრეგაციას [1]. მეთოდის არსი მდგომარეობს სინთეზში in situ ანუ უშუალოდ მატრიცის ზედაპირზე; ნანორეაქტორში – ინერტულ, ფოროვან მყარ სხეულში წინასწარ შეყავთ წინამორბედი ნაერთები (პრეკურსორები), შემდეგ ახდენენ მათ ქიმიურ და თერმულ გარდაქმნას და მატრიცის ფორებში იღებენ სამიზნე, ნანოზომების პროდუქტებს (ლითონებს, ოქსიდებს, კარბიდებს, სულფიდებს და სხვ.); დიდი ზედაპირული ენერჯის გამო კატალიზში ისინი გაცილებით ეფექტურია, ვიდრე მასიური კატალიზატორები [2].

ძვირადღირებული პლატინის ჯგუფის ელემენტების შემცველი კატალიზატორების შემცვლელებად განიხილება მოლიბდენისა და ვოლფრამის კარბიდები [3-7]; კატალიზატორებად მათ იყენებენ როგორც თავისუფალი სახით, ასევე სხვადასხვა სარჩულეებზე (Al_2O_3 , ZrO_2 , ცეოლითები, ნახშირბადის ნანომოლაკები) დაფენილი ფორმით; ძირითადად, ისინი ჰიდრირება-დეჰიდრირების, იზომერიზაციის და არომატიზაციის რეაქციის კატალიზატორებია [8-16].

მათი უპირატესობაა – სიიფე, მედეგობა მაღალი ტემპერატურისა და გოგირდ- და აზოტშემცველი ნაერთების მიმართ. მაგრამ მათ მისაღებად საჭიროა მაღალი ტემპერატურა ($700-900^{\circ}C$), გარდა ამისა ისინი დამყანველ გარემოში უმდგრადია $400^{\circ}C$ ზემოთ, აგრეთვე ზედაპირის დანახშირების შემთხვევაში გართულებულია მათი რეგენერაცია.

წარმოდგენილი ნაშრომის მიზანი იყო BEA ტიპის ცეოლითის ფორებში სტაბილიზებული ნანოდიასპერსული მოლიბდენის კარბიდის მიღება და მისი გამოცდა ბეტა-ფენილეთილის სპირტის (შპს) ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციაში ფენილაცეტალდეჰიდის (შაა) მიღების მიზნით.

საპარფიუმერო მრეწველობაში შაა გამოიყენება ნედლეულად სხვა სურნელოვანი ნივთიერებების სინთეზისთვის, მას იღებენ აირად ფაზაში სტიროლის ოქსიდის ან სტიროლის გლიკოლის კატალიზური გადაჯგუფებით ცეოლითურ კატალიზატორებზე (B-, Fe-, Al-პენტასილი, MFI, MOR, ერიონიტი/შაბაზიტი და სხვ.); $473-573 K$ ტემპერატურებზე გარდაქმნა სრულია და შერჩევითობა – მაღალი ($>90\%$) [17-19].

შაა ასევე იღებენ β -შპს-ის კატალიზური ჟანგვით ჰომოგენურ (ქრომმყავა) და ჰეტეროგენულ (Cu, Ag, Zn და მათი ოქსიდები) კატალიზატორებზე [20]; კატალიზატორზე ZnO /ჰემზა $703 K$ -ზე შაა-ის გამოსავლიანობაა 50% . მაგრამ ვერცხლის $0,1-2,5$ მმ ზომის კრისტალებზე β -შპს-ის ჟანგვითი დეჰიდრირებისას ჰაერის ან ჟანგბადის თანაობისას გარდაქმნის ხარისხი მეტია და ის 78% ტოლია, შაა-ის გამოსავლიანობა კი 67% -ია [21]. ამ კატალიზატორის სიცოცხლის ხანგრძლივობა დიდია, მაგრამ დაბალი შერჩევითობის გამო პრობლეურია პროდუქტების დაყოფა.

β -შპს-ის ჟანგვითი დეჰიდრირება შაა-ში შესწავლილი იყო ღრმადღელუმიწირებულ ცეოლითებზე MFI, BEA, FAU(Y) და მეზოფოროვან მოლეკულურ საცერზე MCM(Si)-41, რომლებზეც დაფენილი იყო $8,2-10,2\%$ V_2O_5 [22]. ნაჩვენებია იყო, რომ β -შპს-ის გარდაქმნის ხარისხი კორელაციაშია კატალიზატორში რეაგენტის მოლეკულებისთვის მისაწვდომი ჟანგვითი ცენტრების რაოდენობასთან, ხოლო შაა შერჩევითობა ყველაზე მაღალია ფართოფოროვან სარჩულეებზე; $603 K$ -ზე გარდაქმნის ხარისხის (68%) და შერჩევითობის (70%) მაქსიმალური მნიშვნელობები მიღებულია ნიმუშზე V_2O_5 /MCM(Si)-41 [22].

ექსპერიმენტის მეთოდოლოგია

BEA ტიპის ცეოლითში იმობილიზებული მოლიბდენის კარბიდის მიღება

საწყის მატრიცად გამოყენებული იყო BEA ტიპის ცეოლითის ფორმა NH₄BEA (Zeolyst International, bath CP 814C, SiO₂/Al₂O₃=38, Na₂O-0,05%, ხვედრითი ზედაპირი S=710 მ²/გ). HBEA-ფორმა მიღებულია NH₄BEA-ს მშრალი და სუფთა ჰაერის ნაკადში გაცხელებით პროგრამით: 298 K-დან 773 K-მდე სიჩქარით 2,5 K·წთ⁻¹, შემდეგ ნიმუშს 773 K-ზე ახურებდნენ 6 სთ განმავლობაში.

Mo-შემცველ HBEA-პრეკურსორს იღებდნენ ორი გზით:

1. მოლიბდენის ჰექსაკარბონილიდან ზოტინის მიერ [23] აღწერილი მეთოდით; ამჟღავნებულ მეთოდში მოთავსებული HBEA-ფორმის ვაკუუმირებას ახდენდნენ 673 K-ზე 4 სთ განმავლობაში; ოთახის ტემპერატურამდე გაცივების შემდეგ ჰაერთან შეხების გარეშე ნიმუშს არგონის არეში ურევდნენ Mo(CO)₆ (98%, Aldrich) საჭირო რაოდენობას; ნარევი გადაქონდათ შლენკის ჭურჭელში, გადაკეტავდნენ მას და აცხელებდნენ 16 სთ განმავლობაში 343 K-ზე.
2. ამონიუმის ჰექსამოლიბდატიდან (NH₄)₆[Mo₇O₂₄]·4H₂O გაჟღენთვის მეთოდით სარჩულის ტენტიკადობის შესაბამისად: ამონიუმის ჰექსამოლიბდატის იმ რაოდენობას, რაც საკმარისი იყო ნიმუშში გარკვეული რაოდენობა მოლიბდენის შემცველობისთვის, ხსნიდნენ პეტრის ჯამზე ამიაკის წყალხსნარის იმ რაოდენობაში, რაც მთლიანად ახსობრივად HBEA-ფორმაზე; ნიმუშს ტოვებდნენ თავდახურულ პეტრის ჯამში 12 სთ, შემდეგ მას ჰაერზე აშრობდნენ, ახურებდნენ 4 სთ განმავლობაში 723 K-ზე და იღებდნენ MoO₃/HBEA [9,14].

სამიზნე ნიმუშის – მოლიბდენის კარბიდი/HBEA მისაღებად Mo-შემცველი HBEA-პრეკურსორიდან კარბიდიზაციის წყაროდ იყენებდნენ მაკარბიდიზებელ ნარევეს: a) H₂/ნ-პენტანი და b) H₂/ნ-ბუთანი.

ნარევით H₂/ნ-პენტანი (მოლური თანაფარდობა 11/1, მიწოდების საერთო სიჩქარე 20 მლ/წთ) კარბიდიზაციას ახდენდნენ Mo-შემცველი HBEA-პრეკურსორის, რომელიც მიღებული იყო მოლიბდენის ჰექსაკარბონილიდან; ამ შემთხვევაში Mo-შემცველი HBEA-პრეკურსორის ტემპერატურას ზრდიდნენ 300 K-დან 843 K-მდე სიჩქარით 3 K·წთ⁻¹, 843 K-ზე ტოვებდნენ 15 წთ, შემდეგ ტემპერატურას სწევდნენ ოთახის ტემპერატურამდე, რის შედეგად მიიღებოდა ნიმუში 1 (ცხრილი 1).

ნარევით H₂/ნ-ბუთანი (მოლური თანაფარდობა 11/1, მიწოდების საერთო სიჩქარე 20 მლ/წთ) [14]-ში აღწერილი მეთოდით კარბიდიზაციას ახდენდნენ მოლიბდენის ჰექსაკარბონილიდან და ამონიუმის ჰექსამოლიბდატიდან მიღებული Mo-შემცველი HBEA-პრეკურსორის. ნარევის H₂/ნ-ბუთანი ნაკადში Mo-შემცველი HBEA-პრეკურსორის ტემპერატურას ზრდიდნენ 300 K-დან 623 K-მდე სიჩქარით 15 K·წთ⁻¹, 623 K-ზე ახურებდნენ 24 სთ, შემდეგ ტემპერატურას ზრდიდნენ 823 K-მდე 5 K·წთ⁻¹ სიჩქარით და 823 K მიღწევისას აირების ნარევეს ცვლიდნენ მეთანით (10 მლ/წთ), შემდეგ ტემპერატურას ზრდიდნენ 923 K-მდე სიჩქარით 5 K·წთ⁻¹, ამ პირობებში ნიმუშს ტოვებდნენ 15 წთ, შემდეგ მის ტემპერატურას ამცირებდნენ ოთახის ტემპერატურამდე. ამ გზით მიიღებოდა ნიმუშები 2 და 3 შესაბამისად მოლიბდენის ჰექსაკარბონილიდან და ამონიუმის ჰექსამოლიბდატიდან (ცხრილი 1). ამ მეთოდით ცეოლითში HZSM-5 მიღებულია [14] მოლიბდენის კარბიდის α-მოდფიკაცია (α-MoC_{1-x}/HZSM-5), რომელსაც გააჩნდა უფრო მაღალი კატალიზური აქტიურობა მეთანის არაფანვეით არომატიზაციაში, ვიდრე იგივე ცეოლითში იმობილიზებულ მოლიბდენის კარბიდის β-მოდფიკაციას β-Mo₂C/HZSM-5.

ჩვენს მიერ დასინთეზებული ცეოლითში იმობილიზებული მოლიბდენის კარბიდების შემცველი კატალიზატორები შავი ფერის იყო მათში კარბიდიზაციის თანამდე პროდუქტის – ნახშირის შემცველობის გამო; გამოყენების წინ მას ნაწილობრივ აცილებდნენ კატალიზატორის ჟანგბადის არეში გაცხელებით.

ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევები

კატალიზატორებში მოლიბდენის შემცველობა განსაზღვრულია ლოკალურ ზონდურ რენტგენულ მიკროანალიზატორზე "Kameca". რენტგენოფაზური ანალიზი ჩატარებულია დიფრაქტომეტრზე ДРОН-3М 2θ=10-50° კუთხეების უბანში. ელექტრონულ-მიკროსკოპული კვლევა ჩატარებულია ტრანსმისიულ (TEM) ელექტრონულ მიკროსკოპზე JEOL SX-100 (გადიდება 120000).

კატალიზური გარდაქმნის პროდუქტების თვისებრივი ანალიზი აღდეჰიდური ჯგუფის შემცველობაზე ჩატარებულია ინფრაწითელ უბანში (1720-1730 სმ⁻¹) სპექტრომეტრზე UR-20, რეაქციის თხევადი პროდუქტების ანალიზი – აირ-სითხურ ქრომატოგრაფზე ЛХМ-8МД (ალურ-იონიზაციური დეტექტორი, 3 მ სიგრძის სვეტზე ქრომატონ HMDS-ზე დაფენილ Carbowaks 20M-ზე, 401 K-ზე, აირ-მატარებელი – ჰელიუმი).

კატალიზური თვისებების კვლევები

β-ჟის-ის (Sigma-Aldric, ≥99%, GC) კატალიზური ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქცია ჟაბა-ში შესწავლილია ნაკადურ, "კვარცის" მინისაგან დამზადებულ მიკრორეაქტორში; ტემპერატურული ინტერვალი 523-623 K. კატალიზატორის მასა 1,1 გ, მოლური თანაფარდობა ჟის/ჰაერი – 0,8, მიწოდების მასური სიჩქარე WHSV=1,1 გ/გ.სთ, ცდების ხანგრძლივობა – 3 სთ (ცხრილი 1).

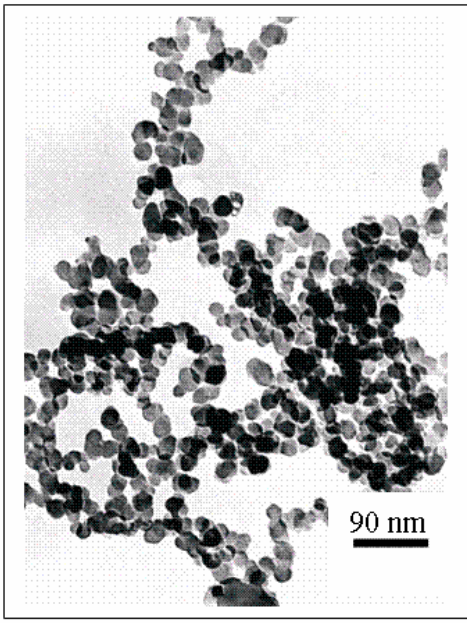
რეაქციის პროდუქტები შეიცავდა ნივთიერებებს: ტოლუოლი, უცნობი ნაერთი, ჟაბა, ბენზომჟავა, გარდაუქმნელი β-ჟის; აგრეთვე CO, CO₂, რომლებსაც თვისებრივად საზღვრავდნენ ქრომატოგრაფიულად კატარომეტრით. სამიზნე პროდუქტის – ჟაბა-ს განსაზღვრა ტარდებოდა აბსოლუტური დაკალიბრების მეთოდით.

ცხრილი 1. მიღებული კატალიზატორების მასასიათებლები და თვისებები

ნიმუში №	კატალიზატორი			კატალიზური თვისებები			
	პრეკურსორი / მაკარბიდიზებელი ნარევი	ტიპი	Mo შემცველობა, მას.%	T, K	β-ჟის კონვერსია, %	ჟაბა გამოსავლიანობა, %	ჟაბა შერჩევითობა, %
1	Mo(CO) ₆ /H ₂ , ნ-პენტანი	MoO _x C _y /HBEA	10,3	523	30,7	12,6	41,0
				573	40,1	14,0	34,9
				623	60,4	8,5	14,1
2	Mo(CO) ₆ /H ₂ , ნ-ბუტანი	α-MoC _{1-x} /HBEA	6,8	523	50,3	30,2	60,0
				573	60,6	33,2	54,8
				623	80,2	27,1	33,8
3	(NH ₄) ₆ [Mo ₇ O ₂₄].4H ₂ O / H ₂ , ნ-ბუტანი	α-MoC _{1-x} /HBEA	6,1	523	32,1	13,7	42,7
				573	42,5	15,0	35,3
				623	55,3	14,2	25,7

შედეგების განსჯა

რენტგენოგრაფიულად დადგინდა, რომ HBEA ცეოლითის ნიმუშების კრისტალური სტრუქტურა მათი კარბიდიზაციის შემდეგ შენარჩუნებულია [24]. ნიმუშის 1 დიფრაქტოგრამაზე* არსებული რეფლექსი 2θ=38,5° მიეკუთვნება მოლიბდენის ოქსიკარბიდს (MoO_xC_y) [14]; ნიმუშების 2 და 3 დიფრაქტოგრამებზე არ აღინიშნება მოლიბდენის კარბიდის ორი განსხვავებული მოდიფიკაციისთვის დამახასიათებელი პიკები – α-MoC_{1-x} (2θ=36,5 და 42°) და β-Mo₂C (2θ=34,7; 37,8; 39,7°) [14]. სავარაუდოდ, BEA ცეოლითის ფორებში მოლიბდენის კარბიდი უფრო მაღალდისპერსულ მდგომარეობაშია [25,26] და რენტგენოგრაფიულად არ ფიქსირდება მცირე შემცველობების გამო; HBEA ცეოლითის ფორებში მოლიბდენის კარბიდის 25-40 ნმ დიამეტრის ნანონაწილაკების არსებობას ადასტურებს ელექტრონულ-მიკროსკოპული სურათი (ნახაზი 1).



ნახ. 1. კატალიზატორის – α-MoC_{1-x}/HBEA TEM-სურათი

მონაცემები კატალიზური აქტიურობის შესახებ მიუთითებს, რომ მოლიბდენის დაახლოებით ერთნაირი შემცველობის მქონე ნიმუშებზე 2 და 3 (რომლებიც დასინთეზებულია სხვადასხვა პრეკურსორებიდან – მოლიბდენის ჰექსაკარბონილიდან და ამონიუმის ჰექტამოლიბდატიდან), პირველზე მეტია β-ჟის-ის კონვერსია (50-80%, 523-623 K), ჟაბა-ის გამოსავლიანობა (30-27%) და ჟაბა-ის შერჩევითობა 523-573 K-ზე (60-34%), რაც შეიძლება აიხსნას კატალიზურ აქტიურობაზე ბევრი ფაქტორის ზემოქმედებით, და მათ შორის, ნიმუშებში 2 და 3 ცეოლითის ფორებში არსებული კარბიდების ნანონაწილაკების სხვადასხვა ზომით. კატალიზური აქტიურობა დაახლოებით ერთნაირია ნიმუშებისთვის 1

* ავტორები მაღლობას მოახსენებენ ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა კანდიდატს ნ. ჯალაბაძეს ნიმუში 1-ის დიფრაქტოგრამის გადაღებისთვის.

და 3, რომლებიც წარმოადგენს HBEA ცეოლითში იმობილიზებულ მოლიბდენის ოქსიკარბიდს (პრეკურსორი - მოლიბდენის ჰექსაკარბონილი) და კარბიდს (პრეკურსორი - ამონიუმის ჰექსამოლიბდატი); კატალიზური აქტიურობების შედარებისას არ შეიძლება გამოირიცხოს ნახშირბადის დანალექების როლიც [9]. β -ZSM-ის გარდაქმნის ხარისხის დახლოებით ერთნაირი - 50% ტოლი მნიშვნელობისთვის შერჩევითობა ფენილაცეტალდეჰიდის მიმართ ასევე მაღალია ნიმუშისთვის 2 და საკმარისად დაბალ ტემპერატურაზე (523 K) ის შეადგენს 60%-ს.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Г.В. Сергеев, В.А. Батюк. Криохимия. М.: Химия. 1978.
2. U. Heiz, U. Landman. Nanocatalysis. Springer.2007.P.503.
3. R.B. Levy, M.Boudart. Science.1973. V.181. P.547-549.
4. S.T. Oyama. Catalysis Today. 1992. V.15.P.179-200.
5. J. Lee, M.H. Yeom, K. Park et al. J.Catalysis.1991.V.128. № 1.P.126-136.
6. J.S. Choi, G. Bugli, G. Djega-Mariadassou. J.Cataysisl. 2000.V.193.№2.P. 238-247.
7. Todd P.St. Clair, B. Dhandapani, S.T. Oyama. Catalysis Letters. 1999.V.58.№ 4.P.169-171.
8. V. Rocha, Teixeira da Silva, A. C. Faro. J. Applied Catalysis. A: General. 2006. V.314. P. 137-147.
9. A. Rocha, V.Teixeira da Silva, A. C. Faro. J. Catalysis. Today. 2004. V.98. №1-2 P. 281-288.
10. S. Liu, L.Wang, R. Ohnishi, M. Ichikava. J. Catalysis. 1999.V.181. №2 P.175-188.
11. F. Solymosi, J. Cserenyi, A. Szoke et al. J. Catalysis. 1997. V. 165. №2. P.150-161.
12. E. Maxwel, W.H.J. Stork. In: Introduction to Zeolite Science and Practice. 2001. Amsterdam.: Elsevier. Chapter 17. P.747-820.
13. R. Barthos, F. Solymosi. J.Catalysis. 2005. V. 235. №1. P. 60-68.
14. C. Bouchy, I. Schmidt, J.R. Anderson, C.J.H. Jacobsen, E.G. Derouane, S.B. Derouane-Abd Hamid. J.of Molecular Catalysis. A: Chemical. 2000. V.163.pp.283-296.
15. Gu Feng, Meng Yu et al. Isomerization of n-Hexane on the Modification β -Zeolite Supported Molybdenum Carbide Catalyst. Chemical Engineering of Oil and Gas. (China). 2009-02.
16. LI Xue,Chang Yong, Wang Hai, MA Jun,Wei Min. Study on n-heptane isomerization on β zeolite supported molybdenum carbide catalyst. Journal of Fuel Chemistry and Technology. (China). 2007-02.
17. US-Patent. 4,929,765, 1990.
18. US-Patent. 5,225,602, 1993.
19. Japan Patent. 61,112,040, 1986.
20. Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. V.7/1. Stuttgart. 1954.
21. US- Patent. 4,224,254, 1984.
22. Ts.Ramishvili, G.V.Tsitsishvili, I.I.Ivanova, E.E.Knyazeva, V.V.Yushchenko. 15th International Zeolite Conference, August, 12-17, 2007. Beijing, China. In: Recent Research Reports Book. 2007. R-11-04.
23. J.L. Zotin. These du Doctorat. Universite Claude Bernard Lyon I. Lyon, 1993.
24. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Editors M.M.J Treacy, J.B. Higgins. Fourth revised edition. 2001. Elsevier. P.586.
25. Changhai Liang. Preparation and Characterization of Nanostructured Carbides on Carbon Materials by Carbothermal Hydrogen Reduction. In: Focus on Nanomaterials Research. B.M. Caruta (Editor). Nova Science Publishers.2006. New York. Chapter 1. P.1-14.
26. Quanli Zhu, Jian Yang, et al. J.of Natural Gas Chemistry. 2003. V.12.P.23-30. <http://www.edu.cn>

CATALYTIC PROPERTIES OF NANOSIZED MOLYBDENUM CARBIDES IMMOBILIZED IN BEA TYPE ZEOLITE

Tsiuri Ramishvili, Vladimer Tsitsishvili, Roin Chedya, Giorgi Tsertsvadze*
*Georgian Technical University, Republic Center of Structural Researches

SUMMARY

Nanosized molybdenum carbide and oxycarbide immobilized in the BEA type zeolite have been prepared from various precursors. Catalytic activity of prepared samples in oxydative dehydrogenation of beta-phenylethanol into phenylacetaldehyde has been studied. It is shown, that catalyst obtained by carburization of adsorbed molybdenum hexacarbonyl is characterized by high activity.

ბუნებრივი ცეოლითების სტრუქტურის შესწავლა ინფრაწითელი სამატროსკოპიის მეთოდით

გიორგი წინწყალაძე, ვლადიმერ ციციშვილი, მანანა ბურჯანაძე, თინათინ შარაშენიძე

შესწავლილია სხვადასხვა ადგილმდებარეობის ზოგიერთი ბუნებრივი ცეოლითის ი.წ. სპექტრები მესერის რხევის უბანში. დადგენილია თითოეული ცეოლითისათვის დამახასიათებელი რხევის ზოლების სინშირეები. წარმოდგენილია იწ-სპექტრების ატლასი.

ყველაზე უფრო გავრცელებული შეხედულებით, სხვადასხვა ადგილმდებარეობის ბუნებრივ ცეოლითებს ორ ჯგუფად ყოფენ, ესენია:

1. ვულკანური წარმოშობის ცეოლითები, რომლებიც ძირითადად მონოკრისტალებს წარმოადგენენ და ბაზალტური და მონოკლინური ქანების ნაპრალებსა და სიცარიელებს აკსებენ.
2. ვულკანურ – დანალექი წარმოშობის ცეოლითები.

პირველი ჯგუფის მინერალები, უმაღლესი ცეოლითური ფაზის შემცველობის მიუხედავად, ქანებში მათი რაოდენობის სიმცირის გამო წარმოებაში პრაქტიკულად არ გამოიყენებიან. ისინი მხოლოდ მეცნიერული თვალსაზრისით არიან საინტერესო. მეორე ჯგუფის ცეოლითების პრაქტიკული მნიშვნელობა, მარაგების განსაკუთრებული რაოდენობის გამო დიდია. მადნებში ამ ცეოლითების ფაზური შემცველობა 90%-დან 30%-მდე იცვლება [1].

ბუნებრივი ცეოლითების სტრუქტურის შესასწავლად ძირითადად რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდს იყენებენ. ამ მეთოდით ცეოლითების სახეობის ცალსახა დიაგნოსტიკა წერილდისპერსიულ მონო და პოლიმინერალურ ქანებში ხდება. ამავე მიზნით ჩვენს მიერ ინფრაწითელი(ი.წ.) სპექტროსკოპიის მეთოდი იყო გამოყენება.

იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით, კრისტალური მესერის რხევის უბნის კვლევისას, შეიძლება მივიღოთ ინფორმაცია ცეოლითური მესერის აღნაგობის, ასევე კრისტალური მესერის ტიპის, SiO₂/Al₂O₃ თანაფარდობის შესახებ. ცეოლითების კრისტალური მესერის დახასიათებისათვის იწ-სპექტროსკოპია უაღრესად მგრძობიარე მეთოდს წარმოადგენს. თითოეული ცეოლითი ალუმინსილიკატის მესერის რხევის უბანში (200-1300სმ⁻¹) გვაძლევს ტიპურ იწ-სპექტრს. ამასთან ერთად, ერთი ტიპის სტრუქტურის მქონე ცეოლითებს, რომლებიც მიეკუთვნებიან ერთ სტრუქტურულ ჯგუფს და შეიცავენ შეიცავენ ერთ და იგივე სტრუქტურულ ელემენტებს, შეიძლება ჰქონდეთ განსაკუთრებული, მხოლოდ მათთვის დამახასიათებელი იწ სპექტრი [2].

კვლევის ობიექტებად აღებული გვქონდა სხვადასხვა ადგილმდებარეობისა და გენეზისის ბუნებრივი ცეოლითები – კლინოპტილოლიტები (Ct), საქართველოდან (მეგვი), აშშ-დან (კალიფორნია) და მექსიკიდან (არისპე). ჰეილანდიტი (H) – საქართველოდან (ურაველი), ერიონიტები (E) – აშშ-დან (კალიფორნია და მექსიკიდან (არისპე), მორდენიტები (M) – საქართველოდან (ბოლნისი) და რუსეთიდან (ციმბირის პლატფორმა), ანალციმები (A) – საქართველოდან (ქუთაისი, გელათი), აშშ-დან (ბიგ-სენდი), ფილიფსიტი (Ph) – საქართველოდან (ახალციხე, წინუბანი), ნატროლიტი (N) - საქართველოდან (ქუთაისი), სკოლეციტი (Sc) – საქართველოდან (ქუთაისი), ტომსონიტი (T0 – საქართველოდან (ქუთაისი), ლომონტიტი (Lom) - საქართველოდან (თბილისი, ბოტანიკური), შაბაზიტი (Sh) აშშ-დან (ბუოვი).

ზემოთაღწერილი ნიმუშებიდან ჰეილანდიტი, ციმბირის პლატფორმის მორდენიტი, ნატროლიტი, სკოლეციტი და ტომსონიტი ვულკანური წარმოშობის მონოკრისტალები, ხოლო დანარჩენი ცეოლიტები დანალექი წარმოშობისა იყო.

პირველ ცხრილში მოცემულია შესწავლილი ბუნებრივი ცეოლითების იწ-სპექტრების ზოლების რხევების მიკუთვნება [2] სამუშაოს მიხედვით. როგორც ცხრილიდან ჩანს შესწავლილი ბუნებრივი ცეოლითების იწ-სპექტრები კარგად ესადაგებიან ლიტერატურულ მონაცემებს [2,3,4].

ცხრილი 1. ალუმინსილიკატის მესრის რხევის უბანში შესწავლილი ბუნებრივი ცეოლიტების ი.წ. სპექტრების შთანთქმის ზოლების სისშირეების მიკუთვნება

ცეოლიტი	V_{def}	$V_{inter-def}$	$V_{intra-sim}$	$V_{inter-sim}$	$V_{intra-as}$	$V_{inter-as}$
M_1	450	560, 580, 627	720	800	1060	1183, 1225
M_2	464	577, 632	-	796	1069	1220
Ct_1	430, 465	526, 610, 668	730	787	1062	1210
Ct_2	443	525, 610, 668	730	787	1067	1210
Ct_3	462	530, 600	-	800	1052	1210
H	435,454	522, 596, 664	725	780	1044	1200
E_1	420, 440, 471	552, 582, 635	724	780	1060	1140
E_2	420,442, 469	547, 580, 627	730	782	1052	1142
Sh	421, 466	530, 650	725	767	1042	1120
A_1	448	630	739	772	1042	-
A_2	447	615	738	772	1027	1120
A_3	435, 470	525, 590	780	820	1045	-
Ph	440	475, 530, 615	730	820	1040	1130
L	440, 465	495, 530, 565, 585, 600	-	775	-	960, 995, 1040, 1090, 1130
S	415, 445	487, 517, 545, 585, 635	690	780	980	1070
N	415, 430	515, 540, 590, 630, 665	686	-	997	941, 997, 1062
T	421, 474	503, 550, 602	762	782	1016	1100, 1127

V_{def} - დეფორმაციული რხევა;

$V_{inter-def}$ - ტეტრაედრებსშორისი დეფორმაციული რხევა;

$V_{intra-sim}$ - შიგატეტრაედრული სიმეტრიული ვალენტური რხევა;

$V_{inter-sim}$ - ტეტრაედრებსშორისი სიმეტრიული ვალენტური რხევა;

$V_{intra-as}$ - შიგატეტრაედრული ასიმეტრიული ვალენტური რხევა;

$V_{inter-as}$ - ტეტრაედრებსშორისი ასიმეტრიული ვალენტური რხევა.

აღსანიშნავია, რომ როგორც ყველა ალუმინსილიკატს, იშვიათი გამონაკლისის გარდა, თითქმის ყველა ცეოლიტის სპექტრში აღინიშნება ძლიერი ინტენსივობის მკვეთრად გამოხატული შიგა ტეტრაედრული, როგორც დეფორმაციული (440-470სმ⁻¹), ასევე სავალენტო (1050-1200სმ⁻¹) რხევის ზოლები. გარდა ზემოთაღნიშნული ზოლებისა გარდა მორდენიტების სპექტრში შეინიშნება ტეტრაედრებსშორისი დეფორმაციული რხევის სამი ზოლი – ორთავა 565 და 582 სმ⁻¹ მაქსიმუმებით და 632სმ⁻¹-ზე. ასევე შიგა ტეტრაედრული სიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლი 735სმ⁻¹-ზე და ტეტრაედრებსშორისი სავალენტო რხევის ზოლი 800სმ⁻¹-ზე. ასევე ძლიერი ინტენსივობის შიგა ტეტრაედრული ანტისიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლი 1062სმ⁻¹-ზე, ორი მცირე ინტენსივობის

მხრით 1183 და 1225 მმ²-ზე, რომლებიც ტეტრაედრებს შორის ანტიციკლიკურ სავალენტო რხევებს ახასიათებს. აღსანიშნავია, რომ ორი სხვადასხვა ადგილმდებარეობის და სხვადასხვა გენეზისის (ე.წ. "ციმბირის პლატფორმის" მორდენიტი ვულკანური, ხოლო ბოლნისის – საქართველო, დანალექი წარმოსობისა იყო). ცეოლიტებს შორის განსხვავება იმაში მდგომარეობს, რომ ვულკანური წარმოსობის ცეოლიტში ცეოლიტური ფაზა პრაქტიკულად 100%-ია, როცა ბოლნისის ადგილმდებარეობის ცეოლიტში ცეოლიტური ფაზა პრაქტიკულად 50-60%-ს შორის მერყეობს [1]. გარდა ამისა ვულკანური წარმოსობის ცეოლიტში დანალექთან შედარებით, სტრუქტურა ყოველთვის მოწესრიგებულია. ამიტომაც, რომ პირველი ცეოლიტის სპექტრში ზოლები, რომლებიც ცეოლიტურ სტრუქტურას ახასიათებენ, ბევრად უფრო ინტენსიური და მკვეთრად გამოხატულია ვიდრე მეორეში. ამიტომაც ბოლნისის მორდენიტს არ აქვს ერთ-ერთი შიგატეტრაედრული რხევის ზოლი, ცუდად ეყოფიან ერთმანეთს შიგა და ტეტრაედრებს შორისი სიმეტრიული სავალენტო და დეფორმაციული რხევის ზოლები და საერთოდ არ აღენიშნება ტეტრაედრებს შორისი ანტიციკლიკური სავალენტო რხევის ზოლი.

კლინოპტილოლიტისა და ჰეილანდიტის ი.წ. სპექტრები იდენტურია, შიგატეტრაედრული დეფორმაციული რხევის ზოლი ~465 მმ²-ზე, აქვს მხარი დაახლ. 430 მმ²-ზე, რომელიც შემავალი "ფანჯრის" რხევას წარმოადგენს. მათ აქვთ ასევე სამი სხვადასხვა ინტენსივობის ტეტრაედრებს შორისი დეფორმაციული რხევის ზოლი დაახლ. 527, 610 და 668 მმ²-ზე. ასევე ასიმეტრიული შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებს შორისი სავალენტო რხევის ზოლები დაახლ. 720 და 787 მმ²-ზე, აგრეთვე ძლიერი ინტენსივობის შიგატეტრაედრული ანტიციკლიკური სავალენტო რხევის ზოლი დაახლ. 1065 მმ²-ზე ტეტრაედრებს შორისი ანტიციკლიკური სავალენტო რხევის ამსახველი მხრით 1210 მმ²-ზე.

ერიონიტის შემთხვევაში განსხვავებული სურათი გვაქვს. აქ მკვეთრად განსხვავებული ორი ზოლია 420 და 440 მმ²-ზე, რომლებიც შემავალ "ფანჯარას" ახასიათებს, სადაც შემავალი "ფანჯრის" და შიგატეტრაედრული დეფორმაციული რხევის ზოლების ~470 მმ²-ზე გადაფარვა ხდება. აღსანიშნავია, რომ სინთეზურ ერიონიტს, შემავალი "ფანჯრის" მხოლოდ ერთი ზოლი აღენიშნება [5]. ერიონიტს სამი ~560, 580 და 630 მმ²-ზე, ტეტრაედრებს შორისი დეფორმაციული რხევის ზოლი აქვს. ასევე თითო შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებს შორისი სიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლები, შესაბამისად 730 და 785 მმ²-ზე, და ძლიერი ინტენსივობის შიგატეტრაედრული ანტიციკლიკური სავალენტო რხევის ზოლი 1060 მმ²-ზე.

როგორც ბუნებრივი ერიონიტის შემთხვევაში ბუნებრივი შაბაზიტის ი.წ. სპექტრშიც შემავალი "ფანჯრის" ზოლი დაახლ. 420 მმ²-ზე, გადაფარავს 455 მმ²-ზე, შიგატეტრაედრული დეფორმაციული რხევის ზოლს. შაბაზიტს ორი მაღალი ინტენსივობის ტეტრაედრებს შორისი დეფორმაციული რხევის ზოლი აქვს 530 და 650 მმ²-ზე, დანარჩენი, ისევე როგორც ერიონიტში 725 და 770 მმ²-ზე შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებს შორისი სიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლებია და 1042 მმ²-ზე შიგატეტრაედრული ანტიციკლიკური სავალენტო რხევის ზოლი.

შესწავლილი იყო აგრეთვე სამი სხვადასხვა ადგილმდებარეობის ანალიზი. ორი ნიმუშის იწ-სპექტრი პრაქტიკულად იდენტურია – შიგატეტრაედრული დეფორმაციის ზოლი დაახლ. 447 მმ²-ზე, ასევე ერთი ტეტრაედრებს შორისი დეფორმაციული რხევის ზოლი 615-630 მმ² შუალედში. გელათის ადგილმდებარეობის ანალიზის შემთხვევაში წინა ორისაგან განსხვავებით დეფორმაციული რხევის უბანში შეიმჩნევა დამატებითი რხევის ზოლი 435 მმ²-ზე. სვე ზოლი ტეტრაედრებს შორისი რხევისა 525 მმ²-ზე. ამ შემთხვევაში ან რაიმე სხვა ცეოლიტის მინარევი გვაქვს, სავარაუდოდ მორდენიტის, ან ცეოლიტის კრისტალიზაცია განსაკუთრებულ პირობებში მოხდა და განსხვავებულ სტრუქტურასთან გვაქვს საქმე.

ფილიფსიტს აქვს შიგატეტრაედრული დეფორმაციული რხევის ზოლი დაახლ. 440 მმ²-ზე, ტეტრაედრებს შორისი დეფორმაციული რხევის ზოლები 475, 530 და 615 მმ²-ზე, ასევე შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებს შორისი სიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლები 720 და 820 მმ²-ზე და ამ ტიპის, ოღონდ ანტიციკლიკური რხევის ზოლები 1040 და 1130 მმ²-ზე.

ლომონტიტის იწ-სპექტრში გვაქვს შიგატეტრაედრული რხევის ზოლი 465 მმ²-ზე, შემავალი "ფანჯრის" ზოლების ორი მხრით 410 და 440 მმ²-ზე. სვე აღინიშნება რამდენიმე ტეტრაედრებს შორისი რხევის ზოლები 520, 560, 575 და 615 მმ²-ზე, ასევე შიგატეტრაედრული

რხევის ზოლი 700 სმ⁻¹-ზე და განსხვავებით ყველა სხვა ცეოლითებისაგან, ორი, ტეტრაედრებსშორისი სიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლი 780 და 800 სმ⁻¹-ზე.

ლომინტიტის იწ-სპექტრების განსაკუთრებულობა იმაში მდგომარეობს, რომ მისი შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებსშორისი ანტისიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლები ერთმანეთს ფარავენ და წარმოქმნიან “სავარცხლისებურ” ზოლების ჯგუფს, რომელთა მაქსიმუმები შესაბამისად 900, 990, 1040, 4080, 1165 სმ⁻¹-ზე აღინიშნება.

ნატროლიტის იწ-სპექტრში გვაქვს შემავალი “ფანჯრის” რხევის ზოლი 415 სმ⁻¹-ზე, ასევე

დეფორმაციული შიგატეტრაედრული რხევის ზოლი 430 სმ⁻¹-ზე და ტეტრაედრებსშორისი რხევის ზოლები 515, 540, 590, 632, 665 და 680 სმ⁻¹-ზე. აქ 665 და 680 სმ⁻¹-ზე ზოლები შესაძლებელია შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებსშორისი სიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლები იყოს, ოღონდ უფრო დაბალ სიხშირეზე გადაწეული. აქაც ისევ როგორც ლომინტიტში შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებსშორისი ანტისიმეტრიული ვალენტური რხევის ზოლების გადაფრვა ხდება. აქ ამ ზოლების სამი პიკი შეიმჩნევა 941, 997 და 1065 სმ⁻¹-ზე.

სკოლეციტის შემთხვევაში უფრო მაღალი ინტენსივობის “ფანჯრის” ზოლი 415 სმ⁻¹-ზე, შიგატეტრაედრულ დეფორმაციულ რხევის ზოლს 445 სმ⁻¹-ზე გადაფარავს. ამ შემთხვევაშიც ტეტრაედრებსშორისი დეფორმაციული რხევის ზოლების ფართო სპექტრი გვაქვს 487, 517, 545, 585, 605 და 635 სმ⁻¹-ზე. ისევე, როგორც ნატროლიტში შიგატეტრაედრულ და ტეტრაედრებსშორისი სიმეტრიულ ვალენტურ რხევის ზოლები უფრო დაბალ სიხშირეებზე 685 და 780 სმ⁻¹-ზე აღინიშნებიან. ყველა სხვა ცეოლითისაგან განსხვავებით ერთმანეთისაგან გამოყოფილია შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებსშორისი ანტისიმეტრიული ვალენტური რხევის ზოლები შესაბამისად 980 და 1070 სმ⁻¹-ზე.

განსხვავებული სურათი გვაქვს ტომსონიტის იწ-სპექტრში. აქაც 421 სმ⁻¹-ზე გვაქვს შემავალი “ფანჯრის” ზოლი, ხოლო შიგატეტრაედრულ დეფორმაციულ რხევის ზოლს 474 სმ⁻¹-ზე ნაწილობრივ გადაფარავს განსაკუთრებულად ძლიერი ინტენსივობის ტეტრაედრებსშორისი რხევის ზოლი 503 სმ⁻¹-ზე. გარდა ამ ზოლებისა გვაქვს რხევის ზოლები 535, 550, 602, 635 და 660 სმ⁻¹-ზე. შიგატეტრაედრული და ტეტრაედრებსშორისი რხევის ზოლებიც 762 და 790 სმ⁻¹-ზე ერთმანეთს გადაფარავენ. ტომსონიტში ძლიერი ინტენსივობისაა შიგატეტრაედრული ანტისიმეტრიული რხევის ზოლი 1016 სმ⁻¹-ზე მხრებით 1100 და 1127 სმ⁻¹-ზე, რომლებიც ტეტრაედრებსშორისი ანტისიმეტრიულ ვალენტურ რხევებს წარმოადგენენ.

ამრიგად, ბუნებრივი ცეოლითების მესრის რხევის უბანში ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია იწ-სპექტრების ატლასი, რომელიც შეიძლება გამოყენებული იყოს ცეოლითების იდენტიფიკაციისათვის.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. სხირტლაძე ნ.ი. საქართველოს ცეოლითების გენეტიკური ჯგუფები, მათი მთავარი საბადოები და გამოვლინებები, თბილისი, თსუ, 1997, გვ. 29.
2. Фланиген Э.М. Исследование структуры цеолитов методом ИК-спектроскопии. В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах, под ред. Дж. Рабо. Москва: Мир, 1980, с.104-147.
3. Gottardi G. and Galli D. Natural Zeolites, Springer Verlag, Berlin, 1985, 409 p.
4. Wander Marel Y.W. Beutelspacher. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam-Oxford – New York. 1976, 301 p.
5. Цицишвили Г.В., Цинцкаладзе Г.П., Чарквиани М.К. Влияние термообработки на ИК- спектры некоторых синтетических и природных цеолитов в области частот колебаний каркаса. Доклады АН СССР, 1983, т.273, №6, с.1434-1439.

STUDY OF NATURAL ZEOLITE STRUCTURE BY IR-SPESTROSCOPY

Georgi Tsintskaladze, Vladimer Tsitsishvili, Manana Burdjanadze, Tinatin Sharashenidze

SUMMARY

IR spectra of some natural zeolites from different location are studied in the area of lattice vibration; frequencies of vibration stripes characterizing each zeolite are identified: Atlas of infrared spectra is presented given.

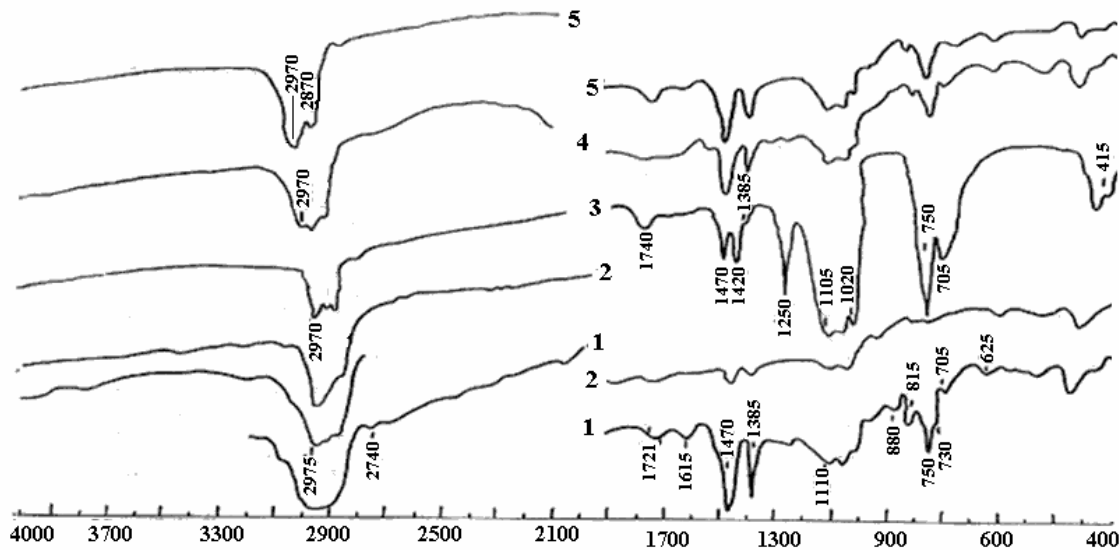
სხვადასხვა ზეთებით დამუშავებული ბუნებრივი სილიკატების IR-სპექტრები

ეთერ სალუქვაძე, ლეილა ჯაფარიძე, ცილა გაბელია, ნანა ოსიპოვა, თამარ კვერნაძე, სპარტაკ უროტაძე

შესწავლილია ტექნიკურ ზეთებში მოდიფიცირებული დისპერსული მინერალების IR-სპექტრები. დადგენილია, რომ ორგანოფილიზაციის შედეგად მინერალების სპექტრში ჩნდება ახალი შთანთქმის ზოლები, რომლებიც დამახასიათებელია ორგანული რადიკალებისთვის. მოდიფიცირებული ნიმუშების IR-სპექტრებში არ შეინიშნება მინერალის ზედაპირისა და ორგანულ ნაერთებს შორის Si-C და Si-O-C ქიმიური კავშირების შესაბამისი შთანთქმის ზოლები, რაც მეტყველებს ორგანული ნაერთების ფიზიკურ აღსორბეცაზე.

მინერალური სორბენტების ბუნებრივი სახით გამოყენება ყოველთვის არ იძლევა შესაბამის ეფექტს, ამიტომ მათი გამოყენების სფერო შედარებით შეზღუდულია. სხვადასხვა ქიმიური ნაერთებით მინერალების ზედაპირების მოდიფიცირების საშუალებით შესაძლებელია სასურველი თვისებებისა და გამოყენების ფართო პერსპექტივის მქონე მოდიფიკაციების მიღება. განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს განსხვავებული ბუნების მქონე ორგანული ნაერთებით სილიკატების მოდიფიცირების შედეგად მიღებული ორგანომინერალური მოდიფიკაციები, რომლებიც წარმატებით გამოიყენება იაფ და ეფექტურ შემავსებლად პოლიმერული, კერამიკული, ჰერმეტიკული მასალების, რეზინის ნაწარმის, საღებავების, საცხების და ა.შ. წარმოებაში [1-3].

ნაშრომში განხილულია საქართველოს ბენტონიტური თიხების (ასკანთისა, გუმბრინი) და სხვადასხვა ტექნიკური ზეთების ურთიერთქმედების ხასიათის კვლევის შედეგები IR-სპექტრების ფართო დიაპაზონში. ნახ.1 წარმოადგენს ტრანსფორმატორის, სოლარის, სილიკონის, სამანქანო და სათითისტრე ზეთების IR-სპექტრები 4000-400 სმ⁻¹ ინტერვალში.



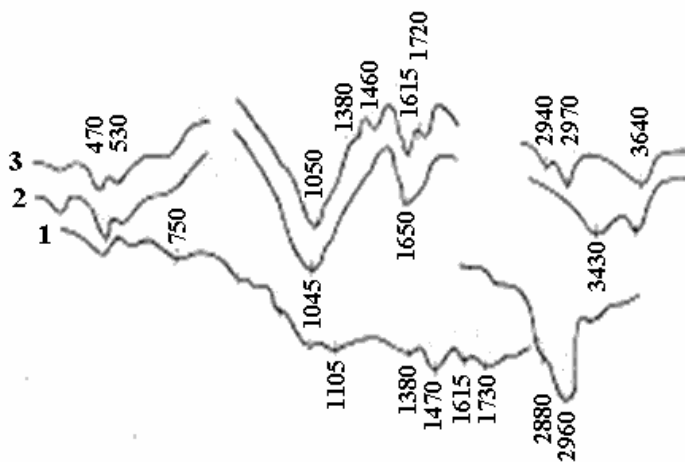
ნახ. 1. ტექნიკური ზეთების IR-სპექტრები: 1 – ტრანსფორმატორის; 2 – სოლარის; 3 – სილიკონის; 4 – სამანქანო; 5 – სათითისტრე ზეთი.

როგორც ნახაზიდან ჩანს, ყველა ზეთის სპექტრში ფიქსირდება მეთილისა და მეთილენის ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 2975-2870 სმ⁻¹ უბანში. შთანთქმის ზოლები მაქსიმუმით 1470 სმ⁻¹ ეკუთვნის მეთილისა და მეთილენის ჯგუფების დეფორმაციულ რხევებს, ხოლო 1380 სმ⁻¹ დეფორმაციულ მეთილის ჯგუფს [4]. შთანთქმის ზოლი მაქსიმუმით 2740 სმ⁻¹ ტრანსფორმატორის ზეთის სპექტრში არის -CH₃ ჯგუფის არსებობის მაჩვენებელი. კარბონილის ჯგუფების (C = O) ვალენტური რხევები ზეთების სპექტრებში ხასიათდებიან შთანთქმის ზოლებით

1860-1500 cm^{-1} უბანში მაქსიმუმით 1720 cm^{-1} . შთანთქმის ზოლების ინტენსივობა 1615 cm^{-1} შეიძლება მიეკუთვნოს ბენზოლის ბირთვების (C=C კავშირების) ვალენტურ რხევებს. არომატული ჩამნაცვლებლების სტრუქტურები ზეთებში ხასიათდებიან შთანთქმით 900-700 cm^{-1} უბანში, ხოლო C-H არომატული კავშირების არაბრტყელი დეფორმაციული რხევები 880, 815 და 750 cm^{-1} ცხადყოფს ზეთებში არომატული სტრუქტურების პოლიციკლურ ხასიათს. მეთილენური ჯგუფების (-CH₂-) ქანქარისებური რხევების ინტენსიური ზოლები 730 cm^{-1} ბენზოლური და ჰიდროარომატული რგოლების ძირითად სტრუქტურებში გრძელჯაჭვიან ჩანაცვლებაზე მეტყველებს, ამასთან ჩამნაცვლებლების როლს პარაფინულ ნახშირწყალბადებთან ერთად ასრულებენ მჟავური, ეთეროვანი და ფენოლური შედგენილობის უანგბადშემცველი ჯგუფები შთანთქმის ზოლებით 1740-1615 cm^{-1} , 1250-1110 cm^{-1} ინტერვალში. 705 cm^{-1} ზოლები დამახასიათებელია ბენზოლის ბირთვისა და ალიფატური ჯაჭვისთვის, რომელშიაც ნახშირბადის ატომთა რიცხვი არ უნდა იყოს ექვსზე ნაკლები. 1020 cm^{-1} შთანთქმის ზოლი და შთანთქმის ზოლები 625-415 cm^{-1} ინტერვალში ზეთების ჯგუფში გოგირდის ანიონების არსებობის მაჩვენებელია (-S=O) – 1020 cm^{-1} ; (-C-S-) – 625 cm^{-1} .

გამოსავალი ნიმუშის – ასკანთისის სპექტრში შთანთქმის ზოლი მაქსიმუმით 1045 cm^{-1} მიეკუთვნება Si-O ჯგუფის შიდატეტრაედრულ არასიმეტრულ ვალენტურ რხევებს. ზოლები 530 cm^{-1} და 470 cm^{-1} , როგორც ჩანს გამოწვეულია Si-O ჯგუფების დეფორმაციული რხევებით, აგრეთვე ოქტაედრული კათიონის მოძრაობით [6]. ზოლების არსებობა 435 cm^{-1} უბანში ასკანთისის სტრუქტურაში Fe³⁺ იონების მაღალი შემცველობის მაჩვენებელია. ვალენტური ჰიდროქსილის ჯგუფების რხევების უბანში შეინიშნება ერთი ზოლი მაქსიმუმით 3640 cm^{-1} , რომელიც სტრუქტურული ჰიდროქსილის ჯგუფების ვალენტური რხევებითაა განპირობებული, ხოლო ზოლები 3430 cm^{-1} და 1650 cm^{-1} მიეკუთვნება ადსორბირებული წყლის მოლეკულებს [7].

ბენტონიტური თიხების ტექნიკურ ზეთებთან ურთიერთქმედების ხასიათი შეიძლება შეფასდეს თიხების ზედაპირული ტეტრაედრული ჰიდროქსილის ჯგუფების შთანთქმის ზოლების ინტენსივობის ცვლილებითა და ახალი ზოლების წარმოქმნის მიხედვით, რომლებიც ორგანულ რადიკალებს შეესაბამება. მოდიფიცირებული ასკანთისის სპექტრში (ნახ. 2) დაფიქსირდა შთანთქმის ზოლები, რომლებიც არ შეინიშნებოდა გამოსავალი თიხის ნიმუშის სპექტრში და დაფიქსირებულია ზეთის (სოლარის) სპექტრში, კერძოდ შთანთქმის ზოლები მაქსიმუმებით 2970-2940 cm^{-1} შეიძლება ეკუთვნოდეს CH₃ და CH₂ ჯგუფების ვალენტურ რხევებს და დეფორმაციულ რხევებს 1460 და 1380 cm^{-1} . ზოლი 1720 cm^{-1} როგორც ჩანს, განპირობებულია კარბონილის ჯგუფების შესაბამისი ვალენტური რხევებით, ხოლო შთანთქმის ზოლი 1615 cm^{-1} შეიძლება მიეკუთვნებულ იქნას C-C კავშირის შესაბამის რხევას. აღსანიშნავია, რომ ვერ მოხერხდა ასკანთისის ტეტრაედრული, ზედაპირული ჰიდროქსილის ჯგუფების ორგანულ რადიკალებთან ქიმიური ურთიერთქმედების დამადასტურებელი Si-C და Si-O-C კავშირების შესაბამისი შთანთქმის ზოლების დაფიქსირება 1160-1150 cm^{-1} უბანში [2,7].



ნახ. 2. ივ-სპექტრები: 1 – სოლარის ზეთი; 2 – ასკანთისა; 3 – მოდიფიცირებული ასკანთისა

ანალოგიური შედეგები იყო მიღებული გუმბრინის მოდიფიცირებული ნიმუშების ივ-სპექტრალური ანალიზის შედეგად.

კოლინიტის გამოსავალი ნიმუშის იწ-სპექტრი შეიძლება დახასიათდეს შემდეგნაირად: შთანთქმის ზოლები 1120, 1035, 1015 cm^{-1} შეიძლება მიეკუთნოს ვალენტურ Si-O (Si) და Si-O რხევებს. მაქსიმუმები 935 და 915 cm^{-1} დამახასიათებელია მინერალის ოქტაედრულ Al^{3+} კათიონებთან დაკავშირებული სტრუქტურული ჰიდროქსიდის ჯგუფების დეფორმაციული რხევებისათვის. ზოლი 542 cm^{-1} ერთდროულად ეკუთნის დეფორმაციულ Si-O და ვალენტურ Al-O(H) რხევებს, ხოლო მაქსიმუმები 472 და 435 cm^{-1} უმთავრესად Si-O რხევითაა განპირობებული [6]. ვალენტური რხევების უბანში სტრუქტურული ჰიდროქსიდის ჯგუფების რხევები ხასიათდება სამი შთანთქმის ზოლით 3705, 3675 და 3630 cm^{-1} . 3630 cm^{-1} ზოლი კოლინიტის პაკეტის ტეტრაედრული და ოქტაედრული ფენების საერთო სიბრტყეზე განთავსებულ შიდა ჰიდროქსიდის ჯგუფების ვალენტური რხევებითაა განპირობებული; შთანთქმის ზოლები 3705 და 3675 cm^{-1} შიდა ზედაპირული სტრუქტურული ჰიდროქსიდის ჯგუფების რხევებისთვისაა დამახასიათებელი [7], ხოლო 400 cm^{-1} ეკუთნის დეფორმაციულ Si-O-Al რხევებს.

კოლინიტის სოლარის ზეთით მოდიფიცირების შედეგად 795-645 cm^{-1} უბანში შეინიშნება ცვლილებები, ჩნდება შთანთქმის ზოლები 2965, 2935, 2865, 1470 და 1385 cm^{-1} , რომლებიც მიეკუთნება C-H კავშირის ვალენტურ და დეფორმაციულ რხევებს [6].

ანალოგიურ ცვლილებებს აქვს ადგილი კოლინიტის სამანქანო ზეთით მოდიფიცირებული ნიმუშის სპექტრში. აუცილებელია აგრეთვე აღინიშნოს, რომ ტექნიკური ზეთებით დამუშავების შედეგად შეინიშნება კოლინიტის ჰიდროქსიდის საფარის რღვევა, რაც გამოიხატება ჰიდროქსიდის ჯგუფების შთანთქმის ზოლის ინტენსივობის მკვეთრ შემცირებაში 3705-3630 cm^{-1} უბანში.

ამრიგად, მოდიფიცირების შედეგად, ბენტონიტური თიხის და კოლინიტის ნაწილაკების ზედაპირი იფარება ნაწმირბადოვანი ნაერთებით, რაც განაპირობებს მათ ორგანოფილიზაციას (რაც უცილებლად დასტურდება OV -სპექტრალური ანალიზის შედეგებით), ამასთან სპექტრებში დაფიქსირებული არ იყო თიხების ზედაპირსა და ორგანულ ნაერთებს შორის ქიმიური ურთიერთქმედების მაჩვენებელი Si-C და Si-O-C კავშირების შესაბამისი შთანთქმის ზოლები. უნდა ვივარაუდოთ, რომ ზეთების მოლეკულები ვერ აღწევენ თიხის ფენებს შიგნით; რენტგენოგრაფიული კვლევებით დადგინდა, რომ თიხების ნიმუშების პირველი ბაზალური ფენაქტი მოდიფიცირების შედეგად მნიშვნელოვნად არ იცვლება, ე.ი. ზეთების აღსორბცია ბენტონიტური თიხებისა და კოლინიტის ზედაპირზე ფიზიკური ხასიათისაა.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Успехи коллоидной химии. Ташкент: ФАН, 1987, с. 44-62
2. О.М.Мдивნიшвили. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси, 1983, с. 221-227
3. ს.უროტაძე, ლ. ჯაფარიძე, ც.გაბელია, ე. სალუქვაძე, ნ. ოსიპოვა, თ. კვერნაძე. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია. 2010, ტ.36, №9, გვ.311-315
4. Беллами М.Новые данные по ИК–спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971, с. 20-30.
5. Сергиенко С.Р. и др. Тр. Института нефти АН СССР, 1975, 10, 117 с.

IR SPECTRA OF NATURAL SILICATES TREATED BY VARIOUS OILS

Eter Salukvadze, Leila Japaridze, Tsiala Gabelia, Nana Osipova, Tamar Kvernadze, Spartak Urotadze

SUMMARY

IR spectra of modified dispersed minerals in oils have been studied. It has been established that new absorption peaks characteristic for the organic radicals appear in the spectrum of minerals after their treatment. No absorption peaks corresponding to the chemical bonding between the surface of the mineral and organic compounds Si-C and Si-O-C have been noticed in the IR spectrum of the modified samples that testifies physical adsorption of the organic compounds.

ახალი ცეოლითური ნანომასალების მიღება და მათი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

კლადიმერ ციციშვილი, ნანული დოლაბერიძე, ნატო მირძევილი, მანანა ნიჟარაძე

შემუშავებულია წვრილდისპერსული ცეოლითური მასალის მიღების მარტივი მეთოდი, რომელიც ბუნებრივი ფილაჰსიტის საფუძველზე წინასწარ მომზადებული გელის ჰიდროთერმალურ კრისტალიზაციას ითვალისწინებს მოკლე დროში (20 საათი) და დაბალ ტემპერატურაზე (96-105°C). წვრილდისპერსული ჰიდროთერმალური ფილაჰსიტ-კლინოპტილოლიტიანი სტრუქტურის სინთეზური ცეოლითის მიკროფორეანი სტრუქტურის ჩამოყალიბება დადასტურებულია აღსორბციული გაზომვებით, ქიმიური ანალიზისა და რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული ანალიზის შედეგებით.

დღეისათვის მნიშვნელოვანია წვრილდისპერსული ცეოლითების მიღების მეთოდების შემუშავება, ვინაიდან ამ გზით მიღებული მასალები, სამკურნალ-წამლო პრეპარატების სახით, ფართოდ გამოიყენება მედიცინის თითქმის ყველა დარგში, მათ შორის ონკოლოგიაში ავთვისებიანი სიმსივნეების წინააღმდეგ სამკურნალოდ [1,2]

ცნობილია, რომ ცეოლითების ბიოლოგიური მოქმედება უშუალოდაა დაკავშირებული მის გარე ზედაპირთან. ამიტომ მიზანშეწონილია ცეოლითების წვრილდისპერსული ფორმების სახით მიღება. მექანიკური გზით ცეოლითების მიკრონიზება სხვა რიგ ნაკლოვანებებთან ერთად აძნელებს მიზნობრივი პროდუქტის მინარეგების გარეშე მიღებას, ბუნებრივი ცეოლითის ასეთი არასრულფასოვანი სახით მედიცინაში გამოყენება კი საფრთხილია; ამიტომ, ამჟამად აქტუალურია ეტალონური ბუნებრივი ცეოლითების მსგავსი სინთეზური ცეოლითების მიღების ზერხების შემუშავება და უფრო მაღალი სისუფთავის წვრილდისპერსული ცეოლითური ნაწილაკების მიღება მისთვის მახასიათებელი უნიკალური იონმიმოცვლის, აღსორბციის, კატალიზური და სხვა თვისებებით.

სამუშაოს მიზანს შეადგენდა წვრილდისპერსული ცეოლითური მასალის მიღების მეთოდის შემუშავება გამარტივებული ტექნოლოგიით და მინიმალური რეაგენტების გამოყენებით.

ჩვენ მიერ შემუშავებული მეთოდით [3], წინასწარ საკრისტალიზაციოდ, შუხუთის ფილაჰსიტზემცველი ქანის (PSH) საფუძველზე მომზადებული, 7 დღის განმავლობაში დაბერებული გელის ჰიდროთერმალური კრისტალიზაცია მიმდინარეობდა მორევის გარეშე, თერმოსტატში, გაცილებით დაბალ ტემპერატურაზე (95-100°C) და მოკლე დროში (20სთ) ვიდრე ეს მიღებული მეთოდებითაა შესაძლებელი [4-6]; კრისტალიზაციის აღნიშნული ტემპერატურა შეესაბამება ოპტიმუმს. 95°C-ზე, სარეაქციო ნარევის გაცხელების პირობებში რეაქცია არასრულად მიმდინარეობს, ამავდროულად ნარევის ადუღებაც დაუშვებელია, რადგან ის კრისტალის დეფექტებსა და დეფორმაციას იწვევს.

ჰიდროთერმალური კრისტალიზაციის დამთავრების შემდეგ მიღებული მასალა თავისუფლდება თხევადი ფაზისგან და ირეცხება დეკანტაციით pH=9-10-მდე, ფხვნილის სახის პროდუქტი შრება 100-105°C-ზე თერმოსტატში.

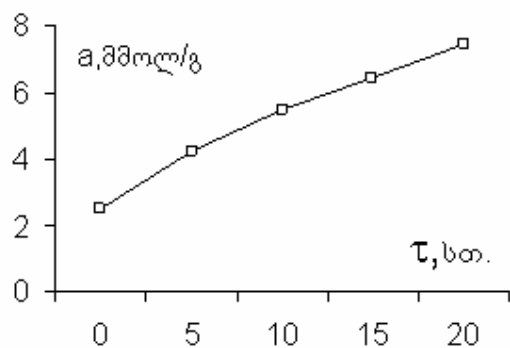
ჩატარებულია ნიმუშის რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული კვლევა “Droh-4”-ის ტიპის დიფრაქტომეტრზე (CuK – გამოსხივებით, ნიკელის ფილტრით, ჩაწერის დრო-1°/წთ). ლიტერატურაში ცნობილი შესაბამისი დიფრაქტოგრაფების სიბრტყეთშორისი მანძილებისა და რეფლექსების ინტენსივობების ანალიზის შედეგად სინთეზური ცეოლითური მასალა იდენტიფიცირებულია, როგორც ცეოლითი, ჰიდროთერმალური ფილაჰსიტ-კლინოპტილოლიტიანი სტრუქტურით (NaPCT), შეფარდებით 2:1. [7]. აღსანიშნავია, რომ კრისტალიზაციის პროცესის შესწავლისას მიღებულია ცეოლითის წვრილდისპერსული ნაწილაკები, უხილავე რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული გაზომვებისთვის.

რენტგენულ-დიფრაქტომეტრულ ანალიზთან ერთად წვრილდისპერსული ფორიანი კრისტალური ნივთიერების შეფასების მნიშვნელოვან კრიტერიუმად ითვლება აღსორბციული თვისებების დახასიათება.

ჩვენს მიერ გამოვლენილია, რომ კრისტალიზაციის დასაწყისში, 7 დღის განმავლობაში დაბერებული გელის ტენტევალობა არის მინიმალური; შემდგომში, ჰიდროთერმალური კრისტალიზაციის მიმდინარეობისას წვრილი კრისტალების ზრდასთან ერთად, იზრდება აღსორბციული ტენევალობა შიგა მიკროფორების წარმოქმნის ხარჯზე (ნახ. 1).

ცხრილი 1. რეფლექსების ინტენსივობა (I, ფარდობითი ერთეულები) და სიბრტყეთაშორისი მანძილები (d, Å) სინთეზურ და ეტალონურ ნიმუშებში

რკონის კლინობტილოლიტი		NaPct		შუხუთის ფილიპსიტი	
I	d	I	d	I	d
50	10.48	41	10,4	5	10,4
75	8.84	46	8,84		
		35	7,08	30	7,12
36	6.56			20	6,21
25	5.22	21	5,37	7	5,30
40	5.06	29	5,07	15	4.90
42	4.67	45	4,44		
		47	4,13		
100	3.95	52	3,96	30	4.05
25	3.70	42	3,78		
		37	3,63		
40	3.40	44	3,42		
22	3.302	50	3,34		
66	3.132	100	3,186	100	3.17
75	3.03	58	3,00	24	2.91
80	2.98				
		34	2,76	18	2.73
		41	2,675	23	2.67
		48	2,56	10	2.51
		47	2,52		
		დაბალი ინტენსივობის პიკები	2,127 1,97 1,774 1,728		



ნახ. 1. გელის მყარი ფაზის ტენტევალობის ცვლილება ჰიდროთერმული კრისტალიზაციისას

ერთდროულად დიფრაქტოგრამზე იზრდება სტრუქტურული ხაზების რიცხვი და ინტენსივობები. სინთეზური პროდუქტის აღსორბციული თვისებების დასახასიათებლად შევისწავლეთ წყლის ორთქლის აღსორბცია P/PS-0,4 და 1 ფარდობით წნევებზე. ასევე ბენზოლის ორთქლის აღსორბცია P/PS-1-ზე. აღსორბციული გაზომვები განხორციელდა წინასწარ 450°C-ზე 2სთ-ის განმავლობაში გახურებულ ნიმუშებზე, ექსიკატორული მეთოდით (ცხრილი 2).

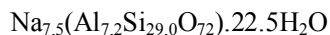
როგორც ცხრილიდან ჩანს NaPct-ის აღსორბციის მახასიათებელი წყლისა და ბენზოლის ორთქლის მიმართ საკმაოდ დიდია, რაც ასევე ამართლებს წერილდისპერსული ცეოლითური მასალის მიღების შემუშავებულ ახალ მეთოდს და ამ მეთოდით მიღებული მასალის გამოყენებას.

ცხრილი 2. წყლისა და ბენზოლის ორთქლის ადსორბცია წვრილდისპერსულ ჰიბრიდულ ფილიპსიტ-კლინოპტილოლიტიანი სტრუქტურის სინთეზურ ცეოლითზე

ცეოლითი	ფარდობითი წნევა	ადსორბცია					
		H ₂ O			C ₆ H ₆		
		მმოლი/გ	ლ ³ /გ	ლ ³ /სმ ³	მმოლი/გ	ლ ³ /გ	ლ ³ /სმ ³
NaPct	P/ps=1	8,054	0,145	0,310	0,310	0,023	0,051
	P/ps=0,4	7,45	0,134	0,289			

ცეოლითის ალუმინსილიკატურ მესერში სილიციუმისა და ალუმინის შემცველობა განისაზღვრა ქიმიური ანალიზის კლასიკური მეთოდით. მესერის მაკომპენსირებელი ნატრიუმის, კალიუმის, კალციუმის და მაგნიუმის შემცველობა კი ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრის მეთოდით Perken-Elmer-300-ის ფირმის ხელსაწყოზე; როგორც ანალიზის შედეგებმა აჩვენა ალუმინსილიკატური მესერის ძირითადი მაკომპენსირებელი კატიონი ნატრიუმი. კვალის სახით შეიმჩნევა კალიუმის, კალციუმის, მაგნიუმის არსებობა.

სრული ქიმიური ანალიზის მონაცემების მიხედვით NaPct-ის ელუვრედის ქიმიური შედგენლობა შემდეგნაირია:



ფორმულიდან ჩანს, რომ მიღებული ცეოლითური მასალა მონოკატიონურია აქვს დიდი მიმოცვლითი ტევადობა, რაც მეტად მნიშვნელოვანია მისი მიზანმიმართული კატიონმოდიფიცირების და მედიცინაში მიზნობრივი გამოყენების თვალსაზრისით.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Mintova. Zeolite Nanocrystals-Polyfunctional Materials. Departement of Chemistry. Unive-rsity of Munich (LMU), Butenanes str. 5-13 (E) 812777;
2. Pavelic K. et al. Mechanically treated natural clinoptilolite zeolite-new adjuvant agent in anti- cancer therapy Mol. Ned 78:708-720, 2001;
3. Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Nato Mirdzveli, Maia Alelishvili, Manana Nijaradze, Marine Suladze. Chemical Preparation of Nano-Sized Zeolite Materials. Study of Pre-Cristallization Processes. Proc. of the Georgian National Academy of Sciences, 2009, 2, vol. 35, p. 197-200.
4. Jancen J.C. Synthesis of Zeolites. In:Introduction to Zeolite Scince and Practice. Elsevier, 2001, pp. 175-228.
5. Чарквиани М.К. Рамишвили Ц.М. Мордений синтезированный из природного клиноптилолита. – Сообщ. Ан Грузии, 1994, Т. 149, № 3, в-428-432;
6. Цицишвили Г.В., Крупенникова А.Ю., Маглаперидзе А. . и др. – Авт.св. Способ получения литиевого цеолита. Авт. св. СССР. 453907, 1972.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – Москва: Мир, 1976, 433с.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NEW ZEOLITE NANOMATERIALS

Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Nato Mirdzveli, Manana Nijaradze

S U M M A R Y

Simple method for preparation of ultradispersed zeolite materials has been elaborated. The method is based on short-term (20 hrs) and low-temterature (96-105°C) hydrothermal crystallization of gel prepared from natural phillispite. PHI-HEU microporous structure of prepared material is testified by X-ray data.

სტრუქტურის წარმოქმნა ცეოლითშიმცველ ცემენტებში

გიორგი წინწკალაძე, ვლადიმერ ციციშვილი, რაჟდენ სხვიტარიძე, ბელა კეშელავა, მანანა ბურჯანაძე, თინათინ შარაშენიძე

ცეოლითშიმცველ ცემენტებში შესწავლილია სტრუქტურის წარმოქმნის პროცესი წყლის დამატებიდან 3 და 12 საათის დაყოფების შემდეგ. კვლევისათვის გამოყენებული იყო რენტგენოდიფრაქტომეტრული, ინფრაწითელი სპექტროსკოპიისა და თერმული ანალიზის მეთოდები

მდგრადი განვითარების აუცილებელი პირობაა ეპოქის შესაბამისი შენობა-ნაგებობების, კომუნიკაციებისა და მშენებლობის განხორციელება შესაბამისი ტექნოლოგიებით წარმოებული საშენი მასალების – ცემენტისა და ბეტონის გამოყენებით.

ადგილობრივი რესურსებისა და თანამედროვე ტექნოლოგიების გამოყენებით, ბაზარზე კონკურენტუნარიანი მაღალტექნოლოგიური სამშენებლო მასალებისაგან დამზადებული პროდუქციის წარმოება, ეკონომიკის ერთ-ერთი პრიორიტეტული მიმართულებაა. ქვეყნის აღმშენებლობასთან ერთად ასეთი ტიპის მასალებზე მოთხოვნილება იზრდება.

კომპოზიციური საშენი მასალების სტრუქტურის მოდიფიცირების ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული მეთოდი – მათ შემადგენლობაში მაღალაქტიური ნანოდანამატების შეყვანაა. ჩვენს მიერ სამშენებლო ცემენტის დანამატად გამოყენებული იყო კასპის რაიონის ზემო ხანდაკის ადგილმდებარეობის ცეოლითი კლინოპტილოლიტი.

ცეოლითი წარმოადგენს განვითარებული ზედაპირის მქონე მაკრომოლეკულურ სისტემას, მისი რეაქციის უნარიანობა განპირობებულია მიკროფორების მოლეკულურ-საცრული ეფექტით, დიფუზიური და სორბციული პროცესებით, როგორც ზედაპირზე, ასევე მიკროფორებსა და არხებში იონმიმოცვლითი რეაქციებით სხვადასხვა კატიონებისა და ანიონების მონაწილეობით, მაკრომოლეკულებისა და ზემოლეკულური სტრუქტურების შეკავებით მეზოფორების ზედაპირზე, რაც დამახასიათებელია ბუნებრივი ცეოლითებისათვის [1].

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ნანოდონეზე დამუშავებული ცეოლითური დანამატების გავლენის შესწავლა ულტრამალალი თვისებების ცემენტებზე მათი გამყარების პროცესში.

საკვლევ ობიექტად აღებული გვქონდა ცემენტი ჩვეულებრივი ცეოლითური დანამატის გარეშე (9.5% კლინკერი, 5% თაბაშირი) და ცემენტი 20%-ანი ცეოლითური დანამატით, რომელიც ნანოდონეზე იყო დამუშავებული [2]. ორივე სახის ცემენტის სტრუქტურის შესწავლის მიზნით გამოყენებული იყო რენტგენოდიფრაქტომეტრული, თერმული ანალიზის და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდები. შესწავლილი იყო ამ ნიმუშების სტრუქტურაში მიმდინარე ცვლილებები მათი გამყარების პროცესში წყალთან შერევიდან 3 და 24 საათის შემდეგ.

მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ორივე ნიმუშებში ფიქსირდება კლინკერის მთავარი მინერალები: ალიტი – $3CaO \cdot SiO_2$ და ბელიტი $2CaO \cdot SiO_2$. ასევე ორწყლიანი თაბაშირი $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [3]. გარდა ამისა ცეოლითშიმცველ ცემენტში დაფიქსირებული იყო ცეოლითისათვის დამახასიათებელი ზოლები.

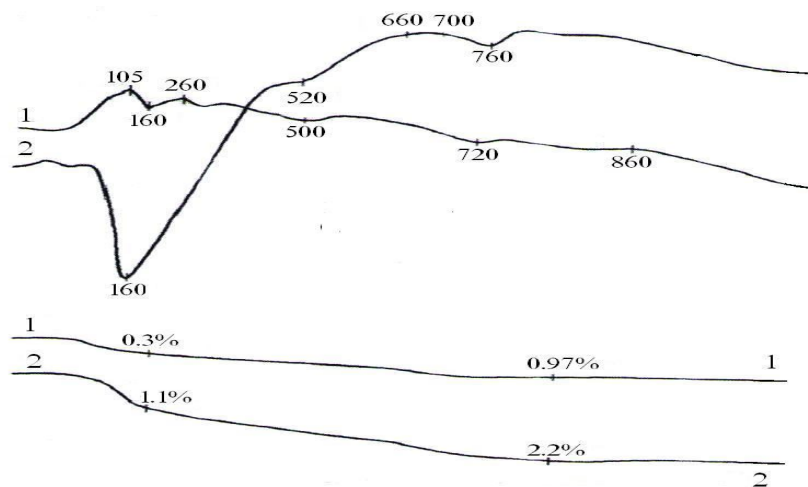
ნიმუშების წყალთან შერევისას, ჰიდრატაციის დაწყებიდან 3 საათის შემდეგ ძირითადი მინერალების რეფლექსების ინტენსივობა კლებულობს, რაც ჰიდრატაციის პროცესის მიმდინარეობაზე მიუთითებს. ამ დროს იწყება ცემენტის პროდუქტების: პორტლანდიტი – $Ca(OH)_2$ და ეტრინგიტის $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ წარმოქმნა. ახლადწარმოქმნილი ჰიდრატების დაბალი კრისტალიზაციის, ე.ი. რენტგენოამორფულობის გამო, არც ერთ ცემენტის ნიმუშში, მათი რეფლექსები არ ფიქსირდება.. ამავე მიზეზით არ ფიქსირდება კალციუმის ჰიდროსულფატის რეფლექსებიც.

ჰიდრატაციის დაწყებიდან 24 საათის შემდეგ ორივე ცემენტის ნიმუშის კვლევამ გვიჩვენა, რომ წარმოიქმნება ორი ახალი ფაზა პორტლანდიტი – $Ca(OH)_2$ და ეტრინგიტი – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. აღსანიშნავია, რომ ცეოლით კლინოპტილოლიტის დანამატთან ცემენტში პორტლანდიტის რაოდენობა გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე უდანამატო ნიმუშში. ეს შესაძლებელია გამოწვეულია იმით, რომ კლინოპტილოლიტი პორტლანდიტთან შედის რეაქციაში კალციუმის ჰიდროსილიკატის წარმოქმნით. ეს უკანასკნელი კი მათი ამორფულობის გამო რენტგენოდიფრაქტოგრაფიაში არ ფიქსირდება. იგივე ეფექტი უფრო ზუსტად დაფიქსირდა ამ

ნიმუშების ი.წ. სპექტროსკოპიის მეთოდით შესწავლისას. 24 საათის დაყოვნების შემდეგ, ორივე ნიმუშების სპექტრში გამოჩნდება კარბონატ იონების ν_3 და ν_2 სიმეტრიის აღმნიშვნელი ზოლები შესაბამისად 1480 და 880 სმ^{-1} -ზე. იმ განსხვავებით, რომ ცეოლითშემცველ ნიმუშში ამ ზოლების ინტენსივობა ნაკლებია, რაც ცეოლითის პორტლანდიტთან რეაქციაში შესვლამ და კალციუმის ჰიდროსულფატის მიღებამ გამოიწვია, ამან კი კარბონატიონების წარმოქმნას შეუშალა ხელი.

აღსანიშნავია, რომ რენტგენოდიფრაქტომეტრული ანალიზისა და ი.წ. სპექტროსკოპიის მეთოდების მონაცემები ერთმანეთთან სრულ თანხვედრაში არიან, რაც კიდევ უფრო განამტკიცებს ჩვენს წარმოდგენებს ცემენტების გამყარების პროცესში სტრუქტურის წარმოქმნის კინეტიკაზე. დიფერენციული თერმული ანალიზის მეთოდით, იგივე ნიმუშებზე წყალთან შერევიდან 3 და 24 საათის შემდეგ ჩატარდა მიმდინარე ჰიდრატაციის პროცესების კვლევა.

დანამატის გარეშე ცემენტის ნიმუშის (ნახ. 1) DTA მრუდზე აღინიშნება ენდოთერმული ეფექტი 160°C -ზე და მცირე ენდოთერმული ეფექტი 500 და 720°C -ზე. პირველი ორწყლიანი თაბაშირის ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) დეჰიდრატაციას უნდა მივაკუთვნოთ, ხოლო დანარჩენი ორი, როგორც შეიძლება ვივარაუდოთ, ცემენტის ქვის მინერალებიდან (ძირითადად $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -დან და კალციუმის ჰიდროსილიკატებიდან) წყლის მოცილებას უკავშირდება. ეს ეფექტები საწყის ცემენტში შეიძლება გამოწვეული იყოს ცემენტის მინერალების ნაწილობრივი ჰიდრატაციით ატმოსფერული ჰაერის გავლენით.



ნახ. 1. უდანამატო (1), 20%-იანი ცეოლითური დანამატიანი (2) ცემენტების თერმოგრაფიული მრუდები

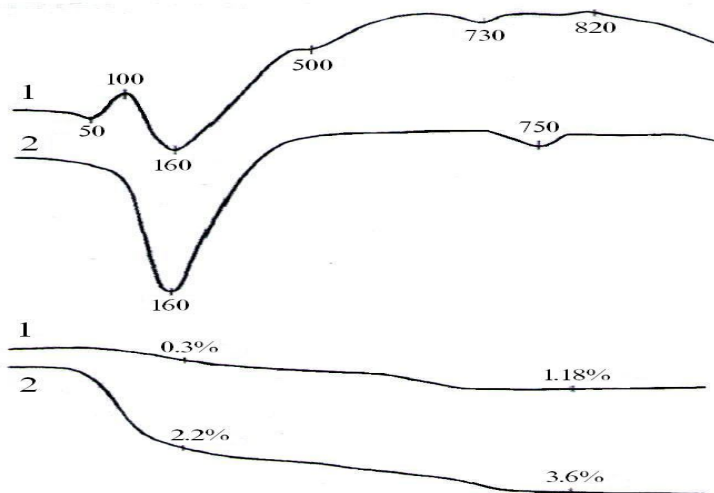
ცეოლითურ დანამატიანი ცემენტის საწყის ნიმუშის DTA მრუდზე ენდოთერმული ეფექტი 160°C -ზე უფრო ინტენსიურია, ვიდრე დანამატის გარეშე ცემენტის საწყის ფორმაში გვექნა, რაც სავარაუდოდ ცეოლითური დანამატის მიერ დამატებით შეტანილი წყლის დაკარგვას უკავშირდება. მცირე ენდოთერმული ეფექტები 520 და 760°C -ზე იგივე ხასიათისაა, როგორც პირველ შემთხვევაში. გარდა ამისა ნიმუშში აღინიშნება ეგზოთერმული პიკი $660\text{-}700^{\circ}\text{C}$ -ზე, რაც შეიძლება გამოწვეული იყოს დანამატში მიმდინარე სპეციფიკური გარდაქმნებით.

ჰიდრატაციის დაწყებიდან სამი საათის შემდეგ (ნახ. 2) უდანამატო ცემენტის ნიმუშში დიფერენციალური თერმული ანალიზის DTA მრუდზე ენდოთერმული ეფექტი უფრო ინტენსიური ხდება, ვიდრე ეს საწყის ცემენტში ფიქსირდებოდა, რაც იმის შედეგია, რომ ცემენტის ქვაში საკმარის რაოდენობითაა თავისუფალი წყალი, რომლის აორთქლებაც მიმდინარეობს ორწყლიანი თაბაშირის დეჰიდრატაციასთან ერთად. ენდოთერმული ეფექტი 500°C -ზე $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ის და კალციუმის ჰიდროსილიკატების დეჰიდრატაციის შედეგია.

ენდოთერმული ეფექტი 750°C -ზე კალციუმის ჰიდროსილიკატების, ჰიდროალუმინატების და ჰიდროალუმოფერიტების მიერ კრისტალიზაციური წყლის სრულ დაკარგვას უკავშირდება.

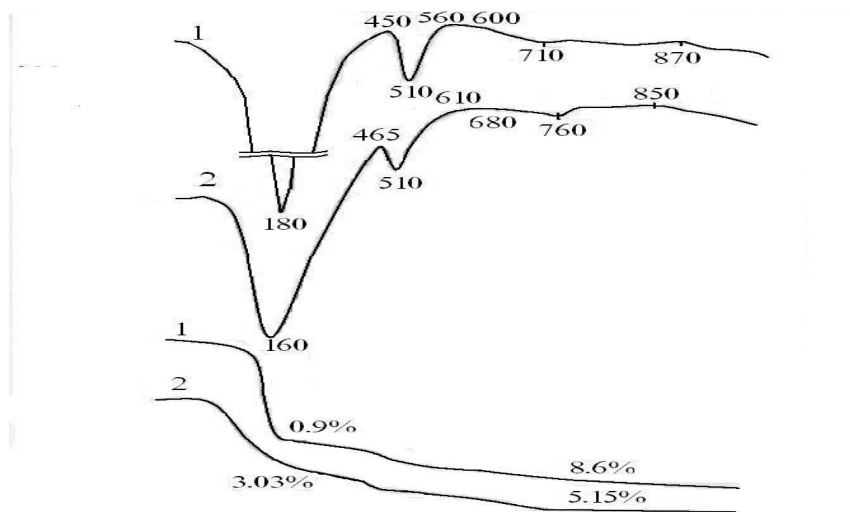
იგივე პირობებში გადაღებული მეორე ნიმუშის DTA მრუდზე ენდოთერმული ეფექტი 160°C -ზე უფრო ინტენსიურია, ვიდრე პირველი ნიმუშის შემთხვევაში, რაც სავარაუდოდ ცეოლითური დანამატის გავლენის შედეგია. ასევე მატულობს ენდოთერმული ეფექტები 750°C -ზე ცემენტის პირველ ნიმუშთან შედარებით. სამაგიეროდ არ ფიქსირდება ენდოთერმული ეფექტი 500°C -ზე, რაც

დანამატისა და ცემენტის მინერალების ჰიდრატაციის შედეგად გამოყოფილი $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ის ურთერთქმედებას და ამ უკანასკნელის რაოდენობის შემცირებას უნდა მივაწეროთ.



ნახ. 2. უდანამატო (1), 20%-იანი ცეოლითური დანამატიანი (2) ცემენტების თერმოგრაფიული კვლევის შედეგები ჰიდრატაციის 3 საათის შემდეგ

ჰიდრატაციის დაწყებიდან 24 საათის შემდეგ (ნახ. 3) ჩატარებულმა თერმულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ პირველი ნიმუშის DTA მრუდზე აღინიშნება ენდოთერმული ეფექტი 180°C -ზე. ეს პიკი უფრო ინტენსიური ხდება, ვიდრე იგივე ნიმუშის სამსაათიანი ჰიდრატაციის შემთხვევაში ფიქსირდებოდა. ეს მიუთითებს როგორც თავისუფალი წყლის დაკარგვაზე, ასევე ორწყლიანი თაბაშირის დეჰიდრატაციაზე. ენდოთერმული ეფექტი 510°C -ზე უფრო ძლიერია, ვიდრე სამი საათის ჰიდრატაციის შემდეგ გვქონდა, რასაც ჰიდრატაციის პროცესის გაღრმავება იწვევს. ძლიერდება აგრეთვე (3 საათიანთან შედარებით) ენდოთერმული ეფექტი 710°C -ზე, ანუ მატულობს ჰიდრატაციის პროდუქტები.



ნახ. 3. უდანამატო (1), 20%-იანი ცეოლითური დანამატიანი (2) ცემენტების თერმოგრაფიული კვლევის შედეგები ჰიდრატაციის 24 საათის შემდეგ

ენდოთერმული ეფექტები $450, 580-600^{\circ}\text{C}$ -ზე ცემენტის მინერალების ჰიდრატაციის პროდუქტების (კალციუმის ჰიდროსილიკატების, ჰიდროალუმინატებისა და ჰიდროალუმოფერიტების) გელიზებული ფაზის არსებობას აფიქსირებს.

24 საათის ჰიდრატაციის შემდეგ ცეოლითურ დანამატთან ცემენტის DTA მრუდზე ენდოთერმული ეფექტი 160°C-ზე, ნაკლებად ინტენსიურია იგივე პირობების უდანამატო ცემენტთან შედარებით. ენდოთერმული ეფექტი 510°C-ზეც ნაკლებად ინტენსიურია წინა ნიმუშთან შედარებით, რაც სავარაუდოდ დანამატის და ცემენტის მინერალების ჰიდრატაციის შედეგად გამოყოფილი Ca(OH)₂-ის ურთიერთქმედების შედეგია. ასევე ძლიერდება ენდოთერმული ეფექტი 760°C-ზე. ეგზოთერმული ეფექტები 465, 610-680°C-ზე ცემენტის მინერალების ჰიდრატაციის პროდუქტების (კალციუმის ჰიდროსილიკატების, ჰიდროალუმინატებისა და ჰიდროალუმოფერიტების) გელისებური ფაზის არსებობაზე მოუთითებს.

DTA მრუდის ანალიზი ცხადყოფს ცემენტებში ჰიდრატაციის პროცესის გაღრმავებას დროის მიხედვით, ამავე დროს ეს პროცესი უფრო აქტიურად ცეოლითურდანამატთან ცემენტებში მიმდინარეობს.

ჰიდრატაციის კინეტიკის განსაზღვრის მიზნით გაანალიზებულ იქნა TG მრუდები 200-800°C-ის ინტერვალში, სადაც მასის დანაკარგი ძირითადად ჰიდრატაციის პროდუქტებიდან, კრისტალჰიდრატებიდან ქიმიურად ბმული წყლის დაკარგვას უკავშირდება.

TG მრუდების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მასის დანაკარგი 200°C-დან 800°C-ის ინტერვალში უდანამატო ცემენტებში – 0,67%-ია, ხოლო ცემენტებისათვის ცეოლითური დანამატით 1,1%. მასის დანაკარგი საწყის ცემენტებში ჰაერიდან შთანთქმული წყლით გამოწვეული ცემენტის ჰიდრატაციის პროდუქტებიდან წყლის მოცილების შედეგია.

ჰიდრატაციის დაწყებიდან 3 საათის შემდეგ (ნახ. 2) ნიმუშებში მასის დანაკარგი შესაბამისად 0,88% და 1,4%-ია. ხოლო 24 საათის (ნახ.3) შემდეგ ჰიდრატირებულ ნიმუშში 1,7% და 2,12% შეადგენს.

როგორც DTA, ასევე TG მრუდების ანალიზი აჩვენებს, ჰიდრატაციის ორივე ეტაპზე (3 და 24 საათის შემდეგ) დანამატთან ცემენტში მასის დანაკარგი უფრო მეტია, ვიდრე უდანამატო ცემენტში, რაც იმაზე მოუთითებს, რომ ჰიდრატაციის პროცესი დანამატთან ცემენტში უფრო აქტიურად მიმდინარეობს, რაშიც უდიდესია ცეოლითური ტუფის აქტიურობით გამოწვეული ჰიდრატაციის დამატებითი ნანოპროცესების წვლილი.

როგორც ავლნიშნეთ, ცეოლითები და განსაკუთრებით ბუნებრივი ცეოლითები გამოირჩევიან განსაკუთრებული სტრუქტურით, სადაც, როგორც მიკრო, ასევე მეზოფორებია. ცეოლითების ნანოდონეზე დამუშავებით მეზოფორების მოცულობა იზრდება. ასეთი ტიპის ცეოლითური დანამატი ცემენტებში, როგორც ექსპერიმენტიდან ჩანს გარდა იმისა, რომ აუმჯობესებს მის თვისებებს (ძლიერდება ცემენტების სიმტკიცე ლუნვაზე), მარმირებელ ფუნქციასაც ასრულებს.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filisova L.D. Natural Zeolites. London, Ellis Horwood, 1992, 295p.
2. Цинцаладзе Г.П., Схвитаридзе Р.Е., Кешелавა Б.Ф., Татарашвили Г.Ш., Шарашенидзе Т.В., Бурджანадзе М.Н. Возможность наномодифицирования природных цеолитов. Georgian Engineering News, 2009, №2, с.102-105.
3. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ.-М.: Мир. 1996, с.366.

INVESTIGATION OF STRUCTURE-FORMING IN ZEOLITE-CONTANING CEMENT

Georgi Tsintskaladze, Vladimer Tsitsishvili, Rajden Skhvitardze, Bela Keshelava, Manana Burdjanadze, Tinatin Sharashenidze

SUMMARY

The paper deals with the investigation of the effect of zeolite admixtures processed at the nanolevel on the properties of high-strength cement. The kinetics of structure formation during hardening of the cement was studied by the methods of X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy and thermal analysis. It is shown that the zeolite admixture not only improved the properties of the cement, but also acted as a rein forcer.

ბუნებრივი ცეოლითების ბამოყენების შესაძლებლობის კვლევა თირკმლის მწვავე უკმარისობისას

კობა ამირხანაშვილი, ნანა ნადირაძე

ნაჩვენებია ბუნებრივი ცეოლითების საფუძველზე დამზადებული პრეპარატების და საკვები დანამატების გამოყენების შესაძლებლობები მედიცინის სხვადასხვა დარგებში, კერძოდ თირკმლის მწვავე უკმარისობისას. მოდელურ ხსნარებში შარდოვანას კონცენტრაციის შემცირების მიზნით შესწავლილია კლინობტილოლიტის იონმიმოცვლითი ფორმების გამოყენების შესაძლებლობა. ნაჩვენებია, რომ შარდოვანას აღსორბციისათვის უკეთესია კლინობტილოლიტის წყალბადური ფორმის გამოყენება.

ცეოლითები წყლიანი ალუმოსილიკატებია მიკროფორვანი კრისტალური სტრუქტურით და ემპირიული ფორმულით $Me_n Si_x Al_n O_{2(x+n)} mH_2O$ ($Me = Na, K, \dots 1/2 Ca, 1/2 Mg \dots$). ცეოლითები წარმოადგენს განვითარებული ზედაპირის მქონე მაკრომოლეკულურ სისტემას, რომლის რეაქციისუნარიანობაც განპირობებულია მიკროფორვების მოლეკულურ-საცრული ეფექტით, დიფუზიური და სორბციული პროცესებით, როგორც ზედაპირზე, ისე მიკროფორვებსა და არხებში. მათთვის დამახასიათებელია იონ-მიმოცვლითი რეაქციები, რაც შესაძლებლობას იძლევა მივიღოთ სხვადასხვა კათიონშემცველი ფორმები და ზრდის მათი პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობებს [1,2]. ამერიკელი მეცნიერის ფ. მამპტონის აზრით, ცეოლითი არის 21-ე საუკუნის ცივილიზაციის პროდუქტი. ფართოა პრობლემათა წრე, რომელთა გადაჭრა შესაძლებელია ცეოლითების საშუალებით, დაწყებული მთვარეზე ხელოვნური ნიადაგის შექმნით, დამთავრებული ახალი ეფექტური მოქმედების წამლების დამზადებით. ცეოლითები ეს მომავალია. გერმანელი მეცნიერების აზრით, ისინი ხშირად რჩებიან “საგნად თავის-თავში”.

ცეოლითების სორბციული თვისებები წარმატებით გამოიყენება მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში, ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად, ქალაქისა და რეზინის წარმოებაში, საამშენებლო საქმეში, მეცხოველეობასა და მეფრინველეობაში, როგორც საკვები დანამატები [3,4]. მეცხოველეობაში მიღებულმა დადებითმა ეფექტმა სტიმული მისცა ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობის კვლევას მედიცინაში. სამედიცინო თვალსაზრისით საინტერესოა ცეოლითების გამოყენება ცოცხალი ორგანიზმიდან მძიმე მეტალების (Cd, Pb, Cs და ა.შ.) და ორგანული ტოქსინების გამოსაყვანად. ბოლო წლებში დაიწყო ინტენსიური კვლევები ბუნებრივი ცეოლითების, კერძოდ კი კლინობტილოლიტის სხვადასხვა ფორმების გამოსაყვანად კონტრასტული ნივთიერების სახით ტომოგრაფიაში, ანტიბაქტერიულ, ანტიდიარეულ და სოკოს საწინააღმდეგო საშუალებად, ონკოლოგიაში, სტომატოლოგიაში, ნეფროლოგიაში [4,5].

უკანასკნელ წლებში სულ უფრო მეტ აქტუალობას იძენს თირკმლის მწვავე უკმარისობისას (თ.მ.უ.) მკურნალობის ახალი გზების ძიების საკითხები. საინტერესო კვლევებია ჩატარებული ბუნებრივი ცეოლითების საფუძველზე ენტეროსორბენტული თვისებების მქონე პრეპარატების შესაქმნელად, რომელთა საშუალებით შესაძლებელია სისხლში შარდოვანას კონცენტრაციის კონტროლი [5]. მეცნიერთა ჯგუფმა შეისწავლა ბუნებრივი ცეოლითის, კერძოდ კლინობტილოლიტის საფუძველზე დამზადებული საკვები დანამატის გავლენა დაავადებული ვირთხის სისხლის ჰომეოსტატიკურ მაჩვენებელსა და თირკმლის ფუნქციაზე. ნაჩვენებია, რომ ცეოლითურმა დიეტამ ცოცხალ ორგანიზმებში გამოიწვია სისხლში კრეატინინის და შარდოვანას კონცენტრაციის მნიშვნელოვანი შემცირება, თირკმლის ჰიდროურეტიული ფუნქციის ნორმალიზაცია.

საქართველო მდიდარია ბუნებრივი ცეოლითებით, ამიტომ საინტერესო იყო მსგავსი კვლევების ჩატარება ადგილობრივი კლინობტილოლიტის გამოყენებით.

ბუნებრივი ცეოლითები გამოირჩევიან საკმაო მექანიკური სიმტკიცით აგრესიული არეებისადმი მდგრადობით, იონმიმოცვლითი და მაღალი აღსორბციის უნარიანობით. მეორეს მხრივ ცნობილია, რომ თირკმლის მწვავე უკმარისობისას შარდოვანა თირკმლებში გროვდება ამინომჟავების დეზამინირების რეაქციის შედეგად. იგი უფრო, უსუნო, წყალში კარგად ხსნადი კრისტალური ნივთიერებაა, ხასიათდება ამიდებისათვის დამახასიათებელი თვისებებით და პირობების მიხედვით ავლენს, როგორც მჟავა, ისე ფუძე თვისებებს. შარდოვანა მცირედ ტოქსიურია, თუმცა მისი ტოქსიურობა იზრდება მასზე კალიუმის იონების დაგროვების შედეგად. აღნიშნულიდან გამომდინარე მოდელური ხსნარებიდან

შარლოვანას ადსორბციის შესასწავლად დამზადდა კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმები ცნობილი მეთოდით [2]. საექსპერიმენტოდ ავიღეთ ფრაქციები ზომით 0-1 მმ. მოდელურ ხსნარებში შარლოვანას კონცენტრაციის შემცირებას ვსწავლობდით დინამიკურ პირობებში ლაბორატორიული იონმიმოცვლითი სვეტების გამოყენებით. სორბენტის სიმაღლე იყო 5 სმ. დამზადდა შარლოვანას 1, 2 და 3%-იანი მოდელური ხსნარები, რომელთაც ვატარებდით სვეტში 1 სმ/წთ საზოგადოებრივ სიჩქარით. ფილტრატში იზომებოდა ნარჩენი კონცენტრაცია. ფილტრატის შემოწმება ხდებოდა ხსნარის სვეტში დაყოვნების შემდეგ. ხსნარი სვეტში ყოვნდებოდა 1, 2, 3 საათის განმავლობაში. ექსპერიმენტების ანალიზმა აჩვენა, რომ დინამიური ვატარებისას ფილტრატში შარლოვანას რაოდენობა მცირდებოდა დახლოებით 40%-ით, ხოლო 3-სთ-იანმა დაყოვნებამ შარლოვანას რაოდენობა თითქმის 70%-ით შეამცირა. აღნიშნულიდან გამომდინარე, შესაძლებელია კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმა გამოყენებულ იქნას შარლოვანას ადსორბციისათვის და საინტერესოდ მიგვაჩნია კვლევების შემდგომი გაგრძელება.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д.* Природные цеолиты. Москва: «Химия», 1985, 222 с.
2. *Жданов С.П., Егорова Е.Н.* Химия цеолитов. Ленинград: «Наука», 1968, 157 с.
3. *Tsitsishvili G., Andronikashvili T., Kirov G., Filozova L.* Natural Zeolites. London: Ellis Horwood, 1992, 295 p.
4. *Белицкий И.А., Панин Л.Е.* Минерало-физико-химические свойства и биологическая активность цеолитсодержащих горных пород. Физико-химические и медикобиологические свойства природных цеолитов: Под.ред. Панина Л.Е. Новосибирск, 1990, с. 5-31
5. *Айзман Р.М., Великанова Л.К.* Оценка водно-солевого обмена и функции почек с помощью нагрузочных проб. Новые методы научных исследований в клинической и экспериментальной медицине. Новосибирск, 1980, с. 5-13

INFLUENCE OF NATURAL ZEOLITE ADSORPTION PROPERTIES ON RENAL FUNCTION DURING ACUTE RENAL FAILURE

Koba Amirkhanashvili, Nana Nadiradze

SUMMARY

Effect of natural zeolites as a food supplement and drug in medicine practices had been shown. Natural zeolite, clinoptilolite of Georgian origin and its hydrogen-modified forms have been used to study uric acid concentration changes in model mixtures.

**ჰემორაგიული კატალიზატორების აქტივობის რეაქციით
რთული ეთერების მიღება**

ავთანდილ დოლიძე, დალი იოსელიანი, გულნარა ბალარჯიშვილი, ნელი ყალაბეგაშვილი,
ლიანა სამხარაძე, მანანა ბურჯანაძე

შესწავლილია ბუთილის, იზობუთილის და იზოამილის სპირტების პერეფერული ფილტვის და აცილირების რეაქციები ეთილაცეტატით და ძმარმჟავას ანჰიდრიდით კლინობტილოლიტის მოდიფიცირებულ ფორმებზე: H^+Kl , $Fe(ClO_4)/H^+Kl$, $Fe^{3+}Kl$, Kl , სტაციონარულ და გამჭოლ სისტემებში. აღნიშნულ რეაქციებში შედარებით მაღალი აქტიურობით გამოირჩეოდა H^+Kl და $Fe(ClO_4)/H^+Kl$, რომლებზეც ოპტიმალურ პირობებში ზემოთ აღნიშნული სპირტების ძმარმჟავათურების გამოსავალი შესაბამისად შეადგენდა: H^+Kl -ზე 62,79 და 20%, ხოლო $Fe(ClO_4)/H^+Kl$ -ზე – 76,80 და 45%.

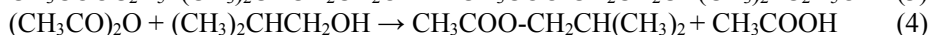
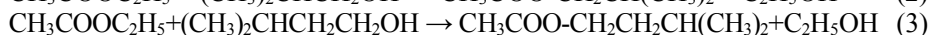
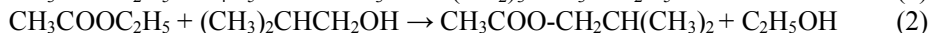
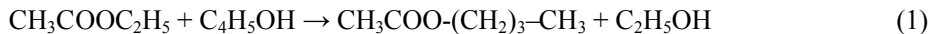
ქიმიური მრეწველობისა და ტექნოლოგიური პროცესების ინტენსიურ განვითარებასთან ერთად გარემოს ეკოლოგიურმა მდგომარეობამ განსაკუთრებით საშიშ დონეს მიაღწია. ამდენად გარემოს დაბინძურებისაგან დაცვის მეთოდების შემუშავება მეტად აქტუალურია.

ცნობილია, რომ ეკოსისტემების დაბინძურების ერთ-ერთ ძირითად წყაროს ქიმიური ნაერთების სინთეზი წარმოადგენს. მრავალსაფეხურიანი სინთეზის შეკვეცა, ტოქსიკური რეაგენტებისა და გამსხნელებისაგან თავის არიდება, მიზნობრივი პროდუქტების მიღების ისეთი ტექნოლოგიების შემუშავება, რომლის დროსაც გამორიცხული იქნება შუალედური პროდუქტების წარმოქმნა და შესაბამისად მინიმუმამდე იქნება დაყვანილი სამრეწველო ნარჩენები, წარმოადგენს თანამედროვე ქიმიური მრეწველობის უმნიშვნელოვანეს საკითხს [1-3].

სამრეწველო ნარჩენების თავიდან აცილების გზა მარტივია – ესაა „სტექიომეტრული“ მეთოდების შეცვლა ალტერნატიული, უფრო სუფთა კატალიზური მეთოდებით [1].

რთული ეთერები, რომელთა მიღების ერთ-ერთ კლასიკურ მეთოდს აცილირებისა და პერეფერული ფილტვის რეაქციები წარმოადგენს, ფართო გამოყენებას პოულობენ მეცნიერებისა და მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში: კვების მრეწველობაში, პარფიუმერიაში, მედიცინაში და სხვა. მოცემულ რეაქციებში კატალიზატორებად გამოიყენება არაორგანული მჟავები (H_2SO_4 , H_3PO_4 და სხვა), ასევე ლუისის მჟავები ($AlCl_3$, $ZnCl_2$ და სხვა). რამდენადაც აღნიშნული მჟავების გამოყენება მთელ რიგ სირთულეებთანაა დაკავშირებული, ასევე ეკოლოგიურად უფრო საშიში არიან, ბუნებრივი ტენდენცია მათი შეცვლისა მყარი მჟავებით – ცეოლითებით [4,5].

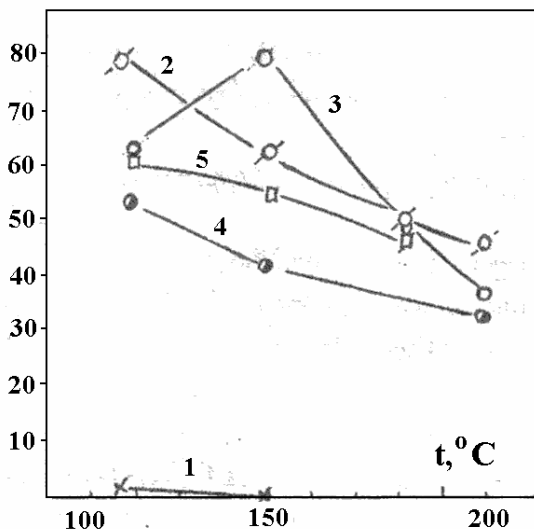
მოცემულ სამუშაოში წარმოდგენილია ბუნებრივი ცეოლიტის – კლინობტილოლიტის ბაზაზე მომზადებული სხვადასხვა ფორმის კატალიზატორების გამოყენება ბუთილის, იზობუთილის და იზოამილის სპირტების აცილირების და პერეფერული ფილტვის რეაქციებში ეთილაცეტატით, ძმარმჟავით და ძმარმჟავა ანჰიდრიდით:



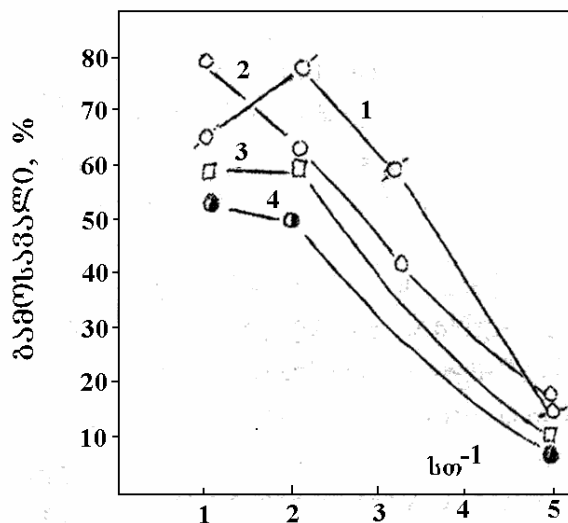
აღნიშნულ რეაქციებში გამოყენებული იქნა კატალიზატორები: ბუნებრივი ცეოლიტი KlX , მისი წყალბადური ფორმა H^+Kl , სამვალენტიანი რკინის კლინობტილოლიტის ფორმები $Fe^{3+}Kl$ და $Fe(ClO_4)/H^+Kl$, და ასევე $AgNaX$ და $KY-2$.

კატალიზური გარდაქმნები ტარდებოდა ძირითადად გამჭოლ და შესადარებლად სტაციონარულ სისტემებში 120-200°C-ის ფარგლებში 1,0-5,0 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის პირობებში. კატალიზატორების მომზადების წესი, ცდების ჩატარების მეთოდი და რეაქციის პროდუქტების ანალიზი აღწერილია სამუშაო [6]-ში.

შესწავლილი იქნა რთული ეთერების გამოსავლის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ გამჭოლ სისტემაში საუკეთესო შედეგები თითქმის ყველა სპირტის და კატალიზატორის შემთხვევაში მიიღწევა სპირტის დუილის ტემპერატურაზე ოდნავ (10-15°C) მაღალ ტემპერატურაზე. მისი შემდგომი გაზრდით ეთერების გამოსავალი მცირდებოდა (ნახ. 1).



ნახ. 1. იზობუთილაკეტატის გამოსავლის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, 2 სთ^{-1} მოც. სიჩქარის პირობებში



ნახ. 2. იზობუთილაკეტატის გამოსავლის დამოკიდებულება ეთილაკეტატის და იზობუთილის სპირტის ნარევის მიწოდების სიჩქარეზე 115°C ტემპერატურის პირობებში

1 – $\text{K}\Pi\text{X}$; 2 – $\text{H}^+\text{K}\Pi\text{X}$; 3 – $\text{Fe}(\text{ClO}_4)/\text{H}^+\text{K}\Pi\text{X}$; 4 – AgNaX ; 5 – KV-2

ოპტიმალური მოცულობითი სიჩქარის დასადგენად ტარდებოდა გარდაქმნები $1,0-5,0 \text{ სთ}^{-1}$ მოცულობითი სიჩქარის ინტერვალში. გარკვეა, რომ მიზნობრივი ეთერის მაქსიმალური გამოსავალი მიიღებოდა 2 სთ^{-1} მოცულობითი სიჩქარის პირობებში (ნახ. 2).

ჩვენს მიერ მომზადებული და შესწავლილი კატალიზატორებიდან ზემოთ მოცემული თითქმის ყველა რეაქციის შემთხვევაში ეთერის მინიმალური გამოსავალი მიიღებოდა ბუნებრივ კლინოპტილოლიტზე, მაქსიმალური შედეგი კი აჩვენეს $\text{H}^+\text{K}\Pi$ და $\text{Fe}(\text{ClO}_4)/\text{H}^+\text{K}\Pi$ -ის კატალიზატორებმა, რაც ნათლად ჩანს ნახ. 1-ზეც. ცნობილია, რომ კლინოპტილოლიტის მჟავითი მოდიფიცირება იწვევს მის ნაწილობრივ დეკათონირებას და დეალუმინირებას და თანაფარდობა $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 8,26-დან 30,95-მდე იზრდება. დეკათონირების პროცესში წარმოქმნილი OH^- ჯგუფები განაპირობებს ბრენსტედის მჟავური ცენტრების წარმოქმნას, რაც ასტიმულირებს ზემოთ ნახსენები ეთერების მიღებას [7].

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)/\text{H}^+\text{K}\Pi$ კატალიზატორის აქტიურობა არ იყო მოულოდნელი, რადგან მრავალი ავტორი თავის შრომებში აღნიშნავს რკინის პერქლორატის მოქმედების ფართო სპექტრს ორგანულ ნაერთებში ნახშირბად-ჟანგბადის კავშირის წარმოქმნის და გახლეჩვის რეაქციებში [8]. ამდენად, შემთხვევითი არ იყო ჩვენს მიერ რკინის პერქლორატის გამოყენება ზემოთ მოყვანილ რეაქციებში.

შესწავლილი იყო ასევე სპირტების აგებულების დამოკიდებულება პერეეთერიფიკაციის რეაქციაში მიზნობრივი ეთერების – ბუთილის აცეტატის და იზობუთილის აცეტატის გამოსავლიანობაზე. გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ იზობუთანოლის და ბუთანოლის შემთხვევაში ეთერის უფრო მაღალ გამოსავალს (80% -მდე) იძლევა იზომერული ნაერთი, ვიდრე ნორმალური აგებულების სპირტი (76%). კვლევები გრძელდება იზომილის და ამილის სპირტის მაგალითზეც.

ცდები ჩატარებული იქნა აგრეთვე აცილირებისა და პერეეთერიფიკაციის რეაქციებში სხვადასხვა მაცილირებელი ნივთიერებების გავლენის დასადგენად. ამ მიზნით გამოყენებული იყო ეთილის აცეტატი, ძმარმჟავა და ძმარმჟავას ანჰიდრიდი. მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა, რომ იზობუთილის სპირტის აცილირებისას შესაბამისი ეთერის ყველაზე დაბალი გამოსავალი (40%) მიღებული იქნა ძმარმჟავას შემთხვევაში, ყველაზე მაღალი (82%) – ძმარმჟავას ანჰიდრიდის გამოყენებისას, რაც

მოსალოდნელი იყო იმდენად, რამდენადაც ცნობილია, რომ ძმრამუკას ანჰიდრიდი არის საუკეთესო მაცილირებელი საშუალება.

გამჭოლ და სტაციონარულ სისტემებში ჩატარებული ცდების შედეგების შედარებამ აჩვენა, რომ ორივე სისტემაში იზობუთილის აცეტატის გამოსავალი თითქმის ერთნაირია და შეადგენს 78-80%-ს.

ჩვენს მიერ მოწოდებული გამჭოლი სისტემის უპირატესობას, მიზნობრივი პროდუქტის მაღალ გამოსავალსა და სელექტიურობასთან ერთად, წარმოადგენს პროცესის სიმარტივე, ეკოლოგიური ეფექტურობა და უნარჩერო ტექნოლოგია.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Sheldon R.A. J. Mol. Catal. A. Chem., 1999, v. 107, p. 75.
2. Шелдон Р.А. Российский химический журнал, 2000 (2), т. XLIV, с. 9.
3. Anastas P.T., Warner I.C. Green chemistry Theory and Practice, Oxford Univ. Press, 1998.
4. Dowing R.S., van Bekkum H., Sheldon R.A. Cattech, 1997, v. 2, p. 95.
5. Rabindran B., Pandurangan A.// J. Molec. catal. A: chemical. 2005, v. 237, pp. 146-154.
6. Дolidze A.B., Иოსელიანი Д.К., Баларджишвили Г.И., Дolidze Л.А., Калабегашвили Н.Г., Самхарадзе Л.О. Ацетилирование изобутилового спирта на гетерогенных катализаторах, Изв. АН Грузии, сер. хим., 2007, т. 33, №4, с. 442.
7. Цинцкаладзе Г.П., Чарквиანი М.К., Нефедова А.Р., Грязнова З.В. В сб. Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Тбилиси: «Мецниереба», 1995, с. 247.
8. Salechi P., Seddighi B., Irandoost M., Kargar Behbahani F. Synth. Commun., 2000, 30, 2967.

DIFFERENT FORMS OF MODIFIED CLINOPTILOLITES IN REACTIONS OF ACETYLIZATION AND TRANSESTERIFICATION OF SOME SPIRITS

Avtandil Dolidze, Dali Ioseliani, Gulnara Balarjishvili, Neli Kalabegashvili, Liana Samkharadze, Manana Burjanadze

SUMMARY

Acetylation and transesterification of butyl, isobutyl and isoamyl alcohols by ethyl acetate and acetic anhydride on the modified forms of clinoptilolite: H^+K_L , $Fe(ClO_4)/H^{3+}K_L$, $Fe^{3+}K_L$, K_L , is studied in the stationary and flowing systems. In the mentioned reactions H^+K_L and $Fe(ClO_4)/H^{3+}K_L$ have been distinguished by relatively high activity, and under optimal conditions outcome of acetic esters of butyl, isobutyl and isoamyl alcohols on them was equal to 62,79 and 20% on H^+K_L , while on the $Fe(ClO_4)/H^{3+}K_L$ – 76,80 and 45%.

ტიტრირებადი-ოქროს კლასტერის $Re_4(AuPPh_3)(\mu_4-C_2)(\mu_3-C_2Fc)(NCMe)(CO)_{13}$ სინთეზი და კვლევა

როინ ჭედა, ოლიგო ლეკაშვილი*, ციალა კაკულია*, ლილი ჯანიაშვილი*, მარინა ბეროშვილი*, ალექსეი შელიუშოვი**, ფიოდორ დოლგუშინი**, ალექსანდრე სმოლიაკოვი**, ავთანდილ ქორიძე***
 ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, მეტალორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
 ** ა. ნესმიანოვის სახ. ელემენტორგანული ნაერთების ინსტიტუტი, რუსეთის მეცნიერებათა აკადემია, მოსკოვი, რუსეთის ფედერაცია

სინთეზირებულია ოქრო-რენიუმის კლასტერები $Re_2(AuPPh_3)(\mu-C_4Fc)(CO)_8$ (4) და $Re_4(AuPPh_3)(\mu_4-C_2)(\mu_3-C_2Fc)(NCMe)(CO)_{13}$ (5) $Re_2(CO)_8(NCMe)_2$ -ის ურთიერთქმედებით $Au(PPh_3)(C_4Fc)$ -თან. 5 კომპლექსის წარმოქმნას თან სდევს ბუტადინილურ ლიგანდში C-C ბმის გახლეჩა, რის შედეგადაც მოლეკულაში ჩნდება დიკარბიდული μ_4-C_2 და ალკინილური μ_3-C_2Fc ლიგანდები. 5 კომპლექსის წარმოქმნისას ბუტადინილურ ლიგანდის გახლეჩის სიადვილე აჩვენებს, რომ ორგანულ ნაერთთა ქიმიურ რენიუმის კარბონილური კლასტერების შემთხვევაში ისეთივე მდიდარი და ხშირად მოულოდნელი შეიძლება იყოს როგორც ეს დამახასიათებელია რუთენიუმისა და ოსმიუმის კლასტერებისთვის.

შესავალი.

გარდამავალი მეტალების კარბონილების ალკინური და ალკინილური (აცეტილენილური) ნაწარმები მეტალორგანული ნაერთების მნიშვნელოვან ოჯახს წარმოადგენს [1,2]. ისინი საინტერესოა არაჩვეულებრივი სტრუქტურის კომპლექსების წარმოქმნის, კლასტერულ ჩონჩხთან ორგანული ლიგანდების მრავალნაირი გზით კოორდინაციისა და ლიგანდების უჩვეულო ტრანსფორმაციების გამო. ეს ტრანსფორმაციები მოიცავს უჯერი ლიგანდების ოლიგომერიზაციას, რომელსაც ზოგჯერ თან ახლავს CO-თან შერწყმა და რაც განსაკუთრებით აღსანიშნავია, ძალიან რბილ პირობებში C-C და C-H ბმების წარმოქმნა და გახლეჩა. ალკინური/ალკინილური ნაწარმების ქიმია ყველაზე უფრო კარგადაა შესწავლილი რუთენიუმისა და ოსმიუმის კლასტერებზე [3]; გაცილებით ნაკლები პუბლიკაციებია მიძღვნილი რენიუმის შესაბამისი კლასტერებისადმი.

რამდენიმე წლის წინ $Re_2(CO)_8(NCMe)_2$ -ის ოქროს ალკინილურ კომპლექსთან $Au(PPh_3)(C_2Fc)$ ($Fc=ფეროცენილი$) რეაქციის შესწავლისას სინთეზირებულ იქნა კლასტერები $Re_2(AuPPh_3)(\mu-C_2Fc)(CO)_8$ (1) და $Re_4(AuPPh_3)_2(\mu_3-C_2Fc)_2(CO)_{12}$ (2) [4,5]. ნაერთის 2 რენტგენოსტრუქტურულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ კლასტერს აქვს უჩვეულო აღნაგობა; მასში ოთხი რენიუმის ატომი წარმოშობს ჩონჩხს “პეპელას” კონფიგურაციით (თითოეული Re_3 ფრთა დაფარულია $Au(PPh_3)$ ფრაგმენტებით) და ორი ექვივალენტური ფეროცენილალკინური ჯგუფი μ_3 -კოორდინირებულია Re_3 ფრთებით წარმოქმნილი ღრუს შიგნით [5]. 2 კლასტერის კიდევ ერთი თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ ის განიცდის ორ შექცევად რედოქს პროცესს ფერო-ოცენული ბირთვების მონაწილეობით, რომლებიც განსხვავდებიან 109 mV-ით. ეს მიუთითებს ძალიან იშვიათ ელექტრონულ კომუნიკაციაზე კლასტერული ჩონჩხის საშუალებით [5]. ცნობილია, რომ ფეროცენს ახასიათებს საუკეთესო რედოქს თვისებები და (+1/0) წყვილის მდგრადობის გამო ხშირად გამოიყენება სხვადასხვა ტიპის სპეისერის საშუალებით მუხტის გადატანის შესასწავლად. უკანასკნელ წლებში ინტენსიურად იკვლევენ ელექტრონულ კომუნიკაციას, რომელიც ხორციელდება სხვადასხვა ტიპის უჯერი ზიდებისა და მეტალ-მეტალ სპეისერების მეშვეობით [6,7,8]. მაგრამ ქიმიურად ექვივალენტური ფეროცენილური ჯგუფების შემცველი გარდამავალი მეტალების კლასტერები იშვიათობას წარმოადგენს; ასევე ამ კლასტერთათვის არ იყო ნაჩვენები მნიშველივანი ელექტრონული კომუნიკაცია ექვივალენტურ რედოქს ცენტრებს შორის [9]. 2 და მონათესავე სისტემებში ელექტრონული კომუნიკაციის ხელშემწყობი ფაქტორების შესწავლის მიზნით, სასურველი იყო კომპლექსის მონათესავე კლასტერების რიცხვის სერიის გაფართოება. კერძოდ, საინტერესო იქნებოდა დაგვედინა, რა გავლენას ახდენს რედოქს-აქტიურ ცენტრებს შორის კომუნიკაციაზე უჯერი ნახშირბადოვანი ჯაჭვის სიგრძის გაზრდა და სახელდობრ, ალკინილური ჯგუფების ბუტადინილურით შეცვლა. ამის შესაბამისად, ჩვენ მიზნად დავისახეთ ოქრო-რენიუმის კლასტერების ფეროცენილბუტადინილური ნაწარმების სინთეზი და კვლევა.

ექსპერიმენტული ნაწილი.

რეაქციები ტარდებოდა არგონის ატმოსფეროში; პროდუქტების გამოყოფა კი ხდებოდა ჰაერზე. ქრომატოგრაფიული დაყოფა ხორციელდებოდა სილიკაგელზე (100/250 “Chemapol”). გამსხნელების გაშრობა და დეგაზირება ტარდებოდა არგონის ატმოსფეროში სტანდარტული მეთოდებით. დეიტერირებული გამსხნელები დეგაზირდებოდა არგონით. კომერციულად მისაწვდომი რეაგენტები გამოიყენებოდა უშუალოდ მიღებული სახით. კომპლექსი Au(PPh₃)(C₄Fc) მომზადებული იყო, როგორც აღწერილია ლიტერატურაში [10]. ბმრ ¹H და ³¹P{¹H} სპექტრები რეგისტრირდებოდა (შესაბამისად 400.13 და 161.8 მჰც) სპექტომეტრ Bruker AMX-400 გამოყენებით. ბმრ ¹H ქიმიური ძვრადობა მოტანილია მეტილიონედ ნაწილებში ტეტრამეტილსილანთან მიმართებაში. ბმრ ¹H ქიმიური ძვრადობები გაზომილია დეიტერირებული გამსხნელების წყალბადის ნარჩენი სიგნალის მიმართ. ³¹P{¹H} ბმრ ქიმიური ძვრადობები მოცემულია H₃PO₄-ის მიმართ მეტილიონედ ნაწილებში, და გაზომილია ფოსფორმჟავას 85% ხსნარიდან D₂O-ში. იწ სპექტრები რეგისტრირებულია სპექტომეტრ FTIR Magna 750 IR (Nicolet) გამოყენებით.

4 და **5** ნაერთების ციკლური ვოლტამეტრიის გაზომვები ტარდებოდა პოტენციოსტატზე IPC-P20 M გულდასმით გასუფთავებულ CH₂Cl₂-ის 10⁻³ M ხსნარში, სტანდარტულ სამელექტროდიან უჯრაში, რომელიც აღჭურვილი იყო მბრუნავი მინა-ნახშირბადის სამუშაო ელექტროდით (S=2 მმ²), პლატინის ფარფიტით, როგორც საწინააღმდეგო ელექტროდი და ნაჯერი კალომელის ელექტროდით, როგორც სტანდარტული ელექტროდი. სკანირების სიჩქარე შეადგენდა 200 mVs⁻¹. ხსნარები შეიცავდა 0,1 M Bu₄NPF₆, როგორც შიდა ელექტროლიტს, შიდა სტანდარტის სახით გამოიყენებოდა ფეროცენ-ფეროცინიუმის წყვილი (E⁰=0,47 V).

Re₂(AuPPh₃)(μ-C₄Fc)(CO)₈ (4) სინთეზი. Au(PPh₃)(C₄Fc) (103 მგ, 0.151 მმოლი) და Re₂(CO)₈(NCMe)₂ (103 მგ, 0.152 მმოლი) ნარევეს შერეულ ტოლუოლში (30 მლ) 90⁰ C 1 საათის განმავლობაში. ხსნარის შეფერილობა თანდათან იცვლება ნარინჯისფერიდან ყავისფრამდე. რეაქციის მონიტორინგი ხორციელდება თვქ მეთოდით სილიკაგელზე. გაცივების შემდეგ გამსხნელს აშორებენ ვაკუუმით, ხოლო ნაშთს ყოფენ სვეტზე ქრომატოგრაფირებით (სილიკაგელი, ელუენტი-ჰექსანი : დიქლორმეთანი, დასაწყისში 3:1, შემდეგ 2:1 თანაფარდობით). წარმოიქმნება ნარინჯისფერი და წითელი ზოლები. ნაერთი, რომელიც წითელი ზოლიდანაა გამოყოფილი მინიმალური გამოსავლით, იდენტიფიცირებული არ არის. ძირითადი ნარინჯისფერი ფრაქციიდან მიღებულია **4** ნარინჯისფერი კრისტალური ფხვნილის სახით (70 მგ, 36 %). ბმრ ¹H (CDCl₃): δ 4.26 (t, J_{H-H}=1.7 ჰც, C₅H₄), 4.27 (s, 5H, C₅H₅), 4.56 (t, J_{H-H}=1.7 ჰც, 2H, C₅H₄), 7.45-7.57 (m, 15H, C₆H₅). ბმრ ³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 81.7 (s, 1P). იწ (CH₂Cl₂): ν(CO) 2065 (საშ.), 2007 (ძ.ძლ.), 1978 (საშ. გაფართ.), 1943 (საშ.) სმ⁻¹. C₄₀H₂₄AuFeO₈PR₂ გამოთვლილია: C, 37.28; H, 1.88. ნაპოვნია: C, 36,94; H, 1.76%.

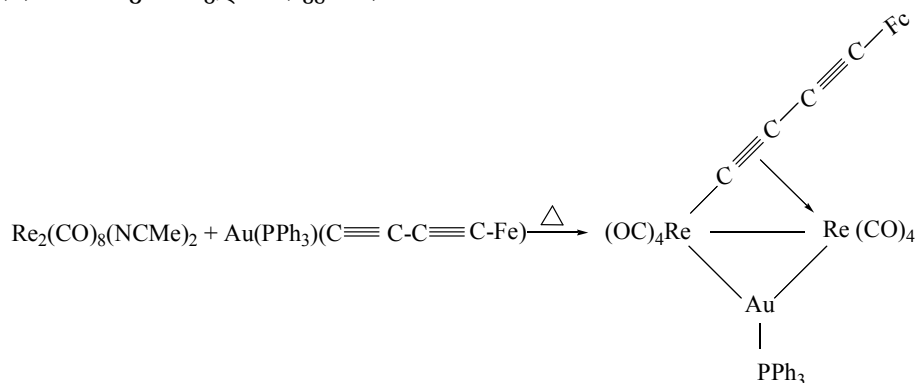
Re₄(AuPPh₃)(μ₄-C₂)(μ₃-C₂Fc)(NCMe)(CO)₁₃ (5) სინთეზი. Au(PPh₃)(C₄Fc)(128 მგ, 0.186 მმოლი) და Re₂(CO)₈(NCMe)₂ (126 მგ, 0.186 მმოლი) ნარევეს შერეულ ტოლუოლში (60 მლ) ურევენენ 92⁰C 5 სთ განმავლობაში. რეაქციის მონიტორინგს ატარებდნენ თვქ მეთოდით სილიკაგელზე (ელუენტი: ჰექსანი-დიქლორმეთანი 1:1). ხსნარის შეფერილობა იცვლებოდა ნარინჯისფერიდან ყავისფრამდე. გაცივების შემდეგ ტოლუოლს აშორებდნენ ვაკუუმზე და ნარჩენის ქრომატოგრაფირებას ახდენდნენ სვეტზე სილიკაგელით. გამოყოფილი იქნა 3 ფრაქცია: ნარინჯისფერი – ელუირდებოდა ჰექსანი-დიქლორმეთანი 3:1 ნარევით და შეიცავდა კომპლექსს **4** (7 მგ), წითელი ფრაქცია (ელუენტი ჰექსანი-დიქლორმეთანი 2:1) შეიცავდა არაიდენტიფიცირებულ ნაერთს (12 მგ) და წითელ-ნარინჯისფერი (ელუენტი ჰექსანი-დიქლორმეთანი 1:1) შეიცავდა კომპლექსს **5**, რომელიც გამოყოფილ იქნა წითელ-ნარინჯისფერ კრისტალური ფხვნილის სახით (63 მგ, 13 %). ბმრ ¹H (CDCl₃): δ 2.17 (s, 3H, NCCH₃), 4.09 (s, 5H, C₅H₅), 4.30 (გაფართ. t, 2H, C₅H₄), 4.73 (გაფართ. 2H, C₅H₄), 7.3-7.6 (m, 15H, C₆H₅). ბმრ ³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 72.46 (s, 1P). იწ (CH₂Cl₂): ν(CO) 2033 (საშ.), 2019 (ძ.ძლ.), 2006 (ძ.ძლ.), 1992 (ძ.ძლ.), 1964 (საშ., გაფართ), 1945 (საშ. გაფართ), 1920 (ძ.ძლ. გაფართ) სმ⁻¹. C₄₇H₂₇AuFeN₀₁₃Pre₄. გამოთვლილია: C, 30.64; H, 1.47; N, 0.76. ნაპოვნია: C, 30.39; H, 1.41; N, 0.74 %.

რენტგენოსტრუქტურული კვლევა.

მონოკრისტალების რენტგენოდიფრაქციული ექსპერიმენტები ტარდებოდა დიფრაქტომერზე BRUKER SMART APEX II (გრაფიტის მონოკრომატორი, Mo-K α გამოსხივება, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, თ-სკანირების ტექნიკა, T=100 (2)K). პროგრამა APEX II გამოყენებულ იქნა სტრუქტურული მონაცემების დაჯამების, არეკვლის ინდექსაციის, მესრის კონსტანტების განსაზღვრის, არეკვლის ინტენსივობის ინტეგრირების, შთანთქმის მასშტაბირებისა და კორექციისათვის [11]. პროგრამა SHEXTL კი სივრცითი ჯგუფებისა და სტრუქტურის განსაზღვრის, დაზუსტების, გრაფიკული გამოსახულების და სტრუქტურის აღწერისათვის. სტრუქტურები დადგენილი იყო პირდაპირი მეთოდით და დაზუსტდა უმცირესი კვადრატების სრული – მატრიცული ტექნიკით F² მიმართ ანიზოტროპული თერმული პარამეტრებით ყველა არაწყალბადური ატომის მიმართ. წყალბადის ყველა ატომი გეომეტრიულად იქნა განლაგებული და შევიდა სტრუქტურული ფაქტორების ანგარიშში მხედრის მოძრაობის მოახლოებისას [12].

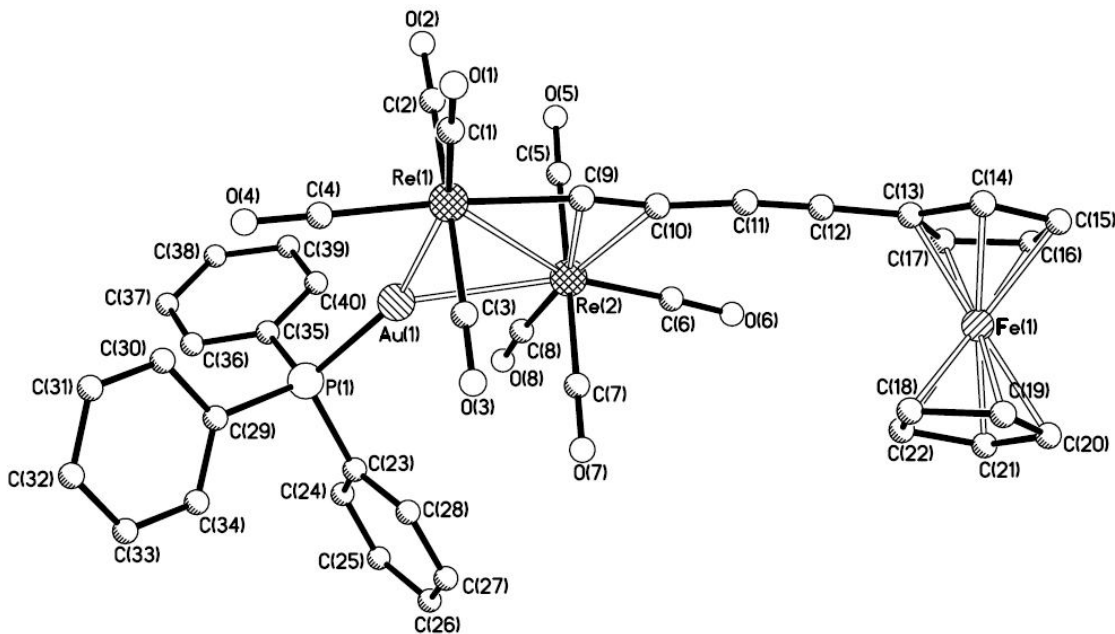
შედეგები და განსჯა.

კომპლექსის 2 ბის-ფეროცენილბუტადინილური ანალოგის, კლასტერის 3 სინთეზის მიზნით ჩვენ ჩავატარეთ Re₂(CO)₈(NCMe)₂-ის რეაქცია ოქროს კომპლექსთან Au(PPh₃)(C₄Fc). თერმული რეაქციით (ტოლუოლი, 90⁰C, 1 სთ) მიიღება სამბირთვიანი ოქრო-რენიუმის კომპლექსი Re₂(AuPPh₃)(μ -C₄Fc)(CO)₈ (4) 36 % გამოსავლით (სქემა 1).



აღსანიშნავია, რომ ადრე შესწავლილ მსგავს რეაქციაში Re₂(CO)₈(NCMe)₂ და Au(PPh₃)(C₂Fc) შორის Re₂(AuPPh₃)(μ -C₂Fc)(CO)₈ (1) კომპლექსთან ერთად მიიღებოდა წითელი კომპლექსი Re₄(AuPPh₃)₂(μ_3 -C₂Fc)₂(CO)₁₂ (2) დაბალი გამოსავლით [4]. მოგვიანებით დადგინდა, რომ კომპლექსი 2 შესაძლებელია მომზადდეს მაღალი გამოსავლით კომპლექსი 1 თერმოლიზით [5]. მაგრამ როცა რეაქცია ჩატარებულ იქნა 1 სქემის შესაბამისად, წარმოქმნილი პროდუქტების ნარევი არ შეიცავდა Re₄(AuPPh₃)₂(μ_3 -C₄Fc)(CO)₁₂ (3) (არაიდენტიფიცირებული წითელი კომპლექსის, რომელიც ამ ნარევიში ძალიან მცირე რაოდენობით იყო, ბმრ სპექტრში ³¹P{¹H} ქიმიური ძვრადობა მკვეთრად განსხვავდება 2 კომპლექსის ასეთივე მონაცემისაგან).

4 კომპლექსის სპექტროსკოპიული მონაცემები მსგავსია ფეროცენილბუტადინილური 1 კომპლექსის მონაცემებისა, რაც მათი სტრუქტურების მსგავსებაზე მიუთითებს. 4 კომპლექსის ბმრ სპექტრში ³¹P{¹H} ჩანს სინგლეტი δ 81.7 მ.ე. (კომპლექსში ფოსფორის ბირთვის სიგნალი შეიმჩნეოდა δ 82.1 მ.ე.). კომპლექსის 4 ¹H ბმრ სპექტრში ფეროცენილური ჯგუფის პროტონული სიგნალები შეიმჩნევა δ 4.26 (t, J_{H-H}=1.7 ჰც, 2H), 4.27 (c, 5H), და 4.56 (t, J_{H-H}=1.7 ჰც, 2H); PPh₃-ის ფენილის ჯგუფის პროტონები კი 7.52-7.57 მ.ე. უბანში. 4 კომპლექსი დახასიათებულია აგრეთვე მონოკრისტალის რენტგენოსტრუქტურული კვლევით (ნახ. 1). ამ კვლევამ ვერ გამოავლინა რაიმე შესამჩნევი განსხვავება Re(1) და Re(2) ატომებთან ორგანული ზიდური ლიგანდების შეკავშირების ფეროცენილბუტადინილური კომპლექს 1-თან შედარებით [4].



ნახ. 1. სამბირთვიანი ოქრო-რენიუმის კომპლექსის $Re_2(AuPPh_3)(\mu-C_4Fc)(CO)_8$ (4) მოლეკულური სტრუქტურა

ბის-ბუტადინილური კლასტერის $Re_4(AuPPh_3)_2(\mu_3-C_4Fc)(CO)_{12}$ (3) მიღების მცდელობისას ჩვენ შევცვალეთ რეაქციის პირობები $Re_2(CO)_8(NCMe)_2$ და $Au(PPh_3)(C_4Fc)$ შორის. რეაქციის ჩატარებისას ტოლუოლში $92^\circ C$ ტემპერატურაზე 5 სთ-ის განმავლობაში, $Re_2(AuPPh_3)(\mu-C_4Fc)(CO)_8$ (4) ნარინჯისფერ კომპლექსსა და დაბალი გამოსავლით მიღებულ ზემოთაღნიშნულ არაიდენტიფიცირებულ წითელ კომპლექსთან ერთად, წარმოიქმნება ნარინჯისფერ-წითელი კლასტერი $Re_4(AuPPh_3)(\mu_4-C_2)(\mu_3-C_2Fc)(NCMe)(CO)_{13}$ (5), რომელიც შესწავლილია რენტგენოსტრუქტურული მეთოდით.

კლასტერი 5 იწ სპექტრი შეიცავს მხოლოდ ტერმინალური CO ჯგუფების ზოლებს. $^{31}P\{^1H\}$ ბმრ სპექტრში აღინიშნება სინგლეტი δ 72.46 მ.ე. 1H ბმრ სპექტრში მდებარეობს კოორდინირებული აცეტონიტრილის მეთილის ჯგუფის სინგლეტი δ 2.17 მ.ე. (3H); ფეროცენული ჯგუფის პროტონები δ 4.09 (5H), 4.30 (გაფართ. ტრიპლეტი, 2H) და 4.73 მ.ე. (გაფართ. სინგლეტი, 2H); PPh_3 -ის ფენილის ჯგუფის პროტონები შეინიშნება δ 7.3-7.6 (m, 15H). როგორც მე-2 ნახაზიდან ჩანს, მოლეკულა 5 შეიცავს Re(1), Re(2) და Re(3) ატომებისგან შედგენილ ტირენიუმის ჩონჩხს. მანძილები Re(1)-Re(2) და Re(1)-Re(3), 2.9823(5) და 2.8917(5) Å შესაბამისად, წარმოადგენს დამაკავშირებელს (უფრო დაშორებული ატომები Re(1)-Re(2) დაკავშირებულია ხიდური $Au(PPh_3)$ ფრაგმენტთან); მანძილი Re(2)...Re(3) (3.5909(5) Å) არ არის დამაკავშირებელი. რენიუმის სამი ატომიდან თითოეული კოორდინირებს სამ CO ტერმინალურ ჯგუფს. კლასტერი 5 ზოგიერთი ატომებს შორის ბმის სიგრძის და კუთხეების მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში 1.

კომპლექს 5 სტრუქტურის ყველაზე უფრო შესამჩნევ თავისებურებას წარმოადგენს ორი ფრაგმენტის, μ_4-C_2 და μ_3-C_2Fc , არსებობა, რომელიც წარმოქმნილია ბუტადინილური ლიგანდის ერთმაგი C-C ბმის გახლეჩის გზით. დიკარბიდული ლიგანდი წარმოქმნის σ -ბმას Re(1) და Re(4) ატომებთან (უკანასკნელს აქვს ოქტაედრული გარემოცვა და ფრაგმენტში Re(4)(CO)₄(NCMe) C(29)-Re(4) σ -ბმასთან ცის მდგომარეობაში განლაგებულია აცეტონიტრილური ლიგანდი), და π -კოორდინაციას Re(2) და Re(3) ატომებთან. მანძილი C(28)-C(29) დიკარბიდულ ლიგანდში ტოლია 1.273(13)Å და ახლოა ნაპოვნ ასეთივე მონაცემებთან მულტიდაკავშირებული დიკარბიდული ლიგანდების შემცველ კლასტერებში [13,14]. ფეროცენილ-ალკინილური ლიგანდი C_2Fc კოორდინირებულია მეტალური ჩონჩხის რენიუმის სამივე ატომთან ჩვეულებრივი და $\mu_3-\eta^1: \eta^2: \eta^2$ მეთოდით; როგორც კარბიდული ლიგანდი, ის წარმოქმნის σ -ბმას Re(1) და π -ბმას Re(2) და Re(3) ატომებთან. ამრიგად, μ_4-C_2 და μ_3-C_2Fc ლიგანდები დონორებენ შესაბამისად ექვს და ხუთ

ელექტრონს.

თუმცა მეტალთა კლასტერებში დიინის C-C ბმის გახლეჩა ადრეც შეინიშნებოდა, კომპლექს 5 წარმოქმნა, როგორც ჩანს, უნდა იყოს C-C ბმის გახლეჩის პირველი მაგალითი რენიუმის კარბონილურ კლასტერზე. თერმული დეკარბონილირებით მდულარე ოქტანში დიინური ჯაჭვის C-C ბმის გახლეჩის შესახებ ადრევე იყო ცნობილი ოსმოუმის კლასტერებისათვის $Os_3(\mu_3-RC_2C\equiv CR)(\mu-CO)(CO)_9$ (R=Ph, ^tBu ან SiMe₃) [15] და $Os_3(\mu_3-RC_2C\equiv CR)(\mu-CO)(CO)_9$ (R=Fc) [16], რის შედეგადაც წარმოიქმნება ნონაკარბონილური კლასტერები $Os_3(\mu_3-2\eta^2-C_2R)(\mu-\eta^1-C_2R)(CO)_9$. ცნობილია აგრეთვე PhC≡C-C≡CPh გახლეჩა Ni(cod)₂-ისა (cod=ციკლოოქტადენი) და dppm (dppm=Ph₂PCH₂PPh₂) ურთიერთქმედებისას, რის შედეგადაც მიღებულია $NNi_3(\mu_3-\eta^1-C_2Ph)_2(\mu-dppm)_3$, სადაც C₂Ph ფრაგმენტი კოორდინირებულია $\mu_3-\eta^1$ მეთოდით [17].

ცხრილი 1. 5 კლასტერის ზოგიერთი ატომებს შორის ბმის სიგრძის და კუთხის მნიშვნელობები

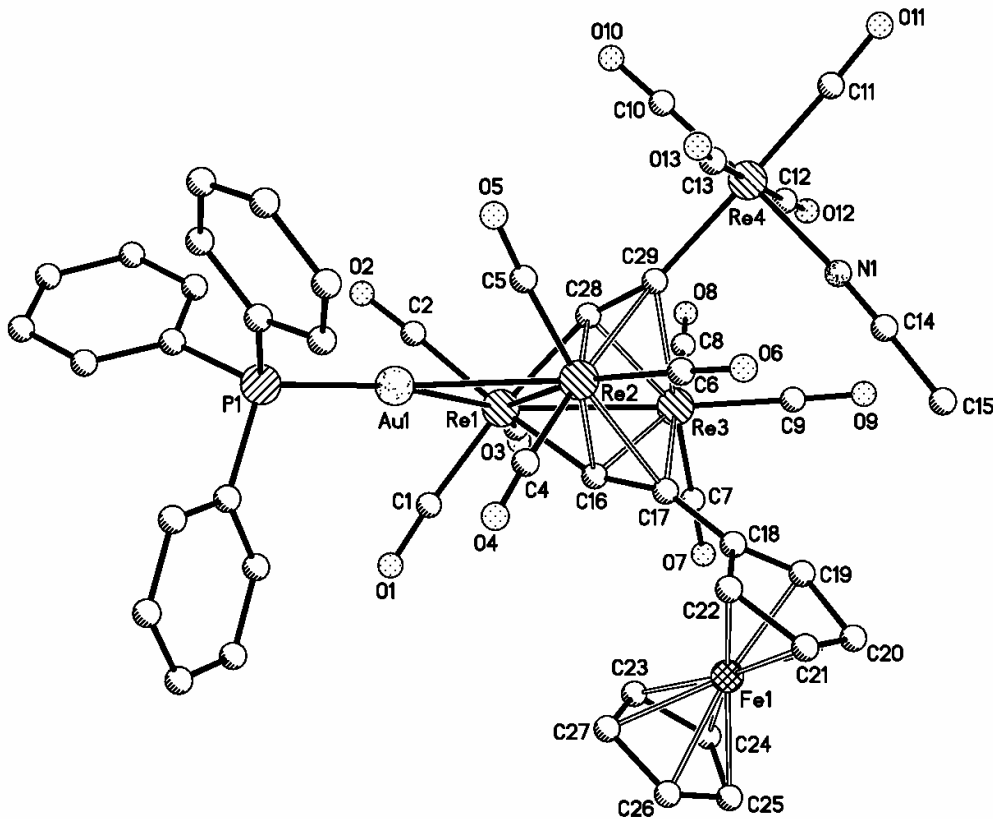
ბმა	d/ Å	კუთხე	ა/გრად
Re(1)-C(1)	1.956(10)	C(1)-Re(1)-C(2)	94.0(4)
Re(1)-C(2)	1.972(9)	C(3)-Re(1)-C(16)	106.2(3)
Re(1)-C(16)	2.082(8)	C(1)-Re(1)-C(16)	90.2(3)
Re(1)-C(28)	2.124(9)	C(2)-Re(1)-C(16)	167.4(3)
Re(1)-Au(1)	2.7597(5)	C(3)-Re(1)-C(28)	108.5(4)
Re(1)-Re(3)	2.8917(5)	C(1)-Re(1)-C(28)	161.1(3)
Re(1)-Re(2)	2.9823(5)	C(2)-Re(1)-C(28)	97.4(3)
Re(2)-C(6)	1.907(9)	C(16)-Re(1)-C(28)	75.7(3)
Re(2)-C(4)	1.910(9)	C(3)-Re(1)-Au(1)	151.3(3)
Re(2)-C(5)	1.936(9)	C(1)-Re(1)-Au(1)	74.6(3)
Re(2)-C(16)	2.295(8)	C(2)-Re(1)-Au(1)	73.5(3)
Re(2)-C(28)	2.346(8)	C(16)-Re(1)-Au(1)	96.2(2)
Re(2)-C(17)	2.479(9)	C(28)-Re(1)-Au(1)	94.1(2)
Re(2)-C(29)	2.541(9)	C(3)-Re(1)-Re(3)	73.6(3)
Re(2)-Au(1)	2.8704(5)	C(1)-Re(1)-Re(3)	126.7(3)
Re(3)-C(7)	1.909(10)	C(2)-Re(1)-Re(3)	132.1(2)
Re(3)-C(8)	1.911(10)	C(16)-Re(1)-Re(3)	51.3(2)
Re(3)-C(9)	1.916(10)	C(28)-Re(1)-Re(3)	52.5(2)
Re(3)-C(16)	2.273(9)	Au(1)-Re(1)-Re(3)	135.156(16)
Re(3)-C(28)	2.322(8)	C(3)-Re(1)-Re(2)	148.9(3)
Re(3)-C(17)	2.434(9)	C(1)-Re(1)-Re(2)	109.8(3)
Re(3)-C(29)	2.579(9)	C(2)-Re(1)-Re(2)	117.3(2)
Re(4)-C(10)	1.921(11)	C(16)-Re(1)-Re(2)	50.1(2)
Re(4)-C(11)	1.942(11)	C(28)-Re(1)-Re(2)	51.4(2)
Re(4)-C(13)	1.998(12)	Au(1)-Re(1)-Re(2)	59.838(11)
Re(4)-C(12)	2.006(12)	C(3)-Re(1)-C(2)	85.9(4)

Co₂(CO)₈-ის ურთიერთქმედებით $Ru(\mu_3-\eta^2-PhC_2C\equiv CPh)(\mu-dppm)(CO)_8$ (ბენზოლ/ჰექსანი) წარმოიქმნება კომპლექსი $Co_2Ru_3(\mu_4-C_2Ph)(\mu_3-C_2Ph)(\mu-dppm)(\mu-CO)_2(CO)_9$ [18]. მიიჩნევენ, რომ ელექტროდონორული ლიგანდის არსებობა ხელს უწყობს დიინის გახლეჩას. ტრიოსმოუმის კლასტერი $Os_3(CO)_{10}[PhC_4W Cp^*(CO)_3]$ (Cp^{*}=C₅Me₅), რომელიც მიღებულია $Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$ -ის Cp^{*}W(CO)₂(C₄Ph)-თან რეაქციით, შემდგომი გაცხელებით ტოლუოლში (110⁰C, 1 საათი) იძლევა აცეტილენიდ-დიკარბიდულ კომპლექსს $Cp^*W Os_3(\mu_4-C_2)(\mu_3-C_2Ph)(CO)_9$ [14]. როგორც ვხედავთ, ჩვენს მიერ მიღებული რენიუმის კომპლექსი დიინის ბმას ხლეჩავს შედარებით რბილ პირობებში ვიდრე ოსმოუმის კარბონილური კლასტერები.

$Re_2(AuPPh_3)(\mu-C_4Fc)(CO)_8$ (4) კომპლექსის თერმოლიზისა და $Re_2(CO)_8(NCMe)_2$ და $Au(PPh_3)(C_4Fc)$ შორის რეაქციის პირობების ვარირებით ჩვენ მივიღეთ სასურველი ბის-დიინილური კომპლექსის $Re_4(AuPPh_3)_2(\mu_3-C_4Fc)(CO)_{12}$ (3) წარმოქმნის მტკიცებულება. სარეაქციო ნარევის

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ბმრ სპექტრში დარეგისტრირებულია სიგნალი δ 90.26 მ.ნ., რომელიც პრაქტიკულად ემთხვევა ბის-ალკენილური კომპლექსის **2** სიგნალს (δ 90.40 მ.ნ.) [5]. მაგრამ მინარევების მცირედ განსხვავებული R_f აბრკოლებს ინდივიდუალური სახით კომპლექს **3** გამოყოფას.

კომპლექსები **4** და **5** შესწავლილ იქნა ციკლური ვოლტამეტრიით. ნაჩვენებია, რომ **4** და **5** კომპლექსების შექცევადი ერთელექტრონიანი დაჟანგვა მიმდინარეობს ფეროცენის ერთეულზე. კომპლექსი **4** იჟანგება უფრო ადვილად, ვიდრე შესაბამისი კომპლექსი **1** ($\Delta E^0=0.28\text{V}$). როგორც ჩანს, C_2 ხილიდან C_4 ხილამდე გადასვლა იწვევს ფეროცენზე ელექტრონული სიმკვრივის შესამჩნევ ზრდას. კლასტერი **5** დაჟანგვა რამდენადმე გამწვანებულია **4** შედარებით ($\Delta E^0=0.06\text{V}$). კომპლექსების **4** და **5** დაჟანგვის პოტენციალების მცირედ განსხვავებული მნიშვნელობები მიგვანიშნებს ახლო ელექტრონულ სიმკვრივეზე Fc -ფრაგმენტებს შორის ორივე კლასტერში. **5** კლასტერში ლიგანდის $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2\text{Fc}$ ფეროცენის ჯგუფის დაჟანგვა მიმდინარეობს 0.27 V, ე.ი. რამდენადმე უფრო ძნელად, ვიდრე ადრე შესწავლილი კლასტერ **2** პირველი $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2\text{Fc}$ ჯგუფის დაჟანგვა (0.156V) [5].



ნახ. 2. $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ კლასტერის მოლეკულური სტრუქტურა

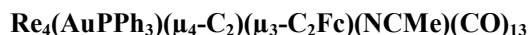
დასკვნა.

ამრიგად, ოქრო-რენიუმის კომპლექსები **4** და **5** სინთეზირებულია $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ -ის $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{Fc})$ -თან ურთიერთქმედებით. **5** კომპლექსის წარმოქმნას თან სდევს ბუტადიინილურ ლიგანდში C-C ბმის გახლეჩა, რის შედეგადაც მოლეკულაში ჩნდება დიკარბილული $\mu_4\text{-C}_2$ და ალკენილური $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$ ლიგანდები. **5** კომპლექსის წარმოქმნისას ბუტადიინილურ ლიგანდის გახლეჩის სიადვილე აჩვენებს, რომ ორგანულ ნაერთთა ქიმია რენიუმის კარბონილური კლასტერების შემთხვევაში ისეთივე მდიდარი და სშირად მოულოდნელი, შეიძლება იყოს როგორც ეს დამახასიათებელია რუთენიუმისა და ოსმიუმის კლასტერებისთვის.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. D.J.Low, M.I.Bruce, Adv. Organomet. Chem. 2001, 48 , 71.
2. A.A.Koridze, Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2000, 49, 1135.
3. A.A.Koridze, Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2000, 49, 1.
4. A.A.Koridze, V.I.Zdanovich, A.M.Sheloumov, F.M.Dolgushin, M.G.Ezernitskaya, P.V.Petrovskii, Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2001, 50, 2441.
5. A.A.Koridze, A.M.Sheloumov, F.M.Dolgushin, M.G.Ezernitskaya, E.Rosenberg, A.Sharmin, M.Ravera, Organometallics 2008, 27, 6163.
6. P.J.Low, N.J.Brown. J. Cluster Sci. 2010,21, 235.
7. S.C. Jones, S. Barlow, D. O’Hare, Chem.-Eur. J. 2005, 11, 4473.
8. G.L. Xu, R.T. Crutchley, M.C. De Rosa, Q.J. Pan, H.X. Zhang, X. Wang, T. Ren, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13354.
9. A.Albinati, F. Fabrizi de Biani, P.Leoni, L.Marchetti, M.Pascuali, S.Rizzato, P.Zanello. Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 5701.
10. A.B.Antonova, M.I.Bruce, B.G.Ellis, M.Gaudio, P.A.Humphrey, M.Jervic, G.Melino, B.K.Nicholson, G.J.Perkins, B.W.Skelton, B.Stapleton, A.H.White, N.N.Zaitseva. Chem. Commun. 2004, 960.
11. APEX II Software Package, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317, 2005.
12. G.M. Sheldrick, Acta Cryst. 2008, A64, 112.
13. M.I. Bruce, M.R. Snow, E.R.T. Tiekink, M.L. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 701.
14. T.-K.Huang, Y.Chi, S.-M.Peng, G.-H.Lee, S.-L.Wang, F.-L.Liao, Organometallics 1995, 14, 2164.
15. A.J. Deeming, M.S.B. Felix, D. Nuel, Inorg. Chim. Acta, 1993, 2133.
16. R.D. Adams, B. Qu, M.D. Smith, T.A. Albright, Organometallics , 2002, 212970.
17. M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, K. Hachiya, Inorg. Chim. Acta, 1995, 233, 1.
18. M.I. Bruce, N.N. Zaitseva, B.W. Skelton, A.H. White, J. Cluster Sci. 1996 , 7, 109.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF TETRARHENIUM-GOLD CLUSTER



Roin V. Chedia, Oliko I. Lekashvili*, Tsiala V. Kakulia*, Lili K. Janiashvili*, Marina Beroshvili*, Alexey M. Sheloumov**, Fedor M. Dolgushin**, Alexander F. Smol’yakov**, Avthandil A. Koridze***

**Institute of Organometallic Chemistry, I. Javakhishvili Tbilisi State University,*

***A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow*

To summarize, gold-rhenium clusters $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (**4**) and $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (**5**) were synthesized by the reaction of $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{Fc})$ with $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$. The formation of **5** is accompanied by the cleavage of the C–C bond of the parent butadiynyl ligand to form the dicarbide $\mu_4\text{-C}_2$ and alkynyl $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$ ligands. Easy cleavage of the butadiynyl ligand upon formation of **5** demonstrates that chemistry of unsaturated organics on rhenium carbonyl clusters can be as rich and often unexpected as is typical of ruthenium and osmium clusters.

ჰეტერომოდულური მემბრანული ბორის კარბიდის ფუნქცია

არჩილ მიქელაძე*, მარინა ანთაძე*, ოთარ ცაგარეიშვილი*, არჩილ გაჩეჩილაძე*, დომენტი გაბუნია*,
 ბორის მარგვეციანი*, ტიტე წულაძე*, ქეთევან სარაჯიშვილი, როინ ჭვია
 *ვერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ბორის კარბიდი ხასიათდება უნიკალური ფიზიკურ-ქიმიური და მექანიკური თვისებებით, დრეკადობის მაღალი მოდულით, სიმტკიცე/სიმკვრივის მაღალი თანაფარდობით, გაზრდილი ცვეთადმდეგობით, მაღალი ბალისტიკური წინააღმდეგობით და სხვ. მიუხედავად ამისა, მისი გამოყენება მანქანათმშენებლობაში შეზღუდულია დაბალი თბოგამტარებლობის, სიმყიფის, დაბალი დარტყმის სიბლანტის და ნაკეთობების მაღალი თვითღირებულების გამო. ამჟამად დიდი ყურადღება ეთმობა ბორის კარბიდის ფუნქციურ მეტალოკერამიკული ე.წ. ჰეტერომოდულური კომპოზიციური მასალების მიღებას, რომელიც შეიცავს B₄C და პლასტიკურ შემკვრელს – მეტალურ ფაზას. შესაბამისი მეტალური ფაზის შერჩევის შემთხვევაში შენარჩუნებულ იქნება ბორის კარბიდის უნიკალური თვისებები, დარტყმითი სიბლანტისა და თბოგამტარებლობის უნარის შექნის ფონზე. ეფექტური ჰეტერომოდულური მასალების მიღება შესაძლებელი იქნება თუ B₄C ფუნქციური იქნება ულტრადისპერსული და მეტალური შემკვრელს ექნება მაღალი ადგეზია და დაბალი რეაქციისუნარიანობა მის მიმართ. დაშუშავებულია ბორის კარბიდის ფუნქციურ მეტალოკერამიკული კომპოზიციური მასალის მიღების ტექნოლოგია, რომელიც დაფუძნებულია ამორფული ბორის, კარბოჯაჭვური პოლიმერის და მეტალთა მარილების შემცველი პრეკურსორების პიროლიზზე (900-1100°C). მიღებული კომპოზიციური ფუნქციონის შედეგად ბორის კარბიდისა და შემკვრელი მეტალის - ნანოსტრუქტურულ ნაწილაკებისაგან. მიღებული კომპოზიციური მასალის დარტყმითი სიბლანტის, ლუნვაზე სიმტკიცის ზღვარის და თერმული გაფართოების კოეფიციენტის შესწავლით დადგინდა ექსტრემალურ პირობებში მომუშავე ცვეთადმდევი ნაკეთობების დამზადების პერსპექტივა.

შესავალი. თანამედროვე მანქანათმშენებლობა, ატომური ენერგეტიკა, ავიაკოსმოსური ტექნოლოგიები მოითხოვს ახალი თაობის საკონსტრუქციო მასალებს, რომლებშიც შერწყმულია ისეთი თვისებები, როგორცაა სიმტკიცე, სისალე, ცვეთადმდეგობა, ქიმიური ინერტულობა, დარტყმის სიბლანტე, თბოგამტარებლობა, რადიაციული მდგრადობა. ბორის კარბიდი ხასიათდება უნიკალური ფიზიკურ-ქიმიური და მექანიკური თვისებებით, მაგალითად: დრეკადობის მაღალი მოდულით, სიმტკიცე/სიმკვრივის მაღალი თანაფარდობით, გაზრდილი ცვეთადმდეგობით, მაღალი ბალისტიკური წინააღმდეგობით და სხვ. ამჟამად დიდი ყურადღება ეთმობა ბორის კარბიდის უნიკალური რადიაციული მდგრადობა, რომელიც მკვეთრად იცვლება იზოტოპური შედგენილობის შეცვლით. ბორის სტაბილური იზოტოპები (¹⁰B და ¹¹B) ნეიტრონის შთანთქმისკვეთით შვიდი რიგით განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან (¹⁰B-3840 barn, ¹¹B-0.005 barn.). შესაბამისად, ბორის იზოტოპური შედგენილობის ცვლილებით შესაძლებელია, როგორც ნეიტრონგამჭირვალე, ასევე ნეიტრონშთანთქმელი კერამიკული მასალების მიღება. მიუხედავად ბორის კარბიდის უნიკალური თვისებებისა, მისი გამოყენება მანქანათმშენებლობაში შეზღუდულია დაბალი თბოგამტარებლობის, სიმყიფის, დაბალი დარტყმის სიბლანტის და ნაკეთობების მაღალი თვითღირებულების გამო [1-5].

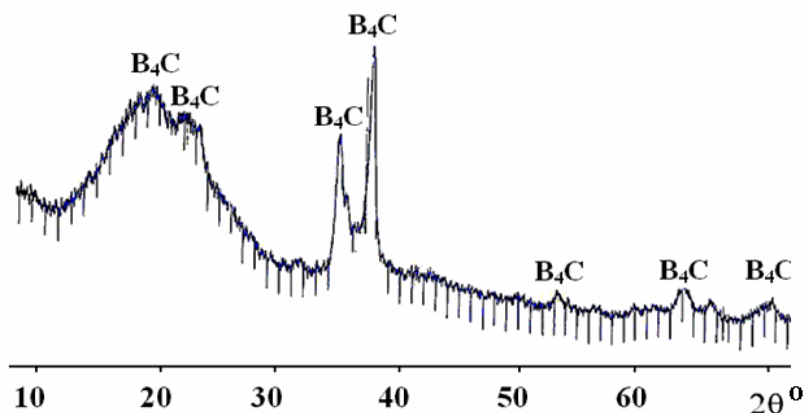
ამჟამად დიდი ყურადღება ეთმობა ბორის კარბიდის ფუნქციურ მეტალოკერამიკული ე.წ. ჰეტერომოდულური კომპოზიციური მასალების მიღებას, რომელიც შეიცავს მაღალმოდულიან B₄C და პლასტიკურ შემკვრელს - მეტალურ ფაზას. ასეთი მეტალოკერამიკული მასალები ხასიათდება მაღალი მდგრადობით გარე ზემოქმედების მიმართ, რადგან ჰეტერომოდულიანი სტრუქტურა ხელს უწყობს გამონთავისუფლებული დრეკადი ენერგიის შთანთქმას (გაბნევის) ბზარების წარმოქმნისას და მისი გავრცელების ფრონტის ჩაქრობას. ამ მასალების სამუშაო ზონა შედგება ბორის კარბიდის ნაწილაკებისაგან, რომელიც შეკრულია მეტალური ფაზით. მეტალური ფაზის სწორი შერჩევის შემთხვევაში შენარჩუნებულ იქნება ბორის კარბიდის უნიკალური თვისებები, დარტყმითი სიბლანტისა და თბოგამტარებლობის უნარის შექნის ფონზე. აქვე აღვნიშნავთ, რომ თხევადფაზური შეცხობის გამო, მკვეთრად შემცირდება ბორის კარბიდის ნაწილაკების კონსოლიდაციის ტემპერატურა (<1200°C).

ჰეტერომოდული მასალების ტექნოლოგიების შემუშავებისა და სრულყოფისათვის აუცილებელია თხევად და მყარ ფაზებს შორის დასველების და დიფუზიის პროცესების მართვა. ძალზე პრობლემური

საკითხია კომპოზიტის ნაწილაკების გამყოფ საზღვარზე არასასურველი ფაზების წარმოქმნის თავიდან აცილება. პერსპექტიული მეტალოკერამიკის შექმნისთვის აუცილებელია ბორის კარბიდის და შემკვერელი მეტალურ კომპონენტებს შორის მაღალი ხარისხის ადგენა, კარბიდის სტრუქტურის დეგრადაციის გარეშე. ამჟამად დაშუშავებულია ისეთი მეტალოკერამიკული კომპოზიციების მიღების მეთოდები, როგორცაა B_4C-Al , B_4C-Ti , B_4C-Ni და სხვ. მსოფლიოს წამყვან სამეცნიერო ცენტრებში, მსხვილ კორპორაციებსა და ფირმებში მიმდინარეობს ინტენსიური კვლევითი სამუშაოები ბორის კარბიდის ფუძეზე ახალი თაობის მეტალოკერამიკების მისაღებად. მაგრამ ჯერჯერობით მიღებული მასალების გამოყენების სფერო საკმაოდ შეზღუდულია გამყოფ ზადაპირზე გამოყოფილი მყიფე ბორიდების არსებობის გამო. ფაზათა შორის მიმდინარე პროცესებზე დიდი გავლენა აქვს B_4C ფხვნილის დისპერსიულობას. ეს განპირობებულია ზედაპირული შრეების გაზრდილი აქტივაციით. ცნობილია, რომ მარცვლის ზომის 1მკმ-დან 2-ნანომეტრამდე შემცირებით ნაწილაკთა ზედაპირზე მყოფი ატომების მოცულობითი წილი 80-90%-მდე იზრდება. ამიტომ ბორის კარბიდის ფხვნილის დისპერსიულობის ხარისხი მნიშვნელოვანი ფაქტორია და ეს თვისობრივად ცვლის ფაზათა შორის საზღვარზე მიმდინარე პროცესებს [6-10].

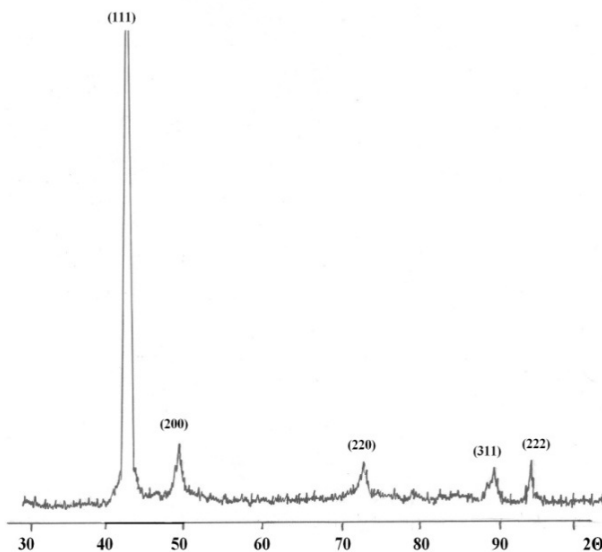
წინამდებარე სამუშაოს მიზანია ნანოკრისტალური ბორის კარბიდისა და შემკვერელი ფაზების ფხვნილების ერთ პროცესში სინთეზი და მათ საფუძველზე მაღალი დარტყმითი სიბლანტისა და სითბოგამტარებლობის ჰეტერომოდულური მეტალოკერამიკების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავება.

ექსპერიმენტული ნაწილი. ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის მისაღებად გამოყენებულ იქნა კარბოთერმული მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია ორგანულ და არაორგანული პრეკურსორების $900^{\circ}C-1300^{\circ}C$ პირობებში. პრეკურსორებად გამოყენებულ იქნა ჰიდროქსიდის ჯგუფის შემცველი ორგანული დაბალ- და მაღალმოლეკულური ნაერთები. შემკვერელი ფაზის მისაღებად გამოყენებულ იქნა $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ და TiH_2 . ბორის კარბიდის და შემკვერელი ფაზის ერთ პროცესში მიღება განხორციელდა შემდეგი მეთოდით: 5-10% პოლივინილის წყალხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში $85-90^{\circ}C$ უმატებენ ამორფული ბორის ფხვნილს (5-10 მკმ) და მანგანუმისა და სპილენძის ქლორიდების ხსნარებს. ნარევის ჰომოგენიზაცია გრძელდება 2 საათს შემდეგ კი $110-150^{\circ}C$ აშორებენ წყალს. მიღებულ შავ ფირფიტებს აქუცმაცებენ და ახურებენ ინერტულ ატმოსფეროში $400^{\circ}C$ 3 საათის განმავლობაში. წარმოქმნილ მასას ფქვავენ ბურთულებიან წისქვილში და ფხვნილს ახურებენ $1275^{\circ}C$ წყალბადის ნაკადში 3 სთ-ს. მიღებული $B_4C-Cu-Mn$ ფხვნილის კონსოლიდაცია ხორციელდება ნაპერწკლოვანი პლაზმური სინთეზის მეთოდით (SPS). სინთეზირებული ფხვნილები და მათი კონსოლიდაციით მიღებული ნიმუშები შესწავლილია რენდგენული დიფრაქციის და მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპის მეთოდებით. მიღებული ჰეტერომოდულური მეტალოკერამიკული მასალებისაგან დამზადებული ნაკეთობების გეომეტრიული ზომების სტაბილურობის შეფასების მიზნით შესწავლილია თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულება $20-800^{\circ}C$ ინტერვალში.



ნახ. 1 ბორის კარბიდის ულტრადისპერსული ფხვნილის დიფრაქტოგრამა

შედეგები და განსჯა. ჩვენს მიერ შემკვრელ ფაზად შერჩეულ იქნა მყარი ხსნარები სპილენძის ფუძეზე, მათ შორის [Cu-67% (მას) და Mn-33 % (მას)] და სპილენძ-ტიტანის შენადნობი [Cu-78(%მას), Ti-22% (მას)]. პოლივინილის სპირტისა და ამორფული ბორის ურთიერქმედებით მიღებული B₄C ფხვნილის და SPS მეთოდით კონსოლიდირებული მეტალოკერამიკის დიფრაქტოგრამა მოცემულია ნახაზებზე 1 და 2. მეტალოგრაფიული კვლევებით დადგენილია, რომ მეტალოკერამიკის კომპონენტები თანაბრად არიან განაწილებული და ხასიათდებიან მაღალი დისპერსულობით (100-300 ნმ). ნახაზზე 2. წარმოდგენილია B₄C-CuMn (Cu-67%, Mn-33%) კომპოზიციური მეტალოკერამიკის დიფრაქტოგრამა. დიფრაქტოგრამაზე დაიშვრება Cu-Mn-ის დიფრაქციული მაქსიმუმი, მაგრამ არ შეინიშნება B₄C-ის შესაბამისი მაქსიმუმები. რაც აიხსნება იმ გარემოებით, რომ მაღალი ელექტრონული სიმკვრივის მქონე Cu-Mn-ის შენადნობის მაქსიმუმები ფარავს დაბალი ელექტრონული სიმკვრივის მქონე მსუბუქი ელემენტებისაგან მიღებულ კარბიდის (B₄C) მაქსიმუმებს.



ნახ. 2. B₄C-CuMn (Cu-67%, Mn-33%) მეტალოკერამიკის დიფრაქტოგრამა

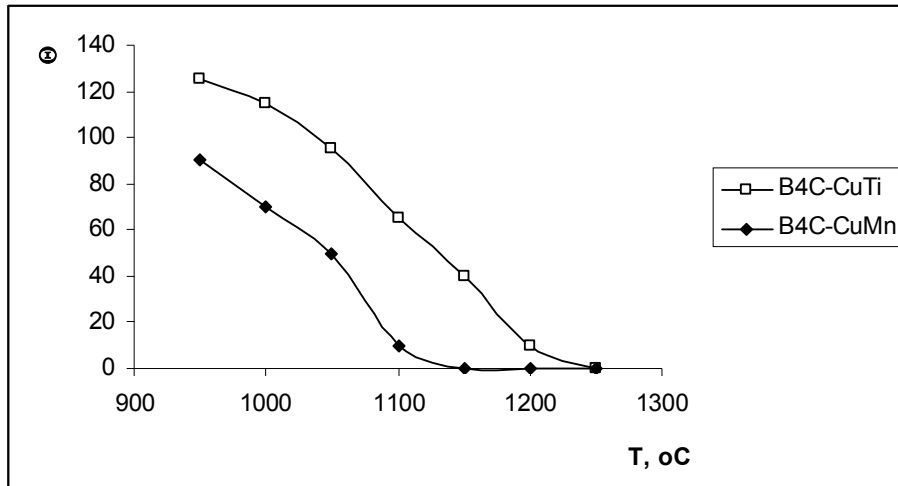
ბორის კარბიდსა და ლითონური შემკავშირებელს შორის ადგილობრივი პროცესები. მდგრადი მეტალოკერამიკის მიღების ერთერთი აუცილებელი პირობაა საღ არალითონურ მასალასა და ლითონურ შემკვრელს შორის მაღალი ადგილობრივი (W) უზრუნველყოფა $W = \sigma_{LG}(1 + \cos\theta)$, სადაც, σ_{LG} – გამძნარი ლითონის ზედაპირული ენერგიაა, ხოლო θ – დასველების კუთხე. დასველების კუთხის წონასწორული სიდიდე სამფაზა – მყარი-სითხე-აირი კაპილარულ სისტემაში განისაზღვრება ლაპლასის ფორმულით:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}$$

სადაც, σ_{LG} , σ_{SG} , და σ_{SL} – გამყოფი ზედაპირების კუთრი ზედაპირული ენერგებია. ამ სამი სიდიდედან სითხის ზედაპირული ენერგია (σ_{LG}) შედარებით მარტივად განისაზღვრება ექსპერიმენტულად სხვადასხვა მეთოდით. მაღალტემპერატურული ობიექტებისათვის უფრო მისაღებია “წოლილი” წვეთის მეთოდი. მაღალდნადი ნალღობების ზედაპირული ენერგები ლიტერატურაში ფართოდ არის ცნობილი და მოყვანილია სათანადო ცხრილებში.

რაც შეეხება ორ დანარჩენ სიდიდეს: მყარი ტანის-აირთან (σ_{SG}) და მყარი ტანის-სითხესთან ფაზათაშორის ზედაპირულ ენერგიებს ისინი ძნელად დასადგენია და სათანადო მონაცემებიც მწირია. ამიტომ დასველების კუთხეს (θ) როგორც წესი ექსპერიმენტალურად განსაზღვრავენ. შესწავლილი იქნა ბორის კარბიდისა და CuMn და CuTi-ის შენადნობების დასველების კუთხის ტემპერატურული დამოკიდებულება. ორივე შემთხვევაში შენადნობის გადნობის მომენტში წვეთი არ ასველებს ბორის კარბიდის ზედაპირს. შემდგომ დნობის ტემპერატურაზე დაყოვნებით, ან ტემპერატურის მომატებით

მცირდება დასველების კუთხე. როგორც ნახაზიდან 3 ჩანს, ორივე შენადნობი სრულად ასველებენ ბორის კარბიდს. $B_4C-CuMn$ და $B_4C-CuTi$ -ის სისტემების ადგილობრივი მახასიათებლების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ორივე სისტემაში მატრიცისა და შემაკავშირებელ შენადნობებს შორის დასველების კუთხე $\Theta \approx 0$, თუმცა $B_4C-CuMn$ -ის შემთხვევაში სრული დასველება 100° -ით ნაკლებ ტემპერატურაზე ($1150^\circ C$) მიმდინარეობს.



ნახ. 3. დასველების კუთხის θ ტემპერატურული დამოკიდებულება

$B_4C-CuMn$ მეტალოკერამიკის კომპაქტირება. კომპაქტური მეტალოკერამიკული მასალების მაღალი მექანიკური და საექსპლუატაციო მახასიათებლები მნიშვნელოვანწილად განპირობებულია კონსოლიდაციის პროცესის თავისებურებებით. ტრადიციული მეთოდებით ფხვნილების კომპაქტირების დროს ძირითადი პრობლემაა ნარჩენი ფორიანობის მაღალი დონე და მარცვლის ზომის ზრდის ინტენსივობა.

არატრადიციული სწრაფი კონსოლიდაციის მეთოდები საშუალებას იძლევა შევამციროთ მაღალი ტემპერატურის ზემოქმედების დრო, რაც თავის მხრივ განაპირობებს მარცვლის ზომების ზრდის შეზღუდვას და კომპაქტირებული ნიმუშების მაღალ სიმკვრივეს და წინააღმდეგობას ცნობილი მეთოდებიდან ჩვენს მიერ შერჩეული იქნა ნაპერწკლურ პლაზმური სინთეზის მეთოდი (SPS). SPS განხორციელებისას წინასწარ დაბალ წნევაზე კომპაქტირებულ ფხვნილში გამავალი იმპულსური დენი ნაწილაკების გამოყოფაზე ზედაპირზე წარმოქმნის მაღალი ენერგიის პლაზმურ განმუხტვას. SPS-ისთვის დამახასიათებელია: 1) გარე პარამეტრების (წნევა და ელექტრული დენი) კუმულირებული ზემოქმედება ფხვნილის კომპაქტირებასა და ფაზათა წარმოქმნაზე; 2) სწრაფი მოცულობითი გაზურება, რაც საშუალებას იძლევა შევამციროთ მარცვლის ზომის ზრდის კინეტიკა. SPS საშუალებას იძლევა განხორციელდეს პროცესი სწრაფი გაზურებით და გაცივებით. $B_4C-CuMn$ მეტალოკერამიკის კომპაქტირების პროცესი მიმდინარეობს ორ ეტაპად: პირველ ეტაპზე მიმდინარეობს ნიმუშის სასტარტო გაზურება და კომპაქტირების პროცესის აქტივაცია (პარამეტრებია: დაბეჭდვა - 10გ, დენი 500ა-მდე, საწყისი წნევა არაუმეტეს 2 მპა). მეორე ეტაპზე გამოიყენება ცვლადი დენი, რომელის ძალაც თანდათანობით იზრდება 500-დან 1600ა-მდე; წნევა იზრდება 2 მპა-დან 4 მპა-მდე. სრული ციკლის ხანგრძლივობა 2,5-3,5 წუთია. ტემპერატურული ფრონტის გადაადგილება პუანსონის ზედაპირიდან ნიმუშის ცენტრამდე და ფრონტის გადაადგილების სიჩქარე განპირობებულია დასაკომპაქტირებელი მასალის სითბოგამტარებლობით; $B_4C-CuMn$ ფხვნილოვანი მასალის კომპაქტირებისას ნიმუშის ტემპერატურული გრადიენტი ცენტრიდან მის ზედაპირამდე არ აღემატება $100^\circ C$.

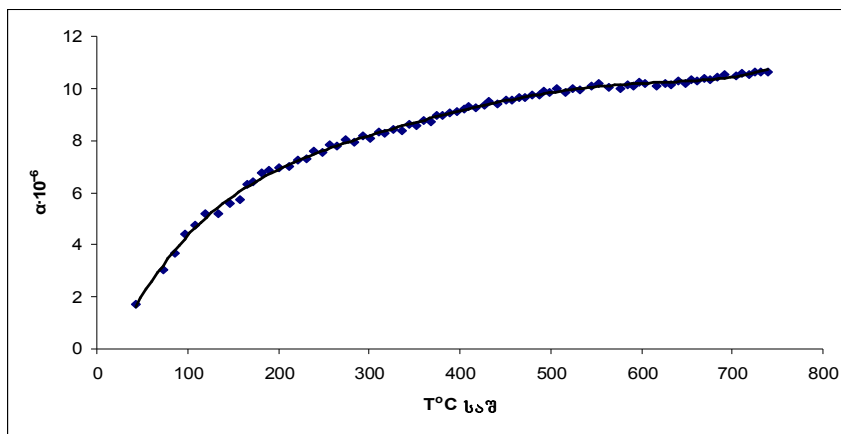
ბორის კარბიდის ფუძეზე მეტალოკერამიკის სიმტკიცის ზღვარი ღუნვაზე. ცნობილია, რომ შემაკავშირებელი მასალის შემცველობისგან დამოკიდებულებით იცვლება მეტალოკერამიკის ფიზიკურ-მექანიკური და ტექნოლოგიური თვისებები. ნახ.4-ზე წარმოდგენილია ღუნვაზე სიმტკიცის ზღვრის დამოკიდებულება $B_4C-CuMn$ მეტალოკერამიკაში $CuMn$ -ის მოცულობითი შემცველობაზე ოთანის ტემპერატურაზე. კომპოზიტში შემაკავშირებელი მასალის შემცველობის გაზრდით სიმტკიცე

იზრდება და აღწევს მაქსიმუმს 35 მას.%-ისას. შემაკავშირებელი ლითონის რაოდენობის შემდგომი გაზრდა კი პირიქით, ამცირებს სიმტკიცეს.

სიმტკიცის ზღვრის ცვლილების მრუდზე დამზერილი თავისებურებები განპირობებული უნდა იყოს მასალაში სხვადასხვა ტიპის რღვევებით, კერძოდ, ადგილი აქვს პლასტიურობიდან მყიფე მდგომარეობაში გადასვლას. როდესაც კომპოზიტი ბორის კარბიდის შემცველობა 60%-მდეა, მაშინ პლასტიური მატრიცა დიდი რაოდენობითაა და კომპოზიტის სიმტკიცეს განსაზღვრავს მყიფე ნაწილაკების და აგრეთვე გამყოფი ზედაპირების სიმტკიცე. რღვევა ხდება მატრიცის დენადობის ზღვარზე მეტი, მაგრამ შესაბამისი სიმტკიცის ზღვარზე ნაკლები დატვირთვის პირობებში.

შემაკავშირებელი მასალის მაღალი შემცველობის მქონე მეტალოკერამიკების (67 მას.% B₄C - 33 მას.% CuMn) რღვევის ზედაპირების ფრაქტოგრაფიულმა კვლევებმა გვიჩვენეს ბლანტი ტიპის რღვევები, რომლებიც ხასიათდებოდნენ ტალღისებური ზედაპირით. რღვევა ძირითადად ხორციელდებოდა მატრიცისა და შემაკავშირებლის გამყოფ ან ბორის კარბიდის მარცვალის საზღვრებზე. შემაკავშირებელი მასალის მცირე რაოდენობით შემცველობის შემთხვევაში (85% B₄C-15% CuMn) ადგილი ჰქონდა მყიფე რღვევას. რადგანაც კომპოზიტი პლასტიურ მდგენელს მცირე რაოდენობით შეიცავდა, რღვევის პროცესი მიმდინარეობდა ბზარების კატასტროფული განვითარების გზით, თუმცა შემაკავშირებელი მასალის მაღალი სიბლანტის გამო ადგილი ჰქონდა რღვევის პროცესის სტაბილიზაციას.

თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულება. მიღებული მეტალოკერამიკული მასალის გამოყენების ერთ-ერთი სფერო არის ექსტრემალურ პირობებში მომუშავე ცვეთამდევი ნაკეთობების დამზადება. ამდენად სამუშაოში შესწავლილი იქნა თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულება, რომელიც განაპირობებს ექსპლუატაციის პირობებში ნაკეთობის გეომეტრიული პარამეტრების შენარჩუნება. ნახ.4-დან B₄C-CuMn და B₄C-CuTi-ის სისტემების ადგილიური მახასიათებლების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ორივე სისტემაში მატრიცისა და შემაკავშირებელ შენადნობებს შორის დასველების კუთხე $\theta \approx 0$, თუმცა B₄C-CuMn-ის შემთხვევაში სრული დასველება 100°-ით ნაკლებ ტემპერატურაზე (1150°C) მიმდინარეობს. ჩანს, რომ თერმული გაფართოების კოეფიციენტი ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში (300-800°C) განიცდის უმნიშვნელო ცვლილებას. ეს წარმოადგენს წინაპირობას კომპოზიტისგან დამზადებული ნაკეთობების ზომითი მდგრადობის შენარჩუნებისათვის



ნახ. 4. B₄C-CuMn კერამიკის თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულება

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Fodorychyn. Micro et Nano, Scietiae Mare Magnum. Bari, S.A.S. Publ., 2009, 2, 87.
2. Salvatore Torquato, Christofer L.I. Yeong, Mark D. Rintoub, David L. Milins and Ilhan A. Aksay. J. Am. Chem. Soc., 1999, 5, 82-90.
3. Aizenshtein, J. Mizrah, N. Froumin, N. Frage and M.P. Dariel. Materials Science and Engineering 2005, 395,180-185.
4. F. Thévenot. J. Eur. Cer. Soc., 1990 ,6, 205-225.
5. Herth S., Joost W.J., Doremus R.H., Siegel R.W., J Nanosci. Nanotechnol. 2006, 6, 954-959.
6. Samsonov G.V., Markovski L. Ya., Zhigach A.F, Valiashko M.G. Boron, Its Compounds and Alloys. Book: Kiev. Acad. Sci. Ukraine SSR, 1960, 230.
7. J. Hennicke, H.U. Kessel,Field Assisted Sintering Technology (“FAST”) for the consolidation of innovative materials, cfi/Ber.DKG, 2004, 11, 681.
8. Khantadze D.V. Physics of Metals and Metals Science, 1963, 15, 470-471.
9. R. Mogilevsky, Ey. Gutmanas, I. Gotman and R. Telle. J. European Ceramic Society, 1995, 15, 527-535.
10. I. Kerti, F. Toptan. Macrostructural and wear investigation of cast Al-B₄C MMCs // Proc. 3rd Int. Boron Symp. Ankara: BOREN, 2006, 367-371.

HETEROMODULUS CERMETS BASED ON ULTRAFINE BORON CARBIDE

Archil Mikeladze*, Marina Antadze*, Otar Tsagareishvili*, Archil Gacheciladze*, Domenti Gabunia*, Boris Margiev*, Tite Tsuladze*, Ketevan Sarajishvili, Roin Chedia

**Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*

Boron carbide has unique physicochemical and mechanical properties such as: high modulus of elasticity, high value of a strength-to-density ratio, heightened wear-resistance in unfriendly environment, etc., however widespread use of the dense product of boron carbide in engineering is prevented by low impact strength, brittleness and low thermal conductivity of this material. Therefore recent efforts of the scientists working in this area of technology are focused on creating the so-called hetero-modulus metal-ceramic composite materials comprised of high-modulus ceramic and a metallic phase as an elastic binder. Creation of effective boron carbide based hetero-modulus materials is possible when a) boron carbide has a high degree of dispersion; b) metallic binder has a high adhesion ability and low reactivity towards boron carbide.

The developed technology for producing boron carbide based metal-ceramic materials provides pyrolysis (900-1100°C) of the precursors comprised of amorphous boron, carbon-chain polymers and appropriate metal salts. Each particle of the obtained powder contains of both - nanostructured components of boron carbide and of a binding metallic phase. The fabricated metal-ceramic product has heightened parameters of impact strength and thermal conductivity in parallel with the retained unique properties of boron carbide.

ტიტანის კარბიდის ფუძეზე ასალი შენადნობების მიღება და კვლევა

როინ ჭედია, ნიკოლოზ ჯვალაბაძე*, ლილი ნადარაია*, ირმა ჯინიყაშვილი, თამარ ქორქია

*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, სტრუქტურული კვლევების რესპუბლიკურ ცენტრი

შემუშავებულია ტიტანის კარბიდის ფუძეზე (Ti,W,Mo)C-Ni ტიპის სალი შენადნობების ულტრადისპერსიული ფხვნილების მიღების ტექნოლოგია. ტიტანის, ვოლფრამის, მოლიბდენის და კომპლექსური კარბიდები მიღებულია ამ მეტალთა არაორგანული ნაერთების (ოქსიდების, კარბონიდების, ჰიდრიდების, მარილების, კომპლექსური ნაერთების და სხვ.) ურთიერთქმედებით ორგანულ ნაერთებთან, მურთან და სხვა მაკარბიდიზირებელ ნაერთებთან. კარბიდების შემაკავშირებელ ფაზად გამოყენებულია კობალტი და ნიკელი, რომლებიც მიიღებიან კარბიდიზაციის პროცესში მათი ნაერთების აღდგენით. დადგენილია, რომ (Ti,W,Mo)C-Ni ტიპის სალი შენადნობი ადვილად მიიღება $TiH_2-WO_3-MoO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-C$ სისტემისაგან $800-950^{\circ}C$ -ზე ინერტულ ატმოსფეროში ან წყალბადის არეში. შესწავლილია კარბიდიზაციისას მიმდინარე პროცესები თერმული (TG-DSC) და მასსპექტრომეტრული ანალიზის მეთოდებით. დადგენილია, რომ კარბიდიზაციისას ადვილი აქვს წყლის, ნახშირბადის ოქსიდების, ნახშირწყალბადების და სხვა ორგანული ნაერთების გამოყოფას. კარბიდების ფხვნილები, ასევე მათი კონსოლიდაციით მიღებული ნაკეთობები შესწავლილია ელექტრონული მასკანინგული მიკროსკოპიისა და რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდებით.

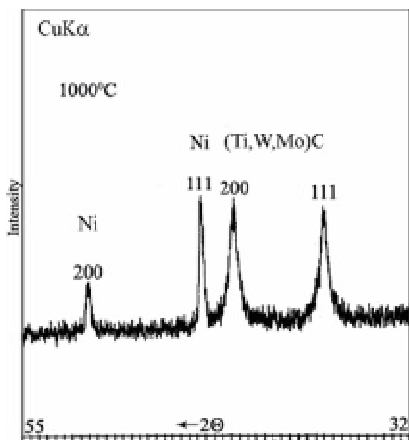
საღმა შენადნობებმა ტიტანის კარბიდის ფუძეზე დიდი გამოყენება ჰპოვეს მრეწველობაში, რაც განპირობებულია მათი მაღალ საექსპლოატაციო თვისებებით, როგორცაა მაღალი სიმტკიცე და სისალე, ელექტრო- და თბოგამტარებლობა, დაბალი დიფუზიის კოეფიციენტი, მხურვალმედვეობა, რადიაციული მდგრადობა და სხვ [1-8]. მათი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების შემდგომი გაუმჯობესება შეუძლებელია არსებული ტრადიციული სამრეწველო მეთოდებით. საპატენტო და სამეცნიერო ლიტერატურის მონაცემებიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ კარბიდების საექსპლოატაციო თვისებების მკვეთრი გაუმჯობესება შესაძლებელია ფხვნილების ნაწილაკების ზომის შემცირებით (20-100 ნმ), მათი კონსოლიდაციის ახალი მეთოდების დამუშავებით, მატრიცული კარბიდულ ფაზაში სხვადასხვა მეტალის შეტანით და სხვ. ამჟამად ცნობილია ნანოკრისტალური კარბიდების ფხვნილების მიღების რამოდენიმე მეთოდი, მათ შორის: მექანო-ქიმიური, პლაზმოქიმიური, ნაერთთა ორთქლის დაშლის, ზოლ-გელ, კარბო- და ალუმოთერმული მეთოდები [5-8].

აღრე ჩვენს მიერ დამუშავებულ იქნა მთელი რიგი მეტალთა კარბიდების და შემაკავშირებელი მეტალის ერდროულად მიღების მეთოდები, რომელიც დაფუძნებულია არაორგანული და ორგანული ნაერთების პრეკურსორების ურთიერთქმედებაზე ხსნარებში ან ნალლობებში $50-200^{\circ}C$ და მიღებული პრეკურსორების პიროლიზზე $400-1000^{\circ}C$ ინერტულ ან წყალბადის ატმოსფეროში [9-17]. მეტალთა ოქსიდების, მარილების, კომპლექსური და მეტალორგანული ნაერთების ურთიერთქმედებით ისეთ ორგანულ ნაერთებთან როგორცაა ამინები, რთული ეთერები, ჰალოგენნახშირწყალბადები, სპირტები და სხვ, მიიღება კაზმები, რომელთა გახურებით წარმოიქმნება TiC, WC, Mo₂C, Ti-Ni, WC-Co, Mo₂C-Co და სხვა კარბიდები და სალი შენადნობები (ნახ. 1-4).

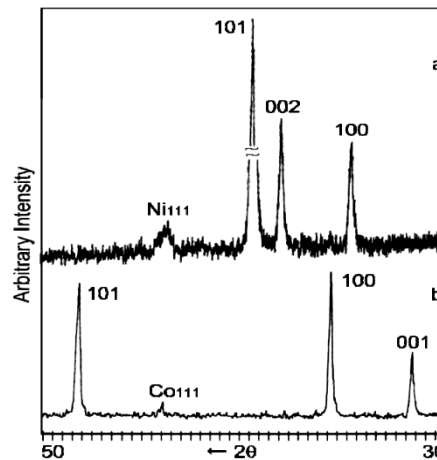
როგორც ავლნიშნეთ, კარბიდების საექსპლოატაციო თვისებების მკვეთრი გაუმჯობესება შესაძლებელია მატრიცული კარბიდული ფაზის მესერში სხვადასხვა მეტალის ატომის ჩანაცვლებით და რთული კარბიდის მიღებით. ამიტომ წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა ტიტანის კარბიდის ფუძეზე (Ti,Mo,W)C-Ni ტიპის რთული კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობის ულტრადისპერსიული ფხვნილების მიღების მეთოდების დამუშავება და კარბიდიზაციისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების მექანიზმების კვლევა თერმული და მასსპექტრომეტრული ანალიზის მეთოდებით.

ტიტანის კარბიდის მისაღებად ძირითადად გამოიყენება მეტალური ტიტანის, მისი დიოქსიდისა და ჰიდრიდების ფხვნილები. შესწავლილია $TiH_2-NiCl_2 \cdot 6H_2O-N_4(CH_2)_6$, $TiH_2-MoO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-N_4(CH_2)_6$, $TiH_2-WO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-N_4(CH_2)_6$, $TiH_2-MoO_3-WO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-N_4(CH_2)_6$, $Ti-MoO_3-WO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-N_4(CH_2)_6$ სისტემების კარბიდიზაცია. დადგენილია, რომ მაკარბიდიზირებელ აგენტად უროტროპინის ($N_4(CH_2)_6$) გამოყენებისას $800-900^{\circ}C$ -ზე მიიღება TiC-Ni, (Ti,Mo)C-Ni, (Ti,W)C-Ni და (Ti,Mo,W)C-Ni ტიპის სალი შენადნობები.

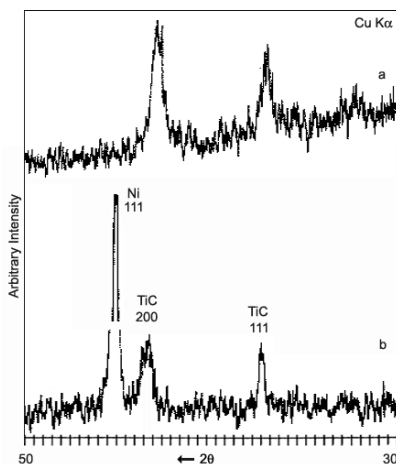
(Ti,Mo,W)C-Ni ტიპის სალი შენადნობების სინთეზი შესაძლებელია მეტალების ფხვნილების და ნახშირბადის (პიროლიზური მური, გრაფიტი) ნარევის გახურებით ინერტულ ატმოსფეროში ან მათი კარბიდების თხევად ფაზური შეცვლის მეთოდით მეტალური ნიკელის თანაობისას. ჩვენს მიერ დადგენილია, რომ ზემოთაღნიშნული სალი შენადნობების მიღება



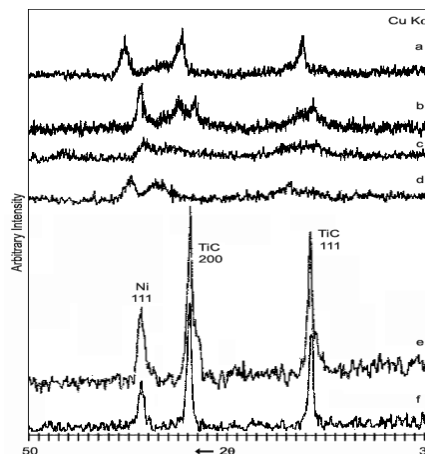
ნახ. 1. ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე ნანოკრისტალური სალი შენადნობის (Ti,Mo,W)C-Ni ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრაფია



ნახ. 2. ამონიუმის მოლიბდატისა და ვოლფრამატის ანილინთან ურთიერთქმედებით მიღებული პრეკურსორების პიროლიზით სინთეზირებული ნანოკრისტალური ფხვნილების რენტგენოდიფრაქტოგრაფიები: ა) Mo₂C-Ni, ბ) WC-Co



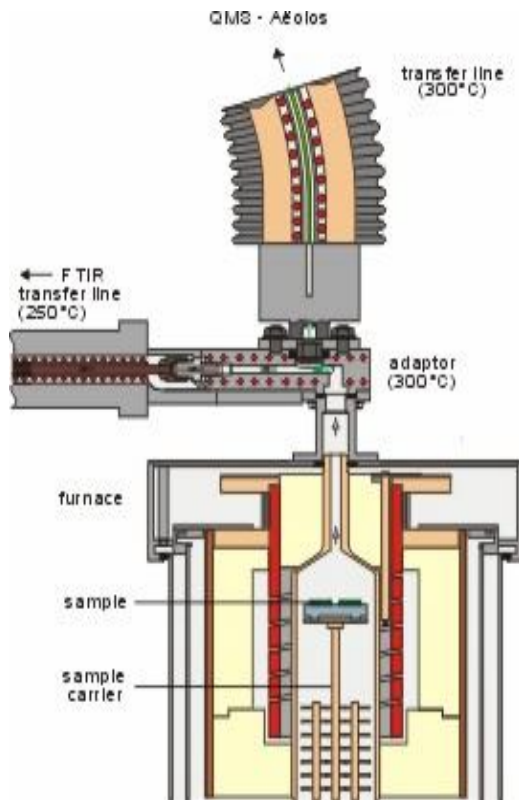
ნახ. 3. (NH₄)₂TiF₆-C₆H₅NH₂ (ანილინი) და (NH₄)₂TiF₆-C₆H₅NH₂-NiCl₂·6H₂O სისტემებისაგან მიღებული ნანოკრისტალური კარბიდების ფხვნილების რენტგენოდიფრაქტოგრაფიები: ა) TiC და ბ) TiC-Ni



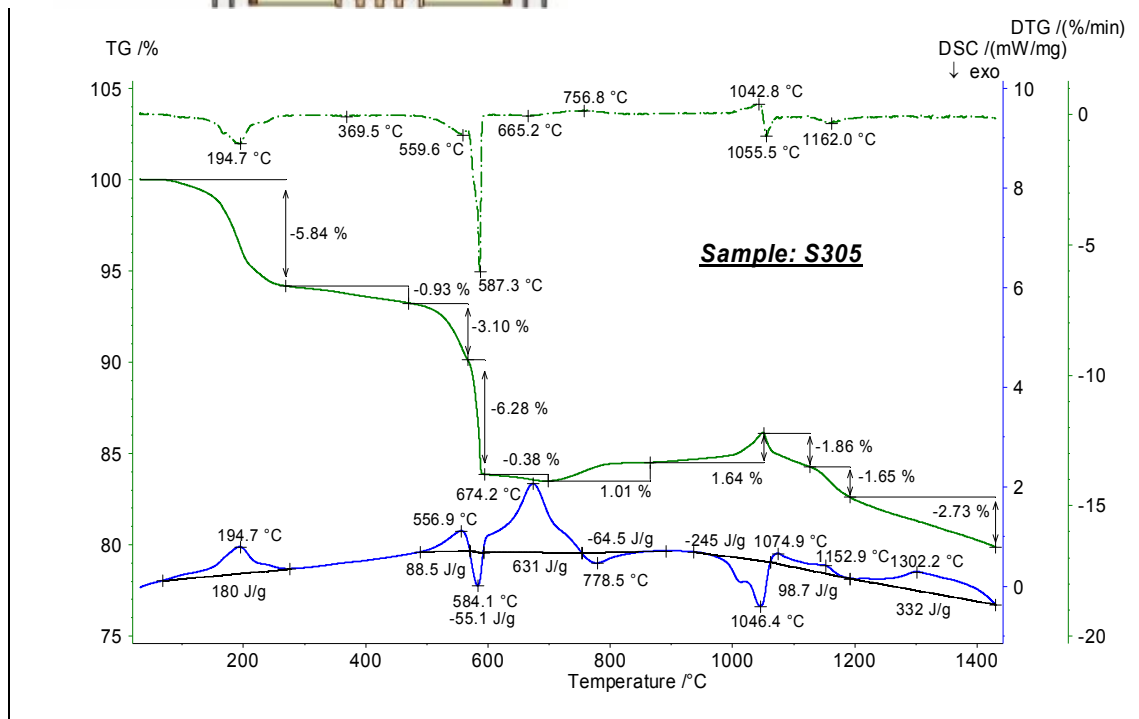
ნახ. 4. ტიტანის ჰიდრიდის და უროტროპინის ურთიერთქმედებით მიღებული სხვადასხვა ტიპის სალი შენადნობების რენტგენოდიფრაქტოგრაფიები: ა) TiC-Ni, ბ) TiC-Ni-Mo, ც) TiC-Ni-W, დ) TiC-Ni-Mo-W; ე) TiC-Ni-Mo-W – შეცვლილი 1450 °C, ფ) TiC-Ni-Mo-W მიღებული მეტალური ტიტანის გამოყენებით

შესაძლებელია ისეთი ხელმისაწვდომი ნაერთებიდან როგორცაა ტიტანის ჰიდრიდი, მოლიბდენის(VI) და ვოლფრამის(VI) ოქსიდები. კარბიდიზაციის პროცესში მეტალური ტიტანის ფხვნილის ნაცვლად ტიტანის ჰიდრიდის გამოყენებას მთელი რიგი უპირატესობა აქვს. ტიტანის ჰიდრიდი კარბიდიზაციის პროცესში იშლება აქტიური მეტალური ტიტანისა და წყალბადის გამოყოფით. წყალბადი ხელს უწყობს მეტალთა ოქსიდების და ნიკელის ქლორიდის აღდგენას მეტალამდე და შესაბამისად კარბიდიზაციის პროცესის გააქტივებას. TiH₂-MoO₃-WO₃-NiCl₂·6H₂O-C სისტემაში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესები შესწავლილია თერმული ანალიზისა და მასსპექტრომეტრული ანალიზის მეთოდებით. მასის ცვლილება და სითბური ეფექტები აღირიცხებოდა

NETZSCH model STA 449 *Jupiter*[®] თერმული ანალიზატორით, ხოლო კარბიდიზაციის პროცესში გამოყოფილი გაზების ანალიზი ხდებოდა თერმულ ანალიზატორთან შეწყვილებული NETZSCH QMS 403 *Aeolos*[®] სისტემის მასსპექტრომეტრით (ნახ.5).



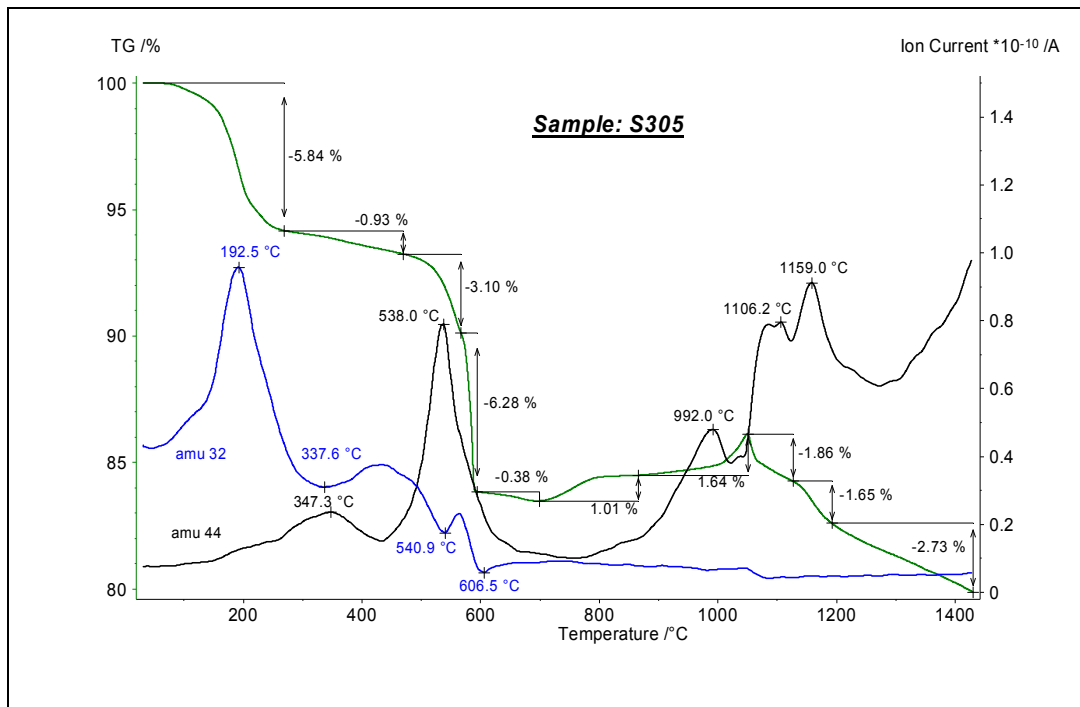
ნახ. 5. NETZSCH model STA 449 *Jupiter*[®] თერმული ანალიზატორის და მასთან შეწყვილებული NETZSCH QMS 403 *Aeolos*[®] სისტემის მასსპექტრომეტრის სქემა.



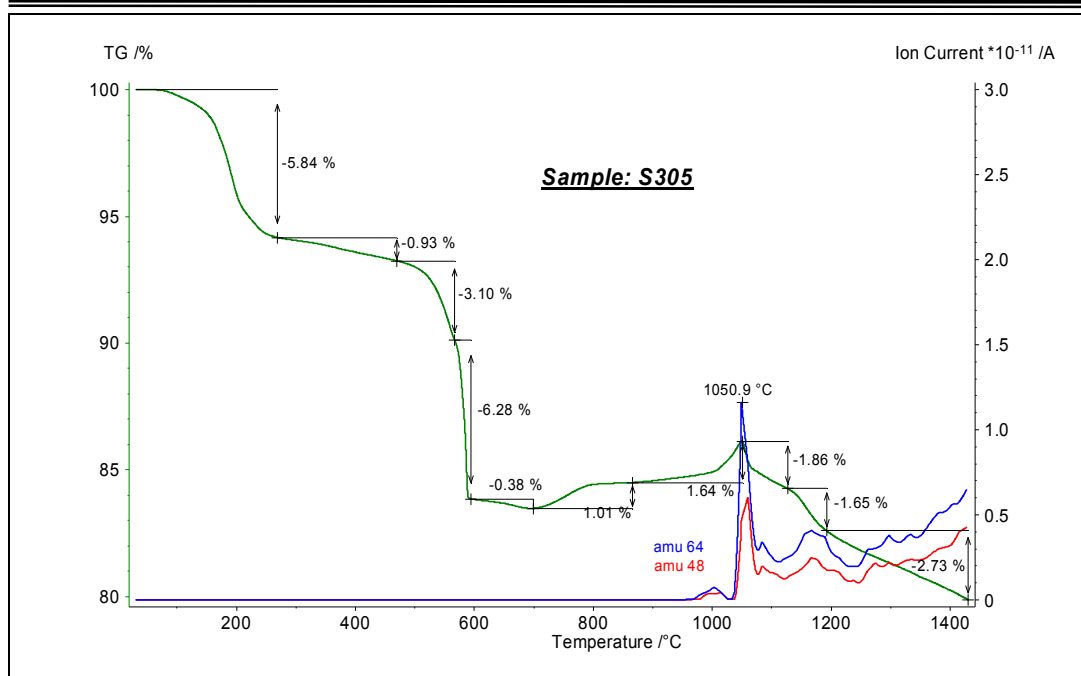
ნახ. 6. $TiH_2-MoO_3-WO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-C$ ნიმუშის მასის ცვლილების (TG), მასის ცვლილების სიჩქარის (DTG) და სითბური ნაკადის სიჩქარის (DSC) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

როგორც ნახაზიდან 6 ხანს, $TiH_2-MoO_3-WO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-C$ ნიმუშის გაცხელებით $700^\circ C$ -მდე შეინიშნება მასის შემცირების ხუთი საფეხური, ხოლო მასის გაზრდა ხდება $700-1050^\circ C$ ტემპერატურულ ინტერვალში. მასის მაქსიმალური და მინიმალური ცვლილების სიჩქარე დაფიქსირებულია $195^\circ C$, $370^\circ C$, $560^\circ C$, $587^\circ C$, $665^\circ C$, $757^\circ C$, $1043^\circ C$, $1056^\circ C$ და $1162^\circ C$ -ზე. ნახ.6-ზე აღინიშნება რამოდენიმე ენდოთერმული და ეგზოთერმული ეფექტი, რომელიც კორელაციაშია მასის ცვლილებასთან.

$TiH_2-MoO_3-WO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-C$ კაზმის ნიმუშის კარბიდიზაციისას მასის ცვლილების ყოველ საფეხურს თან ახლავს გარკვეული ნივთიერებების გამოყოფა(ნახ.7,8). მასსპექტრომეტრული ანალიზით დაფიქსირებულია მოლეკულური იონები m/e მნიშვნელობით **18, 32, 35, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 48, 55, 56, 57** და **64**. მასური რიცხვი 18, 32, 44 მიუთითებს გამოყოფილ გაზებში შესაბამისად წყლის, ჟანგბადის და ნახშირბადის (IV) ოქსიდის არსებობაზე. ეს უკანასკნელი მაქსიმალური რაოდენობით გამოიყოფა $500-600^\circ C$ და $1000-1200^\circ C$ ტემპერატურულ ინტერვალში, რაც აისახება ოქსიდების ნახშირბადით აღდგენით და მაღალ ტემპერატურაზე ნახშირბადის ზედაპირზე არსებული კარბონილური CO ჯგუფების დისპროპორციებით $2CO \rightarrow C + CO_2$. გამოყოფილი CO_2 თავისმხრივ ჟანგავს $1000-1200^\circ C$ -ზე წარმოქმნილ კარბიდებს და შესაბამისად ადგილი აქვს მასის ზრდას და ეგზოთერმულ ეფექტს. ნიმუშის მასის შემცირება $1100-1400^\circ C$ -ზე დაკავშირებულია ოქსიდების მარცვლების შიდა ნაწილების კარბიდიზაციასთან, რაც მტკიცდება CO_2 გამოყოფით. მასსპექტრომეტრულად რეგისტრირებული მასური რიცხვები 39, 41, 42, 43, 45, 55, 56 და 57 ეკუთვნის ისეთ მოლეკულებს ან მათ ფრაგმენტებს, როგორცაა C_3H_3 , C_3H_5 , C_3H_6 , C_3H_7 , C_2H_5O , C_4H_7 , C_4H_8 და C_4H_9 . აქროლადი ორგანული ნაერთები მიიღება ტიტანის ჰიდრიდის დაშლით($400-800^\circ C$) და გამოყოფილი წყალბადის მეშვეობით ნახშირბადის ჰიდროგენიზაციით. შესაბამისად 35, 36, 37 და 38 ეკუთვნის ქლორის იზოტოპებსა და HCl, ხოლო მასური რიცხვები 48 და 64 ეკუთვნის SO და SO_2 . კაზმში გოგირდის წყაროა სულფატური მინარევეები, რომლებიც იშლებიან $900^\circ C$ ზევით SO_2 -ის გამოყოფით, რომელიც CO_2 -ის მსგავსად ჟანგავს წარმოქმნილ კარბიდებს.



ნახ. 7. $TiH_2-MoO_3-WO_3-NiCl_2 \cdot 6H_2O-C$ ნიმუშის მასის ცვლილების (TG) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე და გამოყოფილი O_2 და CO_2 მასსპექტრომეტრული ანალიზი.



ნახ. 8. $\text{TiH}_2\text{-MoO}_3\text{-WO}_3\text{-NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-C}$ ნიმუშის მასის ცვლილების (TG) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე და გამოყოფილი SO და SO_2 მასსპექტრომეტრული ანალიზი.

კარბიდების ფხვნილების კონსოლიდაცია განხორციელდა ნაპერწყალური პლაზმური სინთეზის მეთოდით [14-19]. მათი მიკროსტრუქტურა შესწავლილია ელექტრონული მასკანირებელი მიკროსკოპით nanolab-7. ფხვნილებისა და კონსოლიდირებული ნიმუშების ფაზური ანალიზი ჩატარებულია რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე XZG-4A.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Г.В.Самсонов, Г.П.Упадхя, В.С.Нешпор. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка (1974).
2. О.С.Кипарисов, Ю.В.Левинский, А.П.Петров. Карбид титана. Получение, свойства, применение. Москва: Металлургия (1987).
4. Т. Я. Косолапова. Карбиды. Металлургия (1968).
5. D.W.Lee, Ji-H. Yu, J.Y. Yun, F.R. Turaev, T.H. Lim T. Jang. J. Cer. Proces. Res., 2008, 9, 407-410.
6. J. Xie, X. Duan, G. Shao, Z. Yi, J. Li, R. Yuan, J. Guo. Rev. Adv. Mater. Sci. 2003, 5, 287-291.
7. X. Wang, J. Lu, P. Gou, Y. Xie. Chem. Let., 2002, 31, 820
8. S.Adachi, T. Wada, T. Mihara, Y. Miyamoto, M. Koizumi, O. Yamada. J. Am. Cer. Soc., 2005, 72, 805-809
9. N. Jalabadze, A. Mikeladze, R. Chedia. New Technology for the Manufacturing of Nanocrystalline Materials, Proceedings Second IEEE Conference on Nanotechnology – IEEE-NANO’2002, Aug. 26-28, 2002, Washington DC, USA, 273-276;
10. რ.ჭელია. ქ. კურცხალია, ნ. ჯალაბაძე, ა. მიქელაძე, ა. დოლიძე. საქ. მეც. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია, 2003, 29(1-2), 26-29.
11. N. Jalabadze, A. Mikeladze and R. Chedia. Technology for the Manufacturing of Nanocrystalline Transition Metal Carbides and Hard Alloys. Materials Week 2002, ICM – International Congress, 30 Sep. – 2 Oct., 2002, Munich, Germany.
12. ჯალაბაძე ნ.ვ., მიქელაძე ა.გ., ჭელია რ.ვ. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. 2003, 1, 76-80..
13. Development of New Nanocrystalline Hard Metals. 3rd Korea Workshop on Material Science, 27 June-2 July, 2004, Changwon, Republic of Korea

14. N. Jalabadze, A. Mikeladze, R. Chedia, T. Kukava, L. Nadaraia and L. Khundadze. Development of New High Performance Nanocrystalline Hard Metals. Nanotech., 2008. NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show. June 1-5, 2008, Boston, MA,
15. N.Jalabadze, R.Chedia, T.Kukava, L.Nadaraia, L.Khundadze. Nanotech., 2008, 1, 213-216
16. N. Jalabadze, L. Nadaraia, A. Mikeladze, R. Chedia, T. Kukava, L. Khundadze. Nanotech., 2009. 1, 67-70;
17. Mikeladze A.G., Gachechiladze A.A., Tsagareishvili O.A., Gabunia D.L., Chedia R.V., Antadze M.E. C 125. Preparacion and compaction of compozite nanopowders of metal carbides. Sixth Int. conf. Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization. 20-24 september, 2010, Big Yalta, Crimea, Ukraine.
18. А.И. Райченко. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. Москва: Металлургия (1987).
19. А.Гачечиладзе, А. Микеладзе, Б. Маргиев, Р. Чедия, Т. Цуладзе, Р. Зеналашвили, О. Цагареишвили Д. Габуния. Nano Studies, 2010, 2, 23-29.

OBTAINING OF HARD ALLOYS ON TITANIUM CARBIDE BASE AND THEIR INVESTIGATION

Roin Chedia, Nikoloz Jalabadze*, Lili Nadaraia*, Irma Jinikashvili, Tamar Korkia

**Republic Center for Structure Researches, Georgian Technical University*

SUMMARY

Technology for obtaining of nano powders of (Ti,W,Mo)C-Ni-type hard alloys on titanium carbide base is elaborated. Titanium, tungsten, molybdenum and complex carbides are obtained by interaction of inorganic compounds of these metals (oxides, carbonyls, hydrides, salts, complex compounds, etc.) with organic compounds, carbon black and other carbonizing compounds. Cobalt and nickel obtained during carbonization process by reduction of their compounds are used as joining phase for carbides. It is ascertained that hard alloys of (Ti,W,Mo)C-Ni type can be easily obtained from TiH₂-WO₃-MoO₃-NiCl₂·6H₂O-C system at 800-900⁰C in inert atmosphere or in hydrogen medium.

Processes taking place during the course of carbonization are studied by thermal (TG-DSC) and mass-spectrometric methods. It is ascertained that during carbonization occurs liberation of water, carbon oxides, carbohydrates and other organic compounds. Carbide powders and articles obtained by their consolidation are studied by methods of Scanning Electron Microscopy and XRD analyses.

საქართველოში ყურძნის ზეთის წარმოების შესაძლებლობის გამოკვლევა

ვლადიმერ ციციშვილი, მზია ციციავი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორბანული ქიმიის ინსტიტუტში, 2008–2010 წლებში, მიმდინარეობდა სამუშაოები პროექტზე “ქართული საღვინე ყურძნის წიპწიდან ზეთისა და ანტიოქსიდანტების ექსტრაქცია სუპერკრიტიკული ფლუიდების გამოყენებით”, რომელიც დაფინანსებული იყო საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მიერ და მიზნად ისახავდა ოთხი ქართული საღვინე ჯიშის ყურძნის (საფერავი, რქაწითელი, ალადასტური, იზაბელა) წიპწიდან სუპერკრიტიკული ექსტრაქციით ზეთის გამოყოფას, ექსტრაქციის ოპტიმალური პირობების (წნევა, ტემპერატურა, ნაკადის სიჩქარე), ნელლეულის დამუშავებისა და შენახვის პირობების დადგენას, ექსტრაქციული ზეთის ანალიზს და მისი თვისებების შესწავლას.

სუპერკრიტიკულ ფლუიდად გამოყენებული იყო CO₂, სტატიკური ექსტრაქციის ოპტიმალური პირობები: 1 საათი 150 ატმ წნევაზე, დინამური ექსტრაქციის – 2 სთ, 300 ატმ, 60°C, ნაკადის სიჩქარე 2 მლ/წთ. ამ პირობებში სუპერკრიტიკული ექსტრაქცია უზრუნველყოფს ზეთის 90%-ზე მეტის მიღებას, გამოსავალი დამოკიდებულია ყურძნის ჯიშზე და სეზონზე, აგრეთვე ნელლეულის მომზადების პირობებზე. დადგინდა, რომ ზეთის ყველაზე დიდი შემცველობით გამოირჩევა “საფერავი” და “რქაწითელი” [1-4].

მიღებული შედეგების საფუძველზე ჩატარებულია საქართველოში ყურძნის ზეთის წარმოების შესაძლებლობის გამოკვლევა, რაც არის კონკრეტული ბიზნეს-გეგმის შედგენის აუცილებელი პირველი საფეხური და რომელიც ითვალისწინებს შემდეგ ძირითად საკითხებს:

- მიზნობრივი პროდუქტის – ყურძნის (წიპწის) ზეთის მარკეტინგულ აღწერას, რაც მოიცავს ზეთის ფიზიკურ-ქიმიურ და სამომხმარებლო მახასიათებლებს, მის ადგილს მცენარეული ზეთების ბაზარზე, ფასებსა და სარეალიზაციო ქსელებს;
- ტექნოლოგიურ აღწერას – ყურძნის წიპწიდან ზეთის მიღების დროს მიმდინარე პროცესებსა და მათი განხორციელებისათვის საჭირო დანადგარებს, ასევე ნელლეულსა და რესურსებებს წარმოების ფუნქციონირების უზრუნველსაყოფად.

საქართველოში შესაბამისი წარმოების შექმნისა და ფუნქციონირების პირობებთან დაკავშირებული საკითხები (ნებართვები, შეთანხმებები, ლიცენზიები, იმპორტ/ექსპორტი, გადასახადები და სხვა) რეგულირდება საქართველოს კანონმდებლობით და კარგადაა ცნობილი ბიზნეს-სამყაროში. შეიძლება ითქვას, რომ ამ თვალსაზრისით საქართველოში ყურძნის ზეთის წარმოების შექმნა-ფუნქციონირების ხელშემშლელი ფაქტორები არ არსებობს როგორც რეზიდენტი, ისე არარეზიდენტი (უცხოელი) ინვეტორისათვის, შესაბამისი ღონისძიებების განხორციელებისათვის საჭირო დანახარჯები გათვალისწინებულია “შესაძლებლობის გამოკვლევის” ფინანსურ ნაწილში.

ასევე, ყურძნის ზეთის წარმოების შექმნა-ფუნქციონირებასთან დაკავშირებული გარემოს დაცვის საკითხები განხილულია და გათვალისწინებულია მსოფლიო ბანკის შესაბამისი რეკომენდაციების 2007 წელს განახლებული ვერსიის [5] თანახმად.

ყურძნის ზეთის მახასიათებლები

მჟავა	ტიპი	შემცველობა
ლინოლეინის	ω-6 უჯერი	76%-მდე
ოლეინის	ω-9 უჯერი	16%-მდე
პალმიტინის	ნაჯერი	7%-მდე
სტეარინის		4%-მდე
α-ლინოლეინის	ω-3 უჯერი	1%-მდე
პალმიტოლეინის	ω-7	

ყურძნის წიპწიდან მიღებული ზეთი წარმოადგენს მსუბუქ ზეთს, მის ქიმიურ შემადგენლობაში ჭარბობს ლინოლეინის და ოლეინის მჟავები, ნაჯერებიდან წარმოდგენილია პალმიტინის და სტეარინის მჟავები, მცირე რაოდენობით არის ω-3 ტიპის α-ლინოლეინის მჟავა და ω-7 ტიპის პალმიტოლეინის მჟავა. ზეთში არის ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები – ტოკოფეროლები, სტეროიდები (კამპესტეროლი, β-სიტოსტეროლი, სიგმა-სტეროლი), ვიტამინი E. ქართული საღვინე ყურძნის ზეთის შემადგენლობა შესწავლილია

ზემოთ აღნიშნული პროექტის ფარგლებში, შედეგები მოწმობს, რომ ადგილობრივი ნელლეულიდან მიიღება ზეთი, რომელიც ამ თვალსაზრისით ყველა ცნობილ სტანდარტს პასუხობს.

ყურძნის ზეთს თითქმის არა აქვს გემო და სუნია, ზოგიერთ ნიმუშს ახასიათებს სასიამოვნო “ნივგზისმაგვარი” არომატი, საკვები ღირებულებით ყურძნის ზეთი არ განსხვავდება სხვა მცენარეული ზეთებისაგან. ზოგიერთი ექსპერტის აზრით, ფრანგული სამზარეულოს “საიდუმლო” აიხსნება კერძებში ყურძნის ზეთის დანამატებით. ყოველ შემთხვევაში, ევროპელი და ამერიკელი მომხმარებლებისათვის ყურძნის ზეთი უკავშირდება “ჯანსაღი” კვების და ცხოვრების სტილს, თუმცა ამ აზრის ჩამოყალიბებაში დიდი მარკეტოლოგების დამსახურებაა. აღსანიშნავია, რომ ყურძნის ზეთს აქვს საკმაოდ მაღალი ბოლის წარმოქმნის ტემპერატურა (უტოლდება განსაკუთრებით რაფინირებული ზეთუნის და ავოკადოს ზეთების მაჩვენებლებს), რაც განაპირობებს კარტოფილის, ხორციის, თევზის და სხვა პროდუქტების შეწვისათვის მისი მრავალჯერადი გამოყენების შესაძლებლობას, რაც კატეგორიულად დაუშვებელია სხვა ზეთის შემთხვევაში.

ყურძნის ზეთის შემადგენლობაში შემავალი ლინოლენის მჟავა აკონტროლებს კანის სინოტივს და მისი რეგენერაციისა და რესტრუქტურის უნარიანობას, რაც განაპირობებს კოსმეტიკაში ყურძნის ზეთის გამოყენებას.

ყურძნის ზეთის მარკეტინგული მახასიათებლები

მცენარეული ზეთების ბაზარზე საერთო წლიური მოცულობით 120 მილიონი ტონის დონეზე ყურძნის ზეთს აქვს ძალზე მცირე ნიშა – დღეს მისი წლიური მოხმარება ოდნავ აღემატება 1 მილიონ ტონას, თუმცა 2004 წლიდან აღინიშნება ამ ზეთის მოხმარების ზრდა საკმაოდ მაღალი ტემპით, რაც არ შეიძლება ითქვას ზეთუნის ზეთის შესახებ – მისი გაცილებით უფრო მაღალი მოხმარება პრაქტიკულად სტაბილური რჩება, ხოლო ავოკადოს ზეთის მოხმარება იზრდება გაცილებით უფრო დაბალი ტემპით.

ყურძნის ზეთის ასორტიმენტის პირველადი კლასიფიკაცია განისაზღვრება პროდუქტის მიღების ხერხით – “გამოხდილი” ზეთი და “ექსტრაპირებული” ზეთი. გამოხდილი ზეთი მიიღება “ცხელი” და “ცივი” გამოწურვით. პირველი ხერხი უზრუნველყოფს მაღალ გამოსავალს, მაგრამ შედარებით დაბალი ხარისხის პროდუქტს – ტექნიკურ ზეთს, რომელიც გამოიყენება საპნის და სხვა პროდუქტების მისაღებად, ასევე საკვებ ზეთს. უმაღლესი ხარისხის საკვები ზეთი მიიღება ცივი გამოწურვით, თუმცა ამ ხერხით მიღებული ზეთის უმეტესი ნაწილი გამოიყენება კოსმეტიკაში. ყურძნის წიწვიდან ზეთის ექსტრაპირებისათვის ორგანული გამხსნელები არ გამოიყენება, პროცესი მიმდინარეობს სუპერკრიტიკულ გარემოში (დეტალები – მ.ციცავის ნაწილში), ამ გზით მიღებული ზეთი გამოიყენება როგორც საკვები, კოსმეტიკური და სამედიცინო.

ყურძნის ზეთის წარმოება არდევ ძირითადად ხორვიელდებოდა მეღვინეობის ტრადიციების მქონე ქვეყნებში – იტალია, საფრანგეთი, ესპანეთი. კარგად ცნობილია უნგრული ღვინოები – ტოკაი და სხვა, მაგრამ უნგრეთში ყურძნის ზეთის წარმოებას აქვს სულ 4-5 წლის ისტორია. დღეს ყურძნის ზეთს აწარმოებს ა.შ.შ. (კალიფორნია), ჩილე, არგენტინა და სხვა ქვეყნები. ევროპული და ამერიკული ყურძნის საკვები ზეთის საბითუმო (ან წარმოების – ex works) ფასები – ერთ ლიტრზე გადაანგარიშებით 6 ევროდან (“ფონდიუს” ზეთი თუნუკის ჭურჭელში) 60 ევრომდე (მცირე მოცულობის მინის ბოთლებში).

გაცილებით უფრო იაფია პროდუქცია ჩინეთიდან, სადაც მუშაობს ოთხი მსხვილი და ორმოცდაათამდე მცირე და საშუალო საწარმოო. გარდა ამისა, ევროპელი მწარმოებლებისაგან განსხვავებით, ჩინური კომპანიების მიერ ბაზარზე გამოტანილია სპეციალური კოსმეტიკური ზეთი და კაფსულებში დაფასოებული ზეთი. შედარებით იაფია აფრიკაში წარმოებული ზეთი.

ევროპის და ამერიკის ჰიპერმარკეტებსა და ქსელებში ყურძნის ზეთი წარმოდგენილია ფართო ასორტიმენტით, თუმცა პროდუქტების ყველაზე დიდი რაოდენობა მოდის შედარებით დაბალი ფასის “ცხელი გამოწურვის” ზეთზე, რომელიც დაფასოებულია 1 ლიტრზე მეტი მოცულობის თუნუკის ან პლასტმასის კონტეინერებში, ხოლო მაღალი ხარისხის “ცივი გამოწურვის” ყურძნის ზეთის ასორტიმენტი შეზღუდულია, თუ არ ჩავთვით საკმაოდ მაღალი ფასის ზეთებს.

ყურძნის ზეთის წარმოება

როგორც სხვა მცენარეული ზეთების, ყურძნის ზეთის წარმოება ითვალისწინებს ნედლეულის მომზადების, ზეთის მიღების (გამოწურვა ან ექსტრაპირება), ნედლი ზეთის დამუშავებისა და ჩამოსხმის სტადიებს. ნედლეულის მომზადების ძირითადი მიზანია – წიწვის გაშრობა,

ენერგორესურსების მოხმარება ამ შემთხვევაში ოდნავ აღემატება იმ ხარჯს, რაც გათვალისწინებულია მზესუმზირას თესლის გადამამუშავების ტექნოლოგიით, იგივე შეიძლება ითქვას წიპწის დაპრესვის, “ცხელი გამოწურვით” მიღებული ნედლი ზეთის დამამუშავებისა და ჩამოსხმის ოპერაციების შესახებ. აღსანიშნავია, რომ გაშრობის შემდეგ წიპწა ექვემდებარება საკმაოდ ხანგრძლივ შენახვას, რაც ხსნის წარმოების სეზონურობის პრობლემებს.

წიპწის დაპრესვა შესაძლებელია პრაქტიკულად ნებისმიერ დანადგარზე, რომელიც ჩვეულებრივად გამოიყენება მზესუმზირას, ზეთუნის და სხვა თხევადი მცენარეული ზეთების გამოწურვისათვის. მსოფლიოში არის მრავალი კომპანია, რომელიც აწარმოებს როგორც პრესებს, ისე კომბინირებულ ხაზებს, რომლებიც ზეთის მიღების ყველა სტადიას უზრუნველყოფს. ევროპული დანადგარები საკმაოდ ძვირია, შედარებით იაფია ჩინური წარმოების დანადგარები, თუმცა უფრო რაციონალური გვევლინება ოდნავ უფრო ძვირადღირებული, მაგრამ უნივერსალური თურქული ხაზები, რომლებიც დამზადებულია ევროპული ტექნოლოგიების გამოყენებით. ხელმისაწვდომია დანადგარები მწარმოებლობით 1,5 ლიტრიდან ათას ლიტრამდე საითში, ელექტროენერჯის მოხმარება ერთ ლიტრზე გადაანგარიშებით – 0,25-დან 1,2-მდე კვტ.სთ.

საქართველოს რესურსი ყურძნის ზეთის წარმოებისათვის

საქართველოს სტატისტიკის დეპარტამენტის მიერ აღრიცხული ყურძნის მოსავალი 2008 და 2009 წლებში აღწევდა 200 ათას ტონას, აქედან ქარხნებში გადამამუშავებული იყო დაახლოებით 100 ათასი ტონა და ყოველწლიურად გროვდებოდა 20 ათასი ტონა ნარჩენი, საიდანაც შესაძლებელი იყო 15 ათასი ტონა წიპწის მომზადება ზეთის გამოსახდელად, რაც საკმარისია ყურძნის ზეთის დაახლოებით 2 მილიონი ლიტრის მისაღებად.

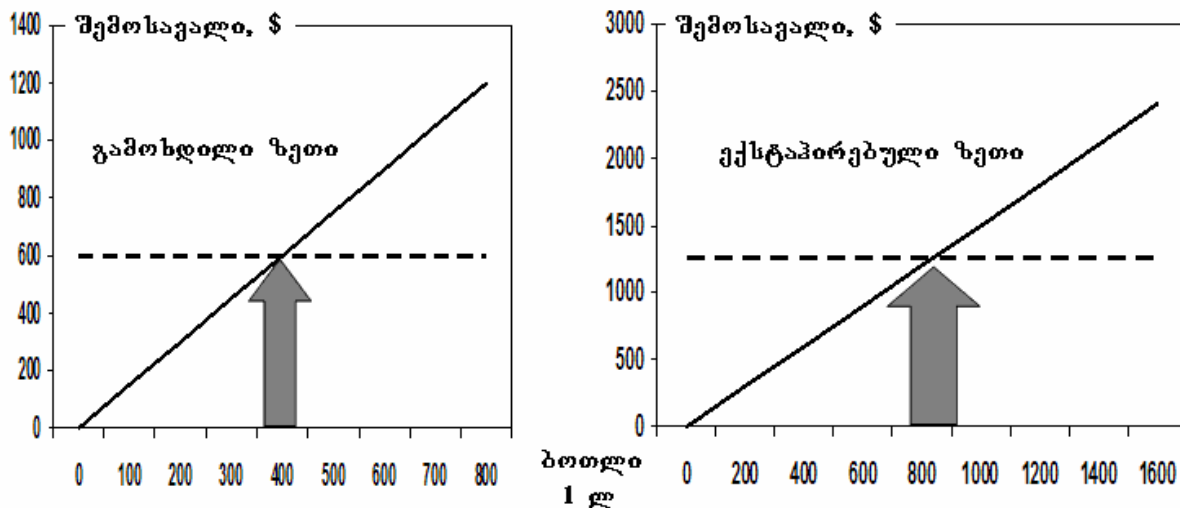
საქართველოში ყურძნის ზეთის წარმოების მოდელი

ყურძნის ზეთის წარმოების ამოქმედებისა და ფუნქციონირების ფინანსური ანალიზი ჩატარდა მარტივი მოდელის ფარგლებში, რომელიც ითვალისწინებს შემდეგ პარამეტრებს: **ნედლეული** – ღვინის ქარხნებში დაგროვილი წიპწა, 2 ათასი ტონა წელიწადში, რაც მოსავლიან წლებში ნედლეულის შეფასებული მარაგის 10%-ს შეესაბამება; **ქარხნის კონფიგურაცია** ითვალისწინებს გამოხდის/ექსტრაქციების სტანდარტული ავტომატური დანადგარით, ნედლეულის მომზადება, ჩამოსხმა და სხვა ოპერაციები განხორციელდება ნახევრად ავტომატურ რეჟიმში; **საინვესტიციო დანახარჯებში** გათვალისწინებულია ქარხნის დაპროექტება, მშენებლობა, აღჭურვა, დანადგარების შეტენა, ჩამოტანა, გაშვება და პირველი სამი თვის ოპერატიული დანახარჯების დაფარვა; **საწარმოო დანახარჯების შეფასება** – საპასპორტო და საანგარიშო მონაცემების მიხედვით მოქმედი ტარიფების ფარგლებში; **რეალიზაცია** – წელიწადში 250.000 ლიტრი პეტ-ბოთლებში ჩამოსხმული ზეთი; **შემოსავალი** – ქარხნის ფასიდან (1.6 \$/ლ) გამოძინარე.

მიღებული მოდელის ფარგლებში შეფასებულია საწარმოო დანახარჯები: ზეთის 1 ტონაზე გადაანგარიშებით გამოხდის შემთხვევაში – \$1250, ხოლო ექსტრაქციების შემთხვევაში – \$1450, რაც ზეთის 1 ლიტრის თვითღირებულებას \$0,94 (გამოხდა) და \$1,04 (ექსტრაქცია) შეესაბამება.

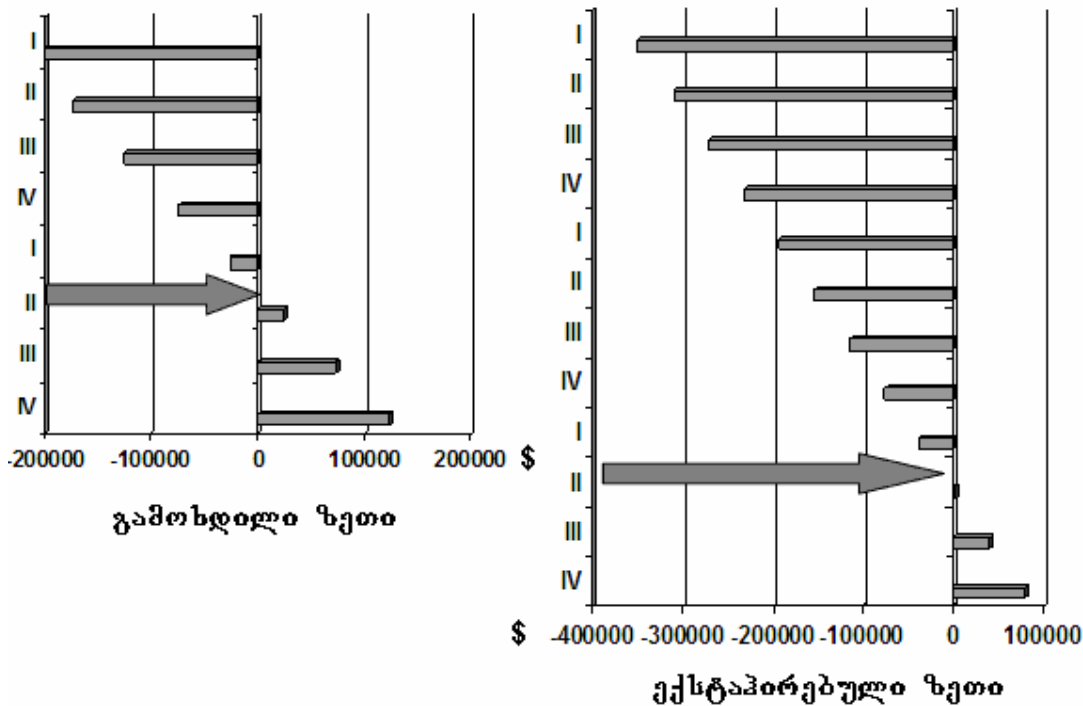
წარმოების შენარჩუნებასათვის აუცილებელი “მუდმივი” დანახარჯებისა და პროდუქციის მოცულობაზე დამოკიდებული “ცვალებადი” დანახარჯების მოდელური განსაზღვრის (ცხრილი 1) საფუძველზე დადგენილია უდანაკარგობის წერტილები – პროდუქციის მინიმალური მოცულობა, რომლის რეალიზაციის შედეგად მიღებული შემოსავალი ფარავს საწარმოო დანახარჯებს მოგების გარეშე) წერტილები განსაზღვრულია მუდმივი და ცვალებადი დანახარჯების

ანალიზი უდანაკარგობის წერტილების მიხედვით მიუთითებს, რომ გამოხდის შემთხვევაში ქარხნის მწარმოებლობა უნდა აღემატებოდეს 400 ლიტრს წელიწადში, ხოლო ექსტრაქციების შემთხვევაში – 800 ლიტრს წელიწადში. ამგვარად, მცირე საწარმოც შეიძლება იყოს რენტაბელური და მომგებიანი.



საინვესტიციო დანახარჯები შეფასებულია ქარხნისთვის წლიური მწარმოებლურობით 200 ტონა მზა პროდუქტი, გამოსახდელი დანაგარის გამოყენების შემთხვევაში საჭიროა დაახლოებით \$290.000, ექსტრაჰირების დანაგარის გამოყენების შემთხვევაში – დაახლოებით \$425.000.

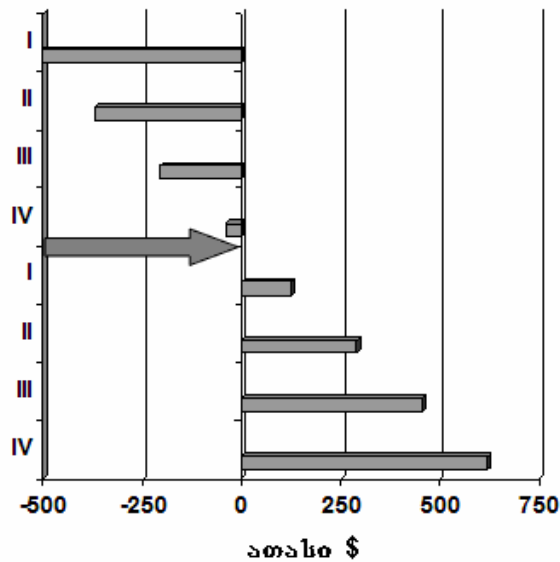
მოგება-ზარალის პროგნოზის მიხედვით გაანგარიშებულია ბალანსი (ნახაზი 1), ზეთის გამოხდის შემთხვევაში წარმოება დაფარავს საინვესტიციო დანახარჯებს ფუნქციონირების დასაწყისიდან 15 – 18 თვის, დაახლოებით წელიწად ნახევრის შემდეგ, ექსტრაჰირების შემთხვევაში – 32 – 35 თვის, დაახლოებით ორი წელიწად ნახევრის შემდეგ.



ნახაზი 1. პროგნოზული მოგება-ზარალის ბალანსი კვარტლების (I – IV) მიხედვით ზეთის გამოხდისა და ექსტრაჰირების ტექნოლოგიებისათვის

განხილულია მარკეტინგული თვალსაზრისით უფრო სარისკო მოდელი – წარმოება ორიენტირებულია ექსტრაჰირების გზით მიღებული მაღალი ხარისხის ზეთის წარმოებაზე, რომელიც დაფასებული იქნება სპეციალური ღირებულების შედარებით მცირე მოცულობის მინის ბოთლებში. ამ

ვარიანტში საინვესტიციო დანახარჯები იზრდება დაახლოებით \$500.000-მდე ჩამოსხმის, ეტიკეტირებისა და შეფუთვის ავტომატური ხაზის შექმნის ხარჯზე. ერთ ლიტრზე გადაანგარიშებით \$5 ფასად პროდუქციის რეალიზაციის შემთხვევაში საინვესტიციო დანახარჯების დაფარვა შესაძლებელი იქნება ერთ წელიწადში.



ყოველ შემთხვევაში, საქართველოში შესაძლებელია ყურძნის ზეთის მომგებიანი წარმოების ამოქმედება, ხოლო რაციონალური ვარიანტის შერჩევა – ქარხნის მწარმოებლურობა, ზეთის მიღების ხერხი (გამოხდა ან ექსტრაქცია) და სხვა დეტალები დამოკიდებულია კონკრეტულ სიტუაციაზე, ადგილმდებარეობაზე, დაფინანსების წყაროზე და სხვ.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. მ.ჩხაიძე, მ.ხაჩიძე, ი.ჯინიყაშვილი, გ.ქვარცხავა, მ.ციცავი. ქართული ჯიშის ყურძნის წიპწიდან ზეთის ექსტრაქცია სუპერკრიტიკული ნახშირბადის დიოქსიდით. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2007, ტ. 33 № 4, გვ. 404-406.
2. მ.ჩხაიძე, მ.ხაჩიძე, ი.ჯინიყაშვილი, ა.კირიაკიდი, მ.ციცავი. ანტიოქსიდანტური პოლიფენოლების მიღება ყურძნის წიპწიდან ეთანოლი/წყლით მოდიფიცირებული სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, ტ. 34 № 3, გვ. 275-278.
3. გ.ქვარცხავა, მ.ციცავი, მ.ჩხაიძე, მ.ხაჩიძე, ი.ჯინიყაშვილი. ღვინის წარმოების მეორედი ნედლეულის უტილიზაცია სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010, ტ. 36 № 2, გვ. 149-152.
4. მ.ციცავი, ქ.ებრაღიძე, მ.ჩხაიძე, მ.ხაჩიძე, თ.უჩანეიშვილი. ღვინის წარმოების ნარჩენის შრობის დინამიკა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010, ტ. 36 № 3, გვ. 149-152.
5. www.ifc.org/ifcext/envoro/nsf/EnviromentalGuidelines. Pollution Prevention – Vegetable Oil Processing, 30.04.2007.

FEASIBILITY STUDY OF GRAPE SEED OIL PRODUCTION IN GEORGIA

Vladimer Tsitsishvili, Mzia Tsitsagi

SUMMARY

Feasibility study of grape seed oil production in Georgia has been carried out, including product marketing mix (product, price, promotion, place), consideration of required raw materials and resources, financial model of grape seed oil production SME (investment and operation costs, break-even point analyses, income, profit and loss statement, financial balance).

**α-პინენის შემცველი მცენარეული ნედლეულის სხვადასხვა სინთეზისათვის
ბამოყენების შესაძლებლობები**

ლეილა ტატიაშვილი, ნინო ნონიკაშვილი, ნანა წეროძე, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე,
ლიპარიტ დოლიძე, თეიმურაზ უჩანეიშვილი, ავთანდილ დოლიძე

მცენარეული წარმოშობის ანარჩენებიდან პრაქტიკულად სასარგებლო ნაერთების მიღება აქტუალური პრობლემაა. კერძოდ, მცენარეული ანარჩენების გადამუშავების შედეგად მიღებული ზეთების შემადგენლობაში უმეტესად α-პინენია. მის საფუძველზე შესაძლებელია მიღებულ იქნას სამკურნალო, ბიოლოგიურად აქტიური, სურნელოვანი და სხვა დანიშნულების ნაერთები.

წიწვოვანი მცენარეების გადამუშავების ნარჩენებიდან გამოყოფილი ტერპენტიული ზეთის (სკიპიდარის) შემადგენელი ძირითადი ნაწილი α-პინენია - [2,2,6-ტრიმეტილბიციკლო(3,1,1-ჰექსენ)-2], რომლის შემდგომი გარდაქმნით შესაძლებელია პრაქტიკულად სასარგებლო ნაერთების მიღება.

აღნიშნული ზეთი უფრო ან მოყვითალო ფერის სითხეა, დამახასიათებელი, ფიჭვის სუნით. იგი იწარმოება ტერპენტიული ზეთებისაგან, რაც თავის მხრივ წარმოადგენს წიწვოვანი მცენარეებისაგან გამოყოფილ მასას – თხევად ფისს. ეს რთული ნარევი კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში: დიეთილის ეთერში, აცეტონსა და ეთანოლში. წყალში უხსნადია. იგი წარმოადგენს აქროლად ნაერთს და მიეკუთვნება ეთერზეთების იმ კატეგორიას, რომლებიც ადვილად იჟანგებიან ჰაერზე და ლებულობენ ყვითელ შეფერილობას. ამასთან მისი კონსისტენცია ხდება უფრო ბლანტი. ტერპენტიული ზეთი გამოიყენება, როგორც ლაქების, საღებავებისა და ემალის გამხსნელი. აგრეთვე იგი არის ნედლეული, ისეთი ძვირფასი პროდუქტის მისაღებად, როგორიცაა: კამფარა, ფიჭვის ზეთი, ინსექტიციდები, სურნელოვანი ნივთიერებები, პარფიუმერული კომპოზიციები, კოსმეტიკური ნაწარმი და სხვა [1-4].

ტერპენტიული ზეთები მინარევების სახით შეიცავენ არააქროლად ფისისებურ მჟავებს, კანიფოლსა და წყალს. სწორედ ეს ზეთებია გამოყოფილი გამყარებული სახით წიწვოვანი მცენარეების ქერქის დაზიანებულ ადგილებზე, რაც იცავს ხეს მავნე ორგანიზმების შეღწევისაგან.

წარმოების მეთოდების მიხედვით ანსხვავებენ რამოდენიმე სახის ზეთს. ტერპენტიული მიიღება ეთერზეთიდან აქროლადი ნაწილის გამოხდით – კანიფოლის წარმოებისას. ექსტრაქციული ზეთი მიიღება ფისოვანი ნივთიერებიდან ორგანული გამხსნელებით (ბენზინით) გამოწვლილვის შედეგად. სულფატური და სულფიტი კი – წიწვოვანი მცენარეების ნახერხის ხარშვისას მიღებული ორთქლის კონდენსაციით. მშრალად გამოხდილი სკიპიდარი იწარმოება ნედლეულის თერმული დამუშავებით, რომლისაგანაც შემდგომში მიიღება ექსტრაქციული სკიპიდარი [5,6].

ტერპენტიული ზეთი რეაქციისუნარიანი ნივთიერებაა: ადვილად იჟანგება ჰაერზე, განსაკუთრებით სინათლეზე. სხვადასხვა კონცენტრირებულ დამჟანგავებთან ურთიერთქმედებისას სწრაფად განიცდის თვითაღებას. რეაგირებს აგრეთვე ჰალოგენებთან, ჰალოგენწყალბადებთან, აზოტის ოქსიდთან და სხვა.

ტერპენტიული ზეთის შემადგენლობაში შედის: α- და β-პინენები, 3-კარენი, კამფენი, მირცენი, დიპენტენი, ლიმონენი, ტერპინოლენი, ციმოლი და სხვა. α-პინენი ბიციკლური ტერპენია. სახელწოდება პინენი წარმოდგება სიტყვა Pine-დან, რაც ნაძვს ნიშნავს. პინენები მწერების ქიმიური კომუნიკაციის მნიშვნელოვანი რეგულატორები არიან. პინენებს, ასევე შეიცავს სხვა მრავალი მცენარის ეთერზეთიც, მაგრამ მათი მიღების ძირითად წყაროს წარმოადგენს ზოგიერთი წიწვოვანის, ძირითადად კი ნაძვის მერქანი. ტერპენული ზეთის შემადგენლობა განპირობებულია იმ ბოტანიკური სახეობით, საიდანაც არის იგი მიღებული. α-პინენი უმეტესწილად (80%-მდე) არის ზეთში, რომელის მიიღება ხის ანარჩენების გამოხდით წყლის ორთქლის მეშვეობით [7].

α-პინენი წარმოადგენს იაფ და ხელმისაწვდომ ნედლეულს მთელი რიგი ძვირფასი პროდუქტების მისაღებად. საინტერესოა α-პინენის ჟანგბადშემცველი წარმოებულები, რომლებიც გამოიყენებიან როგორც სურნელოვანი ნივთიერებები, აგრეთვე არიან შუალედური პროდუქტები შემდგომი ორგანული სინთეზებისათვის. მაგ. ვერბენოლი შესაძლოა გამოყენებულ იქნას ციტრალისა და მენტოლის, ხოლო α-პინენის და კამფოლენის ალდეჰიდი – სანდალორისა და ბრამანოლის სინთეზში. α-პინენის ეპოქსიდი წარმოადგენს ეპოქსიდური ფისების ერთ-ერთ კომპონენტს [8].

α-პინენის დაჟანგვა შესაძლოა მიმდინარეობდეს, როგორც ნახშირბადული ჩონჩხის შენარჩუნებით, ასევე ბიციკლური სისტემის დაშლით. მისი მოლეკულა შეიცავს რეაქციის უნარის მქონე რამოდენიმე ჯგუფს და რეაქციის ჩატარების პირობებიდან გამომდინარე შესაძლოა დაიჟანგოს სხვადასხვა მიმართულებით. α-პინენიდან სურნელოვანი ნივთიერებების მიღების ერთ-ერთ ხერხს წარმოადგენს ოთხწევრიანი პინანური ციკლის გახსნა, რაც შეიძლება პერსპექტიული მეთოდი გახდეს, ისეთი ძვირფასი ნივთიერებების მისაღებად, როგორც არის ციტრალი და მენტოლი.

ორგანული მჟავები დაბალი, ტემპერატურის პირობებში ჟანგვისას, რეაგირებენ ორმაგ ბმაზე, რის შედეგადაც წარმოიქმნება α-პინენის ეპოქსიდი. ქრომჟავა $H_2Cr_2O_7$ ყინულოვან ძმარმჟავასა ან ძმრის ანჰიდრიდში იწვევს მეთილენური ჯგუფის დაჟანგვას ვერბენონისა და ვერბენოლის წარმოქმნით. - პინენის დაჟანგვა მოლეკულური ჟანგბადით წარმოადგენს თვითდაჟანგვის რეაქციას და მიმდინარეობს ზეჟანგური რადიკალების წარმოქმნით, რომლებიც რეაქციის მიმდინარეობისას გარდაიქმნებიან ჰიდროპეროქსიდად, α-პინენის ეპოქსიდად, კარბონილურ ნაერთებად, სპირტებად და მჟავებად. α-პინენის ჟანგვის პროდუქტი წარმოადგენს ნივთიერებათა ნარევის, რომელთაგანაც გამოყოფილი და დახასიათებულ იქნა: ტრანს-ვერბენოლი, ვერბენონი, მირტენოლი, მირტენალი, კამფოლენის ალდეჰიდი და სხვა [9].

α-პინენის ჟანგვის პირობები და ჰიდროპეროქსიდების დაშლა არსებით გავლენას ახდენს მიღებული პროდუქტების შემადგენლობაზე. ჰიდროპეროქსიდების თერმულ დაშლას მივყავართ უპირატესად ვერბენონისა და ვერბენოლის მიღებამდე. მჟავების თანაობისას ძირითადად მიიღება კეტონები. ჰიდროპეროქსიდების ტუტეებით დამუშავებას მივყავართ სპირტებამდე. მაგ. ვერბენოლი და ვერბენონი შესაძლოა იყოს მიღებული α-პინენის თვითდაჟანგვით და შემდგომი დაშლით NaOH-ის თანაობისას.

მოლეკულური ჟანგბადით ან ჰაერით α-პინენის დაჟანგვისას გამოიყენება კობალტის კატალიზატორები მოდიფიცირებული სხვადასხვა დანამატებით $PdCl_2/CuCl_2$, Co/C , აგრეთვე Pd/C , რომელზეც დაფენილია Co , Mn , Bi , Cd , Zn , Co , Cr , Cu -ის მარილები [10].

α-პინენის ჟანგვის პროდუქტებს ახასიათებთ სასიამოვნო სუნი. პ-მენტოლს და ვერბენონს – პიტნის, სვეტენალსა და ციტრალს – ლიმონის, ხოლო ო-მენტოლს მიხაკის სუნი, რაც იძლევა პარფიუმერიაში მათი გამოყენების საშუალებას.

α-პინენი გამოიყენება სხვადასხვა ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მისაღებად, მაგალითად *Planococcus citri*-ის ფერომონისათვის. ასევე შესაძლებელია α-პინენის შემდგომი გარდაქმნებით მივიღოთ ჰემდამეთილციკლობუტანის შემცველი ბლოკსინტონები: პინონონისა და ნორპინონის მჟავები, რომლებიც შესაძლებელია მჟავური ფრაგმენტების სახით გამოვიყენოთ სხვადასხვა სპირტულ ფრაგმენტებთან კონდენსაციის რეაქციებში.

შედგად მიღებულ იქნება მთელი რიგი სავარაუდოდ მნიშვნელოვანი ბიოლოგიური აქტივობის მქონე ციკლური ნაერთები. გარდა ამისა α-პინენის წინასწარი გარდაქმნით შესაძლებელია მიღებულ იქნას ღია ჯაჭვიანი C_{10} მეთილენური ნაწარმი ალოციმენი, აგრეთვე შესწავლილია α- და β-პინენის გარდაქმნები მჟავით მოდიფიცირებულ მონტმორილონიტურ თიხებსა და ცეოლითებზე [11,12].

ამ მიმართულებით მიმდინარეობს სამუშაოები, რომელშიც გამოყენებული იქნება ადგილობრივი მცენარეული ნედლეული: წიწვოვანი მცენარეების გადაშუშავების ნარჩენიდან გამოყოფილი α-პინენის გარდაქმნით მიღებული ჰემდამეთილციკლობუტანის შემცველი ბლოკსინტონები, ასევე ღია-ჯაჭვიანი C_{10} მეთილენური ნაწარმი.

მოხდება ყველა მიღებული პროდუქტის ქრომატოგრაფიულ სვეტზე დაყოფა-გასუფთავება, GS/MS ანალიზი ქიმიური იდენტიფიკაციისათვის. მცენარეებიდან გამოყოფილი თითოეული ბლოკ-სინტონი დახასიათდება ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლებისა და სისუფთავის მიხედვით. საჭიროების შემთხვევაში მოხდება მრავალჯერადი გასუფთავება. მიღებული ფრაგმენტების ურთიერთდაკავშირება განხორციელდება სხვადასხვა მეთოდის გამოყენებით (რთული ეთერული კონდენსაცია, გადაეთერება და სხვა). შეიძლება ოპტიმალური პირობები თითოეული ადუქტის მაქსიმალური გამოსავალით მიღების მიზნით. განსაკუთრებით საინტერესოა ის გარემოება, რომ საწყის ნედლეულად გამოყენებულია განახლებადი მცენარეული ნარჩენები, რაც ეკოლოგიურად უსაფრთხოა და ეკონომიკურად ხელმისაწვდომი.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Шкапова Ю.А., Радбиль А.Б., Золин Б.А., Радбиль Б.А. Взаимодействие α -пинена с α -галоид-производными уксусной кислоты. Журнал Прикладной химии. 2002. Т. 75. №2. с. 319-324;
2. Радбиль А.Б., Радбиль Б.А., Золин Б.А. и др. Кислотно-каталитические реакции гидратации и алкоксилирования терпеновых углеводородов. ЖОХ. 2000. Т. 36. №11. с. 1086-1092;
3. Шкапова Ю.А., Гуцин А.В., Радбиль А.Б. Новое в синтезе камфары. Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. Самара: Изд-во СамГТУ, 2004. с. 271;
4. П'ина, I.V., Volcho, K.P., Korchagina, D.V., Barkhash, V.A., Salakhutdinov, N.F. Synthesis of Optically Active Cyclic α -Hydroxy Ketones and 1,2-Diketones from Verbenone Epoxide. Helvetica Chimica Acta. 2006. V. 89. N3. P. 507-514;
5. Suslov, E.V., Khomenko, T.M., П'ина, I.V., Korchagina, D.V., Komarova, N.I., Volcho K.P., Salakhutdinov, N.F. Asymmetric Induction in Catalyzed Synthesis of Organic Compounds as an Impotrant Stage in the Evolution of Life on Earth. Paleontological Journal. 2006. V. 40. Suppl. 4. P. 532-537;
6. П'ина, I.V., Korchagina, D.V., Salakhutdinov, N.F., Barkhash, V.A. Reaction of α -Pinane Epoxide with Aldehydes on Askanite-Bentonite Clay. International Conference on Natural Products and Physiologically Active Substances (ICNPAS-1998), 1998, Novosibirsk, p. 84;
7. Хоменко Т.М., Саломатина О.В., Курбакова С.Ю., Ильина И.В., Волчо К.П., Комарова Н.И., Корчагина Д.В., Салахутдинов Н.Ф., Толстикова А.Г. Новые хиральные лиганды на основе митенала и кариофиллена для металлокомплексного асимметрического окисления сульфидов. Ж. Орг. Хим. 2006. Т. 42. Вып. 11. с. 1666-1673;
8. Ильина И.В., Волчо К.П., Корчагина Д.В., Салахутдинов Н.Ф., Бархаш, В.А. Превращение эпоксидов миртенала и вербенона на монтмориллонитовой глине асканит-бентонит. VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Казань, 2005, с. 388;
9. Салахутдинов Н.Ф., Ильина И.В., Волчо К.П. Каталитические превращения эпоксидов монотерпеноидов. IV Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар, 2006, с. 17;
10. Izumi Y., Matsuo K., Urabe K. Efficient homogeneous acid catalysis of Heteropoly acids and its characterization through ether cleavage reactions. J. Mol. Catal., 1983, v,18, №3, p.299;
11. Otake M. Heteropolyacids as the catalysts in organic syntheses. Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi, 1981, v.39, №5 p.385;
12. Ильина, И.В., Корчагина, Д.В., Салахутдинов, Н.Ф., Бархаш, В.А. Взаимодействие терпенов понанового ряда и их эпоксидов с альдегидами на глине асканит-бентонит. Ж. Орг. Хим. 2000. Т. 36. Вып. 10. с. 1483-1492;

POSSIBILITIES OF APPLICATION IN VARIOUS SYNTHESIS OF PLANT RAW MATERIALS CONTAINING α -PINENE

Leila Tatiashvili, Nino Nonikashvili, Nana Tserodze, Irma Mikadze, Nino Kavtaradze, Liparit Dolidze, Teimuraz Uchaneishvili, Avtandil Dolidze

SUMMARY

Production of practically useful substances from plant raw materials is an actual problem. Particularly, oils produced as a result of recycling plant raw materials, mostly contain α -pinene. On its basis medical, biologically active, fragrant and substances for other purposes can be obtained.

ალდეჰიდებთან 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაცია

ირმა ჯინიყაშვილი, ქეთევან სარაჯიშვილი, მანანა ბურჯანაძე, თამარ ქორქია, ვლადიმერ ციციშვილი

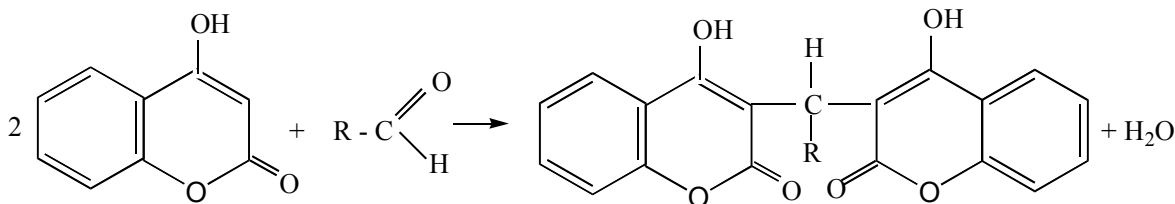
ქიმიური სტრუქტურისა და ანტიკოაგულანტური აქტივობის ურთიერთკავშირის შესწავლისას მიღებული იქნა ნაერთები, რომლებიც 3,3-მეთილენ-ბის-(4-ჰიდროქსიკუმარინი)-ს მეთილენის ნახშირბადატომთან შეიცავენ ჩანაცვლებულ ჯგუფებს, (რომლებიც ჩანაცვლებულნი არიან მეთილენის ნახშირბადატომთან) 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაციით ალდეჰიდებთან.

კუმარინები და მათი ნაწარმები ხასიათდებიან ბაქტერიოციდული, ფუნგიციდური, ანტიკოაგულანტური და ანტიკანცეროგენული თვისებებით[1-2]. კუმარინების ასეთი ფარმაკოლოგიური თვისებების გათვალისწინებით არის გამოწვეული ზრდა ახალი ნივთიერებების სინთეზში.

4-ჰიდროქსიკუმარინის OH-ჯგუფი მე-4 მდგომარეობაში და მე-3 ნახშირბადატომთან მდებარე წყალბადი, ქიმიური აქტივობით გამოირჩევიან. ამიტომ საინტერესოა მათი მონაწილეობით მიმდინარე ქიმიური გარდაქმნები.

ქიმიური სტრუქტურისა და ანტიკოაგულანტური აქტივობის ურთიერთკავშირის შესწავლისას მიღებული იქნა ნაერთები, რომლებიც 3,3-მეთილენ-ბის-(4-ჰიდროქსიკუმარინი)-ის მეთილენის ნახშირბადატომთან შეიცავენ ჩანაცვლებულ ჯგუფებს. 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაცია ალდეჰიდებთან წარმართება შემდეგი სქემის მიხედვით[3-4].

სქემა 1

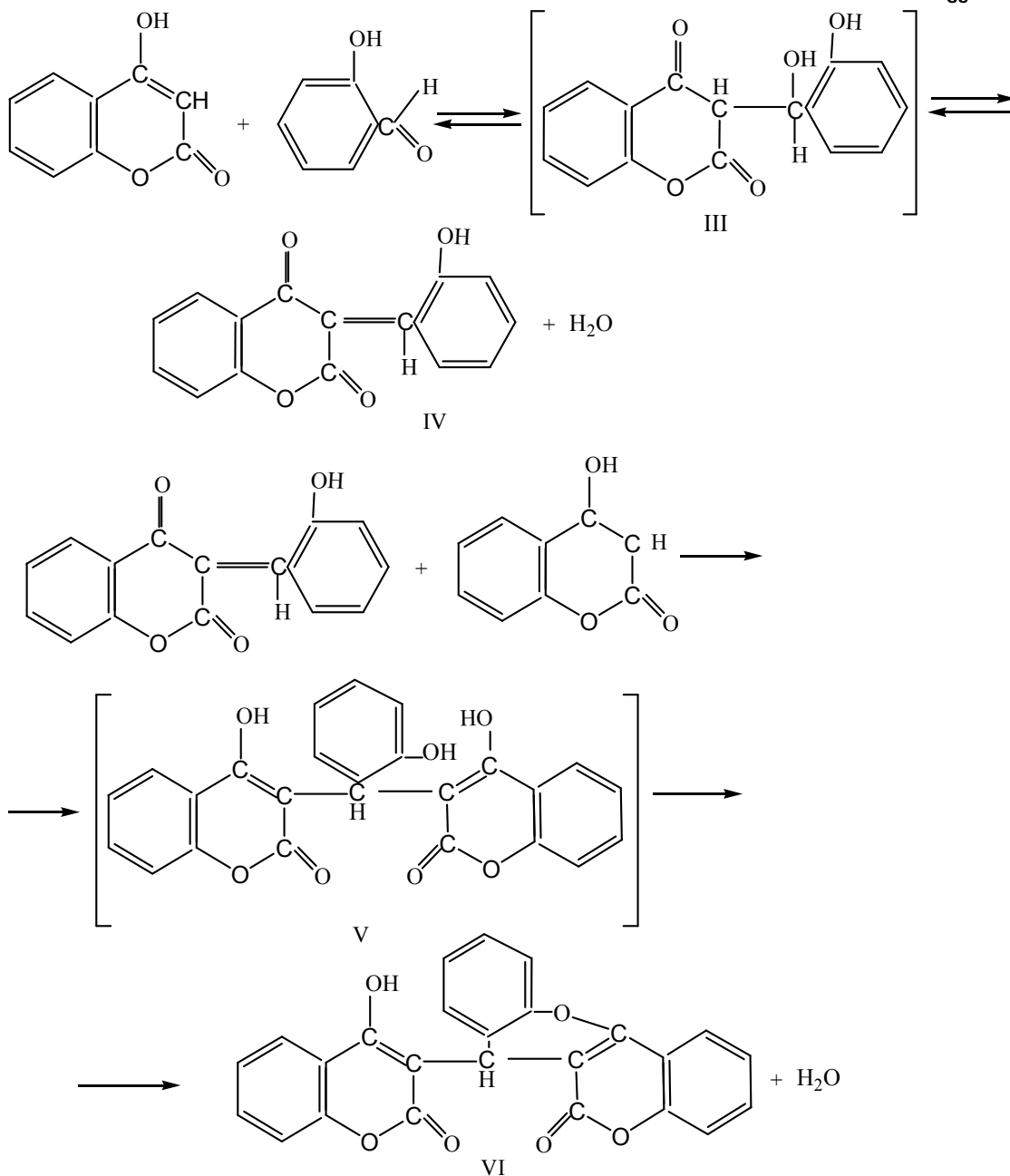


სინთეზი განხორციელებულია 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაციით სამ სხვადასხვა ალდეჰიდთან (სალიცილალდეჰიდი, პ-ნიტრობენზალდეჰიდი, პ-დიმეთილამინობენზალდეჰიდი) ძმარმჟავა ანჰიდრიდის ან ეთანოლის არეში.

4-ჰიდროქსიკუმარინისა და სალიცილალდეჰიდის ექვიმოლარული ნარევის გაცხელებით ეთანოლში მიიღება 3-(ო-ჰიდროქსიბენზალ)-2,4-დიკეტოქრომანი (IV). როცა 4-ჰიდროქსიკუმარინისა და სალიცილალდეჰიდის მოლური შეფარდება 2:1 ტოლია მიღებული პროდუქტი შეიცავს ორ ჰიდროქსიკუმარინის ციკლს. სავარაუდოდ წარმოიქმნება 3-[6-ოქსო-(1)-ბენზოპირანო-(4,3-ბ)-(1)-ბენზოპირან-7-ილ]-4-ჰიდროქსიკუმარინი (VI). (IV) ნაერთისა და 4-ჰიდროქსიკუმარინის ნარევის გაცხელებით მიიღება იგივე (VI) პროდუქტი. ამგვარად, შეიძლება ჩაითვალოს, რომ სალიცილალდეჰიდისა და 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის 2 მიხედვით.

IV-ის კონდენსაცია 4-ჰიდროქსიკუმარინთან არის მიხაელის ტიპის რეაქცია[5-6]. თუმცა კატალიზატორის დამატება არ არის აუცილებელი, მაშინ როცა მიხაელის რეაქციის უმრავლესობა საჭიროებს ფუძე ან მჟავა კატალიზატორებს.

სქემა 2



ექსპერიმენტული ნაწილი

ნივთიერებების ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრზე Thermo Nicolet AVATOR 370 FT-IR, ბმრ(¹H) სპექტრები Varian Mercury-300VX. რეაქციის პროდუქტების გასუფთავება და დაყოფა სორციელდებოდა თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით “Silufol UV-254“-ის ფირფიტებზე და სვეტური ქრომატოგრაფიით სილიკაგელზე.

3,3'-(*p*-ნიტროფენილმეთილენ)-4,4'-ეპოქსიდიკუმარინის მიღება. 1,62 გ (0,01მოლ) 4-ჰიდროქსიკუმარინის, 0,75 გ (0,005 მოლ) 3-ნიტრობენზალდეჰიდის, 20 მლ ძმრის ანჰიდრიდის და

15 მლ აცეტონიტრილის ნარეკს აცხელებენ 75⁰C-მდე 12 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ფილტრავენ, ნალექს აშრობენ. მშრალ ნაერთს ხსნიან ქლოროფორმში და დაიტანენ სილიკაგელიან სვეტზე. ელუენტი (ჰექსანი-ქლოროფორმი-აცეტონი). გამოსავალი 1,4გ (32%), ლლობის ტ. 312-315⁰C. იწ-სპექტრი (ვაზელინი) ν სმ⁻¹: 1720(α -პირონი), 1668(C=O), 1350(NO₂), 1265, 1110, 1064, 763. ¹H-ბპრ (CCl₄): 5,10(1H, c, CH); 7,44 (2H, m, CH); 7,51(2H, m, CH); 7,68(2H, m, CH); 7,72(2H, m, CH); 8.12 (2H, m, CH); 8.28(2H, gg, ³J8.0, ⁴J1.5).

3,3'-(*p*-დიმეთილამინოფენილმეთილენ)-4,4-ეპოქსიდიკუმარინის მიღება. 0,3გ (0,002მოლ) 4-ჰიდროქსიკუმარინის, 0,149გ (0,001მოლ) პ-დიმეთილამინოზალდეჰიდის, 20 მლ ძმრის ანჰიდრიდის და 15 მლ აცეტონიტრილის ნარეკს აცხელებენ 75⁰C-მდე 10 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ფილტრავენ, ნალექს აშრობენ. მშრალ ნაერთს ხსნიან ქლოროფორმში და დაიტანენ სილიკაგელიან სვეტზე. ელუენტი (ჰექსანი-ქლოროფორმი-აცეტონი). გამოსავალი 0,2გ (23%), ლლობის ტ. 224-225⁰C. იწ-სპექტრი (ვაზელინი) ν სმ⁻¹: 1728(α -პირონი), 1660(C=O), 2800, 1180, 1553, 756. ¹H-ბპრ (CCl₄): 7,72(2H, m, CH); 7,44 (2H, m, CH); 7,68(2H, m, CH); 8.12 (2H, m, CH); 8.28(2H, gg, ³J8.0, ⁴J1.5); 5,10(1H, c, CH).

3-[6-ოქსო-(1)-ბენზოპირანო-(4,3-6)-(1)-ბენზოპირან-7-ილ]-4-ჰიდროქსიკუმარინის მიღება. 0,5გ (0,0031მოლ) 4-ჰიდროქსიკუმარინის, 0,23გ (0,0019მოლ) სალიცილალდეჰიდის, 25 მლ ეთანოლის ნარეკს აცხელებენ 75⁰C-მდე 10 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ფილტრავენ, ნალექს აშრობენ. რეკრისტალიზაცია-ეთანოლით. გამოსავალი 0,28გ (40%). ლლობის ტ. 241-243⁰C.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. T.Patonay, G.Y.Litkei, R.Bognar, J.Erdei, C.Misztic. Synthesis, antibacterial and antifungal activity of 4-hydroxycoumarin derivatives, analogues of Novobiocin. J. Pharmazi, 1984, v. 39, p. 86-91.
2. R.B.Arora, N.R.Seshadri, T.R.Seth, B.R.Sharma. Structure and anticoagulant activity of bridge-substituted dicoumarols. J. Med. Chem. 1967, v. 10, p. 121-124.
3. I.Manolov, C.Maichle-Moessmer, N.Danchev. Synthesis, structure, toxicological and pharmacological investigations of 4-hydroxycoumarin derivatives. J. Med. Chem. 2006, v. 41, p. 882-890.
4. F.Litvan, W.G.Stoll. On ring closure reactions of 3,3'-methylene-bis-(4-hydroxycoumarin). Helv. Chim. Acta. 1959, v. 42, p. 878-886.
5. Mayoshi Ikava, M.A.Stahman and K.P.Link. Studies of 4-hydroxycoumarins. V. The Condensation of α,β -Unsaturated ketones with 4-hydroxycoumarin. J. Amer. Chem. Soc. 1944, v. 66, No 6, p. 902-906.
6. Redha I. Al-Batati, Ahmed A. Hussain Al-Amiery, Yasmien K. Al-Majedy. Design, synthesis and bioassay of novel coumarins. J. of Pure and Applied Chemistry, 2010, v. 4(6), p. 74-86.

CONDENSATION OF ALDEHYDES WITH 4-HYDROXYCUMARIN

Irma Jinikashvili, Ketevan Sarajishvili, Manana Burjanadze, Tamar Korkia, Vladimer Tsitsishvili

SUMMARY

According to study of the relationship between chemical structure and anticoagulant activity, several compounds containing substituent groups on the methylene carbon atom of 3,3'-methylene-bis-4-hydroxycoumarin have been prepared by condensing 4-hydroxycoumarin with aldehydes.

მიკროელემენტების შემცველი ხელატები და მათი კვლევა

იამზე ბეშენაძე, ნანა ჟორჟოლიანი, მაია გოგალაძე, სპარტაკ უროტაძე

ჩვენს მიერ სინთეზირებული ნაერთების ფიზიკოლოგიური აქტივობის შესწავლის მიზნით, მომზადებული იქნა ფიტორეგულატორები. მათი გამოცდის მიზნით მოსინჯვითი სამუშაოები ჩატარდა სავსე პირობებში, საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის საცდელ ნაკვეთზე. ექსპერიმენტი ტარდებოდა ხახვის კულტურაზე; ხახვის თესლი მუშავდებოდა ფიტორეგულატორის 5%-იანი მუშა ხსნარით. განსაზღვრული დროის შემდეგ ხახვის ღეროები შესხურების მეთოდით მუშავდებოდა ფიტორეგულატორის იმავე კონცენტრაციის მუშა ხსნარით, დაკვირვებები ტარდებოდა მოსავლის აღებად. საცდელ ნაკვეთზე გამოვლინდა ჩვენს მიერ შემუშავებული ფიტორეგულატორის აშკარა უპირატესობა. ფიტორეგულატორის მაქსიმალური აქტივობის გამოვლენის მიზნით, მიზანშეწონილად მიგვაჩნია სავსე ექსპერიმენტის გაგრძელება

დღეისათვის ერთ-ერთ აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს მოსახლეობის უზრუნველ-ყოფა მაღალხარისხიანი, ეკოლოგიურად უსაფრთხო სასოფლო-სამეურნეო პროდუქტებით. ამ პრობლემის გადაწყვეტაში უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს “სიცოცხლის ელემენტად” წოდებული მიკროელემენტების (Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu და სხვა) და ორგანული ნივთიერებების შემცველი ფიტორეგულატორების შექმნა. ამასთან სასოფლო-სამეურნეო კულტურების მოსავლიანობის ხარისხობრივი და რაოდენობრივი მაჩვენებელი მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ფიტორეგულატორის შემადგენლობაში შემავალ მიკროელემენტების სახეობაზე, მათ რაოდენობრივ თანაფარდობაზე და იმაზეც თუ რა ფორმით იქნებიან ისინი შეტანილი ფიტორეგულატორის შედგენილობაში. განსაკუთრებული ყურადღება ენიჭება მიკროელემენტების ხელატურული ტიპის ნაერთების შემცველ ფიტორეგულატორებს, რამდენადაც ეს ფორმა უზრუნველყოფს მოსავლიანობის ხარისხობრივი და რაოდენ-ობრივი მაჩვენებლების ზრდას, მცენარის იმუნიტეტის გაზრდას და ტემპერატურის ცვლილებისადმი მდგრადობას [1-2].

გრძელდება რა კვლევები [3-7] წყალში კარგად ხსნადი, მდგრადი, იაფი და ეკოლოგიურად უსაფრთხო ფიტორეგულატორების შექმნის მიზნით, აგრარული ქიმიის ლაბორატორიაში სინთეზირებულია შემდეგი ტიპის ნაერთები: $Me \cdot HL \cdot nNH_4 \cdot nH_2O$, $Fe(NTA)_3 \cdot 3H_2O$ და $CoFK \cdot 5H_2O$, სადაც $Me = Mg, Mn, Zn, Cu$; HL^{2-} – ციტრატ-იონი, $n = 1 - 3$; NTA^{2-} - ნიტრილოტრიმამფავას ანიონი და FK^{2-} – გლუტამინის მჟავას ანიონი.

$MeHL \cdot nNH_4 \cdot nH_2O$ ტიპის ნაერთების სინთეზის მიზნით ცალ-ცალკე მზადდებოდა $Me(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ და ლიმონის მჟავას წყალხსნარები 1 : 1 მოლური თანაფარდობით, იფილტრებოდა და ერეოდა ერთმანეთს. მიღებულ ხსნარებს წვეთ-წვეთობით ემატებოდა ამიაკის ხსნარი, სანამ pH არ გაუტოლდებოდა 8-9. ჭეშმარიტი ხსნარები თავსდებოდა წყლის აბაზანაზე. ხსნარების კონცენტრირებასთან ერთად ხდებოდა სხვადასხვა ფერის ნაერთების გამოყოფა (Mg – თეთრი, Mn – ღია ვარდის-ფერი, Zn – თეთრი, Cu – მუქი ლურჯი).

$Fe_2(NTA)_3 \cdot 3H_2O$ -ს სინთეზის მიზნით ვიღებდით $Fe(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ და NTA-ს წონაკებს ცალ-ცალკე 2 – 3 მოლური თანაფარდობით გაცხელებისა და ინტენსიური მორევის პირობებში ვხსნიდით ორივე მათგანს წყალში; მიღებული ხსნარები ერეოდა ერთმანეთს, ემატებოდა ამიაკი (pH = 8), იფილტრებოდა და თავსდებოდა წყლის აბაზანაზე. ხსნარის კონცენტრირებასთან ერთად ხდებოდა მუქი ჭაობისფერი ნაერთის გამოყოფა.

$CoFK \cdot 5H_2O$ -ს ნაერთის მისაღებად მზადდებოდა $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ და FK-წყალხსნარები 1 : 1 მოლური თანაფარდობით ცალ-ცალკე ერეოდა ერთმანეთს და მიღებული მუქი ვარდისფერი ხსნარი ორთქლდებოდა ბოლომდე წყლის აბაზანაზე, მიიღებოდა მუქი ვარდისფერი წებოვანი ნაერთი, რომელიც შრებოდა ექსიკატორში.

ყველა სინთეზური ნაერთი ირეცხებოდა წყლით, სპირტით და შრებოდა ოთახის ტემპერატურაზე. მათი შედგენილობა და ინდივიდუალობა ისაზღვრებოდა ელემენტური ანალიზის მეთოდით და ლლობის ტემპერატურის გაზომვით (კაპილარული მეთოდი) ცხრილი 1, 2.

ცხრილი 1. ნაერთების ქიმიური ანალიზის მონაცემები

№	ნაერთი	ნაპოვნია, %				გამოთვლილია %			
		M	C	H	N	M	C	H	N
1	Mg HL NH ₄ ·2H ₂ O	8.28	26.74	4.31	4.94	8.94	26.84	4.49	5.22
2	Mn HL · NH ₄	21.29	26.89	2.94	5.11	20.89	27.38	3.06	5.32
3	Zn HL · NH ₄ · H ₂ O	21.63	24.28	3.02	5.04	22.31	24.70	3.42	4.81
4	Cu HL (NH ₃) ₆	17.15	20.17	4.96	22.83	17.69	19.89	5.01	23.25
5	Fe ₂ (NTA) ₃ · 3H ₂ O	15.09	29.16	3.97	5.36	15.19	29.41	4.11	5.72
6	CoGK · 5H ₂ O	20.28	15.87	6.02	4.43	20.03	16.33	5.82	4.76
7	CaHLNH ₄ · 2H ₂ O	13.75	25.72	-	4.71	14.07	25.33	-	4.93

ლითონების შემცველობა ნაერთებში დგინდებოდა წონითი მეთოდით, ხოლო C, H, N ელემენტები CHN-ანალიზატორის საშუალებით. ველა ნაერთი მდგრადია ჰაერზე, იშლება 120-315⁰C ტემპერატურულ ზღვრებში. შესწავლილია ნაერთების თვისობრივი ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელში (ცხრილი 2).

ცხრილი 2. ნაერთების ფიზიკური მონაცემები

№	ნაერთი	მოლური მასა	დ.უღ. T ⁰ C	ხსნადობა				ფერი
				წყალი	სპირტი	აცეტონი	ლიმეთი ლფორმ ამიდი	
1	Mg HL NH ₄ · 2H ₂ O	268.21	120	+	-	-	-	თეთრი
2	Mn HL · NH ₄	263.12	315	+	მც. ხსნ.	მც. ხსნ.	მც. ხსნ.	ღია კარდისფერი
3	Zn HL · NH ₄ · H ₂ O	291.18	298	+	მც. ხსნ.	მც. ხსნ.	მც. ხსნ.	თეთრი
4	Cu HL (NH ₃) ₆	361.28	190	+	+	+		ლურჯი
5	Fe ₂ (NTA) ₃	735.13	126	+	+	+		მუქი ჭაობის ფერი
6	CoGK · 5H ₂ O	294.12	184	+	-	-		იასამნისფერი
7	CaHLNH ₄ · 2H ₂ O	284.21	130	+	-	მც. ხსნ.	მც. ხსნ.	თეთრი

სინთეზირებული ნაერთების თერმული მდგრადობის და თერმოლიზის პროცესის თანამიმდევრობის შესწავლის მიზნით, ჩატარდა თერმოგრაფიული კვლევა პაულიკ, პაულიკ, ერდის ტიპის დერივატორაფზე. ნაერთები MgHL NH₄ · 2H₂O (1), MnHL · NH₄ · H₂O (2), Fe₂(NTA)₃ · 3H₂O (3) და CoGK · 5H₂O შესწავლილია შემდეგ პირობებში: TG = 200მგ, T = 500⁰C, DTA = DTG = 1/5, ნიმუშის გახურების სიჩქარე 10გრად/წთ-ში. თერმოგრამების ანალიზის შედეგად დადგინდა, რომ ნაერთების დაშლა მიმდინარეობს საფეხურებად: I – ამონიუმის იონის მოწყვეტა (1-2) ნაერთებში 90 – 100⁰C ზღვრებში; II – წყლის მოლეკულების მოწყვეტა 110 – 150⁰C ზღვრებში; III – ორგანული ლიგანდის (ლიმონის მჟავის, ნიტრილოტრიმამჟავას ან გლუტამინის მჟავის) დაჟანგვა 250 – 400⁰C ზღვრებში; IV – ყველა შემთხვევაში თერმოლიზის საბოლოო პროდუქტს წარმოადგენს ლითონის ოქსიდი.

სინთეზირებული ნაერთების ფიზიკოლოგიური აქტივობის შესწავლის მიზნით მომზადდა ფიტორეგულატორი. საველე ექსპერიმენტი ჩატარდა ხახვის კულტურაზე აგრარული უნივერსიტეტის (მიწათმოქმედების ინსტიტუტი) საცდელ ფართობზე. ფიტორეგულატორის 5%-იანი ხსნარით დაპოშავდა ხახვის თესლი, ხოლო განსაზღვრული დროის შემდეგ საცდელ ჯგუფზე შესურდა იგივე ხსნარი. ერთი წლის დაკვირვებების შედეგად აშკარად გამოიკვეთა ჩვენს მიერ მომზადებული ხსნარის დადებითი მოქმედება ხახვის კულტურის მოსავლ-იანობასა და ხარისხზე. მიზანშეწონილად მიგვაჩნია გაგრძელებს საველე ექსპერიმენტი ხახვის კულტურაზე.

ლიტერატურა– REFERENCES

1. Хелаты микроэлементов. [http://www.sadogorod-luna. Ru/osnovzemledelija/mineralnie-udobrenija](http://www.sadogorod-luna.Ru/osnovzemledelija/mineralnie-udobrenija). Html#top;
2. Роль микроэлементов в обеспечении баланса минерального питания с/х культур. http://www.bhz.kosnet.ru/Rus/Stat/St_2010_03_Chenonogov.html;
3. S.Urotadze, I.Beshkenadze; N.Zhorzholiani, M.Gogaladze, T.Sakvarelidze, L.Gogua. Synthesis and Investigation of Micro Fertilizers Containing Microelements. *Anal. of Agrarian Science*, #2, vol.8, 2010
4. ს.უროტაძე, ი.ბეშკენაძე, ნ.ჯორჯოლიანი, მ.გოგალაძე. მიკროელემენტების და ნიტრილოტრი-მმარმჟავას შემცველი ხელატების კვლევა. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, №29, 2011, ივნისი.
5. ი.ბეშკენაძე, ს. როტაძე, ნ.ჯორჯოლიანი, მ.გოგალაძე. ახალი თაობის ეკოლოგიურად უსაფრთხო ფიტორეგულატორები.
6. ს.უროტაძე, ბეშკენაძე, ნ.ჯორჯოლიანი, მ.გოგალაძე, ლ.გოგუა. მიკროელემენტების შემც-ველი კოორდინაციული ნაერთები და მათ საფუძველზე შექმნილი ფიტორეგულატორები. პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის შრომები, თბილისი, 2011.
7. ს.უროტაძე, ბეშკენაძე, ნ.ჯორჯოლიანი, თ.საყვარელიძე, მ.გოგალაძე, მ.ბარისაშვილი, ბ.წერეთელი, ე.მოთიაშვილი, ნ.სულამანიძე. ქარვის მჟავას და მიკროელემენტების შემცველი ფიტორეგულატორი. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, №25, თბილისი, 2009, სექტემბერი, გვ.

MICROELEMENT-CONTAINING CHELATES AND THEIR INVESTIGATION

Iamze Beshkenadze, Nana Zhorzholiani, Maia Gogaladze, Spartak Urotadze

SUMMARY

Coordination compounds containing water soluble microelements ((Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu) and citric acid have been synthesized and their physical-chemical properties have been studied. On the basis of the obtained compounds, the phyto-regulator has been made and its 5% solution has been used for onion crop in the field conditions. Positive results have been obtained in the qualitative and quantitative indices. We consider it reasonable to continue the field experiment for three years.

კარდული ტიპის მეორეული დიოლების დიზოციანატთან ურთიერთმოქმედების რეაქციის ზოგიერთი კანონზომიერებების შესწავლა

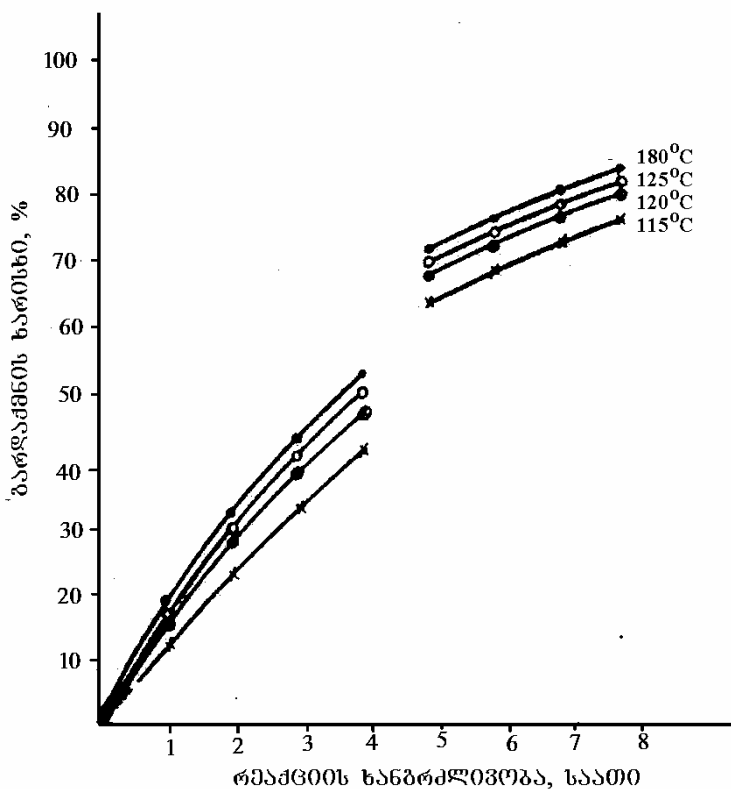
ეთერ გავაშვებზე, ნუნუ მისურაძე, ნორა დოხტურიშვილი, გივი პაპავა, ნაზი გელაშვილი

კარდული დიოლების ბაზაზე პოლიურეთანების სინთეზის ოპტიმალური პირობების დასადგენად, რომლებიც შეიცავენ მეორად ჰიდროქსილის ჯგუფებს, დადგენილი იქნა სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა რეაქციის მიმდინარეობაზე, კერძოდ: ტემპერატურის, რეაქციის ხანგრძლივობის, გამოსავალი კომპონენტების კონცენტრაციის სარეაქციო არეში, კატალიზატორის, დიოლის და დიზოციანატის სტრუქტურის.

წარმოდგენილი ნაშრომი ეძღვნება კარდული ტიპის მეორეული დიოლების ბაზაზე პოლიურეთანების წარმოქმნის რეაქციის ზოგიერთი კანონზომიერების შესწავლას.

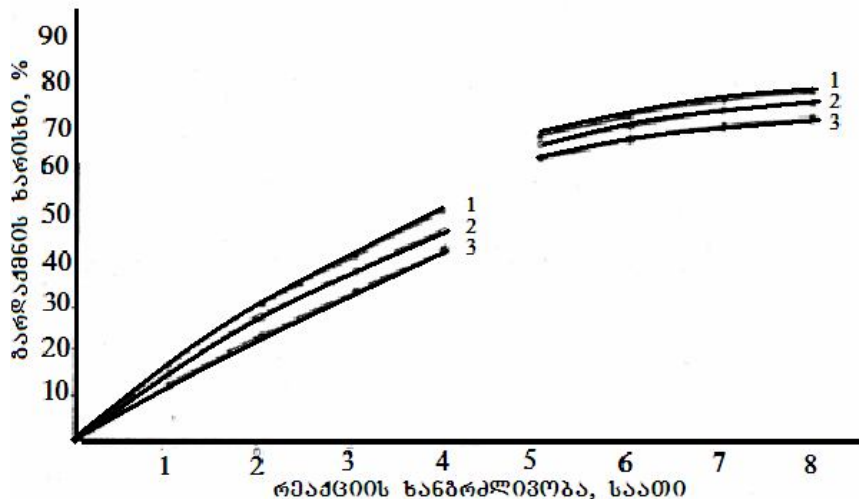
ადრე ჩატარებულ გამოკვლევებში სხვადასხვა ავტორის მიერ შესწავლილია ალიფატური დიოლების დიზოციანატებთან ურთიერთქმედების რეაქციები [1]. დადგენილია ეს კანონზომიერებანი კარდული ტიპის დიოლების მაგალითზე, რომლებიც ფუნქციონალური ჯგუფის სახით შეიცავენ პირველად ჰიდროქსილის ჯგუფებს [2].

რამდენადაც მეორეული დიოლები თავისი ბუნებით მკვეთრად განსხვავდებიან ზემოთ აღნიშნული დიოლებისაგან, ამ კანონზომიერებების შესწავლა საინტერესო და აუცილებელია მათ ბაზაზე პოლიურეთანის სინთეზის წარმატებით განსახორციელებლად.



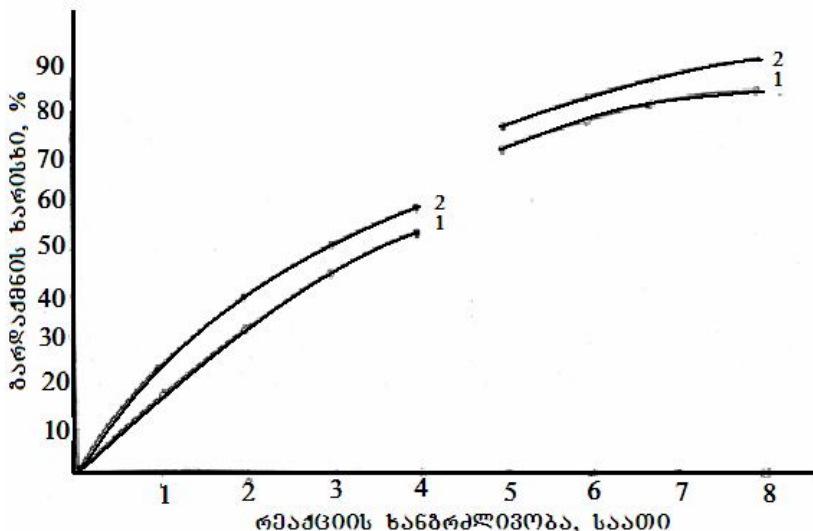
სურ. 1. 3.3-ბის (4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ) ფტალიდის 2.4-ტოლუილენდიზოციანატთან ურთიერთმოქმედების კინეტიკური მრუდები სხვადასხვა ტემპერატურაზე.

აღნიშნული პოლიურეთანების სინთეზის ოპტიმალური პირობების დასადგენად ჩვენ შევისწავლეთ რეაქციის მიმდინარეობაზე ტემპერატურის, რეაქციის ხანგრძლივობის, სარეაქციო არეში გამოსავალი კომპონენტების კონცენტრაციის, კატალიზატორის, დიოლების და დიზოციანატების სტრუქტურის გავლენა



სურ. 2. 3,3-ბის (4-ბ-ოქსიპროპოქსიფენილ) ფტალიდის 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატთან ურთიერთმოქმედების კინეტიკური მრუდები დიიზოციანატის საწყისი კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულებით: 1 – 1 მოლი/ლ, 2 – 0,5 მოლი/ლ, 3 – 0,1 მოლი/ლ. რეაქციის ტემპერატურა 110°C

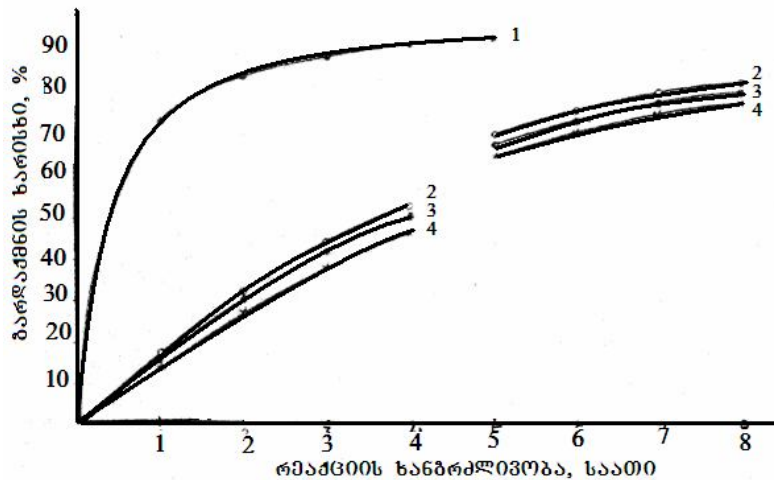
ამ კანონზომიერების შესასწავლად ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო შემდეგი დიოლები და დიიზოციანატები; 1,1-ბის(4-ბ-ოქსიპროპოქსიფენილ) ციკლოპექსანი, 2,2-ბის(4-ბ-ოქსიპროპოქსიფენილ)ნორბორნილიდენი, 3,3-ბის(4-ბ-ოქსიპროპოქსიფენილ) ფტალიდი, 9,9-ბის(4-ბ-ოქსიპროპოქსიფენილ) ფლუორენი, 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატი და 1,6-ჰექსამეტილენდიიზოციანატი.



სურ. 3. 3,3-ბის(4-ბ-ოქსიპროპოქსიფენილ)ფტალიდის 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატთან ურთიერთმოქმედების რეაქციაზე კატალიზატორის გავლენა: 1 – კატალიზატორის გარეშე, 2 – ტრიეთილამინის თანაობისას (1მოლ. %), გამოსავალი კომპონენტების კონცენტრაცია 1 მოლი/ლ, რეაქციის ტემპერატურა 130°C

რეაქციას ვატარებდით ქლორბენზოლის არეში. რეაქციის მიმდინარეობაზე კონტროლს ვაწარმოებდით გარკვეული დროის მონაკვეთში, რეაქციაში შესული დიიზოციანატის რაოდენობის განსაზღვრით [3].

წინასწარი ცდებით დადგენილი იყო, რომ მეორეული დიოლების დიიზოციანატებთან ურთიერთმოქმედება 100°C-ზეც კი მიმდინარეობს ბევრად უფრო ნელა, ვიდრე პირველადი ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველი დიოლების შემთხვევაში. ამიტომ კანონზომიერებები შესწავლილი იყო უფრო მაღალ ტემპერატურაზე.



სურ. 4. 2,4-ტოლუილენ დიიზოციანატის სხვადასხვა დიოლბთან ურთიერთქმედების კინეტიკური მრუდები: 1 – 3,3ბის(4-β-ოქსიეთოქსიფენილ)ფტალიდთან, 2 – 3,3ბის(4-ოქსიპროპოქსი-ფენილ)ფტალიდთან, 3 – 9,9ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ) ნორბორნილიდენტან, რეაქციის ტემპერატურა – 130°C. გამოსავალი კომპონენტების კონცენტრაცია 1 მოლი/ლ. რეაქციის ტემპერატურა 3,3ბის(4-β-ოქსიეთოქსილფენილ) ფტალიდისათვის 100°C

2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის მოლეკულაში შედარებით უფრო აქტიურია 4-მდგომარეობაში არსებული იზოციანატის ჯგუფი. ამიტომ, რეაქციის მიმდინარეობის პირველ საათებში ხდება ჰიდროქსილის ჯგუფების დიიზოციანატის ამ ჯგუფთან ურთიერთმოქმედება.

რეაქციის სიჩქარე ამ შემთხვევაში პროცესის მიმდინარეობისას არ ნელდება, როგორც ამას ადგილი ჰქონდა პირველადი ჰიდროქსილის შემთხვევაში. რეაქციის გარდაქმნის ხარისხი თანდათანობით იზრდება და 4 საათის შემდეგ აღწევს 50%-ს.

ტემპერატურის გაზრდით 115-120°C-მდე რეაქციის სიჩქარე და გარდაქმნის ხარისხი იზრდება. რეაქციის მიმდინარეობის 8 საათის შემდეგ გარდაქმნის ხარისხი 115°C-ზე ტოლია 81,9%-ის.

რეაქციის მიმდინარეობაზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენის შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ სარეაქციო არეში გამოსავალი კომპონენტების საწყისი კონცენტრაცია არსებით გავლენას არ ახდენს (სურათი 2).

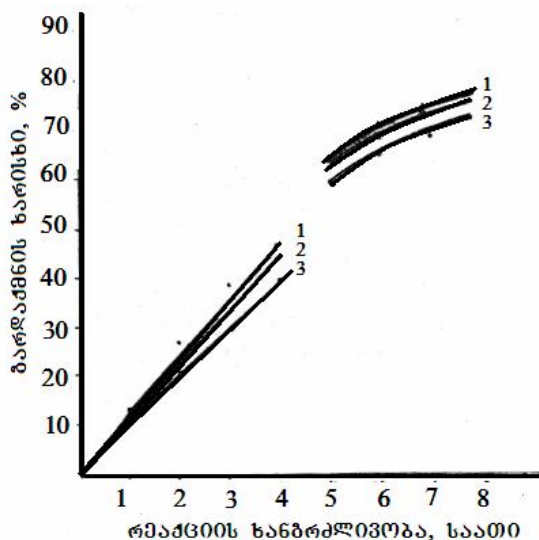
კატალიზატორის გამოყენება (ტრიეთილამინი) აჩქარებს რეაქციის სიჩქარეს და ზრდის გარდაქმნის ხარისხს (სურათი 3). ასე მაგალითად, კატალიზატორის გარეშე რეაქციის მიმდინარეობის 1 საათის შემდეგ გარდაქმნის ხარისხი 130°C-ზე შეადგენს 18%-ს, 1მოლი % კატალიზატორის თანაობისას კი 27%-ს. 8 საათის შემდეგ გარდაქმნის ხარისხი კატალიზატორის გარეშე 82%-ია, ხოლო კატალიზატორის თანაობისას 89%.

დიოლური კომპონენტის ბუნების შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ მასში შემავალი კარდული ჯგუფების სტრუქტურა დიოლის რეაქციის უნარიანობაზე არსებით გავლენას არ ახდენს (სურათი 4). რეაქციის მიმდინარეობაზე არ ახდენს არსებით გავლენას აგრეთვე დიოლის მოლეკულაში ფენილის ბირთვში ჩამნაცვლებლის არსებობა (სურათი 5).

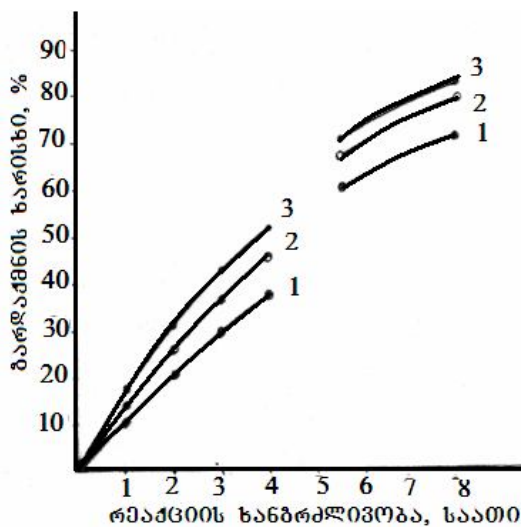
რეაქციის სიჩქარეზე განსაკუთრებით მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს დიოლის მოლეკულაში შემავალი ჰიდროქსილის ჯგუფების ბუნება. აღმოჩნდა, რომ მეორეული ჰიდროქსილის ჯგუფები პირველად ჰიდროქსილის ჯგუფებთან შედარებით ხასიათდება მნიშვნელოვნად დაბალი რეაქციისუნარიანობით. ასე მაგალითად, რეაქციის 1 საათის მიმდინარეობის შემდეგ, პირველადი დიოლის შემთხვევაში გარდაქმნის ხარისხი 130°C-ზე ტოლია 74%-ის, მაშინ, როცა მეორეული დიოლის გამოყენებისას იგი 18.5%-ია. ასეთივე ტენდენცია შეიმჩნევა სხვა ტემპერატურაზეც.

რეაქციის მიმდინარეობაზე გავლენას ახდენს დიიზოციანატის სტრუქტურა. ამასთან ალიფატური დიიზოციანატის გამოყენებისას რეაქცია მიმდინარეობს მნიშვნელოვნად ნელა, ვიდრე არომატული დიიზოციანატის შემთხვევაში (სურათი 6).

ჩატარებული გამოკვლევებიდან გამომდინარე, პოლიურეთანის სინთეზის ოპტიმალური პირობებია; რეაქციის ტემპერატურა 120⁰C, რეაქციის ხანგრძლივობა 8 საათი, გამოსავალი კომპონენტების კონცენტრაცია 1 მოლი/ლ.



სურ. 5. 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის სხვადასხვა დიოლებთან ურთიერთქმედების კინეტიკური მრუდები: 1 - 2,2-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ნორბორნილიდენტან, 2 - 2,2-ბის(3-მეთილ-4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ნორბორნილიდენტან, 3 - 2,2-ბის(3-ქლორ-4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ნორბორნილიდენტან. რეაქციის ტემპერატურა 130⁰C



სურ. 6. 3,3-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ფტალიდის სხვადასხვა დიიზოციანატებთან ურთიერთქმედების კინეტიკური მრუდები: 1 - 1,6-ჰექსამეთილენდიიზოციანატთან, 2 - 4,4'-დიფენილმეთანდიიზოციანატთან, 3 - 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატთან, რეაქციის ტემპერატურა 120⁰C. დიიზოციანატის გამოსავალი კონცენტრაცია 1 მოლი/ლ

ლიტერატურა- REFERENCES

1. Н.А.Майсурадзе, Н.С.Дохтуришвили, З.Л.Заркуа. Некоторые кинетические закономерности взаимодействия диолов с бисфенольными фрагментами с диизоцианатом. Бюлл. «Депонированные научные работы», ВИНТИ, 1987, № 10, с.183.
2. Э.Ш.Гавашелидзе, Н.А.Майсурадзе, Н.С.Дохтуришвили, И.И.Абхазава. Изучение некоторых закономерностей реакции взаимодействия вторичных диолов кардового типа с диизоцианатами. Сообщения АН Грузии, 1993, №1, с. 43.
3. Э.Ш.Гавашелидзе, Н.А.Майсурадзе, Н.С.Дохтуришвили, И.И.Абхазава, Ш.П.Папава. Синтез и исследование вторичных диолов, содержащих кардовые заместители норборнанового типа и полиуретаны на их основе. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1994, т. 20-21, №1-4, с. 54-61.

REGULARITIES OF POLYURETHANE FORMATION ON THE BASIS OF SECONDARY DIOLS AND DIISOCYANATES

Eteri Gavashelidze, Nunu Maisuradze, Nora Dokhturishvili, Givi Papava, Nazi Gelashvili

SUMMARY

To find the optimum conditions for syntesis of polyurethanes on the basis of card type secondary diols with diisocyanate on the example of interaction of the following components: temperature and reaction time, concentration of initial components in the reaction medium the structure of diols and diisocyanates.

საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის ხარისხობრივი მდგომარეობა და მისი მონიტორინგის მეთოდები

ლუბა ეპრიკაშვილი, ნინო ფირცხალავა, მარინე ზაუტაშვილი, მაია ძაგანია, ქეთევან კორძახია*

*საქართველოს საპატრიარქოს წმ. ანდრია პირველწოდებულის სახელობის ქართული უნივერსიტეტი

განხილულია საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურების წყაროები და მისი მონიტორინგის მეთოდები, მათ შორის აზოტის ოქსიდების რაოდენობრივი ქრომატოგრაფიული ანალიზი.

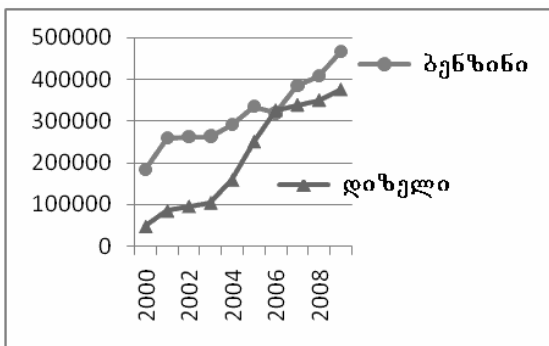
ბოლო ნახევარი საუკუნის განმავლობაში ე.წ. ინდუსტრიალიზაციის ეპოქის დადგომასთან ერთად აქტუალური გახდა ატმოსფეროს დაბინძურების პრობლემა.

ზოგადად, ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურება არის ატმოსფერული ჰაერის შემადგენლობის ცვლილება მასში დაბინძურებულ ნივთიერებათა არსებობის შედეგად. ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურებას განაპირობებს როგორც ტექნოგენური, ასევე ბუნებრივი დაბინძურების წყაროების ფუნქციონირება, მაგრამ უმთავრესი დამბინძურებელი ანთროპოგენური წყაროებია: ტრანსპორტი, სამრეწველო საწარმოები, ენერგეტიკული ობიექტები და სოფლის მეურნეობა. დედამიწის მოსახლეობის რაოდენობის ზრდამ, მეცნიერულ-ტექნიკურმა პროგრესმა, ურბანიზაციისა და ინდუსტრიალიზაციის პროცესების სწრაფი ტემპებით განვითარებამ გაზარდა მოთხოვნა ენერგო, საკვებ და სხვა რესურსებზე. იზრდება მსოფლიოს ენერგეტიკული სიმძლავრეების და წარმოებული პროდუქციის რაოდენობა, რაც მრავალ გარემოსდაცვით პრობლემას უქმნის მსოფლიოს ურბანულ ცენტრებს [.

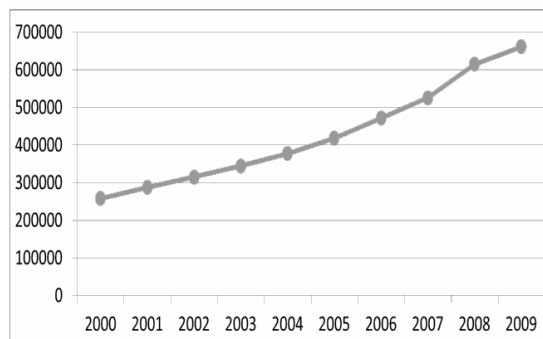
მიუხედავად სუფთა ტექნოლოგიების დანერგვისა სამრეწველო, ენერგეტიკულ თუ სატრანსპორტო სექტორებში, ჰაერის დაბინძურება მთელს მსოფლიოში კვლავ სერიოზულ პრობლემად რჩება.

საქართველოში ატმოსფერული ჰაერი ძირითადად ბინძურდება ავტოტრანსპორტიდან, ენერგეტიკული სექტორიდან და სამრეწველო ობიექტებიდან წარმოებული ატმოსფერული გაფრქვევებით.

ქვეყანაში გაფრქვეული დაბინძურებლების უდიდესი წილი სატრანსპორტო სექტორზე მოდის: ნახშირორჟანგის გაფრქვევათა 87%, აზოტის ოქსიდების 70%, გოგირდის დიოქსიდის 50%, აქროლადი ორგანული ნაერთების 40%. განსაკუთრებით საგანგაშოა გოგირდის ორჟანგის გაფრქვევების სწრაფი ზრდა დიზელის საწვავის მოხმარების ზრდის შესაბამისად (ნახ. 1,2).

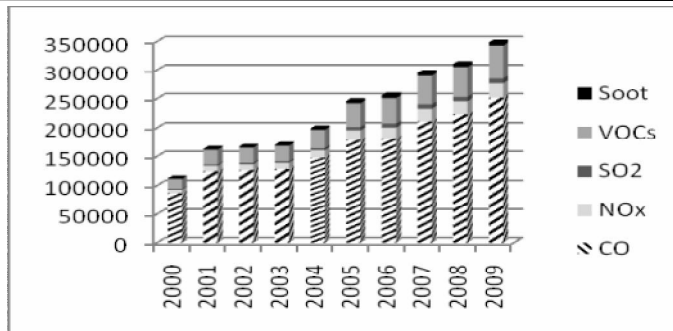


ნახ.1. ავტომანქანათა რაოდენობის ცვლილება წლების მიხედვით



ნახ.2. საავტომობილო საწვავის მოხმარების დინამიკა წლების მიხედვით

ავტოტრანსპორტიდან მავნე ნივთიერებათა გაფრქვევების რაოდენობრივი მახასიათებლები გაანგარიშებულ იქნა საწვავის მოხმარებისა და ავტომანქანიდან მავნე ნივთიერების ზვედრითი გაფრქვევის კოეფიციენტის გამოყენებით. ამ გაფრქვევათა რაოდენობრივი ცვლილების ხასიათი განაპირობებულია მოხმარებული საწვავის რაოდენობრივი ცვლილებით (ნახ. 3) [2].



ნახ. 3. ავტოტრანსპორტიდან მავნე ნივთიერებათა გაფრქვევები

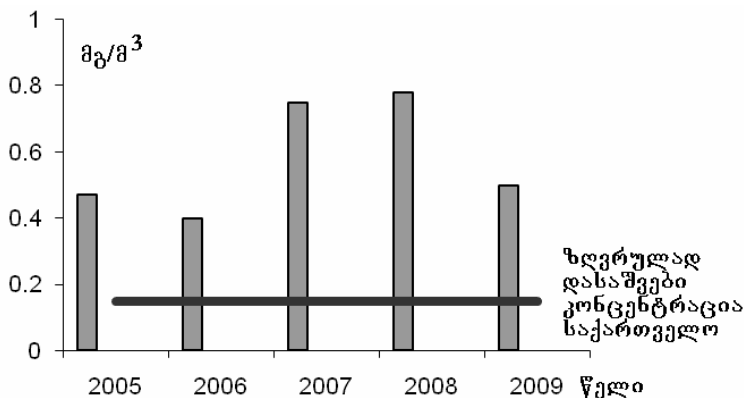
ღეისათვის ჰაერის ხარისხის სახელმწიფო მონიტორინგს აწარმოებს გარემოს დაცვის სამინისტროს გარემოს ეროვნული სააგენტო. საქართველოში ჰაერის დაბინძურებაზე დაკვირვება წარმოებს ხუთ ქალაქში: თბილისში, ქუთაისში, ბათუმში, ზესტაფონსა და რუსთავეში განთავსებული 7 სადამკვირვებლო ჯიხურის საშუალებით. ამთაგან 3 ახალი სადგური (2 - თბილისში, 1 - რუსთავეში) ჰაერის ხარისხის მონიტორინგის ქსელს მხოლოდ 2009 წლის ბოლოს დაემატა.

ჰაერის ხარისხის გაზომვა წარმოებს დღე-ღამეში სამჯერ სამუშაო დღეებში (სინჯის აღება არ არის ავტომატიზირებული). თბილისში განისაზღვრება შემდეგი დამბინძურებელი ნივთიერებები: მტვერი, ნაზშირჟანგი, გოგირდისა და აზოტის დიოქსიდები, ტყვია, ხოლო 2010 წლიდან დაიწყო მიწისპირა ოზონის კონცენტრაციის გაზომვაც.

აირადი დამბინძურებელი ნივთიერებების კონცენტრაციები იზაზღვრება ე. წ. სველი ქიმიის მეთოდით. მტვრის კონცენტრაცია იზაზღვრება წონითი (გრავიმეტრული) მეთოდით. შეწონილი ნაწილაკების ჯამური კონცენტრაციის განსაზღვრის მეთოდი ეფუძნება სპეციალურ ფილტრზე მის დალექვას 20 წუთის განმავლობაში და შემდგომში მის გრავიმეტრულ ანალიზს. ჰაერის სინჯებს იღებენ ΦIII-15 ტიპის ფილტრების საშუალებით. აღსანიშნავია, რომ არ ხდება ჯამურ შეწონილ ნაწილაკებზე უფრო მნიშვნელოვანი ინფორმაციის მატარებელი PM10-ს და PM2,5-ს კონცენტრაციების გაზომვა. შემდგომში მათი კონცენტრაციების გაზომვის ორგანიზება მონიტორინგის ქსელში იქნება პირველი ნაბიჯი ეროვნული მონიტორინგის ქსელის ჰარმონიზაციისა ევროპულ ქსელთან.

ნაზშირჟანგის კონცენტრაცია იზაზღვრება ელექტროქიმიური მეთოდით. გოგირდის დიოქსიდის მშთანთქმელად გამოიყენება წყალბადის ზეჟანგის 0,3%-იანი ხსნარი, ხოლო აზოტის დიოქსიდის მშთანთქმელად - კალიუმის იოდოდი ნატრიუმის არსენიდთან ერთად. ჰაერში ხსნადი სულფატების კონცენტრაციების განსაზღვრისას სინჯის ასაღებად გამოიყენება ΦIII ტიპის ფილტრები, ხოლო ანალიზებისთვის - ბარიუმის ქლორიდის ხსნარი [3].

აღნიშნული ნივთიერებების კონცენტრაციები იზაზღვრება შესაბამისი რეაქტივების ჩატარების შემდეგ. ფოტოელექტროკოლორიმეტრი KΦK-2-ის გამოყენებით.



ნახ. 4. მტვრის საშუალო წლიური კონცენტრაცია ქ. თბილისში

ნახაზზე 4 წარმოდგენილია ატმოსფერული ჰაერის მავნე ნივთიერებებით დაბინძურების ცვლილების დინამიკა ბოლო 5 წლის განმავლობაში ქ. თბილისში განთავსებული სადამკვირვებლო სადგურის მონაცემების საფუძველზე. ვინაიდან ქალაქში ჰაერის გამაზომი მხოლოდ ერთი სადგური ფუნქციონირებდა, აქ მოყვანილი მონაცემები ასახავს არა მთლიანად ქალაქის, არამედ მისი ერთი კონკრეტული უბნის (ალმაშენბლის გამზირი) ჰაერის ხარისხს [4]. ცხადია, რომ მიღებული მონაცემები ვერ ასახავს რეალურ სიტუაციას, მიმდინარე ტენდენციებს და მათზე დაყრდნობა სარისკოა.

ჰაერის დაბინძურებელი რთული ნარეგების (ორგანული ნაერთები, ტოქსიკური არაორგანული მინარეგები) ანალიზში ქრომატოგრაფიულ მეთოდებს წამყვანი როლი ენიჭებათ.

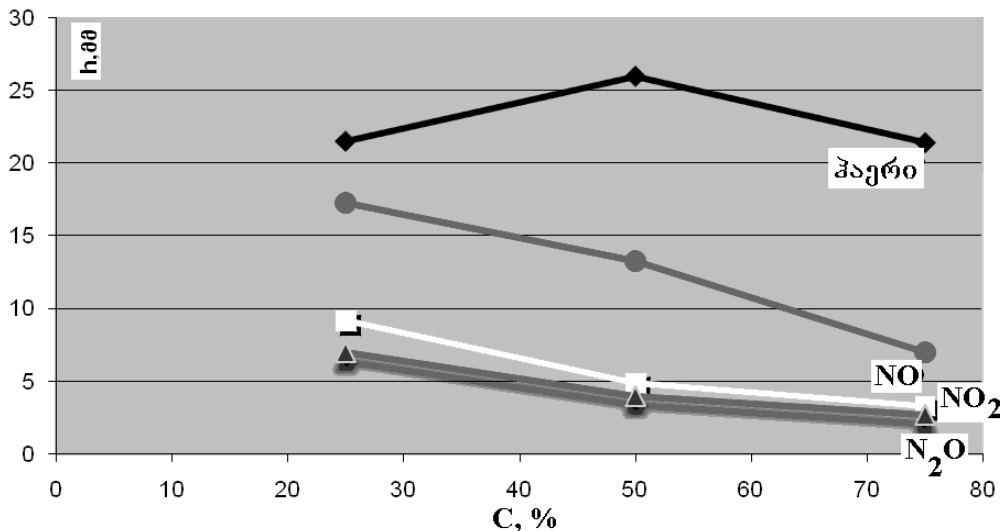
ბოლო წლების სამუშაოთა [5,6] ანალიზი აჩვენებს, რომ ეს ტენდენცია შენარჩუნებულია და ქრომატოგრაფიული მეთოდები, განსაკუთრებით კი აირადი ქრომატოგრაფია ჰაერში არაორგანული აირების განსაზღვრისათვის განკუთვნილ მეთოდებს შორის აშკარად დომინირებს. ამ მეთოდის მნიშვნელოვან ღირსებას წარმოადგენს მისი მაღალი მგრძობიარობა, რომელიც ზოგიერთი ნივთიერების 10⁻¹⁰%-მდე მიკროკონცენტრაციის განსაზღვრის საშუალებას იძლევა.

ზუსტი რაოდენობითი ანალიზის ჩასატარებლად გარდა საანალიზო ნივთიერებების მიმართ განსაზღვრული დეტექტორის მგრძობიარობისა, აუცილებელია ამ ნაერთების სტანდარტული ნარეგების ქონა. ამასთან განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს მავნე ნივთიერებების მიკროკონცენტრაციების სტანდარტული ნარეგების მომზადების სიზუსტეს. ჰაერის ერთ-ერთ ძირითად დაბინძურებელს წარმოადგენს აზოტის ოქსიდები, რომელთა კონცენტრაციების განსაზღვრა საკმაოდ რთულია, აქედან გამომდინარე გარკვეულ ინტერესს წარმოადგენდა ამ პრობლემის გადაჭრა ქრომატოგრაფიული მეთოდის საშუალებით [7].

ლაბორატორიაში ჩატარებულ სამუშაოში [8] კომპონენტის რაოდენობის გასაზომად გამოყენებული იყო პიკის სიმაღლე, იმდენად რამდენადაც უმეტესი დეტექტორის სიგნალი წრფივ დამოკიდებულებაშია განსაზღვრავი ნივთიერების კონცენტრაციასთან.

ქრომატოგრაფიული პიკი, რომელიც შეესაბამება სინჯის ინდივიდუალურ კომპონენტს, ახასიათებს აირ-მატარებლის ნაკადში ამ კომპონენტის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში სვეტის გამოსავალზე.

სხვადასხვა კონცენტრაციის აირთა ნარეგები ცალ-ცალკე შეგვყავდა ქრომატოგრაფში და იზომებოდა პიკის სიმაღლეები. მიღებული შედეგების საფუძველზე ჩვენს მიერ აგებული იყო მრუდები, რომელიც გამოსახავს ნარეგში შემავალი კომპონენტების კონცენტრაციის (C) დამოკიდებულებას ქრომატოგრაფიული პიკის ერთ-ერთ პარამეტრზე – სიმაღლეზე (h). ეს დამოკიდებულება წრფივია. მიღებული გრაფიკი წარმოდგენილია ანგარიშში (ნახ. 5).



ნახ. 5. გრადუირებულ ნარეგში შემავალი კომპონენტების კონცენტრაციის დამოკიდებულება ქრომატოგრაფიული პიკის სიმაღლეზე.

ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდი მისაღება მავნე მიკრომინარეების კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის.

მიუხედავად მავნე ნივთიერებების კონცენტრაციების განსაზღვრის ცალკეული მეთოდის არსებობისა მონიტორინგის არსებული ქსელი არ შეესაბამება საერთაშორისო მოთხოვნებს სადგურების ადგილმდებარეობისა და რიცხვის, მონაცემთა შეგროვების, მათი შენახვისა და დამუშავების, ანგარიშების და ა.შ. საკითხებში. დღევანდელი ეკონომიკური სიტუაცია მოითხოვს ცვლილებებს მონიტორინგის ქსელის შექმნაში, მის თანდათანობით ავტომატიზაციას, რათა შესაძლებელი გახდეს ატმოსფერული ჰაერის ხარისხობრივი მდგომარეობისა და უარყოფითი ზეგავლენის ასახვა, რესურსების ყოველდღიური მართვა და მოკლე და გრძელვადიანი პროგნოზების ფორმულირება.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Защита окружающей среды Европы. Четвертая оценка. Европейское агентство по окружающей среде. ЕАОС, Копенгаген, 2007, с.72-87.
2. გ. ქაჯაია, გარემოცვებითი ეკოლოგიის საფუძვლები. გარემოს დაცვის ეკოლოგიური პრინციპები, თბილისი, 2002, გვ.145-162.
3. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02.
4. გარემოს მდგომარეობის შესახებ ეროვნული მოხსენება, კარი II. ჰაერის დაცვა თავი 2. ატმოსფერული ჰაერის ხარისხი. საქართველოს გარემოს დაცვისა და ბუნებრივი რესურსების სამინისტრო, 2010, გვ.25-33.
5. Другов Ю.С., Родин А.А.- Мониторинг органических загрязнений природной среды. Сборник 500 методик, Санкт-Петербург, Наука, 2004, с.808.
6. Другов Ю.С., Родин А.А.- Экологическая аналитическая химия. Изд. 2-у дополн. Санкт-Петербург, Анатолия, 2002, с.464.
7. Другов Ю.С., Родин А.А.- Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. Санкт-Петербург: Анатолия, 2002, с.755.
8. ფირცხალავა ნ., ზაუტაშვილი მ., ძაგანია მ., რუბაშვილი ი., ბურკაშვილი ნ., კორძახია ქ. აზოტის ჟანგეულების რაოდენობრივი განსაზღვრის ქრომატოგრაფიული მეთოდი. I საერთაშორისო კონფერენცია ეკო-2010-კავკასია “თანამედროვეობის ძირითადი ეკოლოგიური პრობლემები და კავკასია”, თბილისი, 2010, 4-6 ივლისი, საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2010, ტ.10, №4, გვ.89-90.

QUALITATIVE STATE OF GEORGIAN ATMOSPHERIC AIR AND METHODS OF ITS MONITORING

Luba Eprikashvili, Nino Pirtskhalava, Marine Zautashvili, Maia Dzagania, Qetevan Kordzakhia*

*St. Andrew's University of the Patriarchate of Georgia

SUMMARY

The sources of pollution of the atmospheric air of Georgia and methods of its monitoring have been discussed. Quantitative chromatographic analysis of the nitrogen oxides have been carried out.

ატმოსფერული დაღმკმის ფეღებად რადიონუკლიდებით დაბინძურებული ადგილების ეკოლოგიური სახიფათობის ფეღცირების შესაქმელოებები

ავთანდილ დოლიძე, ირმა მიქაძე, ქეთევან ჩხაიძე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე, ნათია ბარბაქაძე, რუსუდან ურიდია

საქართველოს ტერიტორიაზე შავი ზღვის მიმდებარე რეგიონში გეოგრაფიული მდებარეობის, ნიადაგურ-კლიმატური თავისებურებებისა და სუბტროპიკული მცენარეული საფარის გამო აღინიშნება ცეზიუმისა და სტრონციუმის ხანგრძლივი სიცოცხლის მქონე რადიონუკლიდების დაგროვების შედარებით მაღალი დონე. მცენარეებზე და ნიადაგში დაღექილი რადიონუკლიდები შესაძლებელია ნივთიერებათა წრებრუნვის გამო გადავიდნენ ნაყოფებში, ადამიანის საკვებში და მთელ სასიცოცხლო ციკლში. აუცილებელია რადიონუკლიდების ნიადაგში შებოჭვისა და ფიქსაციის პროცესების აქტივაცია, რათა გამოირიცხოს მათი მოხვედრა სურსათში. ბუნებრივი კომპლექსწარმოქმნილი ნაერთები, ტორფი ან მურა ნახშირიდან გამოყოფილი ჰუმინური მჟავების ნაწარმები, სხვადასხვა ბუნებრივი სორბენტები, ასევე ნიადაგის მიკროორგანიზმები ამხრუჭებენ რადიონუკლიდების ტრანსფერს და ხელს უწყობენ მათ დაფიქსირებას.

რადიონუკლიდებით დაზავიანების საფრთხის შემცირების პრობლემა ძალზედ აქტუალურია, ვინაიდან საღლეისოდ მრავალ ეკოლოგიურ მუქარათა შორის მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია რადიონუკლიდების დაგროვებას, მათი სპეციფიური მოქმედებისა და მაღალი საფრთხეების გამო.

ატმოსფეროდან რადიონუკლიდების მაქსიმალური დაღექვა ხდება საქართველოს სუბტროპიკულ საკურორტო ზონაში გეოგრაფიული მდებარეობისა და სპეციფიკური მცენარეული საფარის გამო. ეს გარემოება დადასტურებულია ადრე შესრულებული მრავალწლიანი ექსპერიმენტების საფუძველზე. შეღგენილია რადიონუკლიდებით საქართველოს ტერიტორიის დაზავიანების რუქა, განსაზღვრულია დაზავიანების ხარისხი და ზონები [1]. ყველაზე მეტად რადიონუკლიდებით დაზავიანებულია აჭარის და ოზურგეთის რაიონის შავი ზღვის სანაპირო. გასათვალისწინებელია ის გარემოება, რომ რადიონუკლიდების კონცენტრაცია დროში ცვალებადია და აუცილებელია სამუშაოს დასაწყისში რადიონუკლიდების კონცენტრაციის საწყისი მონაცემების განსაზღვრა თანამედროვე მოწყობილობის გამოყენებით.

ადამიანის საკვებში ყველაზე ხშირად გვხვდება ¹³⁷Cs და ⁹⁰Sr, რადგან მცენარეები ადვილად შთანთქვენ მათ. ატმოსფეროდან რადიონუკლიდები იღექებიან ნიადაგში და მცენარეთა ფესვთა სისტემიდან გადადიან მცენარეში, ფოთლებსა და ნაყოფში. ამდენად, ატმოსფეროდან დაღექილი რადიონუკლიდები აქტიურად მონაწილეობენ ნივთიერებათა ცვლის პროცესებში და მცენარეული საკვებიდან ხვდებიან ცხოველებისა და ადამიანის სასიცოცხლო ციკლში. ეს კი რეალურად საფრთხეს უქმნის ზოგადად ეკოლოგიურ მდგომარეობას და კერძოდ კი ადამიანის ჯანმრთელობას.

ატმოსფეროდან რადიონუკლიდების დაღექვის დროს ხდება მათი დაჭერა მერქნიანი და ბალახეული მცენარეებით და შეღგად, იზრდება რადიონუკლიდებით დაზავიანება ნიადაგის ზედა ფენაში. ამდენად, ატმოსფერული რადიონუკლიდები გროვდება ნიადაგში, თუმცა შესაძლებელია შემდეგ კვლავ მცენარეში მოხვედეს ნივთიერებათა ბუნებრივი წრებრუნვის გამო. ვინაიდან, ტერიტორია ძირითადად ნაგვიანდება ხანგრძლივი სიცოცხლის მქონე რადიონუკლიდებით (სტრონციუმ-90 და ცეზიუმ-137), აუცილებელი ხდება დაზავიანებული ნიადაგის რემედიაციის რაციონალური მეთოდის შემუშავება გარემოსათვის ნაკლებად სახიფათო მეთოდებისა და ბუნებრივი ნედლეულის გამოყენებით [2]. გასათვალისწინებელია, რომ ზოგიერთი სახეობის უმდაბლესი და უმაღლესი მცენარეები ზრდა-განვითარების პროცესში იყენებენ რადიონუკლიდების ბიოსორბციას, რაც ხელს უწყობს მათ დეპონირებას და გამოთიშვას შემდგომი ნივთიერებათა მიმოქცევის პროცესებიდან [3]. ცნობილია, რომ ნიადაგის ზედაპირული ფენის და ფესვთა სისტემის (სიღრმე ≈ 40 სმ) რემედიაცია პოზიტიურად იმოქმედებს რადიონუკლიდებით დაზავიანების მნიშვნელოვან შემცირებაზე. ნაჩვენებია, რომ მცენარეული ნედლეულიდან, მურა ნახშირიდან და ტორფიდან გამოყოფილი ჰუმინური მჟავების მოდიფიცირებული კომპლექსი ხელს უწყობს რადიონუკლიდების დეპონირებას დაზავიანების მაქსიმალური კონცენტრაციის ფენაში. ამავე დროს, შესაძლებელია ეფექტური მცენარეული სუბსტრატების გამოყენება ადგილობრივი მიკროსკოპული სოკოების გასამრავლებლად, რომლებიც ბიომასის მოცულობის ზრდის პროცესში ახდენენ რადიონუკლიდების ბიოსორბციას, რაც ხელს უწყობს მათ დეპონირებას [4-6].

ჰუმინური მჟავების პრეპარატები მიღებულია ადგილობრივი ტორფისა და ქვანახშირიდან. მუშავდება ოპტიმალური პირობები ქსენობიოტიკების აკუმულირებისათვის შერჩეული ადგილობრივი მიკროსკოპული სოკოების ბიოსტიმულირებისათვის. განხორციელდება ნიადაგების მჟავიანობის კორექცია ჩამქრალი კირით,

რაც ნიადაგის ოპტიმალურ pH-თან ერთად გაანაზღვრავს ნაყოფიერებას კალციუმს თანაობისას. მიკროსკოპული სოკოს განვითარებისათვის გამოყენებულია მცენარეული სუბსტრატები. აღსანიშნავია, რომ დასავლეთ საქართველოს სუბტროპიკული ზონის ნიადაგურ-კლიმატური პირობები მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ნიადაგებში რადიონუკლიდების აკუმულაციაზე. ამის გათვალისწინება აუცილებელია რადიონუკლიდებით დაბინძურებული ნიადაგების რემედიაციის მეთოდების შემუშავებისას.

ძლიერ კომპლექსწარმომქმნელი ბუნებრივი ნაერთების – ჰუმინური მჟავების ნაწარმების, ადგილობრივი მცენარეული და მინერალური ნედლეულის გამოყენება, რადიონუკლიდებით დაბინძურებული ნიადაგების ბიოლოგიური აგენტების ბიოსტიმულირება ხელს შეუწყობს დაბინძურებული ნიადაგების ეფექტურ რემედიაციას ეკოლოგიურად უსაფრთხო და დაბალი თვითღირებულების მქონე ტექნოლოგიის საფუძველზე.

რადიონუკლიდების შთანთქმისათვის მათი დაფიქსირების მიზნით სხვადასხვა მეთოდებს შორის ფართოდ შეისწავლება მოდიფიცირებული ბუნებრივი სორბენტები. მათი მეშვეობით ხდება გარემოს დაცვა რადიონუკლიდების არაკონტროლირებადი მიგრაციისაგან გეოქიმიური ბარიერების მეშვეობით. ასეთ შემთხვევაში იყენებენ როგორც ბუნებრივ გეოქიმიურ ბარიერებს, ასევე მიზნობრივად შექმნილ ტექნოგენურ ბარიერებს. ამ ბარიერების კომპონენტების სახით გამოიყენება თიხოვანი მინერალები – მონტმორილინიტები და კოლინიტები. ცნობილია, რომ ე.წ. ცხიმიანი თიხები ხელს უწყობენ ნიადაგში მოხვედრილი ქსენობიოტიკების დეპონირებას და აფერხებენ დაბინძურების გადასვლას გრუნტის წყლებში. ბუნებაში ეს მინერალები განლაგებულია ფენებად და საკმაოდ ეფექტურად მოქმედებენ. მოდიფიცირებული ბუნებრივი სორბენტების მისაღებად, რომელთაც ექნებათ რადიონუკლიდების სორბციის მეტი უნარი, გამოიყენება როგორც ორგანული კომპონენტები, ასევე არაორგანული. ორგანული კომპონენტების სახით ხდება თიხების დამუშავება ტორფიდან გამოყოფილი ჰუმინური მჟავების ნაწარმებით, ხოლო სორბციული მოცულობის გასაზრდელად გამოიყენება ასევე არაორგანული მჟავები და სხვადასხვა მარილები.

ლიტერატურაში აღნიშნულია, რომ სტრონციუმის მიმართ ყველაზე მეტი შთანთქმის უნარი გააჩნია ამინომოდიფიცირებულ მონტმორილინიტს, ასევე აღსანიშნავია რკინის შემცველობის დადებითი გავლენა შთანთქმის პროცესზე. საერთოდ მიღებულია, თიხოვანი მინერალების იონმიმოცვლითი თვისებების გასაძლიერებლად მინერალური მჟავების გამოყენება. რადიონუკლიდების შემთხვევაში ეფექტურია ზედაპირის მოდიფიცირება ორთოფოსფორული მჟავით. ეს იმ გარემოებით აიხსნება, რომ ფოსფატშემცველი ზედაპირები ქმნიან უფრო მტკიცე კომპლექსურ ნაერთებს იშვიათ მიწათა და ტრანსურანულ ელემენტებთან. ამავე დროს, ამ კომპლექსების მდგრადობა იმდენად მაღალია, რომ ისინი არ იშლებიან 800°C-მდე. წინასწარი მონაცემებით, ფოსფორმჟავით დამუშავებული თიხები ხასიათდებიან უფრო მაღალი იონმიმოცვლითი ტევადობით, ვიდრე ბუნებრივი ფოსფატური მინერალები. განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს ამონიუმის კათიონი, რომელიც ადვილად გასცემს პროტონს ალუმინსილიკატურ მატრიცაში ჩანერგვის დროს. წინასწარ ამონიუმის ბიკარბონატით დამუშავებული თიხები უკეთესად სორბირებენ ელემენტებს, ვიდრე საწყისი ნიმუშები. ამასთანავე, კრისტალური სტრუქტურის ტევადობის გაზრდისათვის იყენებენ მექანიკური აქტივაციის მეთოდს, რომელიც ხელს უწყობს მეზო- და მიკროდეფექტების წარმოქმნას, რის შედეგადაც შეიძლება ჩამნაცვლებელი იონები. ამ დროს წარმოიქმნება სხვადასხვა ტიპის ცენტრები, რომლებიც აქტიურად მონაწილეობენ სორბირებული იონების შებოჭვაში [7].

საქართველოში არსებობს მონტმორილინიტური თიხების საბადოები როგორც დასავლეთ, ასევე აღმოსავლეთ ნაწილში (გუმბრა, ასკანა, ქისათიბი დას. ხვ.). დადგენილია, რომ ბენტონიტის ფოროვანი წყლები ქმნიან ადგილობრივ პირობებს და ხელს უწყობენ რადიონუკლიდების გადასვლას დაჟანგვის დაბალ ხარისხში, ეს ნაერთები მცირედ ხსნადებია და მოცემულ პირობებში აქვთ შეზღუდული ძვრადობა. ყოველ შემთხვევაში, ბენტონიტური თიხების გამოყენების ეფექტურობა რადიონუკლიდების ფიქსირებისათვის დადასტურებულია [8-10]. ადგილობრივი თიხების მრავალფეროვნება, მათი მოდიფიცირების არსებული გამოცდილება შესაძლებლობას იძლევა შემუშავდეს ეფექტური სორბენტები რადიონუკლიდების გავრცელებისათვის გეოქიმიური ბარიერების შესაქმნელად. მნიშვნელოვანი სამუშაოებია ჩატარებული ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების მიმართულებით ეკოლოგიური საფრთხეების შესამცირებლად [11].

აღსანიშნავია, რომ წარმოდგენილი რემედიაციული მეთოდები შედარებით ხანგრძლივია, მაგრამ არ იწვევენ მეორად დაბინძურებას, განსხვავებით რადიკალური ფიზიკურ-ქიმიური საშუალებებისაგან. ამიტომ, ჩვენი აზრით ბუნებრივი მასალებისა და გარემოსდამზოგავი ტექნოლოგიების გამოყენება იქნება კონკურენტუნარიანი, განსაკუთრებით თანამედროვე გამკაცრებული ეკოლოგიური მოთხოვნების პირობებში.

წარმოდგენილი სამუშაოების შესრულების შედეგად მიღებული იქნება მონაცემები რადიონუკლიდების ბუნებრივი ატმოსფერული დალექვით დანაგვიანების რემედიაციის შესახებ. ჩვენი აზრით, ამ მოდელის შემდგომი განვითარებით შესაძლებელია შემუშავდეს რაციონალური მეთოდი რადიონუკლიდებით მაღალი დონის ტექნოგენური დაბინძურებისათვისაც, კერძოდ იაპონიის ატომური ელექტროსადგურების დაზიანების შედეგად რადიონუკლიდებით დანაგვიანების პირობებში.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. მ. კვაჭანტირაძე, ნ. გომელაური. დასავლეთ საქართველოს მაღალმთიანი ზონის ნიადაგებისა და მცენარეების რადიონუკლიდებით დანაგვიანების შესწავლა. მეცნიერებისა და საზოგადოების განვითარების ფონდი, პერიოდული სამეცნიერო ჟურნალი „ინტელექტი“, №2(16), 98-100;
2. Dolidze A. et al. Problems of military Ecology and their solutions in small countries. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chem. Ser., 2007 33, 3, p.355-358;
3. Golovico N et al. The role of organic substances in the migration process of radionuclides from disposal sites. Dis Tec-98. Disposal Technologies and Concepts 1998, September 9-11, 1998, CCH-Congress Centrum, Hamburg;
4. Александрова Л.Н. Органическое вещества и процессы его трансформации, Л.: Наука, 1980, p.288;
5. Duffy S.J. Distribution and classification of metal spectra in soil leachiest, Total Environ., 1989, v. 87-89, p.189;
6. Соботович Э.В., и др. Геохимия техногенных радионуклидов, Киев, Наукова думка, 2002, с.332;
7. Разворотнева Л.И., Гишинская Л.Г., Маркович Т.И. Модифицированные природные сорбенты как поглотители радионуклидов, Электронный научно-информационный журнал “Вестник Отделения Наук о Зумле РАН”, 2009, № 1(27), ISSN 1819-6586;
8. Sabodina M.N. et al., Plutonium and ¹³⁷Cs sorption by bentonic clays and their speciation in pore waters/ J. of radionuclidical and nuclear Chemistry, 2006, v.270, N2, p.349-355;
9. Sabodina M.N. et al., Behavior of Np(V), U(VI) and Cs in geochemical barriers on the basis of bentonite and natural clay minerals. Сборник докладов XVIII менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 23-24 сентября 2007, М. с.327;
10. Sabodina M.N. et al., Sorbtion of Np(V), Cs and U(VI) onto bentonite in the presence of humic acids. The collection of reports of 11th International Conference on Chemistry and Migration behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere, 2007, Munich, Germany, p.89;
11. G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, M.Alelishvili, M.Suladze. Natural Zeolites: Potential Application. In: *Chemistry of Advanced Compounds and Materials*, New-York: Nova Science Publishers, 2008, p. 107-114; ვ. ციციშვილი. ცეოლითების გამოყენების ეკონომიკური და ეკოლოგიური ასპექტები. რ.აგლაძის დაბადების 100 წლისათვის მიძღვნილი ეროვნული მე-3 კონფერენცია გამოყენებით ქიმიაში, 2011, თბილისი, გ.31.

POSSIBILITIES OF REDUCING OF ECOLOGICAL DANGER OF POLLUTED SITES BY RADIONUCLIDES, PRECIPITATED FROM ATMOSPHERE

Avtandil Dolidze, Irma Mikadze, Ketevan Chkaidze, Nino Kavtaradze, Liparit Dolidze, Natia Barbakadze, Rusudan Uridia

SUMMARY

On the territory of Georgia, in the coastal Black Sea region due to geographical location, soil-climatic features and sub-tropical vegetation, relatively high level of accumulation of long-lived radionuclides cesium and strontium is marked. Radionuclides that are precipitated on plants and in soil as a result of circulation of substances can pass into fruits, in human food, also as a whole into life cycle. Activation of processes of capture and fixation of radionuclides in soil for exclusion their ingress in food supply is proposed. Natural complex-forming compounds isolated from turf and brown coal, derivatives of humic acids, different natural sorbents, as well as soil microorganisms inhibit the transfer of radionuclides and promote their fixation. On the basis of partnering application of various natural means new model of remediation technology is elaborated.

სამხედრო სასროლეთების ტერიტორიაზე დაბინძურების შემცირებისა და პრევენციის შესახებ

ავთანდილ დოლიძე, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე, რუსუდან ურიდია, ნათია ბარბაქაძე

სასროლეთების ტერიტორიაზე ნიადაგიდან მძიმე მეტალთა ძვრადობისა და ტრანსპორტირების შესამცირებლად გამოყენებულია სხვადასხვა ბუნებრივი სორბენტები, ასევე შემუშავებულია სხვადასხვა დანამატები ნიადაგებისათვის, რათა მოხდეს მყარ მტვერში არსებული ტყვიის, სპილენძის, თუთიის, სტიბიუმის, ბისმუტის და სხვ. შებოჭვა. ხშირ შემთხვევაში საბრძოლო მასალები შეიცავენ სახიფათო ნაერთებს და მათი დალეკვა ხდება როგორც სასროლეთის, ასევე მიმდებარე ტერიტორიაზე, რაც საფრთხეს უქმნის ადამიანის ჯანმრთელობას და გარემოს დაცვას.

არსებული და ყოფილი სასროლეთების ტერიტორიის დაბინძურების ხარისხის (დონის) განსაზღვრის შემდგომ, უნდა შეფასდეს ეკოლოგიური რისკი და ამ რისკის შემცირების შესაძლებლობები. შემამოწმებელია სასროლეთების ტერიტორიაზე ნიადაგიდან მეტალების გამოტუტვა და მათი მოხვედრა წყალში, რაც საფრთხეს შეუქმნის თევზებს და წყლის სხვა ორგანიზმებს, ასევე შინაურ ცხოველებსა და ადამიანებს. აქედან გამომდინარე უნდა შემუშავდეს მეთოდები მეტალთა ძვრადობისა და ტრანსპორტირების შესამცირებლად. ამ მიზნით ჩვეულებრივ გამოიყენებენ სხვადასხვა ბუნებრივ სორბენტებს, რათა შემცირდეს მეტალების გადასვლა ნიადაგიდან წყალში, ასევე სხვადასხვა დანამატებს ნიადაგებისათვის, რათა მოხდეს ტყვიის, სპილენძის, თუთიის, სტიბიუმის და ბისმუტის შებოჭვა. დაჭაობებული ადგილებისათვის კი იყენებენ მცენარეულ საფარს, რათა გაუმჯობესდეს ნიადაგის ზერდაირის დაცულობა. ფეთქი მასლით აღჭურვილი მოწყობილობის აფეთქების დროს გამოიტყორცნება ნაძწვი აირები როგორც გაზური მტვრის, ასევე მყარი მტვრის სახით. ნაძწვი აირებში შემავალი გაზური კომპონენტებიდან ყველაზე მეტად სახიფათოა ნახშირბადის მონოოქსიდი, რომელიც ღია ატმოსფეროში არასახიფათო კონცენტრაციით არის წარმოდგენილი, ხოლო მყარი მტვერი შეიცავს მძიმე მეტალებს—ტყვია, სტიბიუმი, სპილენძი, თუთია და სხვ. რომლებიც გროვებიან ასაფეთქებელი კამერების კედლებზე და სასროლეთების ნიადაგში. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში სავარაუდოა მძიმე მეტალების ტრანსფერი ნიადაგიდან წყალში და შემდეგ საკვებ ციკლში, რაც უარყოფითად მოქმედებს ადგლობრივი მოსახლეობის ჯანმრთელობაზე. სასროლეთებზე ასევე აღინიშნება ჯარისკაცების ჯანმრთელობის გაუარესების სხვადასხვა სიმპტომები, რაც სავარაუდოდ დაკავშირებულია აფეთქების დროს გამოყოფილი სახიფათო ნარჩენების აკუმულაციასთან.

ამ მანე ზეგავლენის მინიმიზაციის მიზნით შესაძლებელია ისეთი სასროლო აღჭურვილობის შექმნა ან დამზადება, რომელიც არ შეიცავს ტყვიას, ასევე შესაძლებელია ტყვიის შემცველობის შეზღუდვა საბრძოლო მასალებში, კერძოდ კი ფოლადის სხვადასხვა შენადნობების გამოყენება ტყვიის მაგივრად. ხანგრძლივი პერიოდის დაბინძურებას იწვევს ტყვია. იგი მრავალი წლის განმავლობაში განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით გაიტყორცნა ატმოსფეროში საავტომობილო ტყვიაშემცველი ბენზინების დაწვის გამო. გარდა ამისა, ისტორიულად ტყვია გამოიყენებოდა ძალიან ბევრ ნაკეთობაში. საბრძოლო მასალები შეიცავენ რთულ ნაერთებს, სადაც წარმოდგენილია ტყვია, სპილენძი, თუთია, სტიბიუმი და ბისმუტი. რიგი გამოკვლევების მიხედვით სასროლეთის და მის მიმდებარე ტერიტორიებზე ხდება ნიადაგისა და წყლის ინტენსიური დაბინძურება, რაც აზიანებს ტერიტორიაზე შემთხვევით მოხვედრილ ფრინველებსაც და ცხოველებსაც. რიგ შემთხვევაში იზრდება მძიმე მეტალების შემცველობა თევზებშიც. ტყვია გავლენას ახდენს ნერვულ სისტემაზე, გულ-სისხლძარღვთა და კუჭ-ნაწლავის სისტემაზე და სხვ. ვინაიდან ტყვიას გააჩნია გამოხატული ტოქსიკური თვისებები და დაგროვების უნარი, უმჯობესია მისი შეცვლა ფოლადით, რომელსაც აქვს მცირე ტოქსიკურობა, მაღალი სიმტკიცე და დაბალი ფასი. ტყვიის გარეშე საბრძოლო მასალების შემუშავება რთული პრობლემაა და აუცილებელია საჭირო კომპონენტების გონივრული შერჩევა სახიფათო ემისიების შესამცირებლად, ტექნიკური ეფექტურობის შენარჩუნებით.

გათვალისწინებულია საქართველოში არსებული ფეთქი მასალების გამოცდის ნაგებობების კედლებიდან და სხვა ზედაპირიდან მრავალი წლის განმავლობაში დაგროვილი ფენის ანალიზი სხვადასხვა ადგილას და არსებული დაბინძურების დახასიათების საფუძველზე რისკების განსაზღვრა.

მიღებული შედეგების გათვალისწინებით შემუშავდება ღონისძიებები შემდგომში დაბინძურების პრევენციისა და შემცირების უზრუნველსაყოფად, კერძოდ გაკეთდება მძიმე მეტალების შემოჭრავი ცვლადი ფოროვანი სეგმენტებიანი დამცავი ფარები, ასევე დამზადდება ზოგიერთი კომპოზიციური დანამატები აფეთქების დროს გამოტყორცნილი მყარი მტვერის შესამცირებლად. შემუშავდება რეკომენდაციები ფეთქი მასალების გამოცდის ობიექტების შესაძლო დაბინძურების პრევენციისა და შემცირებისათვის. იგეგმება წვრილ და მსხვილკალიბრიანი ყოფილი სამხედრო სასროლეთების (ახალქალაქის რ-ნი, აბული და კვარში), ასევე აქტიური სამხედრო სასროლეთის (ორფოლოს რ-ნი) მონიტორინგი სახიფათო ნარჩენების შემცველობაზე, შედგენილი იქნება დაბინძურების კონცენტრაციების განაწილების რუკა, შემუშავდება ღონისძიებები დაბინძურების შემცირებისა და პრევენციისათვის.

უნდა აღინიშნოს, რომ სასროლეთებზე გარკვეულ პრობლემას ქმნის აუფეთქებელი საარტილერიო ჭურვები. ამ დროს შესაძლებელია დაზიანებული ჭურვიდან დიდი რაოდენობით ფეთქი ნივთიერებების გამოტყუტვა გარემოში [1]. ჩვეულებრივი ფეთქი ნივთიერებები TNT და RDX კარგად არის შესწავლილი მათი გამოყენების და შემადგენლობის თვალსაზრისით, ასევე გარემოში მოქმედების მხრივაც. ახალი ნაკლებად მგრძობიარე, კერძოდ პოლიმერული შემკველანი (PBX) ფეთქი ნივთიერებები, რომლებიც სულ უფრო მეტად პოპულარული გამოყენებას, ნაკლებად შესწავლილია გარემოში მათი პოტენციური ტოქსიკურობა. ეს უკანასკნელი გარემოება მოითხოვს დამატებით კვლევებს. საინტერესოა, რომ მთელ რიგ სასროლეთებზე დაბინძურებულ ადგილებში TNT-სთან ერთად აღმოჩენილია მისი დეგრადაციის პროდუქტი, რაც ადასტურებს ბუნებრივი დეგრადაციის მიმდინარეობას [2]. ამის გამო ყველანაირი ფეთქი მასალების შემცველი ალკურვილობის გამოყენების დროს ნიადაგში ფეთქი ნივთიერებების კონცენტრაცია საკმაოდ დაბალია. ამასთან ერთად აღინიშნება საბრძოლო მანქანების მოქმედების გამო ნიადაგში ნავთობური საწვავის ნარჩენების ნორმაზე მაღალი შემცველობა. სასროლეთებზე ფეთქი ნივთიერებების ნარჩენები არათანაბრად არის განაწილებული და საჭიროა ძლიერი დაბინძურების ადგილების შერჩევა და მათი დამატებითი რემედიაცია. სახიფათო დაბინძურების შემცირებისათვის მუშავდება ახალი უფრო მეტად გარემოსათვის უსაფრთხო შეიარაღება და მათი ზეგავლენა გარემოზე შემცირებულია [3]. ამ მხრივ ხდება გამაჭუჭყიანებელი კომპონენტების შეცვლა იმავე ტექნიკური ეფექტურობის სხვა კომპონენტებით, რომლებიც ნაკლებად აბინძურებენ გარემოს.

დიდი მნიშვნელობა აქვს სასროლეთების გეოგრაფიულ განლაგებას, ნიადაგურ-კლიმატურ პირობებს. ნიადაგში ხდება ასევე მეტალთა შეზოჭვა ჰუმინური მჟავებით, თუმცა ამ შემთხვევაში დიდი მნიშვნელობა აქვს ნიადაგის საერთო მჟავიანობას. ყოველ შემთხვევაში მიმდინარეობს ნიადაგში აღსორბცია, იონმიმოცვლა და ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები. სორბენტების სახით გამოიყენებენ ძვლის ნახშირს, ასევე რკინის ჟანგის ან ჰიდროჟანგის სხვადასხვა შემცველობის ბუნებრივ მასალებს. აღნიშნულია, რომ რკინის ჟანგის მეტი შემცველობა დადებითად მოქმედებს მეტალთა ძვრადობის შემცირებაზე [4]. უნდა აღინიშნოს, რომ ჯარისკაცის ჯანმრთელობის დაცვისათვის აუცილებელია ტყვიის შემცველობის შემცირება ან უტყვიო ალკურვილობის შემუშავება. ახალი „მწვანე“ ალკურვილობა არ შეიცავს ტყვიას, თუმცა ამავე დროს გამოყენებისას გაიზარდა სპილენძისა და ბისმუტის მტვერი, რომელიც ასევე მოქმედებს ჯარისკაცის ჯანმრთელობაზე. რამდენიმე ნაშრომში ნაჩვენებია სასროლეთების ნეგატიური ზეგავლენა გარემოზე (ნიადაგზე, ფრინველებსა და ცხოველებზე) [5,6,7,8]. ასევე აღნიშნულია მძიმე მეტალების კონცენტრაციის გაზრდა წყლის ორგანიზმებში, მაგალითად თევზში [9,10]. ტყვიით მოწამვლა ზეგავლენას ახდენს ნერვულ, გულ-სისხლძარღვთა, მომწვანებელ სისტემებზე და სხვა [11]. ჩვეულებრივ, ენერგეტიკული მასალები დეკონინრდებიან ნიადაგის ზედაპირზე როგორც ნაწილაკები ანდა ბოჭკო [12]. ენერგეტიკულ მასალებში იგულისხმება როგორც ფეთქი მასალები, ასევე საწვავის შემადგენელი ნივთიერებები. ყველაზე მეტად გავრცელებულია 2,4,6-ტრინიტროტოლუოლი (TNT), 1,3,5-ჰექსაჰიდრო-1,3,5-ტრინიტროტიაზინი (RDX) და 1,3,5,7-ტეტრაჰიდრო-1,3,5,7-ტეტრანიტროტეტრაზოცინი (HMX), რომლებიც გამოიყენებიან მაღალენერგეტიკულ ფეთქ მასალებად, ასევე ნიტროცელულოზა (NC), 2,4-დინიტროტოლუოლი (DNT), ნიტროგლიცერინი (NG) და ნიტროგუანიდინი (NQ), რომლებიც გამოიყენებიან საწვავში. ეს არის ძირითადი ნივთიერებები, რომელთა შემცველობაც შეისწავლება სასროლეთებზე. აფეთქების შემდეგ ნარჩენები განიხნევა გარემოში 0.1 მმ-ზე ნაკლები ან მეტი ზომის ნაწილაკების სახით.

სამხედრო ზეგავლენის შემცირების კვლევები სულ უფრო ინტენსიური ხდება და დაგროვილია დიდი მასალა, რომელიც მოითხოვს განხილვას და შეფასებას. სამხედრო სისტემების განვითარებასთან ერთად საჭირო ხდება გამონთავისუფლებული ყოფილი სამხედრო ბაზების ტერიტორიების გასუფთავების ეკოლოგიურად უსაფრთხო ტექნოლოგიების შემუშავება.

ფეთქი მასალების კომპოზიციებში ახალი ფოროვანი დანამატების შეტანა შეამცირებს გარემოზე ნეგატიურ ზემოქმედებას და უზრუნველყოფს ობიექტის უსაფრთხოებას. მიღებული შედეგების საფუძველზე შემუშავდება ახალი მოდელი ფეთქი მასალების გამოცდის ობიექტებისა და სასროლეთების გარემოზე მავნე ზეგავლენის პრევენციისა და შემცირების მიზნით. ახალი მოდელის გამოყენება შესაძლებელია სხვა ქვეყნებშიც ანალოგიური ობიექტების უსაფრთხოების ასამაღლებლად, ადგილობრივ პირობებთან ადაპტირებით. აღნიშნულის საფუძველზე გაუმჯობესდება ობიექტების ეკოლოგიური მდგომარეობა და შემცირდება გარემოზე ნეგატიური ზეგავლენა, უზრუნველყოფილი იქნება ადგილობრივი მოსახლეობის და გარემოს უსაფრთხოება.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. A. Stromseng, M. Ljones, E. Mariussen. Episodic discharge of lead, cooper and antimony from a Norwegian small arm shooting range, J. Environ. Monit, 11, 2009, p. 1259-1267;
2. M. Walsh, M. Walsh, C. Collins, S. Saari, J. Zufelt, A. Gelvin and J. Hug., (2005): Residues from Live-fire Detonation of 120-mm Mortar Rounds; ERDC/CREEL TR-05-15;
3. T. Jenkins, J. Pennington, T. Ranney, T. Berry, P. Miyares, M. Walsh, A. Hewitt, N. Perron, L. Parker, C. Hayes and E. Wahlgren: Characterization of Explosives Contamination at Military Firing Ranges, Hanover, NH:U.S. Army Engineer Research and Development Center, ERDC TR-01-05, 2001 ;
4. O. Dullum, A. Stromseng. Small Green Ammunition, AVT-177, #33, p.12, 2011, Edinburgh,UK;
5. M. Migliorini, G. Pigino, N. Bianchi, F. Bernini, C. Leonzio. The Effects of Heavy Metal Contamination on the Soil Arthropod Community of a Shooting Range. Environ. Pollut. 129, p. 331-340, 2004;
6. M. Tuomela, K. Steffen, E. Kerko, H. Hartikainen, M. Hatakka. Influence of Pb Contamination in Boreal Forest Soil on the Growth and Ligninolytic Activity of Litter-decomposing Fungi, FEMS Microbiol. Ecol, 53, p. 179-186, 2005;
7. N. Vyas, J. Spann, G. Heinz, W. Beyer, J. Jaquette, J. Mengelkoch. Lead Poisoning of Passerines at a Trap and Skreet Range. Environ. Pollut. 107, p. 159-166, 2004;
8. U. Braun, N. Puterla, P. Ossent. Lead Posioning of Calves in the Target Area of a Military Shooting Range. Schweiz Arch Tierheilkd, 139, p. 403-407, 1997;
9. N. Vyas, J. Spann, G. Heinz, W. Beyer, J. Jaquette, J. Mengelkoch. Lead Poisoning of Passerines at a Trap and Skreet Range. Environ. Pollut. 107, p. 159-166, 2004;
10. U. Braun, N. Puterla, P. Ossent. Lead Posioning of Calves in the Target Area of a Military Shooting Range. Schweiz Arch Tierheilkd, 139, p. 403-407, 1997;
11. A. Kimberlie, M. Graeme, C. Pollack. Heavy Metal Toxicity, Part I: Lead and Metal Fume Fever. The Journal of Emergency Medicine, 16 (2), P. 171-177, 1998;
12. S. Rognerud. Surveillance of Metal Contamination from Military Firing Ranges and Demolition Sites. Results from 15 years of surveillance. [Norwegian] NIVA; rapport 2006; ISBN:82-577-4876-5, 2006;

ABOUT POLLUTION REDUCTION AND PREVENTION ON THE TERRITORY OF MILITARY SHOOTING RANGES

Avtandil Dolidze, Irma Mikadze, Nino Kavtaradze, Liparit Dolidze, Rusudan Uridia, Natia Barbakadze

SUMMARY

For the purpose of reduction of moving and transportation of heavy metals from soils in territories of shooting ranges various natural sorbents are used, various additives also are developed for soils to bind lead, cooper, zinc, antimony and bismuth, containing in a solid dust. Often fighting materials contain dangerous substances, and their sedimentation occurs as in territory of shooting range and vicinities that creates threat to the human health and protection of environment.

სამხედრო აღჭურვილობის დემილიტარიზაციისა და ნარჩენების ბანაღშრების ბარემოზა ზიზაშენის შისახე

ავთანდილ დოლიძე, დავით სუპატაშვილი, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე, ნათია ბარბაქაძე, რუსუდან ურიდია

NATO-ს კვლევებისა და ტექნოლოგიების სააგენტოს AVT სიმპოზიუმებზე "Munition and Propellant Disposal and its Impact on the Environment" პერიოდულად ხდება მნიშვნელოვანი ინფორმაციის გაცვლა სამხედრო-ტექნიკური მიღწევების შესახებ სამხედრო ეკოლოგიის დარგში. აღინიშნა, რომ გამოუსადეგარი აღჭურვილობის განადგურება NATO-ს ერთ-ერთ მთავარი პრობლემაა. ბოლო ხანებში, მეტი ყურადღება ეთმობა სამხედრო ზეგავლენით დაბინძურებული ადგილების გასუფთავებასთან ერთად მის რეაბილიტაციას მომავალში გამონთავისუფლებული ტერიტორიების სამოქალაქო მიზნებისათვის გამოსაყენებლად. წარდგენილ იქნა ჩვენი კვლევითი სამუშაოების შედეგები სამხედრო ზეგავლენით დაბინძურებული ობიექტების მონიტორინგისა და რემედიაციის დარგში საქართველოს მაგალითზე. შემუშავებულია სათანადო რეკომენდაციები და რეაბილიტაციის ინოვაციური მოდელი ადგილობრივი ბუნებრივი მასალებისა და საშუალებების გამოყენებით.

გასული წლის ბოლოს NATO-RTA AVT-177 სიმპოზიუმზე (ედინბურგი, დიდი ბრიტანეთი, 16-20 ოქტომბერი, 2011) განიხილებოდა სამხედრო აღჭურვილობის დემილიტარიზაციისა და ნარჩენების გარემოზე ზეგავლენის საკითხები ეკოლოგიური უსაფრთხოების უზრუნველყოფის მიზნით. სიმპოზიუმის ოფიციალურ პრესრელიზში აღნიშნული იყო, რომ სიმპოზიუმში მიიღო მონაწილეობა 80-მდე წარმომადგენელმა 14 ქვეყნიდან, საქართველოსა და რუსეთის ჩათვლით. პრეზენტაციაში [1] აღნიშნული იყო სამხედრო ეკოლოგიის მომავალი განვითარების შემდეგი ამოცანა: "აღჭურვილობა, რომელსაც აქვს მინიმალური სახიფათო ზეგავლენა გარემოზე, მისი დამზადების, შენახვის, გამოყენებისა და გაუვნებელყოფის დროს". ამდენად, უნდა განვითარდეს მეთოდები და ტექნოლოგიები, რომლებიც ხელს შეუწყობენ გარემოზე ზეგავლენის მინიმიზაციას სამხედრო აღჭურვილობის სიცოცხლის მთელი ციკლის პერიოდში. უნდა მიექცეს ყურადღება ე.წ. "მწვანე" აღჭურვილობის შექმნას და მეორეს მხრივ დაბინძურებული გარემოს რემედიაციის ბუნებადამზოგავი მეთოდების შემუშავებას. მნიშვნელოვანი ადგილი დაეთმო NATO-NAMSA როლს მსოფლიოში მიმდინარე დემილიტარიზაციის პროცესებში და აღინიშნა, რომ ხელს უწყობენ სხვადასხვა ქვეყნებს, რათა მოხდეს გაუვარგისებული აღჭურვილობის გაუვნებელყოფა და აფეთქების ადგილების გასუფთავება-რემედიაცია [2]. სიმპოზიუმის პრეზენტაციების შემდგომი ციკლი დაეთმო ინდუსტრიული დემილიტარიზაციის შესაძლებლობებს, სადაც წარდგენილი იყო "Demilitarization of obsolete munition and monitoring of polluted territories in Georgia". აღინიშნა, რომ საერთაშორისო ორგანიზაციების დახმარებით საქართველოში მიმდინარეობს დემილიტარიზაციის პროგრამა იმ მიზნით, რომ შემდგომში შესაძლებელი იყოს ამ სამუშაოების დამოუკიდებელი განხორციელება. დემილიტარიზაციის კონკრეტულ შედეგებთან ერთად მოხსენებაში გამოთქმული იყო ახლებული მიდგომა ყოფილი სამხედრო ბაზების სამოქალაქო გამოყენების დარგში. კერძოდ, ზოგიერთი სპეციალისტის მოსაზრებით, სამხედრო ზეგავლენით გამოწვეული დაბინძურება 5 წლის შემდეგ უმნიშვნელოა და შესაძლებელია გამონთავისუფლებული ტერიტორიის გადაცემა სამოქალაქო გამოყენებისათვის. კოპიტნარის და ვაზიანის სამხედრო აეროდრომების დაბინძურებული ტერიტორიების მონიტორინგის შედეგად აღინიშნა რეაქტიული საწვავის პარაფინული ნაწილის ბუნებრივი დეგრადაცია ადგილობრივი მიკროორგანიზმებით, თუმცა არომატული ნაწილი განიცდის ატმოსფერულ ზეგავლენას და დაფიქსირებულია კანცეროგენული ნაერთების მნიშვნელოვანი რაოდენობა. ჩვენს მიერ გამოითქვა მოსაზრება, რომ ყოველ ცალკეულ შემთხვევაში უნდა ჩატარდეს ყოფილი სამხედრო ობიექტების დაბინძურების მონიტორინგი და მხოლოდ უსაფრთხო შედეგების მიღების შემდეგ მოხდეს გადაცემა სამოქალაქო მიზნებში გამოყენებისათვის. გარდა ამისა, ნაჩვენებია, რომ სამხედრო ზემოქმედების ადგილებში ფაქტიურად არის მრავალკომპონენტური დაბინძურება (ფეთქი მასალები, ნავთობური ნარჩენები, მძიმე მეტალები, სხვადასხვა ქიმიკალები და სხვ.). მეცნიერები სწავლობენ ბიოლოგიური აგენტების მოქმედებას ცალკეული სახეობის დაბინძურების დეგრადაციაზე. თუმცა მრავალკომპონენტური დაბინძურების შემცირება მოითხოვს კომპლექსურ მიდგომას. ჩვენს მოხსენებაში რეკომენდაცია მიეცა ნიადაგების "თვითგაწმენდის" პროცესების სტიმულირებას ადგილობრივი ბიოლოგიური აგენტების განვითარებისათვის ოპტიმალური პირობების შექმნის გზით. ასეთი მიდგომა უზრუნველყოფს საკვლე პირობებში სამხედრო ზეგავლენით მრავალკომპონენტური დაბინძურების რემედიაციას [3,4]. საინტერესო იყო მყარი საწვავების ღია დაწვის დროს ეკოლოგიურად სახიფათო ზეგავლენის მინიმიზაციისათვის რუსეთის წარმომადგენლის პრეზენტაცია [5]. სამხედრო რაკეტებში

გამოყენებული გაუვარვისებული მყარი საწვავის გასანადგურებლად ღია დაწვის მეთოდის გამოყენების დროს ხდება სასიფათო ნაშენი აირებისა და მყარი ნარჩენების გამოტყორცნა. მკვლევარების მიერ გამოყენებულია წყლის დამცავი საფარი და შედეგად გამავალი აირების შემადგენლობის 55-60% ილექება კონტროლირებად არეში, ხოლო ღია ატმოსფეროში გასვლა ხდება კონცენტრაციით, რომელიც არ აღემატება მიღებულ ნორმებს. ეს მონაცემები ადასტურებენ მკვლევართა მცდელობას შეამცირონ გარემოზე დემილიტარიზაციის სასიფათო ზეგავლენა.

სამხედრო აღჭურვილობით დაბინძურებული ადგილების მართვას მიეძღვნა გამოსვლების მნიშვნელოვანი ნაწილი. განხილული იყო რაკეტული მოტორების სეგმენტაციის ტექნოლოგია, ასევე სასიფათობისა და რისკის რუქების შედგენა დემილიტარიზაციის სხვადასხვა ტექნოლოგიების გამოყენების განვითარება და მათი ეკოლოგიური ეფექტი. საინტერესო იყო სკანდინავიის ქვეყნების რამოდენიმე წარმომადგენლის გამოსვლები, რომელიც მიეძღვნა წვრილ- და მსხვილკალიბრიანი აღჭურვილობის სასროლეთების დაბინძურების საკითხებს და მათი შემცირების ღონისძიებებს. აქ ყურადღება გამახვილდა როგორც “მწვანე” ფეთქი მასალების ახალი კომპოზიციების შემუშავებას, ასევე მძიმე მეტალების ნარჩენების ძვრადობის შეზღუდვის სხვადასხვა მეთოდებს და საშუალებებს [6,7].

მთელ მსოფლიოში ყოველწლიურად გამოიყენება მნიშვნელოვანი რაოდენობა სხვადასხვა აღჭურვილობისა, რომლებიც შეიცავენ ფეთქ მასალებს. ითვლება, რომ მათი გამოყენების შედეგად ხდება ნეგატიური ზეგავლენა გარემოზე, ამასთან ერთად მცირე პროცენტი არ ფეთქდება და რჩება პოლიგონზე. ეს იწვევს მაღალკონცენტრირებული ფეთქი მასალების გამოტუტვას გარემოში. TNT და RDX ჩვეულებრივი ფეთქი მასალებია და მათი ზეგავლენა გარემოზე კარგად არის შესწავლილი. იგივეს თქმა არ შეიძლება ახალი შედარებით ნაკლებად მგრძობიარე ფეთქ მასალებზე, სადაც შემკვრელად გამოყენებულია პოლიმერები (PBX), რადგანაც მათი ტოქსიკურობა ჯერ კიდევ არ არის შესწავლილი [8]. სავარაუდოა, რომ PBX მაღალი მდგრადობის გამო მათი ნარჩენები რჩებიან გარემოში უფრო ხანგრძლივად, ვიდრე ფეთქი მასალები. ეს საკითხები მოითხოვს დამატებით შესწავლას. სასროლეთების ნიადაგისა და წყლის სინჯებში აღინიშნება ფეთქი მასალის ნარჩენები, სადაც დომინირებენ TNT და მისი დეგრადაციის პროდუქტები. დაბინძურების ყველაზე მეტი კონცენტრაცია არის ჩვეულებრივი ნიადაგის ზედაპირზე და ამიტომ სინჯების აღება სიღრმულ ფენაში არ არის აუცილებელი. TNT-თან ერთად ჩვეულებრივ აღინიშნება მისი დეგრადაციის პროდუქტები, რაც ადასტურებს მათ ბუნებრივ დეგრადაციას. ყველაზე მეტი კონცენტრაცია არის ყუმბარების მიერ გაკეთებული ორმოების კრატერებში, უფრო მცირე ხელყუმბარების გამოყენების ადგილებში [9].

“მწვანე” აღჭურვილობის შემუშავებისა და გამოყენების საკითხებს მიეძღვნა რამოდენიმე გამოსვლა [10]. აღინიშნა, რომ კანადაში 2008 წლიდან მიმდინარეობს სამუშაოები, რომლებიც ითვალისწინებს შედარებით ნაკლებად მგრძობიარე “მწვანე” აღჭურვილობის გამოყენებას, განსაკუთრებით საბრძოლო მასალებში. დემილიტარიზაციის დროს გაუვარვისებული ყუმბარებიდან იღებენ ყველაზე ძვირფას კონპონენტებს და ხდება ხელახალი გამოყენება ახალ ფორმულაციებში. მათი შედეგების მიხედვით ახალი ფორმულაციის “მწვანე” კომპოზიციები გაცილებით ნაკლებ ზეგავლენას ახდენენ გარემოზე.

უკანასკნელი 30-35 წლის განმავლობაში მთელ მსოფლიოში და ამერიკის შეერთებულ შტატებში დაგროვდა ეკოლოგიური ინსტრუქციები და ქიმიური რეგულირების მონაცემები, რაც მოითხოვს პროგრამულ უზრუნველყოფას [11]. შემუშავებულია პროგრამა MIDAS 1990 წლიდან, რომელიც მოიცავს 10.000-მდე სხვადასხვა საბრძოლო მარაგნაწილების მონაცემებს, კომპონენტების დახასიათებას და იდენტიფიკაციას, ქიმიურ შემადგენლობასა და ელემენტებს. ამჟამად, პროგრამაშია 75 მლნ. ელემენტი 275 ათასი ქიმიკატისათვის, 1 მილიონზე მეტი პროდუქტი და 750 ქიმიური რეგულირების სია. ამავე დროს, ასახულია საბრძოლო მასალების აფეთქების უნარიანობა და ემისიები დემილიტარიზაციის დროს.

დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მაღალკონცენტრირებული ენერგეტიკული მასალების ნარჩენებით დაბინძურებული ადგილების დადგენას და რემედიაციას. საბრძოლო-ენერგეტიკული მასალების ნარჩენები აღმოჩენილია როგორც ნიადაგში, ასევე გრუნტის წყლებში [12]. სამხედრო ძალები ასევე გამოიყენებენ კვამლის აღჭურვილობას, რათა შემოფარგლონ ან დაიცვან ჯარები, ან მასალები მოძრაობის პერიოდში და საერთოდ ჯარების მოქმედების მიზნების დასაფარავად [13]. ჩვეულებრივ გამოყენებულია ბოლწარმოქმნელი აღჭურვილობისათვის თეთრი ფოსფორის შემცველი კომპოზიციები, რომლებიც ეფექტურად მოქმედებენ. ამასთან ერთად, თეთრი ფოსფორი მაღალტოქსიკური და მომწამვლელია ცხოველებისათვის, რომლებიც შეიძლება მოხვდნენ სასროლეთის ტერიტორიაზე. გარდა ამისა, იქმნება გარკვეული პრობლემები თეთრი ფოსფორის შემცველი კომპოზიციების დემილიტარიზაციის დროს. შემუშავებულია ახალი მულტისპექტრალური ბოლის წარმოქმნელი მოწყობილობა, რომელიც იძლევა ტოქსიკური ნაერთების ძალზე მცირე ემისიას. სამუშაოში წარმოდგენილია რამოდენიმე ალტერნატიული შემადგენლობა და მოცემულია შეფასებები, რათა მოხდეს გარემოზე ზეგავლენის შემცირება.

რასაკვირველია ასეთი ახალი კომპოზიციების გამოყენება გამოიწვევს ახალი მოთხოვნების დადგენას ბოლწარმოქმნელი ნაერთებისადმი ეკოლოგიური უსაფრთხოების თვალსაზრისით.

NATO-RTO-AVT სიმპოზიუმები დაწყებული 2001 წლიდან საქართველოს მონაწილეობით ხელს უწყობს სხვადასხვა ქვეყნებს მიღწევების გაცნობას და მომავალი სამუშაოების განვითარებას სამხედრო აღჭურვილობის მართვის დარგში, ასევე ბოლო ხანებში წინა პლანზე დადგა “თავდაცვა ტერორიზმის წინააღმდეგ”. მისი ტექნიკური მიზანი იყო გარემოს უსაფრთხოების კრიტიკული დონეების დადგენა ფეთქი მასალების, პიროტექნიკის, ინიციატორების, სარაკეტო და დენთის საწვავების გაუვნებელყოფისათვის, ასევე რეკომენდაციების შემუშავება გაუვნებელყოფის მომავალი პოლიტიკისათვის, რათა არ მოხდეს მათი გამოყენება ტერორისტული მიზნებისათვის. რასაკვირველია, დისკუსია, მოსაზრებების გაცვლა ხელს შეუწყობს სხვადასხვა ქვეყნებში შესაბამისი ტექნოლოგიების განვითარების გათანაბრებას, განსაკუთრებით დაბინძურებული ტერიტორიების რემედიაციის ან/და გასუფთავების რაციონალური მეთოდების გამოყენების დარგში.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. J.Hagvall, A. Cumming. NATO RTO Studies on Demilitarization and the Environment Past, Present and Future, AVT-177, #4, p.5, 2011, Edinburgh, UK;
2. D.Towndrow, NAMSA and its Role in Demilitarisation, AVT-177, #5, p.12, 2011, Edinburgh, UK;
3. Dolidze A., Supatashvili D. Demilitarization of Obsolete Monition and Monitoring of Polluted Territories in Georgia, NATO-PFP AVT-177, 17-21 October, 2011, Edinburgh, UK, # 13, p.5;
4. Dolidze A. et al., Problems of military Ecology and their solutions in small countries. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chem. Ser., (2007), 33, 3, 355-358;
5. A. Zharkov, A. Litvinov, A.b. Vorozhtsov, Development of Methods for Evaluation and Diminishing Ecological Hazards upon Open Firing Large Scale Solid Propellant Charges, NATO-PFP AVT-177, 17-21 October, 2011, Edinburgh, UK, # 15, p.8;
6. A. Stromseng, M. Ljones, E. Mariussen. Episodic discharge of lead, cooper and antimony from a Norwegian small arm shooting range, J. Environ. Monit, 11, 2009, p. 1259-1267;
7. O. Dullum, A. Stromseng. Small Green Ammunition, AVT-177, #33, p.12, 2011, Edinburgh,UK;
8. T. Temple, G. Hooper. Managing the Environmental Effects of Insensitive Munitions Compositions: Air, Land and Water, AVT-177, #21, p.12, 2011, Edinburgh, UK;
9. A. Johnsen, T. Karsrud, H. Rosslund, M. Parmer. Contamination of Energetic Materials in the Norwegian Firing Ranges, AVT-177, #22, p.10, 2011, Edinburgh,UK;
10. I. Poulin S. Brochu, V. TAnguay, E. Diaz, Development of New Insensitive and Green Munitions: Recycling and Open-Detonation, AVT-177, #30, p.18, 2011, Edinburgh,UK;
11. G. Thomson, J. Holkum, An Overview of the U.S. Demil, Range, “Green” and Other Munition Management Capabilities, AVT-177, #28, p.19, 2011, Edinburgh,UK;
12. A. Stromseng, E. Mariussen, Pollution from Small Arms in Shooting Ranges, AVT-177, #34, p.8, 2011, Edinburgh,UK;
13. T. Karsrud, O. Voie, K. Longeva, Ennviromentally Responsible Smoke Munitions, AVT-177, #37, p.10, 2011, Edinburgh,UK;

ABOUT INFLUENCE ON ENVIRONMENT OF DEMILITARIZATION OF MILITARY MUNITION AND RESIDUES DESTRUCTION

Avtandil Dolidze, David Supatashvili, Irma Mikadze, Nino Kavtaradze, Liparit Dolidze, Natia Barbakadze, Rusudan Uridia

SUMMARY

On NATO-RTA AVT symposiums "Munition and Propellant Disposal and it`s Impact on the Environment" periodically there is an exchange of the considerable information in the field of military ecology. It is noticed that destruction of unsuitable equipment is one of the main problems of NATO. Recently more attention it is given to clearing of the polluted places, and also rehabilitation of the liberated territories for the subsequent application in the civil purposes. Results of our research works in the field of monitoring of the objects polluted by military influence and remediation are presented. On an example of Georgia corresponding recommendations and innovative model of rehabilitation with application of local natural materials and means are developed.

**ცეოლიტისა და მურა ნახშირის საფუძველზე მომზადებული სუბსტრატის
ბამოყენების ეფექტურობა მიმცენარეობაში**

თეიმურაზ ანდრონიკაშვილი, მარინე ზაუტაშვილი, ლუბა ეპრიკაშვილი, თეიმურაზ კორძახია,
ნინო ფირცხალავა, მაია ძაგანია

ამონიუმისა და კალიუმის იონებით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლით შემცველი ტუფისა და მურა ნახშირის საფუძველზე მომზადებული იყო სუბსტრატი, რომლის ბიოპროდუქტიულობა დაახლოებით სამჯერ აღემატება ნიადაგზე აღმოცენებული მცენარეების ბიოპროდუქტიულობას. ტესტური მცენარის აღმოცენება ხორციელდებოდა მონოკულტურის ვარიანტში (დაძაბულ რეჟიმში), ეს სუბსტრატი მისი ექსპლუატაციის პროცესში ხასიათდებოდა ნაყოფიერების გამოფიტვისადმი მეტი მდგრადობით, ვიდრე ნიადაგი. დადგინდა, რომ ნიადაგთან შედარებით, სუბსტრატის ნაყოფიერება მისი ექსპლუატაციის გარკვეულ ზღვრამდე იზრდება.

დღეისათვის მემცენარეობაში სხვადასხვა სასოფლო-სამეურნეო კულტურის მოსავლანად ფართოდ გამოიყენება სასათბურე გრუნტები (სუბსტრატები), რომლებიც ძირითადად სხვადასხვა კომპონენტისაგან შედგება. გასული საუკუნის მეორე ნახევრიდან ამ მიმართულებით კვლევები ჩატარებული იყო ბულგარეთში, თურქეთში, სასომხეთში და აზერბაიჯანში [1-3]. ასეთი კომპონენტების რანგში წარმატებით გამოიყენება სელიმენტაციური წარმოშობის ბუნებრივი ცეოლიტები, რომელთა საბადოები მრავლადაა მთელს მსოფლიოში [4-10].

მოცემული კვლევის მიზანი იყო ორკომპონენტური ეფექტური უნიდაგო სუბსტრატის შექმნა. ეს კომპონენტებია: ბუნებრივი ცეოლიტი და მურა ნახშირი, რომლის საბადო საქართველოში ქაზალციხესთან ახლოს მდებარეობს [11]. იგი ჰუმუსურ-საპროლიტურ ჯგუფს და მწირი მურა ნახშირების კლასს განეკუთვნება. მისი გამოყენება სათბობის წარმოებაში შეზღუდულია, მაგრამ დიდი რაოდენობით შეიცავს ორგანულ ნივთიერებებს ჰუმინური მჟავების სახით, რომლებიც წყალში უხსნადია და საკვები ელემენტების რანგში მცენარისათვის მიუწვდომელია. ამიტომ მურა ნახშირი უშუალოდ სასუქის სახით არ გამოიყენება.

ჩვენს მიერ მურა ნახშირისა და ბუნებრივი ცეოლიტის სუბსტრატის შემადგენლობაში შერწყმულად გამოყენება დაფუძნებული იყო ვარაუდზე, რომ ეს უკანასკნელი ხელს შეუწყობს მურა ნახშირის შემადგენლობაში შემავალი ორგანული ნივთიერებების წყალში ხსნად ფორმაში გადასვლას. სხვა სამუშაოებისაგან განსხვავებით მოცემულ ექსპერიმენტში გამოკვლეული იყო ამონიუმისა და კალიუმის იონებით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლით შემცველი ტუფისა და დაუმუშაველი (საწყისი) მურა ნახშირის შერევის გზით დაზარალებული სუბსტრატის გამოყენების ეფექტურობა.

საწყის მასალებად სუბსტრატების მომზადების დროს გამოყენებული იყო: სელიმენტაციური წარმოშობის ბუნებრივი ცეოლიტი – კასპის ადგილმდებარეობის (ხანდაკი, საქართველო) კლინოპტილოლით შემცველი ტუფი [12]. ამონიუმის და კალიუმის იონებით ცეოლიტის მოდიფიცირება მიმდინარეობდა საწყისი ცეოლიტის (მარცვლოვნობა 1-2მმ) 0.1N NH₄Cl-ისა და KCl-ის წყალხსნარით მრავალჯერადი დაუმუშავებით.

ნიადაგი (ქობილისი. ნიადაგის ტიპი – მდელის ყავისფერი წყალხსნარის ტუტე რეაქციით pH=7.3-7.9) ხასიათდება ჰუმუსის დაბალი (1.93-2.96%) შემცველობით, გრანულომეტრიული შემადგენლობით შეიძლება განეკუთვნოს მძიმე თიხნარს [13]. სუბსტრატის ძირითად საკვლევ კომპონენტად გამოყენებული იყო ახალციხის ადგილმდებარეობის 1-2მმ მარცვლოვნობის მურა ნახშირი.

ექსპერიმენტი ჩატარდა ვეგეტაციურ ჭურჭლებში სამ ვარიანტად, თითოეული სამჯერადი განმეორებადობით. I ვარიანტი – ჭურჭელში მოთავსებული იყო 1კგ მსუბუქად შემშრალი ნიადაგი. ეს ვარიანტი წარმოადგენდა პირველ კონტროლს; II ვარიანტი – სუბსტრატი მომზადებული იყო ამონიუმით (წონის 25%) და კალიუმით (წონის 25%) მოდიფიცირებული ტუფისა და ნიადაგის (წონის 50%) შერევის გზით. ეს ვარიანტი წარმოადგენდა მეორე კონტროლს; III ვარიანტი (ძირითადი) – მსგავსია II ვარიანტისა, მხოლოდ სუბსტრატის შემადგენლობაში ნიადაგის ნაცვლად გამოყენებული იყო მურა ნახშირი (წონის 50%).

ტესტურ მცენარედ გამოყენებული იყო საგაზაფხულო ქერი, ადგილობრივი ჯიში “ახალი თესლი”. დათესვა მრავალჯერადად განხორციელდა ანუ მონოკულტურის ვარიანტში, რაც ნიადაგის

ნაყოფიერებაზე განსაკუთრებით აგრესიულად მოქმედებს და ნიადაგის გამოფიტვას იწვევს [14]. ექსპერიმენტი მიმდინარეობდა 2010-2011 წლებში. ჩატარებული იყო რვა დათესვა მიღებული შედეგების შესაბამისი დამუშავებით. ჩვენს მიერ მომზადებული სუბსტრატის შემცენარებაში გამოყენების მიზანშეწონილობა და ხანგრძლივობა განსაზღვრული იყო ნიადაგის გამოფიტვის კრიტერიუმით, ბულგარელი მეცნიერების მიერ შემოთავაზებული მეთოდის შესაბამისად [15]: პირველი დათესვის დროს აღმოცენებული მცენარის მშრალი ბიომასის შეფარდებით შემდეგი დათესვებისას (შესაბამისად მეორე, მესამე და ა.შ.) აღმოცენებული მცენარეების ბიომასასთან. ამ მაჩვენებლის ზრდა მიუთითებს ნიადაგის ნაყოფიერების გამოფიტვაზე, ხოლო კლება – პირიქით ნაყოფიერების ზრდაზე.

ექსპერიმენტის გასაშუალოებული შედეგები მოცემულია 1 და 2 ცხრილებში. 1 ცხრილიდან ჩანს, რომ I ვარიანტში დათესვის მიმდევრობაზე დამოკიდებულებით მეხუთე დათესვის ჩათვლით მშრალი ბიომასის წონა მონოტონურად კლებულობს. სავარაუდოდ ეს დაკავშირებულია ქერის მონოკულტურის რეჟიმში აღმოცენებასთან. მეორე და განსაკუთრებით კი მესამე ვარიანტში პირიქით, მეხუთე დათესვამდე მცენარის მშრალი ბიომასის წონა მკვეთრად იზრდება. ნიადაგზე აღმოცენებული მცენარის ჯამური ბიომასა გაცილებით დაბალია მეორე და მესამე ვარიანტებთან შედარებით და შესაბამისად შეადგენს: 27.25; 54.05 და 82.0 გ/ჭურჭ. ამრიგად, მცენარის ბიოპროდუქტიულობა მეორე ვარიანტში ორჯერ, ხოლო მესამე ვარიანტში სამჯერ მეტია პირველ ვარიანტში აღმოცენებულ მცენარესთან შედარებით. ცეოლითისა და მურა ნახშირისგან შედგენილი სუბსტრატის ბიოპროდუქტიულობა 1.5-ჯერ მეტია ცეოლით-ნიადაგი სუბსტრატის ბიოპროდუქტიულობაზე. მეორეს მხრივ ნაპოვნია, რომ მეორე და მესამე ვარიანტში პირველი დათესვის ბიოპროდუქტიულობა გაცილებით დაბალია პირველზე. სავარაუდოდ ცეოლითისა და ჩვენს მიერ შემოთავაზებული სუბსტრატის ზემოქმედების დადებითი ეფექტი დროის ამ შუალედში (30 დღე) ვერ ასწრებს გამოვლენას. თუმცა ცეოლითშემცველ სუბსტრატებზე მეორე და განსაკუთრებით მესამე დათესვის დროს მიმდინარეობს მცენარის ბიოპროდუქტიულობის მკვეთრი ზრდა, ამასთან იგი მაქსიმუმს აღწევს მეხუთე დათესვის დროს. მეორე ვარიანტში ბიოპროდუქტიულობა თითქმის 10-ჯერ, ხოლო მესამეში – 13-ჯერ მეტია ნიადაგთან შედარებით.

ცხრილი 1. მცენარის მშრალი ბიომასის ცვლილება (მთლიანობაში) სუბსტრატის ტიპისა და დათესვის მიმდევრობისაგან დამოკიდებულებით

სუბსტრატის ტიპი	მცენარის მშრალი ბიომასა (გ/ქოთანო)							
	დათესვის თანმიმდევრობა							
	პირველი	მეორე	მესამე	მეოთხე	მეხუთე	მეექვსე	მეშვიდე	მერვე
1)ნიადაგი (კონტროლი)	9.0	8.0	5.0	3.0	2.25	3.3	2.6	3.2
2)ცეოლითი-ნიადაგი	2.0	3.25	11.1	15.75	21.95	6.0	5.6	4.9
3)ცეოლითი-მურა ნახშირი	5.5	12.0	15.0	19.75	29.75	8.5	6.7	5.1

ცხრილი 2. მცენარის ფესვთა სისტემის მშრალი ბიომასის ცვლილება სუბსტრატის ტიპისა და დათესვის მიმდევრობისაგან დამოკიდებულებით

სუბსტრატის ტიპი	მცენარის მშრალი ბიომასა (გ/ქოთანო)							
	დათესვის თანმიმდევრობა							
	პირველი	მეორე	მესამე	მეოთხე	მეხუთე	მეექვსე	მეშვიდე	მერვე
1)ნიადაგი (კონტროლი)	5.0	5.0	3.0	1.5	1.5	3.0	2.0	2.5
2)ცეოლითი-ნიადაგი	1.25	2.0	9.6	13.75	19.5	5.5	5.0	3.9
3)ცეოლითი-მურა ნახშირი	4.0	10.0	13.0	17.0	26.75	6.0	5.7	4.2

ცხრილში 2 მოტანილია ქერის ფესვთა სისტემის მშრალი ბიომასის ცვლილება სუბსტრატის ტიპისა და დათესვის მიმდევრობისაგან დამოკიდებულებით. დადგენილია, რომ ამ შემთხვევაში ქერის ბიოპროდუქტიულობის ცვლილება იგივე კანონზომიერებებს ემორჩილება, როგორც პირველ ცხრილში მოცემულ შედეგებში.

პირველ და მეორე ცხრილში მოტანილი შედეგების შედარებიდან ჩანს, რომ დროის პირველ მონაკვეთში (30 დღე), როგორც მოსალოდნელი იყო, მიმდინარეობს მცენარის ფესვთა სისტემის და არა მიწისზედა ნაწილის, ზრდა და განვითარება, ანუ ბიოპროდუქტიულობა (ბიომასა) იზრდება მცენარის მიწისქვედა ნაწილის ხარჯზე.

გასული საუკუნის 80-იან წლებში შესრულებულ სამუშაოებში [16] ნაჩვენებია, რომ ცეოლითის შემადგენლობაში შემავალ კათიონებს უნარი აქვთ იონმიმოცვლით რეაქციაში შევიდნენ არა მარტო წყალხსნარებში, არამედ მყარ მდგომარეობაშიც, თუმცა ამ ვარიანტში მიმოცვლის რეაქცია უფრო მეტად შენელებულია. აქედან გამომდინარე სუბსტრატებში სავარაუდოდ მოქმედებს იონმიმოცვლის შემდეგი მექანიზმი: ცეოლითიდან NH_4^+ და K^+ კათიონები მიმოცვლის რეაქციაში შედიან ჰუმინურ და ფულვომჟავებთან და შესაბამისად წარმოქმნიან წყალში ხსნად მარილებს. ასეთ მდგომარეობაში ორგანული ნივთიერებები ხელს შეუწყობენ სუბსტრატის ჰუმოფიკაციას, აგრეთვე მათ შეითვისებენ მცენარეები. მეორეს მხრივ, შესაძლებელია ამ სუბსტრატის მაღალი ბიოპროდუქტიულობა დაკავშირებული იყოს მცენარის ზრდისა და განვითარებისათვის ხელსაყრელი მიკრობული პეიზაჟის წარმოქმნასთან, რომელსაც შეიძლება ადგილი ჰქონდეს სისტემაში ცეოლითი-ორგანიკა [17].

ცხრილში 3 მოცემულია ნიადაგისა და სუბსტრატების ნაყოფიერების ცვლილების მაჩვენებლები დათესვის მიმდევრობაზე დამოკიდებულებით. ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ნიადაგზე პირველიდან მეხუთე დათესვის ჩათვლით ეს მაჩვენებლები (ინდექსი) იზრდება. მეხუთე დათესვის დროს ნაყოფიერება დაახლოებით ოთხჯერ მეტია პირველთან შედარებით, რაც სავარაუდოდ მცენარის მონოკულტურის რეჟიმში აღმოცენებასთანაა დაკავშირებული, მიმდინარეობს ნიადაგის გამოფიტვა [14]. ცეოლითშემცველ სუბსტრატებში ეს მაჩვენებელი მნიშვნელოვნად დაწეულია, რაც მათ მაღალ ნაყოფიერებაზე მეტყველებს. ამ სუბსტრატებზე პირველიდან მეხუთე დათესვამდე ნაყოფიერების მაჩვენებელი მკვეთრად კლებულობს. ეს ამტკიცებს, რომ სუბსტრატის შემადგენლობაში ცეოლითის შეტანა ზრდის მის მდგრადობას გამოფიტვის ეფექტის უარყოფითი ზემოქმედების მიმართ [14].

ცხრილი 3. ნიადაგისა და სუბსტრატის ნაყოფიერების ცვლილების მაჩვენებლები (ინდექსი) დათესვის მიმდევრობაზე დამოკიდებულებით [15].

სუბსტრატის ტიპი	გამოფიტვის კოეფიციენტი, ბიოპროდუქტიულობის ფარდობა						
	პირველი დათესვის ქერის მშრალი ბიომასის წონის ფარდობა შემდგომი დათესვის მშრალი ბიომასის წონასთან: შესაბამისად მეორესთან, მესამესთან და ა.შ.						
	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6	1/7	1/8
1) ნიადაგი (კონტროლი)	1.13	1.80	3.0	4.0	2.7	3.5	2.8
2) ცეოლითი-ნიადაგი	0.64	0.21	0.13	0.09	0.33	0.36	0.48
3) ცეოლითი-მურა ნახშირი	0.60	0.37	0.31	0.11	0.65	0.82	1.08

თუმცა ეს სიტუაცია მკვეთრად იცვლება შემოდგომა-ზამთრის პერიოდის შემდეგ, კერძოდ ნიადაგის ნაყოფიერება უმნიშვნელოდ იზრდება (მექექსე-მერვე დათესვა), მაგრამ პირველ-მესამე დათესვასთან შედარებით დაბალი რჩება. ნაყოფიერების ეს უმნიშვნელო ზრდა, როგორც ჩანს, დაკავშირებულია შემოდგომა-ზამთრის პერიოდში მცირე შესვენებასთან. რაც შეეხება ცეოლითშემცველ სუბსტრატებს მეექვსედან მერვე დათესვის ჩათვლით მათი ნაყოფიერება იკარგება, რაც სავარაუდოდ ექსპერიმენტის დაძაბულ რეჟიმში ჩატარებასთანაა დაკავშირებული [14]. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ სუბსტრატების ნაყოფიერება მათი შედარებით დაბალი მაჩვენებლების მიუხედავად, შესაძლებელია მაღალია, ვიდრე ნიადაგის იდენტურ პირობებში ექსპლუატაციის დროს.

დასკვნები

1. მომზადებულია და შესწავლილია ახალი უნიადაგო სუბსტრატი ამონიუმისა და კალიუმის იონებით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითშემცველი ტუფისა და მურა ნახშირის საფუძველზე.

- ამ სუბსტრატზე აღმოცენებული მცენარეები ხასიათდება მაღალი ბიოპროდუქტიულობით ნიადაგზე აღმოცენებულ მცენარეებთან შედარებით.
2. დადგენილია, რომ ასეთი სუბსტრატები უფრო მეტად მდგრადები არიან მცენარის მონოკულტურის ვარიანტში აღმოცენებაზე უარყოფითი ზემოქმედების ეფექტის მიმართ, ვიდრე ნიადაგი.
 3. ამ სუბსტრატების ექსპლუატაციის ვადა შეიძლება გაიზარდოს მათზე მცენარეების ცვლად ბრუნვაში აღმოცენების გზით.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Chakalov K., Dimitrov K., Popova T. Organozeolite Composts Utilization in Agronomy and Ecology: Theoretical Aspects Natural Zeolites – Sofia'95; Sofia-Moscow, 1997, Pensoft, P.101-108.
2. Kocak A., Deveci N., Novruzova F. Organo-mineral fertilizers from low grade lignites deposited around Konya and their effect on agricultural production // J. Chemical Problems, 2005, #4, P.53-55 (Azerbaijan).
3. Gasparian T.A., Karamyan G.G., Aleksanyan G.M., Revazyan L.R. New organo-zeolite fertilizer // Book of Abstracts, Zeolite'06 7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Socorro, New Mexico, USA, 2006, P.114.
4. ანდრონიკაშვილი თ.გ., ურუაძე თ.ფ., ანდრონიკაშვილი ლ.გ. Цеолитсодержащие субстраты – новый путь от растениеводства к растениепроизводству // Известия Аграрной Науки, 2009, №4, С.14-45.
5. Torii K. Utilization of natural zeolites in Japan// In Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. N.Y.: Pergamon Press, Elmsford, 1978. P. 441-450.
6. Стоилов Г.П. Итоги экспериментальной оценки применения природных цеолитов в растениеводстве // Труды 4-го Болгаро-Советского симпозиума по природным цеолитом, София, Болгарская Академия наук, 1986, С.336-346.
7. Leggo P.J. An investigation of plant growth in an organo-zeolitic substrate and its ecological significance // Plant and Soil, 2000, 219, P.135-146.
8. Лобода Б.П. Применение цеолитсодержащего сырья в растениеводстве // Агрохимия, 2000, №6, С.78-91.
9. Ming D.W., Allen E.R. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation // Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Application – reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2001, V.45, P.621-654.
10. ანდრონიკაშვილი თ.გ., ურუაძე თ.ფ. Применение цеолитсодержащих горных пород в растениеводстве // Агрохимия, 12, 2008, С.63-79.
11. Минеральные ресурсы СССР // Тбилиси, 1938, С.1001-1050.
12. Схиртладзе Н.И. Осадочные цеолиты Грузии // Изд.: Тбилисского Университета, 1991, 144С.
13. Уруаძე თ.ფ. Основные почвы Грузии // Тбилиси, Изд.: Мецниереба, 1997, С.267.
14. Белицина Г.Д., Василевская В.Д. и др. Почвоведение (почва и почвообразование), часть I // М.: Высшая школа, 1988, С.400.
15. Manolov I., Stoilov G. Changes in Nutritional Properties of Zeolite Substrates During Their Exploitation // Natural Zeolites - Sofia'95 Pensoft, Sofia-Moscow, P. 83-92.
16. Цицишвили Г.В., Авалиани К.Е., Адолашвили М.Г. Способ получения ионно-обменных цеолитов // 1968, А.С. ССР 223784.
17. Andronikashvili T.G., Kardava M.A., Gamisonia M.K. Effect of Natural Zeolites on Microbial Landscapes of Some Soils in the Republic of Georgia // Natural Zeolites - Sofia'95, Pensoft Sofia-Moscow, P. 111-112.

THE EFFECTIVE APPLICATION OF THE SUBSTRATE ON THE BASIS OF NATURAL ZEOLITE AND BROWN COAL IN PLANT GROWING

Teimuraz Andronikashvili, Marine Zautashvili, Luba Eprikashvili, Teimuraz Kordzakhia, Nino Pirtskhalava, Maia Dzagania

SUMMARY

On the basis clinoptilolitecontaining tuff modified by cations of ammonium and potassium and brown coal development of the substrate, which as a whole on bioproduction apporoximately a three times surpass bioproduction of plants growing on the soil. It has been found what in spite carrying out of the experiment in stressed (rigid) regime as cultivation (growing) test plant (barley) carried out in the variant of monoculture, this substrate characterized more stability to exhaustion of the fertilization the process its exploitation them the soil. It is established, what unlike from the soil until certain limit its exploitation of the fertility of the substrate increase.

ბიოლითონებისა და ბუნებრივი ცეოლითების შემცველი ახალი თაობის პრემიქსების მიღების შესაძლებლობა

იამზე ბეშენაძე, ნანა ჟორჟოლიანი, მათა გოგალაძე, სპარტაკ უროტაძე, ვლადიმერ ციციშვილი

განხილულია ბიოლითონების (Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu და სხვ.), ორბანული ნაერთებისა (ანიომოჟაგები, ოქსიმოჟაგები და სხვ.) და ბუნებრივი ცეოლითების (კლინოპტილოლიტი, ლომონტიტი და სხვ.) შემცველი ახალი თაობის ათაფი და ეკოლოგიურად მისაღები პრემიქსების მიღების შესაძლებლობა.

მეფრინველეობის და მეცხოველეობის დაჩქარებული განვითარება ბუნებრივ-ეკონომიკური ზონების გათვალისწინებით, ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი პრობლემა მთელ მსოფლიოში, რომლის ძირითადი დამატკოლებელი ფაქტორი ყოველთვის იყო და არის საკვები ბაზის დაბალი დონე, მისი შეუსაბამობა ფრინველთა და ცხოველთა გენეტიკურ პოტენციალ-თან. მეფრინველეობისა და მეცხოველეობის დარგში არსებული მონაცემების ანალიზი ცხადყოფს, რომ იგი არ ვითარდება სასურველი გზით. ფრინველთა და ცხოველთა მწირი, დაუბალანსებელი საკვებით კვება ამცირებს პროდუქციის წარმოებას, ზრდის საკვების და-ნახარჯებს, ზრდის თვითღირებულებას, უარყოფითად მოქმედებს დარგის რენტაბელობაზე, პროდუქტების ხარისხზე. ამიტომ იმ დონისძიებათა შორის, რომლებმაც უნდა გადაწყვიტონ ქვეყნის მეფრინველეობისა და მეცხოველეობის დარგის განვითარების ამოცანები, მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია ფრინველთა და ცხოველთა სრულფასოვანი კვების ორგანიზაციას, რომლის ერთ-ერთი ელემენტია მათი საკვების უზრუნველყოფა მინერალური და ორბანული ნივთიერებებით (ოქსიმოჟაგები, ამინომოჟაგები და ა.შ.).

სამწუხაროდ ჩვენს ქვეყანაში დღეისათვის არ ხდება საკვების დასაბალანსებელი მეცნიერულად დასაბუთებული ოპტიმალური შემადგენლობის ათაფი, ეკოლოგიურად უსაფრთხო პრემიქსების წარმოება. იმპორტირებული, კომბინირებული საკვების გამამდიდრებელი საშუალებები (პრემიქსები) კი მნიშვნელოვნად ამცირებს საკვების თვითღირებულებას. ამასთან, რეცეპტებში, რომლებიც ითვალისწინებს მათ გამოყენებას, არ არის გათვალისწინებული ჩვენი ქვეყნის ამა თუ იმ რეგიონის და ზონის ნიადაგურ-კლიმატური პირობები.

მეცნიერული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ფრინველთა და ცხოველთა ნორმალური ზრდა-განვითარება შეუძლებელია მაკრო- და მიკრო ელემენტების (მინერალური ნივთიერებების) და ორბანული ნივთიერებების (ამინომოჟაგები, ოქსიმოჟაგები და ა.შ.) საჭირო რაოდენობით ყოველდღიური უზრუნველყოფის გარეშე. ფრინველთა და ცხოველთა ორგანიზმში აღმოჩენილი 75-მდე ქიმიური ელემენტიდან 45 რეგულარულად გვხვდება და დადგენილია მათი მიახლოებითი შემცველობა ქსოვილში. ლითონები – Mg, Mn, Zn, Fe, Co და Cu მიეკუთვნება იმ კრიტიკულ და სასიცოცხლოდ აუცილებელ ელემენტთა რიცხვს, რომლებიც გვხვდება ფრინველთა და ცხოველთა ორგანიზმში და მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ წყლის და ორბანული ნივთიერებების ცვლაში, საყუათო ნივთიერებების შეწოვასა და შეთვისებაში, ქმნიან ნორმალურ პირობებს გულის კუნთისა და ნერვული სისტემის მუშაობისათვის; გამოკვლევები [1-5] ადასტურებენ აღნიშნული ნივთიერებების მნიშვნელოვან როლს ფრინველთა და ცხოველთა ორგანიზმში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ და ბიოლოგიურ პროცესებში. ამდენად ისინი მეცხოველეობასა და მეფრინველეობაში გამოყენებული საკვების შეუცვლელ კომპონენტებს წარმოადგენენ. ამრიგად, მეცხოველეობის და მეფრინველეობის განვითარების ერთ-ერთ აუცილებელ პირობას წარმოადგენს რაციონის ყოველდღიური შედგენილობის მეცნიერულად დასაბუთებული უზრუნველყოფა ამ შეუცვლელი კომპონენტებით, რადგანაც მათი დაბალი შემცველობა რაციონში იწვევს ორგანიზმის ფიზიოლოგიური პროცესების მოშლას, ზრდაგანვითარების და ცოცხალი მასის მატების შეფერხებას, ნივთიერებათა ცვლის დარღვევას, ზორცის ხარისხის გაუარესებას და რიგ დაავადებებს (ანემია, პეროზია და სხვა). ცნობილია, რომ მეცხოველეობასა და მეფრინველეობაში კომბინირებულ საკვებში გამოყენებული პრემიქსების შემადგენლობაში შეყავთ შეუცვლელი ბიოლითონების მარტივი მარილები (სულფატები, ქლორიდები, კარბონატები, იოდიდები) და ორბანული ნივთიერებები ცალ-ცალკე ან ერთდროულად ნარევის სახით. ამ ფორმით მათი დაბალეფექტურობა განპირობებულია მაღალი ტოქსიკურობით და ცხოველთა და ფრინველთა კუჭ-ნაწლავის ტრაქტში ძნელად ხსნადი და ძნელად ასათვისებელი ნაერთების წარმოქმნით. ამასთან დადგენილია, რომ ბიოლითონები თავიანთ ფუნქციებს ახორციელებენ

ორგანიზმში არა მარტოვი მარილების, არამედ ბიოკორდინაციული ნაერთების სახით (ფერმენტები, ცილები, ჰორმონები, ვიტამინები). ბიოლითონები კორდინაციული ნაერთების სახით სხვადასხვა ბიოლიგანდებთან ძლიერ ამცირებენ მათ ტოქსიკურობას, რაც განპირობებულია იმით, რომ ბიოლითონების გამოთავისუფლება და ორგანიზმის მიერ მათი შეწოვა ხდება ძალიან ნელა. მიუხედავად ზემოთ თქმულისა ბიოლითონების ამ სახით გამოყენების შესახებ ლიტერატურაში მონაცემები თითქმის არ მოიპოვება; როგორც უკვე ავლინებთ ამა თუ იმ ნივთიერების ბიოლოგიური აქტიურობა მკვეთრად იზრდება მისი ორგანიზმში კორდინაციული ნაერთის სახით შეყვანისას. ლიტერატურული მონაცემების ანალიზის თანახმად დადგენილია, ბუნებრივი ცეოლითების მიზანმიმართული გამოყენების მნიშვნელობა მეცხოველეობის და მეფრინველეობის განვითარებისათვის. აშშ, ყოფილი საბჭოთა კავშირის და ევროპის მოწინავე ქვეყნების გამოცდილება გვიჩვენებს, რომ კვების რაციონში ცეოლითების ჩართვა თავიდან გვაცილებს დისპეისის გამოვლენას და მიკროელემენტების დეფიციტით გამოწვეულ დაავადებებს, უზრუნველყოფს მეტაბოლიზმის ტოქსიკური და მანე პროდუქტების ორგანიზმიდან გამოდევნას. დადგენილია, საკონტროლოსთან შედარებით, საცდელი ცხოველების ძვლის ძალიან სვედრითი სიმკვრივე. განსაკუთრებით დადებით შედეგს იძლევა ბუნებრივი ცეოლითის გამოყენება, როგორც სამკურნალო საშუალება დიარეას დროს [6-10]. რაც შეეხება ბუნებრივი ცეოლითების და სხვა ტიპის დანამატების კომპოზიციების შესახებ ლიტერატურაში მონაცემები ძალზე მწირია.

ყოველივე ზემოთთქმულიდან გამომდინარე პრობლემის აქტუალობა დაკავშირებულია ახალი ბიოკორდინაციული ნაერთების სინთეზთან, მათი და ბუნებრივი ცეოლითების საფუძველზე კომპოზიციების მომზადებასთან იაფი, ეკოლოგიურად უსაფრთხო, უნარჩუნო, ანტიბაქტერიული და ანტისეპტიკური პრემიქსების შექმნის მიზნით, რაც განპირობებულია ადამიანთა და ცხოველთა ორგანიზმში ფიზიოლოგიურად აქტიური მიკროელემენტების და ორგანული ნივთიერებების არსებობის აუცილებლობით.

პროექტის მიზანია დეფიციტური მიკროელემენტების და ორგანული ნივთიერებების საფუძველზე ახალი ბიოკორდინაციული ნაერთების სინთეზი (რამდენადაც ბიოლითონები თავიანთ ფუნქციებს ბიოსისტემებში ასრულებენ კორდინაციული ნაერთების სახით), მათი და ბუნებრივი ცეოლითებისგან კომპოზიციების მომზადება იაფი, ეკოლოგიურად უსაფრთხო, უნარჩუნო ანტიბაქტერიული და ანტისეპტიკური პრემიქსების შექმნის მიზნით.

პროექტის მიზნის განხორციელებისათვის დაგეგმილია შემდეგი სამუშაოები:

- ბიოკორდინაციული ნაერთების სინთეზის პირობების დადგენა და ორი (პირობითად პირველი და მეორე) ტიპის Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu-ის ნაერთების სინთეზი ზოგადი ფორმულით $ML_x yH_2O$, (სადაც M – ბიოლითონია, L – ბიოლიგანდი. პირველი და მეორე ტიპის ნაერთები ბიოლიგანდით იქნებიან განსხვავებული; ორივე ტიპის ბიოკორდინაციული ნაერთების შედგენილობის, ინდივიდუალობის, წყალში ხსნადობისა და მდგრადობის, მეტალ-ლიგანდის ბმის ტიპის, თერმული მდგრადობის შესწავლა.

- პრემიქსებისათვის ნაერთების საფუძველზე სამი სხვადასხვა დოზის (მინ, ნორმ, მაქ) ნარეკების და მათი ბუნებრივი ცეოლითთან კომპოზიციების მომზადება;

- ექსპერიმენტისათვის შერჩეული ზონის ნიადაგის, წყლის და საკვების ქიმიური შედგენილობის კვლევა და მიღებული შედეგების საფუძველზე ამ ზონების ბიოგეოქიმიური მახასიათებლების დადგენა. ამ მონაცემების გათვალისწინებით პირველი ტიპის ნაერთების საფუძველზე პრემიქსის შედგენა ფრინველთა კომბინირებული საკვებისათვის და მეორე ტიპის ნაერთების საფუძველზე კი ბოცვრების კომბინირებული საკვებისათვის;

- პრემიქსების ეფექტური დოზების დადგენის მიზნით, როგორც ფრინველზე, ისე ბოცვრებზე მოსინჯვითი ჩატარება ცდების;

- პრემიქსების ოპტიმალური შემადგენლობის დადგენის მიზნით ფრინველზე და ბოცვრებზე ძირითადი ექსპერიმენტის სამ ეტაპად ჩატარება;

- ფრინველის და ბოცვრის ფიზიოლოგიური მდგომარეობის შესაფასებლად მონელებითი ცდების ჩატარება, სისხლის ბიოქიმიური მაჩვენებლის, მორფოლოგიური შედგენილობის, სისხლის ცილოვანი ფრაქციების განსაზღვრა, ხორცის ხარისხის შესაფასებლად საკონტროლო დაკვლა და დეგუსტაციის ჩატარება;

- კვლევების საფუძველზე პირველი და მეორე ტიპის კოორდინაციული ნაერთების და მათ საფუძველზე ბუნებრივ ცეოლითთან დამზადებული კომპოზიციების შემადგენლობის, ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებსა და ფრინველისა და ბოცვრების ფიზიოლოგიურ მარცხვებ-ლებს შორის კორელაციის დადგენა;
- ჩვენს მიერ შექმნილი და უცხოური წარმოების პრემიქსების ეკონომიური მარცხვების შედარებითი დახასიათება და ადგილობრივი პრემიქსის ეფექტურობის განსაზღვრა;

მეცნიერულად დასაბუთებული ეფექტური დოზების და ოპტიმალური შემადგენლობის მქონე პრემიქსების რეცეპტების შექმნა ფრინველის და ბოცვრის კომბინირებული საკვებ-ისათვის ადგილობრივი ზონების ნიადაგურ-კლიმატური პირობების გათვალისწინებით;

- პროექტი განხორციელდება ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში.

მოსალოდნელი შედეგები:

- სინთეზირებული, ინდივიდუალური, წყალხსნარებში მდგრადი და კარგად ხსნადი ბიოკოორდინაციული ნაერთები.
- სინთეზირებული ნაერთების და ბუნებრივი ცეოლითების საფუძველზე ადგილობრივი ზონების ნიადაგურ-კლიმატური პირობების გათვალისწინებით ფრინველის და ბოცვრების კომბინირებული საკვებისათვის ოპტიმალური შემადგენლობის რეცეპტების შედგენა.
- რეცეპტების მიხედვით დამზადებულმა პრემიქსების გამოყენებამ კომბინირებულ საკვებზე დანამატის სახით უნდა უზრუნველყოს:
- დაცემის მაქსიმალური შემცირება;
- ცოცხალი მასის მატება - 10–15%;
- ხორცის ხარისხის გაუმჯობესება;
- ფრინველისა და ბოცვრების ფიზიოლოგიური და ბიოქიმიური მარცხვების შენარჩუნება დასაშვები ნორმის ზღვრებში;
- სხვადასხვა ინფექციური დაავადებების თავიდან აცილება;
- საკვების დანახარჯის შემცირება საკვების ათვისების ეფექტურობის გაზრდის ხარ-ჯზე.

სამუშაო განხორციელდება სამ ეტაპად:

- I ტიპის კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი, კვლევა, მათი კომპოზიციები ბუნებრივ ცეოლითთან; გამოცდა ფრინველზე;
- II ტიპის ბიოკოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა;
- ნარეკების მომზადება; მათი კომპოზიციები ბუნებრივ ცეოლითთან; გამოცდა ბოცვრებზე;

სამუშაოს მიზნების და ამოცანების მისაღწევად გამოიყენება შემდეგი მეთოდები: მიკროელემენტური ანალიზი ნაერთების შედგენილობის დასადგენად, თერმოგრაფიული – თერმული მდგრადობის შესასწავლად, რენტგენოგრაფიული და ქრომატოგრაფიული – სისუფთავისა და ინდივიდუალობის დასადგენად, pH-პოტენციომეტრული ტიტრაციის – წყალ-ხსნარებში ნაერთების წარმოქმნის მექანიზმის შესასწავლად, სპექტროფოტომეტრული – ლითონისა და ბილიგანდს შორის ქიმიური ბმის ბუნების დასადგენად. ნაერთების სინთეზისათვის გამოიყენებთ ჩვენს მიერ დამუშავებულ მეთოდებს. კვლევების ჩასატარებლად – CHN ანალიზატორს, დერივატოგრაფს, სპექტროფოტომეტრს, pH-პოტენციომეტრს, დიფრაქტომეტრს, ქრომატოგრაფს.

პროექტის შედეგების უნიკალობას განაპირობებს ადგილობრივი წარმოების, იაფი, ეფექტური დოზის და ოპტიმალური შემადგენლობის პრემიქსების რეცეპტების შექმნა.

პროექტით გათვალისწინებული კვლევების შედეგად მიღებული ახალი ნაერთების საფუძველზე დამზადებულ პრემიქსებს ექნებათ დაბალი თვითღირებულება შემდეგი ფაქტორების გათვალისწინებით:

- სინთეზის მარტივი მეთოდები;
- სინთეზისათვის საჭირო იაფი და ხელმისაწვდომი ნივთიერებები;

- პრემიქსების დამზადება და მათი დანამატის სახით კომბინირებულ საკვებში შეყვანა არ საჭიროებს სპეციალურ აღჭურვილობას.

საქართველოს მოსახლეობის უზრუნველყოფა იაფი, ეკოლოგიურად უსაფრთხო სასოფლო-სამეურნეო პროდუქტებით ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი პრობლემაა რესპუბლიკაში, ამიტომ აღნიშნული პროექტით გათვალისწინებული საშუალების შედეგად შექმნილი პრემიქსები დაინტერესებს როგორც ფერმერულ მეურნეობებს, ისე ინდივიდუალურ პირებს.

აღნიშნული პროექტი 2011 წელს წარდგენილი იყო უკრაინის მეცნიერებისა და ტექნოლოგიების ცენტრში (USTC) კონკურსზე, მოიპოვა მხარდაჭერა და დაფინანსებულ იქნა სამი წლის ვადით.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Tanatarov A.B. Mineral elements in biology and their application in medicine and agriculture. 1986, v. 3, p. 212-213 (Russian).
2. Bakanov V.N., Menkin V.K. Feeding of cattle. Moscow: Agropromizdat, 1989, p/ 511 (Russian).
3. Kalashnikov A.P., Fisilin V.I., Shcheglov V.V. et al. Norms and rations for feeding agricultural cattle. Reference Manual, 3rd ed., revised. Moscow, 2003, p. 456 (Russian).
4. Menkin V.K. Feeding of cattle, 2nd ed., revised. Moscow: Kolos, 2003, p. 360 (Russian).
5. Draganov I.F., Buryakova M.A. Working program for educational discipline “Basis of scientific researches in cattle growing”. Moscow, 2006, p. 13 (Russian).
6. Panin I.G., Kirilov M.P. et al. Methodical recommendations on calculation of recipes of feed product. Moscow, 2003, 148 p.
7. Iakubenko E. et al. “Batsell” – Means of increase in poultry yield. Veterinary Science, 2006, № 3, p. 13-16.
8. Kotov A.A., Korovchinsky N.M. First record of fossil Mesozoic Ctenopoda (Crustacea, Cladocera). Zoological Journal of the Linnean Society. Volume 146, issue 2, p. 149-299.
9. www.ceoptics.hu /research.html.
10. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Nestorov N., Labutin V.G. Application of natural zeolites in agriculture. Tbilisi: Mecniereba, 1997.
11. ფრინველთა საკვების ქიმიური დანამატი. “საქპატენტი”, 2009, № 2008011009.

Possibility of Obtaining the New Generation Premixes Containing Bio-Metals and Natural Zeolites Iamze Beshkenadze, Nana Zhorzholia, Maja Gogaladze, Spartak Urotadze, Vladimer Tsitsishvili

SUMMARY

Possibility to produce inexpensive, ecologically safe additives used for animal and poultry feeding and containing effective doses and optimal compositions of indispensable biometals (Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu, etc.), organic compounds (aminoacids, oxyacids, etc.), and natural zeolites (clinoptilolite, laumontite, etc.) has been discussed.

ეთერზეთების გაწმენდისა და ბაკეტილშობილების მეთოდის შემუშავება მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოკონდენსაციის რეაქციის საფუძველზე

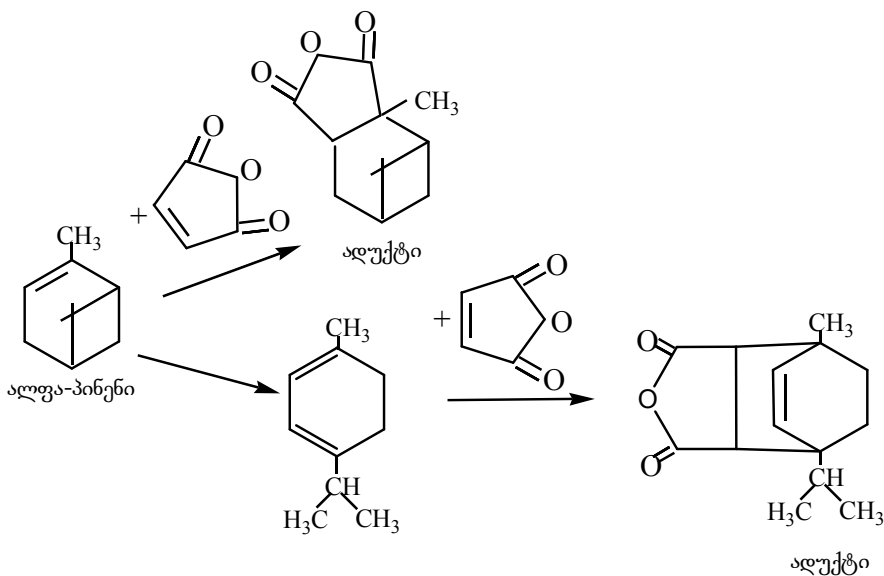
ერნა ლეკვიშვილი, ნათელა ხეცურიანი, ნუგზარ ბალათურია, თინათინ გაბუნია

შემუშავებულია ნატურალური ეთერზეთების გაწმენდისა და ბაკეტილშობილების მეთოდი მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოკონდენსაციის რეაქციის საფუძველზე. მეთოდის მაღალი ეფექტურობა და სელექტიურობა საშუალებას იძლევა ერთდროულად ჩატარდეს ეთერზეთების დეტერპენიზაცია და ტერპენების ოქსიწარმოებულების შემცველობის გაზრდა, რასაც დიდი მნიშვნელობა აქვს ეთერზეთების ხარისხის გაუმჯობესებისათვის.

ნატურალური ეთეროვანი ზეთები წარმოადგენენ ძალიან მნიშვნელოვან და ძვირადღირებულ პროდუქტებს. ეთეროვანი ზეთები – მრავალკომპონენტური სითხეებია, რომელთა შემადგენლობაში ძირითადად შედიან ნახშირწყალბადები (ტერპენები) და მათი ჟანგბადწარმოებულები (სპირტები, ეთერები და სხვა). ტერპენული ნახშირწყალბადების მაღალი შემცველობა უარყოფითად მოქმედებს ზეთის ხარისხზე. ტერპენული ნახშირწყალბადები ხელს უწყობენ ეთერზეთების დაჟანგვას, რის შედეგად იცვლება ზეთის ორგანოლექტიკური თვისებები და მცირდება მისი ხსნადობა საპარფიუმერო-კოსმეტიკურ და კვებით პროდუქტებში. აქედან გამომდინარე, მათი ხელოვნურად შემცირება (დეტერპენიზაცია) წარმოადგენს ეთერზეთების გაწმენდისა და მათი თვისებების გაუმჯობესების ძირითად მიზანს.

ეთეროვანი ზეთების დეტერპენიზაციას ძირითადად აწარმოებენ მეტად რთული და ნაკლებად ეფექტური პროცედურით – მრავალჯერადი რექტიფიკაციით, წყლის ორთქლით გამოხდით, აღსორბციით და ექსტრაქციით. მაგრამ უნდა აღინიშნოს, რომ აღნიშნული მეთოდების გამოყენების დროს დიდია ზეთის დანაკარგები, დაბალია ტერპენებისა და მათი ოქსიწარმოებულების დაცილების სელექტიურობა, გამოხდის დროს მაღალი ტემპერატურა ახდენს უარყოფით გავლენას ზეთებზე [1-3].

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შემუშავებულ იქნა ეთერზეთების დეტერპენიზაციის ახალი ფოტოქიმიური მეთოდი, რომელსაც საფუძვლად უდევს ტერპენების ფოტოქიმიური ურთიერთქმედება მალეინის ანჰიდრიდთან, სავარაუდოდ, შემდეგი სქემის შესაბამისად:



რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ზეთში და გამხსნელებში უხსნადი მყარი ალუქტები მალეინის ანჰიდრიდთან, ხოლო ტერპენების ოქსიწარმოებულები აღნიშნულ პირობებში რეაქციაში მალეინის ანჰიდრიდთან პრაქტიკულად არ შედიან.

კვლევები ჩატარებული იყო სხვადასხვა ეთეროვან ზეთებზე – ევკალიპტის, კეთილშობილური დაფნის, ევგენოლური რეჰანის და ციტრუსის ზეთებზე. ეთერზეთების დეტერპენიზაცია მიმდინარეობდა 5 გ ეთერზეთისა და 1 გ მალეინის ანჰიდრიდის დასხივებით 2-2,5 სთ-ის განმავლობაში 50 მლ ნ.ჰექსანის ხსნარში კვარცის რეაქტორში წყალბადის ატმოსფეროში 15-25⁰C-ზე კვარცის ნათურით ППК-2-ით. დასხივების შემდეგ ნ.ჰექსანის ხსნარი, რომელიც შეიცავდა ეთერზეთის ოქსიგენირებული ნივთიერებებით გამდიდრებულ ფრაქციას, შორდებოდა დეკანტაციით, ხოლო ტერპენების აღუქტები გამოილექებოდა ჭურჭლის ფსკერსა და კედლებზე. ნ.ჰექსანის აორთქლების შემდეგ ეთერზეთი ირეცხებოდა გამოხდილი წყლით რეაქციაში შეუსვლელი მალეინის ანჰიდრიდის მოცილების მიზნით. შესწავლილი იყო დასხივების ხანგრძლივობის გავლენა დეტერპენიზირებული ზეთის შედგენილობაზე. 2-2,5 სთ აღმოჩნდა დასხივების ოპტიმალური დრო. დასხივების ხანგრძლივობის გავრდა ხელს უწყობდა ოქსიგენირებული კომპონენტების ურთიერთქმედებას მალეინის ანჰიდრიდთან და ეთერზეთის გამოსავლის შემცირებას, ხოლო 2 სთ-ზე ნაკლები ხანგრძლივობით დასხივების შემთხვევაში ტერპენების დიდი ნაწილი რჩებოდა ეთერზეთებში. ეთერზეთების ანალიზი დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ ჩატარებული იყო აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით ქრომატოგრაფზე “ქრომ-4”. ქრომატოგრაფირების პირობები: ქრომატონი N-AW-BMC (0,160-0200 მმ), გაჟღენთილი რეოპლექსით-400. ამორთქლების ტემპერატურა 220⁰C, თერმოსტატის დაპროგრამირებული ტემპერატურა 80-160⁰C, აირ-მატარებელი - ჰელიუმი, აირ-მატარებლის სიჩქარე - 5⁰/წთ. მიღებული შედეგები მოყვანილია ცხრილებში 1-4.

ცხრილი 1. ევკალიპტის ეთეროვანი ზეთის ქიმიური შედგენილობა მალეინის ანჰიდრიდით ფოტოქიმიურ დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ

დასხივების ხანგრძლიობა, სთ	ძირითადი კომპონენტების შემცველობა ზეთში, მას. %									
	არაიდენტი-ფიცირებული	-პინენი	ლიმონენი	ცინეოლი	პ-ციმოლი	არაიდენტი-ფიცირებული	არაიდენტი-ფიცირებული	ტერპანენოლ-4	γ- ტერპანენოლი	არაიდენტი-ფიცირებული
საწყისი ზეთი	0,6	9,7	3,1	62,2	3,8	0,4	0,3	11,4	7,0	1,3
1,5	1,4	2,4	1,7	60,7	-	1,6	0,8	20,7	10,7	-
2,5	1,6	3,3	1,7	62,5	-	0,9	1,4	18,7	9,9	-
7,0	6,3	5,9	2,9	14,5	-	2,6	0,9	44,9	21,7	-

ცხრილი 2. დაფნის ეთეროვანი ზეთის ქიმიური შედგენილობა მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოქიმიურ დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ

დასხივების ხანგრძლივობა, სთ	ძირითადი კომპონენტების შემცველობა ზეთში, მას. %							
	ტერპენული ნახშირწყალბადები	ტერპენების ოქსიწარმოებულები						პ-ციმოლი
		ცინეოლი	ლინალოლი	ტერპანენ-4-ოლი	ტერპენილ-აცეტატი	მეთილ-ვანგენოლი	ვანგენოლი	
საწყისი ზეთი	19,7	36,7	6,1	5,0	17,9	7,1	2,1	1,1
2,5	კვალი	37,1	10,4	12,5	26,7	6,9	5,8	-
4,5	2,1	19,7	11,1	-	30,6	10,6	6,8	11,6

ცხრილი 3. ფოტოქიმიური დამუშავების გავლენა რეჰანის მძიმე ეთეროვანი ზეთის შედგენილობაზე

პროდუქტის დასახელება	დასხივების ხანგრძლი- ვობა, სთ	ძირითადი კომპონენტების შემცველობა ზეთში, მას. %				
		არაფენოლური ნაწილი (ტერპენები)				ევენოლი
საწყისი ზეთი (საკონტროლო)	0	1,8	1,2	1,5	2,3	93,2
	2	-	-	-	-	99,0
	2,5	0,6	1,4	-	-	97,9
რეჰანის ეთეროვანი ზეთიდან მიღებული ალუქტის ფოტოქიმიური დაშლის პროდუქტი	5	22,9	19,8	8,4	23,3	25,4

ცხრილი 4. ციტრუსის ეთეროვანი ზეთის ქიმიური შედგენილობა მალენის ანჰიდრიდით
ფოტოქიმიურ დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ

დასხივების ხანგრძლივობა, სთ	ძირითადი კომპონენტების შემცველობა ზეთში, მას. %									
	ტერპენული ნახშირწყალბადები				ტერპენების ოქსიწარმოებულები					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
საწყისი ზეთი (საკონტროლო)	0,8	3,0	3,4	88,2	1,7	0,4	2,5			
2,5	0,8	0,5	-	61,0	12,8	3,9	3,3	4,7	9,7	2,4

როგორც ცხრილის მონაცემები გვიჩვენებს, ოპტიმალურ პირობებში (2-2,5 სთ) ადგილი აქვს სრულ ან ნაწილობრივ დეტერპენიზაციას. მაგალითად, დაფნის ეთეროვანი ზეთის შემთხვევაში (ცხრილი 2) ადგილი ჰქონდა სრულ დეტერპენიზაციას. ასეთი ეფექტის მიღწევა შეუძლებელია მაღალეფექტურ სარექტიფიკაციო დანადგარზეც კი ზეთში შემავალი საბინენისა და ცინეოლის დუღილის ტემპერატურის სიახლოვის გამო. რეჰანის მძიმე ეთეროვანი ზეთის შემთხვევაში (ცხრილი 3) დეტერპენიზაციის მეთოდი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს სუფთა ევენოლის მისაღებად. რეჰანის ეთეროვანი ზეთის მაგალითზე ნაჩვენებია იყო ტერპენების მალენის ანჰიდრიდთან ფოტოკონდენსაციის შექცევადობა; ალუქტების ფოტოქიმიური დაშლით მიღებული იყო ზეთის საწყისი კომპონენტების - ტერპენების ნარევი (ცხრილი 3).

კვლევების შემდგომ ეტაპს წარმოადგენდა დასხივების დროს გამხსნელის გამორიცხვა და ინერტული აირის შეცვლა ჰაერით, რასაც საფუძვლად დაედო ლიტერატურაში არსებული მონაცემები ეთეროვანებში ოქსიტერპენების შემცველობის გაზრდის შესახებ ულტრაიისფერი დასხივების პირობებში [4].

კვლევები ჩატარებული იყო ევკალიპტისა და დაფნის ეთეროვანი ზეთებზე. 100 გ ეთეროვანისა და 10 გ მალენის ანჰიდრიდის ნარევის დასხივება მიმდინარეობდა კვარცის რეაქტორში კვარცის ნათურით PPK-2 40⁰C-ზე 4 საათის განმავლობაში ჰაერის არეში. დასხივების შემდეგ ეთეროვანის მოცილება ტერპენების მყარი ალუქტებისაგან ტარდებოდა დეკანტაციით, ირეცხებოდა გამოხდილი წყლით გამყოფ ძაბრში ჭარბი მალენის ანჰიდრიდის მოსაშორებლად ნეიტრალურ რეაქტივამდე და ხდებოდა მისი გაშრობა. ევკალიპტისა და დაფნის ეთეროვანი ზეთების შედგენილობა მალენის ანჰიდრიდით დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ მოყვანილია ცხრილებში 5 და 6.

ცხრილი 5. კომპანიების კორპორატიული მართვის მდგომარეობის მაჩვენებლის ანალიზით ფორტიფიკაციის და მუშაობის შემდეგ

ნიმუშის დასახელება	ბარიტული კომპანიების შემადგენლობა, მ.ს. %											არარეგისტრირებული კომპანიების მოსახლეობის, მ.ს. %	
	ტერპნული ნაწარმები				ტერპნების ოქსიდაციური ნაწარმები								კომპანიების
	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული		
საწილის (საკონტროლო) უფრო დასახელების შემდეგ	24,6	1,8	14,9	0,1	1,5	9,7	2,3	4,1	2,4	0,7	6,7	-	
	7,8	-	-	1,8	1,9	15,8	3,7	9,6	9,7	2,2	7,9	65,1	

ცხრილი 6. დაფინანსების კორპორატიული მართვის მდგომარეობის მაჩვენებლის ანალიზით ფორტიფიკაციის და მუშაობის შემდეგ

ნიმუშის დასახელება	ბარიტული კომპანიების შემადგენლობა, მ.ს. %											არარეგისტრირებული კომპანიების მოსახლეობის, მ.ს. %	
	ტერპნული ნაწარმები				ტერპნების ოქსიდაციური ნაწარმები								კომპანიების
	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული	არარეგისტრირებული		
საწილის (საკონტროლო) უფრო დასახელების შემდეგ	5,1	8,6	17,7	40,1	1,8	4,5	1,3	3,4	11,0	2,5	3,7	-	
	-	6,9	4,7	55,0	1,7	6,2	1,1	4,6	10,8	2,9	5,4	78,1	

როგორც ცხრილებიდან ჩანს, ევკალიპტის ეთერზეთის შემთხვევაში ტერპენების შემცველობა საწყის ზეთთან შედარებით მცირდება 33,5 მას.%-ით, ხოლო დაფნის ზეთის შემთხვევაში - 19,8 მას.%-ით. რაც შეეხება ცინეოლს, რომელიც არის ეთერზეთის მნიშვნელოვანი კომპონენტი, მისი შემცველობა იზრდება 8,5 მას.%-ით ევკალიპტის ზეთში და 14,9 მას.%-ით დაფნის ზეთში. ყველა შემთხვევაში ხდება აგრეთვე ეთერზეთების ორგანოლექტიკური თვისებების გაუმჯობესება. დეტერპენიზირებული ეთეროვანი ზეთების გამოსავალი შეადგენს 65 მას.%-ს ევკალიპტის ზეთის და 78 მას.%-ს დაფნის ზეთის შემთხვევაში.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Сидоров И.И., Турышева Н.А., Фалеева Л.П., Ясукевич Е.И. Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ. - В кн.: Легкая пищевая промышленность. Москва, 1984, с. 132-133.
2. Тодо Куино, Сиронси Сатору, Хасегава Коре К.К. Способ получения детерпенизированного очищенного масла. - Патент Японии. №59-24795, С II В9/02, 1984. РЖХим ., 1985, 4Р513П.
3. Сириаси Сатору, Кондо Ясунами, Хосогова Макого, Кобаяси Мицухиро, Хасегава Коре. Способ удаления терпенов из эфирных масел. Патент Японии. 59-117593, С II В9/02, 1984. РЖХим ., 1985, 20Р550П.
4. Baslas R.K. Pharmaceutical importance of irradiation of essential oils and their constituents. VII Int. Congr. Essential oils and their constituents. Kyoto, 1979, 484-485. РЖХим ., 1981, IV 12, P523.

ELABORATION OF METHOD FOR PURIFICATION AND ENHANCING OF QUALITY OF ESSENTIAL OILS ON THE BASIS OF PHOTOCONDENSATION REACTION WITH MALEIC ANHYDRIDE

Erna Lekveishvili, Natela Khetsuriani, Nugzar Bagaturia, Tinatin Gabunia

SUMMARY

The method for deterpenization of essential oils by their photochemical treatment with maleic anhydride has been worked out. The method has many advantages over the existing methods and may be used for improvement of natural essential oils quality.

ბუნებრივი ბიტუმები როგორც ნავთობის ალტერნატიული წყარო

ესმა უმარაული, ნათელა ხეცურიანი, ელზა თოფურია, ქეთევან გოდერძიშვილი,
ირინე მჭედლიშვილი, თამარ შატაკიშვილი

ამჟამად მთელს მსოფლიოში დიდი ყურადღება ექცევა ნახშირწყალბადოვანი ნედლეულის ალტერნატიულ წყაროებს, კერძოდ კი ბუნებრივ ბიტუმებს. მათ მნიშვნელოვანი ადგილი უკავიათ საწვავი წიაღისეულის საერთო ბალანსში და ქიმიური და ფრაქციული შედგენილობით წარმოადგენენ კომპლექსური დანიშნულების ნედლეულს. გარდა ძრავის საწვავისა, ბუნებრივი ბიტუმებიდან შეიძლება სხვადასხვა ზეთების, ბიტუმური მასალების და მრავალი სხვა ნავთობპროდუქტის, აგრეთვე დეფიციტური მეტალების მიღება.

ნავთობის გამოყენების მზარდი ტემპების გამო, ტრადიციული ნავთობების მარაგების შემცირების ტენდენცია და მათზე ფასების განუწყვეტელი ზრდა კაცობრიობის წინაშე ნახშირწყალბადების ალტერნატიული ნედლეულის ძიების აუცილებლობას აყენებს. ერთ-ერთ ასეთ ნედლეულს წარმოადგენს ნავთობშემცველი ქვიშები - ბუნებრივი ბიტუმები, რომლებსაც წვადი წიაღისეულის საერთო ბალანსში მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია. ბუნებრივი ბიტუმებისგან პრაქტიკულად ყველა ნავთობპროდუქტის მიღებაა შესაძლებელი. ისინი, როგორც წესი, მრავალკომპონენტიანი სასარგებლო წიაღისეულია, რომელიც ნახშირწყალბადებთან ერთად შეიცავს ისეთ ჰეტეროორგანულ ნაერთებს, როგორცაა ნაფტენური მჟავები, სულფომჟავები, მარტივი და რთული ეთერები, იშვიათი მიწაელემენტები კონდიციური კონცენტრაციებით და სხვა. პრინციპული განსხვავება ნავთობსა და ბუნებრივ ბიტუმებს შორის, ბუნებრივ პირობებში, ამ უკანასკნელის ძალიან მაღალ სიბლანტეში მდგომარეობს. ამიტომ მათი, როგორც ნავთობის ანალოგების, გამოყენება მოითხოვს მოპოვების, ტრანსპორტირების და გადაამუშავების სრულიად სხვა ტექნოლოგიებს.

ბაპრ(°)-ს შეფასებით ბუნებრივი ბიტუმების გეოლოგიური რესურსები მსოფლიოში 260 მლრდ ტონას შეადგენს. აქედან ამოსაღები ნაწილი 70 მლრდ ტონაა, რომლის - 70% (48 მლრდ ტ) კანადაშია მოთავსებული. ბიტუმების საკმაოდ მსხვილი მარაგებია გამოვლენილი ვენესუელაში, აშშ-ში და ჩინეთში. ყოფილ საბჭოთა კავშირში ბიტუმების შედარებით ბევრი საბადო რუსეთში (აქედან მესამედი ტატარსტანში), ყაზახეთში და აზერბაიჯანში მდებარეობს [1]. სტრატეგრაფიული კვლევების თანახმად, მათი გავრცელება დანალექ ქანებთანაა დაკავშირებული. ისინი აღმოჩენილია როგორც უძველეს, ისე ახალგაზრდა დანალექ ქანებში და მეტწილად თან ახლავს ნავთობების დაგროვებებს, რაც ნავთობების და ბიტუმების გენეტიკური ერთიანობითაა გაპირობებული [2]. დალექვის პირობების მიხედვით ასხვავებენ ბუნებრივი ბიტუმების საბადოების ოთხ ძირითად ტიპს: პლასტურ, ლინზურ, ძარღველ და ზედაპირულს. მათი მოპოვების ტექნოლოგია მჭიდროდაა დაკავშირებული გეოლოგიურ აგებულებასთან და მარაგებთან, პლასტების განლაგების პირობებთან, გეოგრაფიულ მდებარეობასთან, ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებთან, და ა.შ. მაგალითად, ბუნებრივი ბიტუმების საბადო შეიძლება შედარებით პატარა სიღრმეზე იყოს განლაგებული, მაგრამ ძნელად გამოსატანი იყოს ნახშირწყალბადოვანი ნაწილის მაღალი სიბლანტისა და საბადოს დაბალი გაჯერებულობის გამო. ბიტუმების სიბლანტე გაპირობებულია მათში შემავალი ზეთების კონცენტრაციით. ბიტუმების განსხვავებული კონსისტენციები დაკავშირებულია მათში შემავალი ზეთების კონცენტრაციებთან. 40-65% ზეთის შემცველ ბიტუმებს უწოდებენ მალტებს, 25-40% ზეთის შემცველს – ასფალტებს, 25%-ზე ნაკლები ზეთის შემცველს – ასფალტიტებს. ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, არსებობს ბიტუმების მოპოვების სხვადასხვა ხერხები: კარიერის, შახტურ-ჭაბურღილური და სხვა [3].

ქიმიური და ფრაქციული შედგენილობიდან გამომდინარე ბუნებრივი ბიტუმები მრავალმიზნობრივი, კომპლექსური დანიშნულების ნედლეულია, საიდანაც შესაძლებელია ძრავის საწვავების, სიბლანტის მაღალი ინდექსის და გაყინვის დაბალი ტემპერატურის მქონე ზეთების, მაღალხარისხოვანი საბიტუმე მასალების, ნავთობური სულფომჟავების, გოგირდის, ზოგიერთი ლითონის და სხვათა მიღება [3, 4]. გარდა ამისა, თვითონ ბუნებრივ ბიტუმებსაც გამოყენების ფართო სპექტრი აქვთ. მათ, როგორც ელექტროსაინჰოლაციო მასალას იყენებენ ელექტროტექნიკურ მრეწველობაში, ჰიდროტექნიკური ნაგებობებისთვის, შენობების ფუნდამენტებისთვის, საგზაო და სამშენებლო დარგებში, მილგაყვანილობებში, სახურავების მასალების მრეწველობაში და ა.შ. მძიმე

ნავთობებისა და ბუნებრივი ბიტუმების მოპოვებისა და გადამამუშავების დონე მსოფლიოში ჯერჯერობით ისევ დაბალია, რაც მრავალი მიზეზითაა გაპირობებული. მათ შორისაა მოპოვებისა და ტრანსპორტირების დიდი ხარჯები, არასრულყოფილი ტექნიკური საშუალებები, საბადოების ათვისების ტექნოლოგიური სიძნელეები და ა.შ. და, რაც მთავარია, მსოფლიო ბაზარზე შედარებით იაფი, ტრადიციული ნავთობების არსებობა. თუმცა, უნდა ითქვას, რომ ნავთობების არსებული საბადოების მოსალოდნელ გამოფიტვა-განლევასთან დაკავშირებით, მძიმე ნავთობებისა და ბუნებრივი ბიტუმების მოპოვების მიმართ ყურადღება მთელ მსოფლიოში იზრდება. ამჟამად როგორც ამერიკის კონტინენტზე, ისე ევროპასა და აზიაში მიდის ინტენსიური მუშაობა აღნიშნული ნედლეულის გადამამუშავების სრულყოფის და მოპოვების ტექნიკური საშუალებების შესაქმნელად. ამის მაგალითია 2003 წელს ამერიკის ანალიტიკური სამმართველოს მიერ მსოფლიოში ნავთობების ათვისებული მარაგების შესახებ გამოქვეყნებული მასალა, სადაც აღნიშნულია, რომ კანადაში დაფიქსირდა ნავთობის მარაგის უპრეცედენტო ზრდა – ერთ წელიწადში 4,9 მლრდ ბარელიდან 180 მლრდ ბარელამდე. ეს მიღწევა უკავშირდება ნავთობშემცველი ქვიშების ათვისებას. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, კანადას მსოფლიოში პირველი ადგილი უჭირავს ბუნებრივი ბიტუმების მარაგების მიხედვით და აქვს მათი მოპოვების და გადამამუშავების 30-ზე მეტი წლის გამოცდილება. ამ ნედლეულიდან კანადელები იღებენ ე.წ. “სინთეზურ ნავთობს”, რომელშიც დესტრუქციული პროცესების ზეგავლენით მთლიანადაა დაშლილი ბიტუმის სტრუქტურა. ამენებულაა ბიტუმის გადამამუშავებელი ქარხნები, რომლებიც ყოველწლიურად 60 მლნ ტონა ბიტუმს გადამამუშავებს “სინთეზურ ნავთობად”. ამ პროდუქციის 80%-ის ტრანსპორტირება ხდება აშშ-ს ნავთობგადამამუშავებელ ქარხნებში შემდგომი გადამამუშავებისათვის. ბიტუმური ქვიშებიდან მიღებული ნავთობი კანადაში შეიტანა ნავთობის დადგენილ მარაგებში. ამის გამოა, რომ მე-20-ე ადგილიდან კანადად გადაინაცვლა მე-2-ე ადგილზე საუდის არაბეთის შემდეგ და გაუსწრო ერაყს, კუვეიტს და სხვა ლიდერებს [5].

ზემოთქმულიდან ცხადია, რომ ბუნებრივი ბიტუმების მოპოვების ეკონომიკური ეფექტურობა თვალსაჩინო მხოლოდ მაშინ იქნება, თუ ჩვეულებრივი და სინთეზური ნავთობების თვითღირებულების შედარება იქნება შესაძლებელი, ხოლო გადამამუშავების პროცესში განხორციელდება ფასეული, თანამდე პროდუქტების მიღება. მართლაც, კანადის მაგალითზე აღმოჩნდა, რომ თუ ადრე ბიტუმების ამოღების მაღალი ღირებულება აფერხებდა ფართომასშტაბიან წარმოებას, ახალი ტექნოლოგიების დანერგვამ შეამცირა წარმოების ხარჯები 24 დოლარიდან 12 დოლარამდე ბარელზე. ბუნებრივია, ამან რენტაბელური გახადა ბიტუმების წარმოება ბაზარზე ნავთობის საბაზრო ღირებულების ფონზე. თანაც ვარაუდობენ ბიტუმის წარმოების ღირებულების შემდგომ შემცირებას [6]. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ბუნებრივი ბიტუმების ათვისების კანადის მაგალითი არ გამოდგება ისეთი ქვეყნებისათვის, სადაც, კანადისაგან განსხვავებით, ბუნებრივი ბიტუმები არაა ერთ ადგილას ლოკალიზებული, გაბნეულია სხვადასხვა ადგილებში და განსხვავებული ტიპის საბადოებს წარმოქმნის. ასეთი საბადოების ათვისებისათვის საჭიროა სპეციალური სამეცნიერო კვლევები ბიტუმების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების, მოპოვებისა და გადამამუშავების ახალი, შესაბამისი ტექნოლოგიების შემუშავების მიმართულებით. მაგალითად, ამ გარემოებების მხედველობაში მიღებით ტატარსტანის მეცნიერებმა შეიმუშავეს ახალი ტექნოლოგია – ბუნებრივი ბიტუმების დეასფალტიზაცია პოლარული გამსხნელებით. ამ დროს მიიღება ასფალტის კონცენტრატი (20-30%), რომელიც გამოიყენება საგზაო ბიტუმებში, და ბიტუმური შემსუბუქებული ნავთობი (~70%), რომელიც შეიძლება მიეწოდოს მიღებით უახლოეს ნავთობგადამამუშავებელ ქარხნებს. ამ ხერხს საფუძვლად უდევს ზეთების და ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების განსხვავებული ხსნადობა გამსხნელებში. ეს ყველაფერი ეკონომიკურად ხელსაყრელი რომ იყოს, პოლარულ გამსხნელებად გამოყენებული იქნება ყაზანის ქარხნის “ორგანოთენის” მიერ წარმოებული აცეტონი. აღნიშნული მეთოდის გამოყენებით შესაძლებელია აგრეთვე იშვიათმიწა ელემენტების ისეთი კონცენტრაციების მიღება, როგორც ბუნებრივ მადნებშია [7].

მიზნობრივი ამოცანიდან გამომდინარე, ასეთი ტექნოლოგიით მიღებული შემსუბუქებული ნავთობი გადაიდენება ან ჩვეულებრივ ნავთობთან ერთად, ან დამოუკიდებლად. მისი გამოყენება საბაზო ზეთების მისაღებ ნედლეულადაც შეიძლება. რაც შეეხება გაუსხნელ ფისებს, მათი გამოყენება შეიძლება ანტიოქსიდანტებად პოლიმერების წარმოებაში, რეზინის დამარბილებლად რეზინტექნიკური ნაკეთობების წარმოებაში და სხვა. ფისების მსგავსად, გაუსხნელი ასფალტენები გამოიყენება

სპეციალური ბიტუმების და ნავთობური ლაქების, კაუჩუკის და პლასტმასის წარმოებაში, აგრეთვე, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, საგზაო ბიტუმების მისაღებად და ნავთობის ბურღვის ხსნარებში.

მეტად მნიშვნელოვანია ის გარემოებაც, რომ ფისები და ასფალტენები, რომლებსაც ტემპერატურის ზეგავლენა არ განუცდიათ, შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების წყარო სიმსივნეების სამკურნალოდ. ამ თვისებას ძირითადად ვანადიუმის და ნიკელის შემცველი პორფირინები განსაზღვრავენ, რომლებიც კიბოს უჯრედში კონცენტრირდებიან და ხელს უწყობენ ლაზერის სხივებით მათ განადგურებას. ეს ე.წ. ფოტოდინამიკური მეთოდია, რომელსაც დიდი ხანია იყენებენ ამერიკაში. არსებობს ამ მეთოდის გაუმჯობესებული ვარიანტიც - ვარშაის პატენტის სახით. ამ პატენტის რეკვპტურა გვთავაზობს ნაკრებს სხვადასხვა პორფირინების ნარევის სახით. ის აღიარებს ევროპის ოფიციალურმა სამედიცინო წრეებმა და იყენებენ სხვადასხვა სახის სიმსივნეების მკურნალობისათვის. საგულისხმოა, რომ ტემპერატურის ზეგავლენით პორფირინები კარგავენ ბიოლოგიურ აქტიურობას, ამდენად შესაძლებელია მათი მიღების წყაროს მხოლოდ ისეთი ფისოვან-ასფალტენური ნაერთები წარმოადგენდნენ, რომელთაც ტემპერატურის ზემოქმედება არ განუცდიათ [8].

ნავთობში შემავალი მიკროელემენტებიდან ძირითადი მნიშვნელობა ენიჭება ვანადიუმს, ნიკელს და რკინას, რადგან მათი რაოდენობა ნავთობის ასაკის მიხედვით იცვლება. საგულისხმოა, რომ ვანადიუმის შეფარდება სხვა ლითონებთან ძალიან ფართო ინტერვალში მერყეობს, მაშინ როდესაც V/Ni ფარდობის სიდიდეები მცირედ იცვლება და შეადგენს პალეოზოური ნავთობებისთვის 1,3-1,6 გ/ტ, მეზოზოურისთვის - 0,08-4,4 გ/ტ, მესამეული ასაკის ნავთობებისთვის - 0,04-3,4 გ/ტ. საინტერესოა ამ თანაფარდობების მიახლოებითი მუდმივობა, რომელიც აღინიშნება ერთმანეთისაგან ათასეული კილომეტრით დაცილებულ რეგიონებში, სხვადასხვა გეოგრაფიულ და კლიმატურ პირობებში. მეცნიერები ამ გარემოებას იმით ხსნიან, რომ მანტიური წარმოშობის მეთანი და სხვა ნახშირწყალბადები იქ განვითარებული მაღალი წნევების გამო სითხეებია, რომლებსაც მეტალორგანული ნაერთები ხსნარების სახით გადააქვთ. ამ ლითონების შეფარდების მუდმივობა კი შეიძლება მიუთითებდეს მანტიური სიღრმისეული წყაროს ქიმიურ ერთგვაროვნებაზე და, საერთოდ, ნავთობის აბიოგენურ წარმოშობაზეც, რაზეც ჯერ კიდევ 140 წლის წინ მენდელეევი მიუთითებდა. ამ მოსაზრებას უფრო სარწმუნოს ხდის ის ფაქტი, რომ აღმოსავლეთ ვენესუელის აუზის საზღვრებში, ოფისინის წყებაში, ნავთობები გამოირჩევიან ლითონების მაღალი შემცველობით, თუმცა მათ საბადოებს თან არ ახლავს ნავთობის და მადნის ადექვატური დანალექი ქანები. ეს ფაქტი კი ნავთობის წარმოშობის მანტიურ-ენდოგენურ ვერსიას უფრო რეალურს ხდის [8].

ბუნებრივი ბიტუმების საბადოები საქართველოშიცაა გამოვლენილი, თუმცა დღემდე სათანადოდ არაა შესწავლილი. ისინი გავრცელებულია ჩვენი ქვეყნის თითქმის ყველა რეგიონში. კახეთში: მწარე ხევი, ბაიდა, კარის გადასასვლელი, პოლპოიტები, მირზაანი, კილა-კუპრა. გურიაში: ნატანები, იაკობი, საკუპრე. რაჭაში: ჩიბრევი, კორტა სინათლე.

ჩვენი კვლევის მიზანს საქართველოს ზოგიერთი საბადოს (ნატანები, ჩიბრევი, ბაიდა 1, ბაიდა 2, პოლპოიტები, კარის გადასასვლელი, მირზაანი და კილა-კუპრა) ბიტუმების ორგანული ნაწილის ფიზიკო-ქიმიური თვისებების და მათში მიკროელემენტების შემცველობის შესწავლა წარმოადგენდა. ბიტუმებიდან ორგანული ნაწილის გამოტანა ხდებოდა ქლოროფორმით სოქსლეტის აპარატში, ხსნარის გაუფერულებამდე, 52 საათის განმავლობაში. გამოხდით გამხსნელის მოცილების შემდეგ სინჯები ვაკუუმ-კარადაში გამოშრობის გზით დაიყვანებოდა მუდმივ წონამდე. ქლოროფორმით გამოყოფილი ორგანული ექსტრაქტების დახასიათება მოტანილია ცხრილებში 1 და 2 [2].

ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ საკვლევ ბიტუმებში ორგანული ნაწილის შემცველობა მერყეობს 31%-დან 41%-მდე. გამონაკლის კარის გადასასვლელის ბიტუმი წარმოადგენს, რომელშიც ორგანული ნივთიერებების შემცველობა 14,2%-ია. სხვებთან შედარებით, მასში უანგბადის შემცველობაც უფრო მეტია, ე.ი. დაჟანგულობის ხარისხი უფრო მაღალია. აღნიშნული ბიტუმის გარდაქმნის მაღალ ხარისხზე მიუთითებს აგრეთვე სიმკვრივის მაჩვენებელი, დარბილების ტემპერატურა, ნაცრიანობა და C/H ფარდობა. საგულისხმოა, რომ ნავთობების მსგავსად, საქართველოს ბიტუმებიც გოგირდის მცირე შემცველობით ხასიათდებიან. ზეთების შემცველობის შესაბამისად, რომელიც 27%-დან 39%-მდე მერყეობს, საკვლევი ბიტუმები, კილა-კუპრას გამოკლებით, წარმოადგენენ ასფალტებს. კილა-კუპრა კი 52% ზეთის შემცველობით განეკუთვნება მალტებს.

ცხრილი 1. საქართველოს ბიტუმების ორგანული ნაწილის დახასიათება

№	საბადო	გამოსავალი, მას. %	სიმკვრივე, გ/სმ ³	დარბილების ტემპერატურა, °C	ნაცრიანობა, მას. %	M
1.	ნატანები	31,7	1,02	-	-	-
2.	ჩიბრევი	38,1	1,17	-	-	-
3.	ბაიდა 1	37,4	1,02	13	0,219	626
4.	ბაიდა 2	34,0	1,03	40,5	0,547	500
5.	პოლპოიტები	35,1	1,04	57,0	0,442	582
6.	კარის გადასასვლელი	14,2	1,07	73,5	0,750	695
7.	მირზაანი	32,5	1,00	11,8	0,739	500
8.	კილა-კუპრა	41,0	0,972	-	-	-

ცხრილი 2. საქართველოს ბიტუმების ორგანული ნაწილის შედგენილობა

№	საბადო	შედგენილობა, მას. %			ელემენტური შედგენილობა, მას. %				
		ზეთები	ფისები	ასფალტენები	C	H	S	N	O
1.	ნატანები	33,7	39,1	29,1	79,12	11,73	3,56	-	-
2.	ჩიბრევი	27,2	51,2	25,2	85,2	9,4	0,5	-	-
3.	ბაიდა 1	37,3	41,2	22,1	85,7	9,48	0,44	0,27	3,89
4.	ბაიდა 2	-	-	-	84,4	9,6	1,75	0,45	3,25
5.	პოლპოიტები	39,1	38,2	23,1	85,04	10,1	0,58	0,47	3,46
6.	კარის გადასასვლელი	28,3	40,5	30,1	80,9	9,3	1,38	0,44	6,24
7.	მირზაანი	-	-	-	84,67	10,0	0,3	0,27	4,38
8.	კილა-კუპრა	55,2	32,1	12,3	85,79	10,6	0,22	-	-

ზემოთ ჩამოთვლილი ბუნებრივი ბიტუმებიდან პრაქტიკული გამოყენება მხოლოდ ნატანების ბიტუმმა ჰპოვა. გასული საუკუნის 40-იანი წლებიდან ადგილობრივ, მცირე სიმძლავრის საწარმოზე დროდადრო ხორციელდებოდა მისი გადამუშავება საგზაო ბიტუმად.

საკვლევი ბიტუმების მიკროელემენტების შესწავლა ხდებოდა ქლოროფორმით გამოყოფილი ორგანული ნაწილის დანაცრებით პირდაპირი დაწვის მეთოდით. ნაცრების ანალიზი ტარდებოდა ემისიურ სპექტრომეტრზე. შედეგები მოყვანილია ცხრილში 3.

როგორც ცხრილიდან ჩანს ბუნებრივ ბიტუმებში შედის ყველა ის ელემენტი, რომლებიც დამახასიათებელია ნავთობისათვის, თუმცა ბიტუმებში მათი რაოდენობრივი შემცველობა უფრო მაღალია, და თანაფარდობა V/Ni ერთზე ნაკლებია, ისევე როგორც საქართველოს მესამეულ ნავთობებში, გამონაკლისია ჩიბრევის და მირზაანის ბიტუმები. ადგილობრივ ნედლეულში მიკროელემენტების მნიშვნელოვანი კონცენტრაციები შესაძლებელს ხდის ბუნებრივი ბიტუმების გამოყენების სფეროს გაფართოებას – მათი გადამუშავებით სხვადასხვა ნავთობპროდუქტებთან ერთად ზოგიერთი დეფიციტური ლითონის მიღებას.

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ბუნებრივი ბიტუმები მრავალკომპონენტური და მრავალმიზნობრივი ნედლეულია და მათი შეფასება კომპლექსურ გეოლოგიურ და ქიმიურ მიდგომას მოითხოვს. საქართველოს ბუნებრივი ბიტუმები დღემდე სათანადოდ არაა შესწავლილი. კვლევის არსებული შედეგები არასაკმარისია ამ ნედლეულის, როგორც ნავთობის ალტერნატიული წყაროს, პერსპექტივების განსაზღვრისათვის. ამ პრობლემის გადასაწყვეტად აუცილებელია მეცნიერების თანამედროვე დონეზე ისეთი კომპლექსური კვლევების შესრულება, რომელთა საფუძველზე დადგენილი იქნება ადგილობრივი ნედლეულიდან ნავთობპროდუქტების და ზოგიერთი ლითონის მიღების შესაძლებლობა, აგრეთვე ისეთი მეცნიერული საკითხების გადაჭრა, როგორცაა მათი ფორმირებისა და საბადოს ტიპის დადგენა, კავშირი რეგიონის საბადოებთან და ტალახის ვულკანებთან, მიგრაციის გზები და კატაგენური გარდაქმნის ხარისხი, რაც აუცილებელია გეოქიმიური საკითხების გარკვევისათვის.

ცხრილი 3. მიკროელემენტების რაოდენობრივი განაწილება ბიტუმების ორგანულ ნაწილში

საბადო	ელემენტების შემცველობა 1ტ ბიტუმზე, გ							V/Ni
	Sr	Ba	V	Cr	Ni	Ti	Cu	
ბაიდა 1	27,4	14,8	3,9	2,2	4,9	3,8	3,6	0,66
ბაიდა 2	15,3	2,0	1,3	0,4	4,2	4,8	5,5	0,3
პოლპოიტები	28,7	8,0	1,5	4,4	6,6	9,7	6,6	0,2
კარის გადასასვლელი	70,0	26,3	6,3	4,9	8,8	33,3	10,5	0,7
ჩიბრევი	1,08	1,7	15,4	0,3	13,2	1,5	2,3	1,1
მირზაანი	2,1	2,7	1,9	3,4	1,5	7,2	1,5	1,2
კილა-კუპრა	57,5	57,5	0,8	0,5	4,0	5,2	1,8	0,18

ბიტუმინოზური მოედანი	ელემენტების შემცველობა 1ტ ბიტუმზე, გ						
	Mn	Co	Pb	Mo	Zn	Be	Zr
ბაიდა 1	27,4	0,08	0,08	0,016	-	0,027	0,055
ბაიდა 2	7,5	0,08	0,02	0,066	-	0,004	0,022
პოლპოიტები	8,0	0,18	0,07	0,013	-	0,013	0,133
კარის გადასასვლელი	70,0	-	0,17	0,053	-	0,053	0,35
ჩიბრევი	4,6	0,15	2,5	0,031	0,31	0,008	-
მირზაანი	15,2	-	0,19	0,011	-	0,011	0,08
კილა-კუპრა	4,0	0,5	0,17	0,06	5,8	0,012	0,37

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Д.В.Ермолаев. Перспективы использования битумов в качестве альтернативного топлива. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2000, № 7 (87), с. 121-124.
2. Н.К. Надиров. Нефтебитуминозные породы и перспективы их использования. Материалы Всесоюзного совещания. Изд-во «Наука» Казахская ССР, 1982, 5с.
3. В.М. Губницкий. Природные битумы: состояние ресурсов, особенности освоения, возможности использования. Геология нефти и газа, 1997, № 2, 4с.
4. Oil-bituminous rock. Materials of All-Union conference, Alma-Ata, Kazakh SSR, “Nauka”, 1982, p.296.
5. Н.И. Искрицкая. Экономическая целесообразность освоения месторождений природных битумов. Нефтегаз. промышленность, 2007, 1(29), 4с.
6. Б.В. Успенский. Докторская диссертация. Научно-методические основы поиска, разведки и освоения природных битумов. 25.00.12. Казань, 2005, 272 с.
7. С. Сайганова. Казанские химики решают дорожную проблему. «Время и деньги», 2006, № 236, 3 с.
8. М. Салимов. Микроэлементы в нефтях и битумах. 2006, 15с.
9. Н.Т. Хецуриани, Э.А. Ушараули, Э.Н. Топурия, К.Г. Годердзшвили, Г.Г. Шавгулидзе. Исследование природных битумов Грузии. Известия Национальной Академии Наук Грузии, сер. хим. 2008, т.34, № 2, с.170-174.

NATURAL BITUMEN AS ALTERNATIVE SOURCE OF PETROLEUM

Esma Usharauli, Natela Khetsuriani, Elza Topuria, Ketevan Goderdzishvili, Irine Mchedlishvili, Tamar Shatakishvili

SUMMARY

Today the big attention all over the world is given to alternative sources of hydrocarbonic raw materials, namely to natural bitumen. They take a considerable part in the general balance of combustible fossil and by chemical and fractional structure are complex function raw materials. In addition to motor fuels, from natural bitumens it is possible to obtain various oils, bitumen materials and set of other oil products, as well as of valuable deficient metals.

ნავთობიდან ნახშირწყალბადოვანი გამხსნელების მიღების პერსპექტივა

ნათელა ხეცურიანი, ესმა უმარაული, ირინე მჭედლიშვილი, მადლენა ჩხაიძე, სოფო შენგელა

მრეწველობის სრულიად განსხვავებულ დარგებში გამოყენებული ნახშირწყალბადოვანი გამხსნელები ძირითადად ნავთობური წარმოშობისაა. ისინი გამოყენების ფართო სპექტრით ხასიათდებიან, რაც გაპირობებულია მათი ისეთი თვისებებით, როგორცაა გახსნის მაღალი უნარი, სწრაფი აქროლადობა, დაბალი ტოქსიკურობა და კოროზიული აქტივობის უქონლობა. გარდა ნავთობგადამუშავების და ნავთობქიმიური გარდაქმნის პროდუქტებისა, ნავთობური გამხსნელების მიღება შესაძლებელია ისეთი ნავთობების პირდაპირი გამოხდითაც, რომლებიც გოგირდის და ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების დაბალი შემცველობით და მსუბუქი ფრაქციების მაღალი გამოსავლით ხასიათდებიან.

ნახშირწყალბადოვანი გამხსნელები ფართოდ გამოიყენება მრეწველობის სრულიად განსხვავებულ დარგებში: სხვადასხვა დანიშნულების წებოების მისაღებად, რეზინის და ლაქსაღებავების წარმოებაში, გამხსნელად ხელოვნური ტყავის წარმოებაში, ქსოვილების ქიმიური წმენდისათვის, ყოფილი პრეპარატების (ანტისეპტიკები, ინსექტიციდები, დეზოდორანტები და სხვა) აეროზოლების დასამზადებლად, რემონტის და სხვა ლითონებით დაფარვის წინ ლითონის დეტალების და ნაკეთობების გასაწმენდად, საბეჭდი საღებავების წარმოებაში, გაუცხიმოვნებისთვის, მცენარეული და ცხოველური ცხიმების, სურნელოვანი და სამკურნალო ნივთიერებების გამოწველილვისათვის და ა.შ. [1]. აღნიშნული გამხსნელების გამოყენების ვრცელი არეალი განისაზღვრება ისეთი თვისებების ხელსაყრელი შესაძლებლობით, როგორცაა უამრავი, სხვადასხვა სახის ორგანული ნაერთების გახსნის მაღალი ხარისხი, შედარებით დაბალი ტოქსიკურობა და კოროზიული აქტივობის უქონლობა [2].

ტექნიკური გამხსნელები სხვადასხვა ინდივიდუალური ნახშირწყალბადების – პარაფინების (ალკანები), ოლეფინების (ალკენები), ნაფტენების (ციკლოალ-კანები) და არომატული ნახშირწყალბადების – ნარეგებია. ქიმიური არასტაბილურობის გამო ოლეფინების მოცილება გამხსნელებიდან აუცილებელია.

პარაფინები არაპოლარული ნაერთებია. სხვა კლასის ნახშირწყალბადებისგან ისინი გამოირჩევიან ძალიან დაბალი ტოქსიკურობით, აქვთ სასიამოვნო სუსტი სუნი, თუმცა მაღალმოლეკულური ნაერთების გახსნის უნარი საკმაოდ დაბალი აქვთ.

იზოპარაფინები ქიმიურ აქტიურობასთან ერთად გახსნის მაღალი უნართაც ხასიათდებიან, რაც გაპირობებულია მოლეკულაში ნახშირბადის მესამეული ატომის არსებობით. ჯაჭვის განშტოების ზრდასთან ერთად გახსნის ხარისხიც იზრდება. იზოპარაფინებს სუნი თითქმის არა აქვთ, მაგრამ ნახშირბადის მესამეული ატომის მაღალი რეაქციის უნარის გამო ადვილად იჟანგებიან ჰაერის ჟანგბადით, განსაკუთრებით მზის სინათლის ზემოქმედებით. ამ დროს წარმოიქმნება პიროქსიდული ნაერთები, რომლებიც მკვეთრი სუნით ხასიათდებიან.

ნახშირწყალბადოვან გამხსნელებში შემავალი **ნაფტენები** ძირითადად ციკლოპექსანის და ციკლოპენტანის ალკილწარმოებულებია და, აქედან გამომდინარე, თითქოს ციკლანებისა და ალკანების ნარეგს წარმოადგენენ. მოლეკულური მასის ზრდასთან ერთად ბირთვში შემავალი ნახშირბადის ატომების წილი მცირდება, გვერდით ჯაჭვში კი იზრდება. ამ დროს ნახშირბადი თანდათან კარგავს ნაფტენურ ხასიათს და პარაფინების თვისებებს უახლოვდება. პარაფინებთან შედარებით ნაფტენები და ალკილნაფტენები ხასიათდებიან გახსნის გაცილებით უფრო მაღალი უნარით, უფრო დაბალი აქროლადობით, ძლიერი, დამახასიათებელი სუნით, რომლის ინტენსივობაც ჩაუნაცვლებელი ნაფტენებიდან ალკილნაანაცვლებულებზე გადასვლისას მცირდება.

არომატული ნახშირწყალბადები გამხსნელებში ბენზოლით და ალკილბენზოლებითაა წარმოდგენილი. პარაფინებთან და ნაფტენებთან შედარებით ალკილწარმოებულები უფრო მაღალი დუღილის ტემპერატურით და სიმკრავით ხასიათდებიან, სიბლანტით კი პირველ ორ კლასს შორის შუალედური მდგომარეობა უკავიათ. სხვადასხვა კლასის ნაჯერ ნახშირწყალბადებთან შედარებით არომატულ და ალკილარომატულ ნახშირწყალბადებს ისეთი რეაქციებისადმი აქვთ მიდრეკილება, რომლის დროსაც შეფერილი ნაერთები წარმოიქმნება. ამავე დროს, ნაჯერ ნახშირწყალბადებთან შედარებით არომატული ნახშირწყალბადები ორგანული ნაერთების გახსნის უფრო მაღალი უნართაც გამოირჩევიან, თუმცა მათი შემცველობა მთელ რიგ გამხსნელებში შეზღუდულია მაღალი ტოქსიკური

თვისებების გამო. ალკილბენზოლები მკვეთრი სუნით ხასიათდებიან, რის გამოც ნახშირწყალბადებში მათი მცირე მინარევიც კი საგრძნობი ხდება.

ნახშირწყალბადოვანი გამსხნელების წარმოებისათვის საწყის ნედლეულად შეიძლება ნახშირების, ფიქლების და ნავთობის გადამუშავებით მიღებული თხევადი პროდუქტების და ორგანული სინთეზის პროდუქტების გამოყენება. აქედან გამომდინარე, არჩევენ კოქსოქიმიურ, ფიქლების, ნავთობურ და სინთეზურ გამსხნელებს. ამათგან გამსხნელების ყველაზე დიდ ჯგუფს ნავთობის გადამუშავების პროდუქტებიდან მიღებული გამსხნელები, ე.წ. ნავთობური გამსხნელები წარმოადგენენ. ნახშირწყალბადების შემადგენლობის მიხედვით ნავთობური გამსხნელების შემდეგი ჯგუფება წარმოადგენილი:

- პარაფინული – ნ.პარაფინების შემცველობა >50%-ზე
- იზოპარაფინული – იზოპარაფინების შემცველობა >50%-ზე
- ნაფტენები – არომატიკის შემცველობა 50%
- შერეული – ნარევი ყველა კლასის ნახშირწყალბადის შემცველობა <50%-ზე

გამსხნელებად გამოიყენება როგორც ნავთობის გადამუშავებით, ისე ნავთობქიმიური გარდაქმნით მიღებული ნახშირწყალბადები. ფრაქციული შემადგენლობის მიხედვით არჩევენ ნავთობური გამსხნელების ორ ჯგუფს: დაბალმდულარეს (ბენზინების) და მაღალმდულარეს (ნავთის გამსხნელები).

პრაქტიკამ აჩვენა, რომ ნავთობის პირდაპირი გამოხდის ბენზინის ფრაქციის რექტიფიკაციით შესაძლებელია მთელი რიგი დაბალმდულარე ნავთობური გამსხნელების მიღება [1]. მაგალითად, პეტროლეინის ეთერი (30-70⁰C) გამოიყენება მცენარეებიდან ეთერზეთების გამოსაყოფად, ცელულოზის, ზოგიერთი ეთერების, ცხიმებისა და ფისების გამსხნელებად; დუღილის ვიწრო ინტერვალის მქონე საექსტრაქციო ბენზინები: (65-75⁰C; 70-75⁰C; 94-99⁰C; 70-95⁰C; 70-85⁰C); ბენზინური გამსხნელები: (105-125⁰C; 110-185⁰C; 50-170⁰C). როგორც საექსტრაქციო ბენზინები, ისე ბენზინური გამსხნელები, ფართოდ გამოიყენება მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში. პირდაპირი გამოხდით მიღებული ფრაქციებიდან იღებენ უაიტ-სპირიტს (150-200⁰C), რომელიც როგორც სუფთა სახით, ისე სხვა გამსხნელებთან ნარევი მნიშვნელოვან გამოყენებას პოულობს ლაქ-საღებავების წარმოებაში და მრეწველობის სხვა დარგებშიც. დაბალმდულარე გამსხნელებთან ერთად გამოიყენება აგრეთვე პირდაპირი გამოხდით მიღებული უფრო მაღალმდულარე გამსხნელებიც; ნავთის ფრაქცია (240-265⁰C) გამოიყენება საბეჭდი საღებავების გამსხნელებად, აგრეთვე ლაქების და მუშაბის წარმოებაში, ლითონის დეტალების გაწმენდისათვის და სხვა. ზოგიერთი ნავთობის დიზელის ფრაქცია შეიძლება პესტიციდების გამსხნელებად იქნეს გამოყენებული და ა.შ.

არსებობს კრიტიკიუმები, რომლებიც უნდა იყოს გათვალისწინებული გამსხნელების თვისებების შეფასების, გამოყენების პირობებისა და სფეროების შერჩევის დროს. კერძოდ, ისინი უნდა აკმაყოფილებდნენ ისეთ მოთხოვნებს, როგორიცაა გახსნის კარგი უნარი და შერჩევითობა, შედგენილობის ერთგვარობა და დუღილის დაბალი ტემპერატურა, წყალში მცირე ხსნადობა და სწრაფი აქროლადობა, სუფთა სახით და წყლის ორთქლთან ნარევი კოროზიული აქტივობის უქონლობა და დაბალი ტოქსიკურობა. აღსანიშნავია ის გარემოებაც, რომ ნავთობის ნახშირწყალბადებისათვის დუღილის დიდი ინტერვალის დამახასიათებელი, რაც, პრაქტიკულად, ნავთობური გამსხნელების ფართო ასორტიმენტის მიღების საშუალებას იძლევა.

სპეციალური კვლევების შედეგად დადგინდა იქნა შესაბამისი თვისებების ნავთობები, რომელთა პირდაპირნახადი ფრაქციების რექტიფიკაციით მაღალ-ხარისხიანი ნავთობური გამსხნელების მიღება გახდა შესაძლებელი [3]. საქართველოს ნავთობების კვლევამ აჩვენა, რომ ზოგიერთი ნავთობი (სამგორი, ნინოწმინდა, რუსთავი, საცხენისი) აკმაყოფილებს ზემოთ ჩამოთვლილ მოთხოვნებს – განეკუთვნება მცირეგოგირდიან და ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების მცირე შემცველობის მქონე ნავთობებს, მსუბუქი ფრაქციების (დუღილის დასაწყისი - 200⁰C) მაღალი გამოსავლით [4-7]. მხედველობაში ისიცაა მისაღები, რომ დაბალი სიბლანტე და ზედაპირულად აქტიური ნაერთების მცირე შემცველობა განაპირობებს აღნიშნულ ნავთობებში წყლისა და მექანიკური მინარევების მცირე რაოდენობას, რაც გამორიცხავს მათი გაუწყლოებისა და მექანიკური მინარევისაგან გაწმენდისათვის განსაკუთრებული ზომების მიღების აუცილებლობას. ეს კი თავის მხრივ, გაამარტივებს ზემოხსენებული ნავთობებიდან ნავთობური გამსხნელების მიღების ტექნოლოგიას. ცხრილში 1 მოყვანილია სამგორის, ნინოწმინდის, საცხენისის და რუსთავის ნავთობების მახასიათებლები.

ცხრილი 1. საქართველოს ნავთობების დახასიათება

მახასიათებლები	ნავთობის საბადოები			
	სამგორი	საცხენისი	ნინოწმინდა	რუსთავი
სიმკვრივე, 20 ⁰ C, კგ/მ3	838, 2	760,5	830,8	826,4
კინემატიკური სიბლანტე, სსტ	4,60	0,9232	6,50	10,6
ტემპერატურა, ⁰ C				
აფეთქების დახურულ ტიგელში	-12	-	3	26
გაყინვის	+3	>-30	6,5	-3
შემცველობა, %				
პარაფინები	6,8	0,45	5,0	2,5
ფისები	7,0	0,80	7,10	1,60
ასფალტენები	0,95	0,024	1,85	0,74
გოგირდი	0,18	0,1	0,30	0,10
მჟავური რიცხვი, მგ 1 გ ნავთობზე	0,03	0,032	0,06	0,20
ფრაქციების გამოსავალი				
200 ⁰ C–მდე	33,4	81,0	32,0	34,7
350 ⁰ C–მდე	66,8	95,0	68,2	87,09

ცხრილში მოტანილი მასალიდან ჩანს, რომ ადგილობრივი პარაფინული ნავთობები წარმოადგენენ საუკეთესო ნედლეულს სტანდარტული ნავთობური გამხსნელების მისაღებად. ეს გარემოება უფლებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ ზემოაღნიშნული ნავთობებიდან შესაძლებელია სხვადასხვა სახის ნავთობური გამხსნელების წარმოების განვითარება, რომლებიც იმპორტულ, ძვირადღირებულ გამხსნელებს ჩაანაცვლებენ.

ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა საქართველოს ნავთობების – სამგორი, ნინოწმინდა, რუსთავი – მსუბუქი ფრაქციების (40-200⁰C) ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები. მონაცემები მოყვანილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. საქართველოს ნავთობებიდან მიღებული მსუბუქი ფრაქციების მახასიათებლები

მახასიათებლები	ნავთობების დახასიათება		
	სამგორი	ნინოწმინდა	რუსთავი
40-200 ⁰ C ფრაქციის გამოსავალი, %	38	34	70
სიმკვრივე 20 ⁰ C, კგ/მ3	728,0	725,0	720,0
ფრაქციული შედგენილობა, ⁰ C:			
დუილის დასაწყისი		32	28
50% იხდება	92	95	92
90% იხდება	175	168	178
დუილის დასასრული,	200	200	200
ნახშირწყალბადების ჯგუფური შედგენილობა, %:			
პარაფინული	62,9	63,2	64,5
ნაფტენური	30,2	26,7	22,3
არომატული	6,9	11,1	13,2
ნაჯერი ორთქლის წნევა, მპა	0,05	0,052	0,053
მჟავური რიცხვი, მგ/100 მლ	0,13	0,12	0,15
შემცველობა, % (მას):			
ფაქტიური ფისები	0,8	0,8	0,7
გოგირდი	0,02	0,015	არ შეიცავს
იოდის რიცხვი, გ/100 გ	0,8	0,85	0,78

ცხრილი 2-ის მონაცემებიდან ცხადია, რომ ზემოაღნიშნული ნავთობების მსუბუქი ფრაქციები წარმოადგენს საუკეთესო ნედლეულს დაბალმდულარე ნავთობური გამხსნელების მისაღებად.

შესწავლილი იყო აგრეთვე სამგორის, ნინოწმინდის, რუსთავის და საცხენისის ნავთობების მსუბუქი ფრაქციებიდან ზოგიერთი ნავთობური გამხსნელის გამოსავლიანობა. შედეგები მოყვანილია ცხრილში 3.

ცხრილის მონაცემებიდან ნათელია, რომ აღნიშნული ნავთობებიდან შესაძლებელია გამოყენების ფართო სპექტრის მქონე ისეთი ნავთობური გამხსნელების მიღება, როგორცაა პეტროლენის ეთერი (30-80⁰C), გამხსნელი რეზინის მრეწველობისთვის (80-120⁰C), უაიტ-სპირიტი (150-200⁰C) და გამხსნელი სამრეწველო ტექნიკური მიზნებისთვის(50-180⁰C).

ცხრილი 3. ნავთობური გამხსნელების გამოსავალი სამგორის, ნინოწმინდის, საცხენისის და რუსთავის ნავთობებიდან

ნავთობური გამხსნელები	გამოსავალი, %			
	სამგორი	ნინოწმინდა	რუსთავი	საცხენისი
პეტროლენის ეთერი 40-80 ⁰ C	6,5	8,5	15,0	40,0
გამხსნელი რეზინის მრეწველობისთვის 80-120 ⁰ C	18,3	5,3	31,3	19,0
უაიტ-სპირიტი 150-200 ⁰ C	13,0	15,3	10,2	10,0
გამხსნელი სამრეწველო ტექნიკური მიზნებისთვის 50-180 ⁰ C	32,5	27,0	63,3	38,0

ამრიგად, სამგორის, ნინოწმინდის, საცხენისის და რუსთავის ნავთობების ნივთიერი და ფრაქციული შედგენილობა – გოგირდის და ფისოვან-აფალტენური ნაერთების მცირე შემცველობა, მსუბუქი ფრაქციების გამოსავლები და ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები – საფუძველს გვაძლევს დავასკვნათ, რომ შესაძლებელია და მიზანშეწონილია ადგილობრივი ნედლეულის ბაზაზე მიღებული ფრაქციების რექტიფიკაციით სხვადასხვა სახის და განსხვავებული დანიშნულების მქონე ხარისხიანი ნავთობური გამხსნელების მიღება. შესაბამისი ნედლეულის არსებობა და მარტივი ტექნოლოგია კი განსაზღვრავს მომავალში ჩვენს ქვეყანაში ნავთობური გამხსნელების წარმოების განვითარების პერსპექტივას.

ლიტერატურა – REFFERENCES

1. Стекольников М.Н. Углеводородные растворители. Москва.»Химия», 1986, 120 с.
2. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Справочное издание. Москва. «Химия», 1989, с.384-392.
3. Баевский Ф.С., Рогожин С.И., Андреев С.Н. Получение уайт-спирита из мангышлакской нефти. Нефтепереработка и нефтехимия. Москва. 1974, № 10, с.6-7.
4. Топуридзе Л.Ф., Хитири Г.Ш., Меликадзе Л.Д. Исследование самгорской нефти. Известия АГ ГССР, сер. химическая. 1970, т.5, № 1, с.62-71.
5. ლ.თოფურიძე, ლ.მელიქაძე, გ.ზიტორი, ნ.ხეცურიანი. ნინოწმინდის ნავთობის შესწავლა. საქართველოს მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმ. სერია. 1989, ტ. 15, № 4, გვ. 291-295.
6. Топуридзе Л.Ф., Меликадзе Л.Д., Хитири Г.Ш., Хецуриани Н.Т. Нефть месторождения Рустави, скважина № 31. Сообщения АН ГССР. 1990, 139, № 3, с. 525-527.
7. ლ.თოფურიძე, გ.ზიტორი, ნ.ხეცურიანი. რუსთავის საბადოს ნავთობის (ჭაბ. №13) შესწავლა. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე. 1995, 151, № 1, გვ. 52-56.

PERSPECTIVES FOR RECOVERY OF PETROLEUM SOLVENTS FROM CRUDE OIL

Natela Khetsuriani, Esma Usharauli, Irine Mchedlishvili, Madlena Chkhaidze, Sofio Shengelia

SUMMARY

Petroleum solvents used in several areas of industry in general are of oil origin. They are characterized by wide spectrum of usage due to their properties like high solving ability, high volatility, low toxicity and absence of corrosion activity. Source of petroleum solvents in addition to products of petroleum processing and petrochemical conversion can be oils characterized by high yealds of light fractions and low content of sulfur and tar-asphaltene substances.

**საქართველოს ნავთობების პოლიციკლოალკანების მოლეკულური
შემაღვინელობის შესწავლა თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური და
ინსტრუმენტული მეთოდებით**

ელზა თოფურია, ნათელა ხეცურიანი, ქეთევან გოდერძიშვილი, მადლენა ჩხაიძე

ტარიბანისა და საცხენისის ნავთობების 250-350°C ნაჯერი ფრაქციებიდან გამოყოფილ ნაფტენურ კონცენტრატებში ქრომატომას-სპექტრომეტრიის მეთოდით ნაპოვნია C₁₀-C₁₄ შემაღვინელობის მქონე ტრი- და ტეტრაციკლოური კომპაქტური აგებულების მქონე კარკასული ნახშირწყალბადები. ნაფტენურ კონცენტრატებს ტარიბანის პარაფინულ და საცხენისის ნაფტენო-არომატული ტიპის ნავთობებიდან, მიუხედავად მათი საპირისპირო ქიმიური ბუნებისა, გააჩნიათ მსგავსი კომპონენტური შემაღვინელობა, განსხვავება მდგომარეობს მხოლოდ მათ რაოდენობრივ შემცველობაში. ტარიბანის ნავთობში ნავარაუდევია დიდი ალბათობით ახალი, ტეტრაციკლო[7,3,1,0^{2,7},1^{7,11}]ტეტრადეკანის, ჰომოლოგიური რიგის არსებობა.

ნაფტენები რიგ შემთხვევაში შეადგენენ ნავთობის ნახშირწყალბადების უმთავრეს მასას და მნიშვნელოვნად განსაზღვრავენ ნავთობპროდუქტების ქიმიურ და ტექნოლოგიურ ღირებულებებს. ამ მხრივ განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს C₁₀-C₁₄ შემაღვინელობის მქონე სამ-, ოთხ- და ხუთბირთვიან, ნაფტენებს (პოლიციკლოალკანებს). ეს ნაერთები მათი გეომეტრიული და სტრუქტურული იზომერების მრავალრიცხოვნობის გამო ნაკლებადაა შესწავლილი, განსაკუთრებით ეს ეხება ტეტრაციკლოალკანებს. აღნიშნული ნაერთები აგებულების და თვისებების უნიკალობის გამო ფართოდ გამოიყენება ბევრ ორგანულ და ნავთობქიმიურ პროცესებში, მრეწველობისა და სახალხო მეურნეობის მთელ რიგ დარგებში. ისინი საინტერესო არიან ნავთობის გეოქიმიური ისტორიის თვალსაზრისითაც: მსგავსი ნაერთების არარსებობა ბუნებრივ ბიომასაში ნებას გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ ისინი წარმოადგენენ უცხო აგებულების მქონე ნახშირწყალბადების კატაგენეტიკური გარდაქმნების პროდუქტებს და მიუთითებენ ნავთობის ქიმიური ევოლუციის სიღრმეზე [1]. ამიტომ ყოველი ახალი ინფორმაცია ნავთობში ამ სტრუქტურების შემცველობის და აგებულების შესახებ მნიშვნელოვანია როგორც ნავთობქიმიის და გეოქიმიის, ასევე ორგანული ქიმიის მონაცემთა ბაზის შევსებისათვის და ამ დარგების შემდგომი განვითარებისთვის.

წარმოდგენილი სტატია ეძღვნება ნავთობის საშუალო ფრაქციების ნაფტენურ კონცენტრატებში C₁₀-C₁₄ შემაღვინელობის მქონე უცნობი პოლიციკლოალკანების მას- და ქრომატომას-სპექტრალური კვლევის შედეგების განხილვას. კონცენტრატებში შემავალი ინდივიდუალური ნაერთების მას-სპექტრების და ქრომატოგრაფიული პარამეტრების დადგენა შესაძლებელია, ახალი ორგანული ნაერთების დასინთეზებისა, ან ნავთობში მათი არსებობის დადასტურების საფუძველი გახდეს, როგორც ეს მოხდა თავის დროზე ადამანტანის, დიამანტანის, სტერანის და სხვა ალმოჩენების შემთხვევებში [2]. ამავე დროს საინტერესოა, რა განსხვავებით შეიძლება ხასიათდებოდეს ორი საპირისპირო ბუნების მქონე ნავთობის ნაფტენური ნახშირწყალბადები.

კვლევის ობიექტები და მეთოდები

საკვლევი ნავთობები (ტარიბანის და საცხენისის) მკვეთრად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან როგორც გეოლოგიური მონაცემებით, ასევე ქიმიური შემაღვინელობით: ტარიბანი, ჭაბურღილი 23, წარმოადგენს მაღალპარაფინულ A¹ ტიპის ნავთობს აპეტროვის კლასიფიკაციის მიხედვით. საცხენისი, ჭაბურღილი 3, ნაფტენო-არომატულ ნავთობია, მიეკუთვნება ტარიბანის საპირისპირო B² ქიმიურ ტიპს – და ხასიათდება მსუბუქი ფრაქციების მაღალი შემცველობით(60%)[3,4].

პოლიციკლოური ნაერთების ინდივიდუალური შემაღვინელობის შესასწავლად გამოყენებული იყო კვლევის მეთოდების კომპლექსური მეთოდიკა, რომლითაც შესაძლებელი იქნებოდა რთული ნახშირწყალბადოვანი ფრაქციების მაქსიმალური დიფერენციაცია მოლეკულების აგებულების ტიპის მიხედვით და ამ გზით მიღწეული ყოფილიყო ანალიზის მეთოდის მაღალი ეფექტურობა. საკვლევი ფრაქციების განსაკუთრებულმა სირთულემ მოითხოვა დამატებითი დაყოფის, გამოყოფის და გამდიდრების მეთოდების გამოყენება. კერძოდ კომპლექსური მეთოდიკა შეიცავდა: დისტილაციას, დეარომატიზაციას, სამსაფეხურიან თერმოდიფუზიას ორიგინალურ სვეტებზე და საფეხურებრივ

ექსტრაქციას თიოზარდოვანით; ამ პროცესების შედეგად მიღებული ობიექტების კვლევას ანალიზის თანამედროვე ინსტრუმენტული მეთოდების გამოყენებით, როგორცაა კაპილარული აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია, ქრომატო-მას-სპექტრომეტრია და მას-სპექტრომეტრია [5-8].

ნაფთენური კონცენტრატების მოლეკულური შემადგენლობის კვლევის, სტრუქტურის და ინდივიდუალური ნახშირწყალბადების იდენტიფიკაციის ძირითად მეთოდად გამოყენებული იყო ქრომატო-მას-სპექტრომეტრია. ეს არის რთული ორგანული ნაერთების ანალიზის ერთ-ერთი ყველზე ეფექტური თანამედროვე მეთოდი, რომელიც აერთიანებს ისეთ მაღალმგრძობიარე დაყოფის ტექნიკას, როგორცაა აირთხევადი ქრომატოგრაფია და მაღალ ინფორმატული მეთოდი ნაერთთა სტრუქტურის დადგენისა - მას-სპექტრომეტრია. ეს კომბინირებული მეთოდი, იმის გამო, რომ არის ძალიან მგრძობიარე და არ მოითხოვს ინდივიდუალური ნივთიერებების წინასწარ გამოყოფას, ფართოდ დაინერგა ნავთობქიმიური კვლევის პრაქტიკაში და შესაძლებელი გახდა კვლევების ჩატარება მოლეკულურ დონეზე. ამ მეთოდის ღირსება პრაქტიკულად გამოიხატება იმაში, რომ მან ბევრად შეამსუბუქა მენავთობე-ქიმიკოსების შრომატევადი, პრეპარატიული მუშაობის ხანგრძლივი პროცესი, და რაც მთავარია, ასევე გაზარდა კვლევის შედეგების საიმედოობა, სიზუსტე და ინფორმატიულობა.

წარმოდგენილ კვლევაში არანაკლები მნიშვნელობის როლი ჰქონდა მინიჭებული მას-სპექტრომეტრიის სინჯის პირდაპირი შეყვანით იონურ წყაროში. ეს მეთოდი გამოყენებული იყო ფრაქციების ნიმუშების სტრუქტურულ-ჯგუფური შემადგენლობის განსაზღვრისათვის, რომლებიც ეტაპობრივად მიიღებოდა მათი დაყოფის კვალდაკვალ. მან შესაძლებელი გახდა მიგვედევინა თვალი პოლიციკლოალკანების კონცენტრირების ხარისხის ცვლილებისათვის პროცესის ყველა სტადიაზე. მას-სპექტრები, მიღებულია JKB-2091 ტიპის ხელსაწყოზე შემდეგ პირობებში: მაიონიზირებელი ელექტრონების ენერგია 70eV, ემისიური დენი 25mA, იონური წყაროს ტემპერატურა 200°C. ნაფთენური კონცენტრატების ჯგუფური ნახშირწყალბადოვანი შემადგენლობის ანალიზის შედეგები, რომლებიც მიღებულია მას-სპექტრომეტრული მეთოდით, მოყვანილია ცხრილში 1.

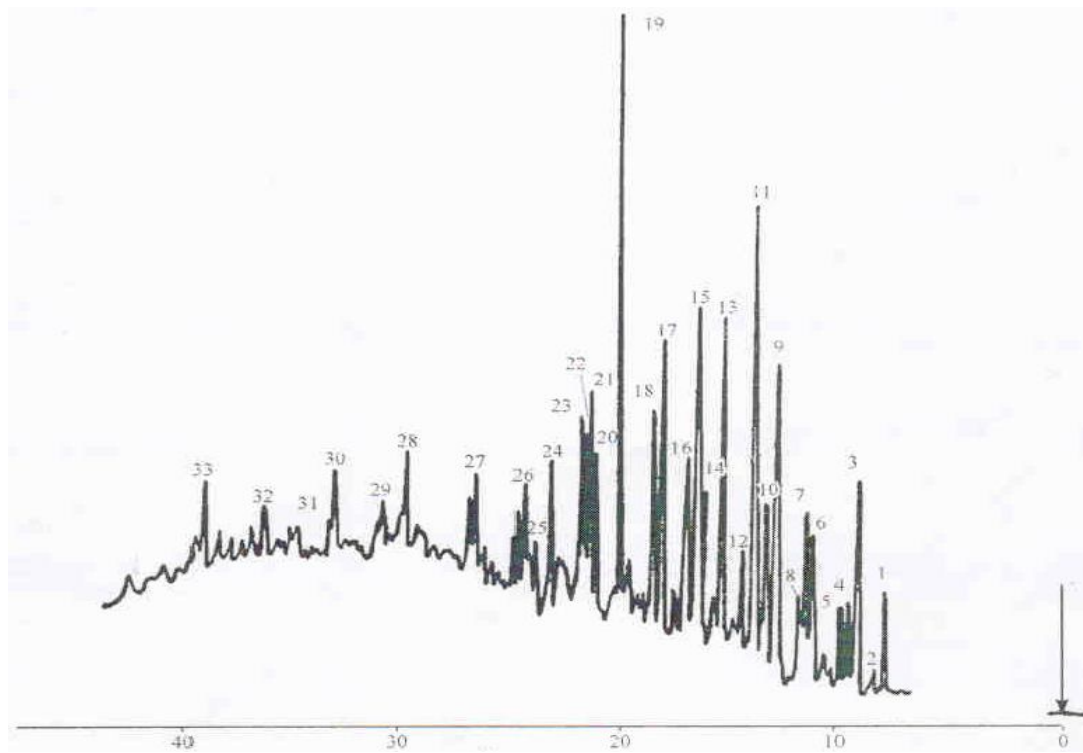
ცხრილი 1. ნაფთენური კონცენტრატების სტრუქტურულ-ჯგუფური შემადგენლობა (მას-სპექტრომეტრული მეთოდით)

პოლიციკლოური ნაფთენები	მას.% ნაფთენურ კონცენტრატებში			
	ტარიბანის ნავთობი		საცხენისის ნავთობი	
	200-250°C	250-350°C	200-250°C	250-350°C
მონოციკლოური	10	-	12	-
ბიციკლოური	34	3	36	8
ტრიციკლოური,	40	18	41	42
მათ შორის:				
ადამანტანის რივის	18	9	21	20
ტეტრაციკლოური	14	50	11	31
პენტაციკლოური	2	24	-	18
ჰექსაციკლოური	-	5	-	1

ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ საშუალო ნაჯერი ფრაქციებიდან გამოყოფილ იქნა საკმაოდ ვიწრო (~90%) მაღალი ხარისხის მქონე პოლიციკლოალკანების კონცენტრატები, კერძოდ: 200-250°C ფრაქციიდან ბი-, ტრი- და ტეტრაციკლოალკანებისა - ტრიციკლო-ალკანების უმეტესი შემცველობით, ხოლო 250-350°C ფრაქციებიდან ტრი-, ტეტრა-, და პენტაციკლოალკანებისა უკვე ტეტრაციკლოალკანების უმეტესი შემცველობით. მოლეკულურ-მასური განაწილების შესწავლით ნაჩვენებია იქნა, რომ ორივე ნავთობის შემთხვევაში ტეტრა- და პენტაციკლოალკანების მოლეკულური მასები (C_nH_{2n-6} და C_nH_{2n-8}) იყო მცირე და შეესაბამებოდნენ მოლეკულაში 13-18 და 15-19 ნახშირბადის ატომს. აქედან გამომდინარე ისინი არ მიეკუთვნებოდნენ კატაკონდენსირებული ტიპის ექსწვერიან ციკლების სისტემებს, რომლებიც უნდა შეიცავდნენ, როგორც მინიმუმ 18 და 22 ნახშირბადის ატომს (შესაბამისად ტეტრა- და პენტაციკლო-ალკანებისთვის). ეს კი ნიშნავდა, რომ ისინი წარმოდგენდნენ ხილური ბმის მქონე სტრუქტურებს, კონდენსაციის მაღალი ხარისხით,

ე-წარკასულ, ადამანტანის ტიპის ნახშირწყალბადებს, რომლებიც ძირითად არ შეიცავდნენ გრძელ გვერდით ჯაჭვებს.

ქრომატომას-სპექტრომეტრული ანალიზის ჩატარებამდე თერმოდინამიკური დაყოფის საბოლოო პროდუქტები-ნაფთენური კონცენტრატები, შესწავლილი იქნა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიით კაპილარულ სვეტებზე (80, 60 და 40 მ*0,25მმ, აპიეზონი L, ქრომატოგრაფი ცვეტ-2), ტემპერატურის წრფივი პროგრამირების პირობებში. ქრომატოგრამები გამოირჩეოდა რთული შემადგენლობით, ფაქტურად იგი წარმოადგენდა ქრომატოგრაფიულ კუზს ზოგიერთი პიკების წვეროებით. ასეთი ფრაქციების ქრომატოგრამების თვისობრივი ინტერპრეტაცია და მას-სპექტრების ანალიზი ქრომატომას-სპექტრომეტრის მეთოდით გაძნელებულია. ამიტომ მიღებული ნაფტენური კონცენტრატების გასამარტივებლად გამოვიყენეთ ქიმიური მეთოდები, კერძოდ ისინი დამუშავებულ იქნა თიოშარდოვანასთან ექსტრაქციული კრისტალიზაციის საფეხურებრივი მეთოდით[6-7]. მიღებული ექსტრაქტების ქრომატოგრამები ბევრად გამარტივებული და ინდივიდუალიზირებული იყო, ხოლო ნაფთენური ფონი საგრძნობლად დაწეული. სურათი 1-ზე მაგალითისათვის მოყვანილია ტარიბანის ნავთობის ნაფთენური კონცენტრატიდან გამოყოფილი თიოკარბამიდული ექსტრაქტის კაპილარული ქრომატოგრამა და ანალიზის პირობები.



ნახაზი 1. ტარიბანის ნავთობის 250-350⁰C ფრაქციის ნაფთენური კონცენტრატის თიოკარბამიდის ექსტრაქტის ქრომატოგრამა კაპილარული სვეტი 40მ*0,25მმ, აპიეზონ L, ტემპერატურის პროგრამა 130⁰C-დან, 3⁰C/წთ

კვლევის შედეგები

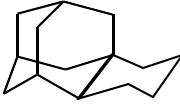
ტარიბანის და საცხენისის ნავთობების საშუალო ფრაქციების (200-250⁰C და 250-350⁰C) ნაფთენურ კონცენტრატებში და თიოკარბამიდულ ექსტრაქტებში ქრომა-ტომას-სპექტრომეტრული კვლევის შედეგად აღმოჩენილ იქნა 70 ბი-, ტრი-, ტეტრა- და პენტაციკლური ნაფთენები C₁₀ - C₁₄ შემადგენლობით (პოლიციკლურ ბირთვში). აქედან 42 ნახშირწყალბადი ერთმნიშვნელოვნად იყო

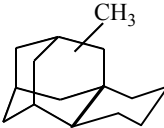
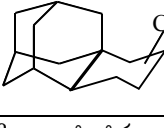
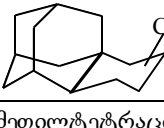
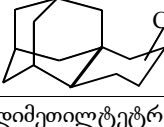
იდეტიფიცირებული, მათ შორის ათამდე ნაერთი კი, ნავთობში პირველად იქნა განსაზღვრული. ეს მონაცემები დაწვრილებითაა აღწერილი შრომაში [5].

საკვლევ ნავთობებში აღმოჩენილი იყო 29 უცნობი ნახშირწყალბადი, რომელთა სტრუქტურები ვერ იქნა დამტკიცებული მათი სინთეზური ანალოგების არ არსებობის გამო [8]. თუმცა ფრაგმენტაციის ხასიათის, მასური რიცხვების და მოლეკულური იონების ინტენსივობის საფუძველზე, ასევე ქრომატოგრაფიული რეიტინგის და თიოშარდოვანასთან კომპლექსწარმოქმნის უნარის გათვალისწინებით, დადგინდა იქნა ამ ნახშირწყალბადების შემადგენლობა და აგებულების ტიპი. ეს მონაცემები მოცემულია ცხრილებში 2 და 3.

ნატარებული კვლევის შედეგად ქრომატომას-სპექტრომეტრიის, მას-სპექტრომეტრიის და ქრომატოგრაფიის მონაცემების ლიტერატურულ წყაროების მონაცემებთან შედარებამ გვიჩვენა, რომ ნაფთენურ კონცენტრატებში აღმოჩენილი ყველა ნახშირწყალბადი, როგორც იდეტიფიცირებული, ასევე არაიდეტიფიცირებული, განეკუთვნება სამ-, ოთხ- და ხუთ ბირთვიანი ნაფთენების (C₁₀-C₁₄) გარკვეულ ჰომოლოგიურ რიგებს, ნახშირბადის ატომების წყობის მაღალი სიმკვრივის მქონე მოლეკულებით [5,8]. მაგალითად, ოთხი მოლეკულის მქონე ტეტრაციკლოალკანების კარგად სისტემის შექმნაზე დახარჯულია სულ 12-14 ნახშირბადის ატომი. აღნიშნული ჰომოლოგიური რიგებია: ადამანტანის (C₁₀), ტეტრაციკლოდეკანის (C₁₂), ტეტრაციკლოტრიდეკანის (C₁₃), ტეტრაციკლოტეტრადეკანის (C₁₄) და პროტოდამანტანების: ტრიციკლოუნდეკანები (C₁₁) და ტრიციკლოდეკანები (C₁₂).

ცხრილი 2. ტარიბანის ნავთობის 250-350⁰C ნაჯერი ფრაქციიდან გამოყოფილი ნაფთენური კონცენტრატის ქრომატომას-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები

ნახშირწყალბადის დასახელება, ბრუტო ფორმულა	* ნახშირწყალბადის, N ^o	მასასიათებელი პიკები მას-სპექტრებში m/z (ფარდობითი ინტენსივობა,%)	შეკვების ფარდობითი დრო	შემცველობა ფრაქციაში მას.%
1	2	3	4	5
ტრიციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₂	14	178(M ⁺ , 100), 163(24), 149(45), 135(67), 122(20), 21(20), 107(20), 94(25), 93(33), 92(45), 81(54), 80(20), 79(41), 67(58)	205	0,0025
ტეტრაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₀	16	176(M ⁺ , 92), 175(50), 148(20), 147(20), 134(70), 3(100), 121(30), 105(30), 95(30), 94(32), 93(50), 92(22), 91(60), 81(65), 80(35), 79(70), 67(60)	215	0,003
ტეტრაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₀	17	176(M ⁺ , 100), 135(40), 134(21), 133(41), 95(12), 94(15), 93(18), 92(16), 91(40), 81(23), 80(27), 79(41), 67(25)	227	0,005
ტრაციკლო[7,3,1,0 ^{2,7} ,-1 ^{7,11}]ტეტრადეკანი C ₁₄ H ₂₂ 	19	190(M ⁺ ; 100), 175(11), 162(12), 161(9), 148(45), 147(19), 134(42), 133(23), 132(40), 117(11), 105(20), 95(20), 94(27), 93(22), 92(15), 91(49), 81(22), 80(20), 79(44), 78(7), 77(20)	255	0,08
ტეტრაციკლოტეტრადეკანი C ₁₄ H ₂₂	21	190(M ⁺ , 100), 175(20), 163(9), 162(18), 161(19), 149(27), 148(25), 147(27), 134(9), 133(34), 121(19), 120(17), 119(18), 109(24), 08(24), 107(22), 105(23), 95(32), 94(60), 93(31), 92(9), 91(40), 81(54), 80(22), 79(73), 78(18), 77(31), 67(20), 65(55)	269	0,0039

მეთილტეტრაციკლო- /7,3,1,0 ^{2,7} ,1 ^{7,11} /ტეტრა- დეკანი C ₁₅ H ₂₄ 	23	204(M ⁺ ;100),189(30),175(11), 161(36),148(70),147(54),105(25), 95(43),94(38),93(42),92(23),91(7 7),81(40),80(31),79(46),78(14),77 (23),69(14),67(46)	272	0,0036
მეთილტეტრაციკლო- /7,3,1,0 ^{2,7} ,1 ^{7,11} /ტეტრა- დეკანი C ₁₅ H ₂₄ 	24	204(M ⁺ ;100),189(10),175(10), 162(20),161(12),149(45),148(5),1 47(20),135(12),134(17),133(21),1 23(22),121(25),109(21),108(29),9 5(25),94(30),93(31),92(5),91(65), 85(62),81(43),79(45),71(80),69(5 0),67(20),57(93),55(60)	292	0,003
მეთილტეტრაციკლო- /7,3,1,0 ^{2,7} ,1 ^{7,11} /ტეტრა- დეკანი C ₁₅ H ₂₄ 	25	204(M ⁺ ;100),189(7),175(5),162(1 0),149(30),147(10),135(15),134(1 0),133(20),123(25),121(30),109(2 0),108(25),95(15),94(20),93(15),9 1(30),85(27),81(25),79(40)	303	0,0013
მეთილტეტრაციკლო /7,3,1,0 ^{2,7} ,1 ^{7,11} /ტეტრა- დეკანი C ₁₅ H ₂₄ 	26	204(M ⁺ ;100),189(10),175(14),162 (18),161(15),149(40),147(23),135 (15)	308	0,0018
დიმეთილტეტრაცი- კლოტეტრადეკანი C ₁₆ H ₂₆	27	218(M ⁺ ;40),175(100)	333	0,0017
მეთილ-,ეთილტეტრა- ციკლოტეტრადეკანი C ₁₇ H ₂₈	28	232(M ⁺ ;30),217(50),189(100)	375	0,0014
ტეტრამეთილტეტრა- ციკლოტეტრადეკანი C ₁₈ H ₃₀	29	246(M ⁺ ;60),231(100)	386	0,0012
ტეტრამეთილ-, ეთილ- ტრიციკლოტეტრადეკანი C ₂₀ H ₃₆	30	276(M ⁺ ;40), 261(100), 246(80)	417	0,0014
პენტამეთილტეტრა- ციკლოტეტრადეკანი C ₁₉ H ₃₂	31	260(M ⁺ ;40), 245(100)	418	0,0006
პენტამეთილტეტრა- ციკლოტეტრადეკანი C ₁₉ H ₃₂	32	260(M ⁺ ;100), 245(100)	491	0,0014
ჰექსამეთილტრი- ციკლოტეტრადეკანი C ₂₀ H ₃₆	33	276(M ⁺ ;40), 261(100)	455	0,0012

* ნახშირწყალბადების ნომრები შეესაბამებინ პიკებს ქროტოგრამაზე (ნახაზი 1)

ცხრილი 3. საცხენისის ნათობის 250-350°C ნაჯერი ფრაქციიდან გამოყოფილი ნაფთენური კონცენტრატის ქრომატომას-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები

ნახშირწყალბადის დასახელება, ბრუტო ფორმულა	*ნახშირწყალბადის, №	მასასიათებელი პიკები მას-სპექტრებში m/z (ფარდობითი ინტენსივობა,%)	შეკავების ფარდობითი დრო	შემცველობა ფრაქციაში მას. %
1	2	3	4	5
მეთილტრიციკლო-უნდეკანი C ₁₂ H ₂₀	3	164(M ⁺ ,77), 149(100), 107 (49), 94(39), 93(50), 91(24), 81(31), 80(15), 79(38), 67(30)	127	0,013
მეთილტრიციკლო-უნდეკანი C ₁₂ H ₂₀	4	164(M ⁺ ,50), 149(100), 107(30), 95(15), 94(25), 93(50), 91(20), 67(44)	130	0,008
მეთილტეტრაციკლო-ლოდეკანი C ₁₃ H ₂₀	8	176(M ⁺ ,20), 161(100), 133(9), 107 (13), 105(20), 95(13), 94(14), 93(34), 92(15), 91(23)	170	0,04
მეთილტეტრაციკლო-ლოდეკანი C ₁₃ H ₂₀	9	176(M ⁺ ,100), 161(61), 147(8), 119(20), 107 (23), 105(22), 95 (30), 94(27), 93(37), 92(23), 91 (45)	178	0,038
ტეტრაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₀	11	177,176(M ⁺ ,100),161(33), 148 (20), 133(17), 120(10), 119(17), 107 (9), 106(9), 95(15), 94(32), 93(15),92(15), 91(17), 81(13), 80(14), 79(35)	198	0,004
პენტაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₁₈	12	174(M ⁺ ,100), 175(13), 105(10), 95(27), 94(23), 92(23), 92(20), 91(29), 81(17), 80(36), 79(48)	204	0,0005
მეთილტეტრაციკლო-ტრიდეკანი C ₁₄ H ₂₂	13	190(M ⁺ ,25), 175(100), 161(15), 133(22), 119(5), 107 (27), 106(15), 105(22), 95(17), 94(10), 93(35), 92(10), 91(25), 81(25), 79(22), 77(15), 69(10), 67(12), 55(15), 53(10)	205	0,006
მეთილტეტრაციკლო-ტეტრადეკანი+ტეტრა-ციკლოტეტრადეკანი C ₁₅ H ₂₄ + C ₁₄ H ₂₂	14	204(M ⁺ ,34), 189(100), 175(51), 133(25),135(50),134(54), 21(50), 119(30), 109(25), 108(38), 107 (55),105(50),95(50),94(55),93(75), 91(50), 81(40), 79(48), 67(33)	210	0,017
მეთილტეტრაციკლო-ტრიდეკანი C ₁₄ H ₂₂	15	190(M ⁺ ,100), 175(80), 162(50), 161(40),149(53),148(35), 35(30), 134(35),133(50),121(59), 19(57), 107(90), 105(58), 95(57), 93(85), 91(90), 81(65), 79(65), 77(41), 67(58),	219	0,02
ტეტრაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₀	16	176(M ⁺ ,100), 135(40), 134(21) 133(41), 95(12), 94(15), 93(18), 92(16), 91(40), 81(23), 80(27), 79(41), 67(25)	225	0,03
მეთილტეტრაციკლო-ტრიდეკანი C ₁₄ H ₂₂	18	190(M ⁺ ,87), 175(100), 162(15), 161(16),149(25),148(20), 47(32), 135(33), 134(36) 133(35), 123(33), 121(44), 109(45), 107 (57), 105(54), 95(67), 93(76),	238	0,01

		91(72), 81(50), 79(78), 77(44), 67(45)		
ტეტრაციკლოტეტრა-დეკანი C ₁₄ H ₂₂	21	190(M ⁺ ,100),	269	0,008
მეთილტეტრაციკლო-ტეტრადეკანი C ₁₅ H ₂₄	23	204(M ⁺ ,100), 189(25), 175(10)	275	0,003

* ნახშირწყალბადის ნომერი შეესაბამება ქრომატოგრაფიულ პიკს ქრომატოგრამაზე (ნახაზი 4 შრომაში [5])

განსაკუთრებით საინტერესოა ტარიბანის ნავთობიდან გამოყოფილი ნაფთენური ნახშირწყალბადები, რომლებიც შეესაბამებიან 23-33 პიკებს ქრომატოგრამაზე(ნახ.1). ელექტრონებით იონიზაციის ხასიათის მიხედვით შესაძლებელი გახდა გვევარაუდა, რომ ოთხი მათგანი 23, 24, 25 და 26 (პიკების ნომრები) წარმოადგენენ ტეტრაციკლო [7,3,1,0,^{2,7,17,11}] ტეტრადეკანის მეთილ-წარმოებულებს [ცხრილი 1, ნახაზი 1, პიკი 19].

ნახშირწყალბადები, რომლებიც შეესაბამებიან ქრომატოგრაფიულ პიკებს 19, 24, 27, 28, 30, 32, 33 ასევე მივაკუთვნეთ ზემოაღნიშნული ტეტრაციკლოდეკანის ჰომოლოგიურ რიგის წევრებს მის ჰექსამეთილ წარმოებულად. მართლაც, მასური რიცხვები აღნიშნული პიკებისათვის შეადგენენ შესაბამისად 190, 204, 218, 232, 246, 260, 276 და ამასთან მაქსიმალური ინტენსივობით ხასიათდება [M -15]⁺ იონების პიკები. აირთხევადი ქრომატოგრაფიის მონაცემების საფუძველზეც (მაგ. ნახშირწყალბადების ელუირების დრო) ცხადი გახდა, რომ ისინი წარმოადგენენ ახალ ჰომოლოგიურ რიგს. ვიზუალურად ქრომატოგრამაზე ნათლად ჩანს ჰომოლოგიური რიგის წევრების ელუირების მოწესრიგებული რიგითობა. ახალი ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრი C₁₄H₂₂ ტეტრაციკლო [7,3,1,0^{2,7,17,11}]ტეტრადეკანი, ჩვენს მიერ იყო იდენტიფიცირებული შესწავლილ ნავთობებში[5].

დასკვნა

აღსანიშნავია, რომ მსგავსი სტრუქტურების შესწავლა მცირე გამოწავლის მიუხედავად სხვადასხვა ავტორების მიერ წინამორბედ შრომებში ტარდებოდა ნაფთენების მაღალი და ბენზინების მცირე შემცველობის მქონე ნავთობებში, რადგან დადგენილი იყო, რომ მსგავსი კლასის ნახშირწყალბადებს საგრძნობი რაოდენობით შეიძლება შეიცავდნენ სწორედ აღნიშნული კატეგორიის ნავთობები[2,5]. თუმცა ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევები გვიჩვენებენ, რომ მიუხედავად საპირისპირო ქიმიური ტიპისა, ტარიბანის და საცხენისის ნავთობების საშუალო ფრაქციები აღმოჩნულ კარკასულ ნახშირწყალბადებს შეიცავენ საკმაოდ მრავალფეროვან კომპოზიციაში და რაც მთავარია, ორივე ნავთობს აქვს საშუალო ფრაქციების ნაფთენური კონცენტრატების მსგავსი კომპონენტური აგებულება, ისინი შეიცავენ ძირითადად C₁₀-C₁₄ შემადგენლობის კომპაქტური აგებულების პოლიციკლოდეკანების სტრუქტურულად ერთგვაროვან ჯგუფებს; განსხვავება მდგომარეობს მხოლოდ მათ რაოდენობრივ თანაფარდობები [3-5,8]. ეს მონაცემები კარგად ეთანადება ფ.როსინის დასკვნებს, ყველა ნავთობის ნახშირწყალბადოვანი შემადგენლობის იდენტურობის შესახებ რომელიც მან გააკეთა ნახევარ საუკუნეზე დიდი ხნით ადრე რიგი ნავთობების ბენზინის ფრაქციების შესწავლის საფუძველზე. მას-საპექტრალური კვლევის საფუძველზე ჩვენს მიერ მიღებული ადამანტანისა და პროტოადამანტანური ტრიციკლოდეკანების ნაფტენურ კონცენტრატებში განაწილების შედეგები არსებული გეოქიმიური თვალსაზრისით უფლებას გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ საკვლევი ნავთობები ხასიათდებიან ერთნაირი კატაგენური გარდაქმნის, ანუ ქიმიური ევოლუციის მსგავსი ხარისხით.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Ал.А.Петров. Химия нафтенов. М.:Наука, 1971, 387с.
2. Ал.А.Петров. Углеводороды нефти. М.:Наука, 1984, 263с.
3. Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, Э.Г.Леквейшвили, И.Дж.Мчедlishვილი. Реликтовые углеводороды в грузинских нефтях. Известия НАН Грузии, сер.химическая, 2008, 34(3), с.321-329.

4. В.Г.Цицишвили, Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, А.В.Дидидзе, И.Дж.Мchedlishvili. О биологических маркерах в некоторых грузинских нефтях. Тезисы докладов 7 Бакинской международной Мамадалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию ИИП НАН Азербайджана, 2009, 29сентября-2октября, с.135-136.
5. Э.Н.Топурия, Э.Г.Леквейшвили, Н.Т.Хецуриани, И.Л.Эдилашвили. Исследование углеводородного состава средних и высококипящих фракций грузинских нефтей методами масс- и хроматомасс-спектрометрии. Обзор. Москва, 2007, Масс-спектрометрия, 4(3) с.197-226.
6. Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, И.Л.Эдилашвили, Н.Н.Схиртладзе, Т.И.Габуня, А.А.Дзамукашвили. Разделение изопарафино-циклопарафиновых углеводородов нефтяных фракций 250-350⁰С методом термической диффузии. Химический журнал Грузии. , 2005, №5, т.6, с.465-470.
7. Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, Э.Г.Леквейшвили, И.Дж.Мchedlishvili. Тиокарбамидная экстракция полициклических нафтенов C₁₀-C₁₆ из нефтей. Химический журнал Грузии, 2009, 9(6), с.521-524.
8. Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани. Масс- и хроматомассспектрометрическое изучение индивидуального состава полициклоалканов средних фракций грузинских нефтей. Материалы IX международной масс-спектрометрической конференции по нефтехимии. «ПЕТРОМАСС-2011», 14-15 ноября, 2011, Москва, с.143-151.

INVESTIGATION OF MOLECULAR CONTENT OF POLYCYCLOALCANES FROM GEORGIAN OILS BY MODERN PHYSICAL-CHEMICAL AND INSTRUMENTAL METHODS

Elza Topuria, Natela Khetsuriani, Ketevan Goderdzishvili, Madlena Chkhaidze

SUMMARY

Chromatography-mass-spectrometric investigation of naphthene concentrates isolated from saturated fractions 250-350⁰С of Taribani and Satskhenisi oils showed series of tri-and tetracyclic polyalcanes with compact structure and C₁₂-C₁₆ composition – the cage structures. In spite of their antipodal chemical type the naphthene concentrates from Taribani paraffinic and Satskhenisi naphthene-aromatic oils have the same component composition differing only by their quantitative content. The presence of new homologous series of tetracyclo[7,3,1,0^{2,7}1^{7,11}]tetradecane is supposed with a high probability.

**ნედლეულის და ტექნოლოგიის ცვლილებით
ლუმინესცენტური კომპონენტების მიღება**

გურამ ხიტერი, იოსებ ჩიკვაიძე*, რაულ კოკილაშვილი**

**ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
**საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი*

ნაჩვენებია, რომ სათანადო ტექნოლოგიის გამოყენებით ნავთობის სხვადასხვა ნარჩენებიდან მიღებული ლუმინოფორები ხასიათდება მაღალი ლუმინესცენტური თვისებებით.

რაც დრო გადის ლუმინესცენტური დეფექტოსკოპია მაღალ ეკონომიკურ ეფექტურობის გამო სულ უფრო ფართოდ გამოიყენება.

დეფექტოსკოპიის უბრალოება, სიზუსტე, სიიაფე სხვა მეთოდებთან შედარებით, როგორცაა მაგნიტური, რენტგენის, ნეიტრონული და ელექტრონული და ამასთან მისი შესაძლებლობა განსაზღვროს მიკრობზარები მეტალის კონსტრუქციების, როგორც მაგნიტური ისე არამაგნიტური შენადნობების, მინის, კერამიკის, პლასტმასის, ბეტონის კონსტრუქციების მათი დაშლის გარეშე, მის ძირითადად უპირატესობად ითვლება. იგი აგრეთვე გამოიყენება ანალიზურ ქიმაში, ბიოლოგიაში, მედიცინაში, კარდიოგრაფიაში და ა.შ.

ლუმინესცენტური დეფექტოსკოპია დაფუძნებულია პენტრანტის (ლუმინოფორის ხსნარი შესაბამის ორგანულ გამხსნელში) თვისებაზე შეაღწიოს ნაკეთობის მიკრო ზედაპირულ დეფექტებში, რომლებიც სიბნელეში ულტრაიისფერი სხივებით დასხივებისას ანათებენ მომწვანო-მოყვითალო ფერით და მიუთითებენ დეფექტის ადგილზე და ხასითზე.

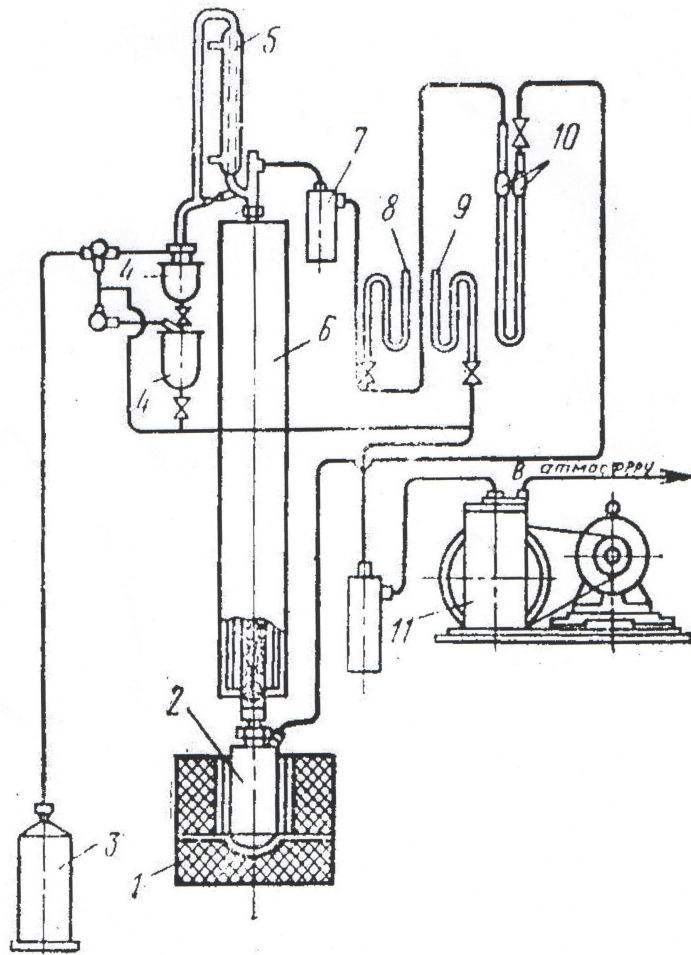
ლუმინესცენტური დეფექტოსკოპიის ძირითადი მოთხოვნაა, რომ ლუმინოფორი უნდა ხასიათდებოდეს შემდეგი თვისებებით:

- ინტენსიური სტაბილური ნათებით სპექტრის მომწვანო-მოყვითალო უბანში, რომელიც ადამიანის თვალისათვის ადვილად აღსაქმელია;
- ნახშირწყალბადურ გამხსნელებში მოლეკულური ხსნარების წარმოქმნით, რომლებსაც არ გააჩნიათ ტოქსიკურობა და გააჩნიათ მიკრობზარებში მაღალი შეღწევადობის უნარი;
- ინერტულობა ნაკეთობის მიმართ;
- ადამიანის ჯანმრთელობის მიმართ უვნებლობა;
- სიიაფე და ნედლეულის ხელმისაწვდომობა.

დადგენილია, რომ ლუმინესცირებადი კომპონენტებია პოლიციკლური კონდენსირებულ ბირთვიანი არომატული ნახშირწყალბადები, მათ შორის ჰიბრიდული აგებულების, რომლებიც ძირითადად თავმოყრილია მაღალმოლეკულურ ნაწილში.

სასურველია, რომ ლუმინესცენტურ ნარევი ნაკლებად იყოს წარმოდგენილი პარაფინული და ნაფტენური ნახშირწყალბადები, რადგან ისინი არ გამოირჩევიან ინტენსიური ლუმინესცენტური ნათებით. ნარევი განსაკუთრებით არ უნდა იყოს ფისოვან-ასფალტენური ნაწილი, რომლებიც იწვევენ ლუმინესცენტური ნათების ჩაქრობას და ნათების არასტაბილურობას [1].

ექსპერიმენტის პირობებში, ჩვენს მიერ რექტიფიკაცია ჩატარდა ნახაზი 1-ის მიხედვით, სადაც გათვალისწინებული იყო კრეკინგის მოვლენა. პროცესს ვატარებდით ღრმა ვაკუუმის პირობებში 0,1 მმ ვერცხლისწყლის ნარჩენი წნევის ქვეშ, რის გამოც დისტილატური ფრაქციების დაყოფა ხდებოდა მოლეკულურ დისტილაციასთან მიახლოებულ გარემოში დაშლის გარეშე სტაბილური არომატული ნახშირწყალბადების ნარევის მიღების მიზნით.



ნახაზი 1. აპარატის “APH” სქემა

- 1 - ლუმელი, 2 - კუბი, 3 - ბუფერული მოცულობა, 4 - მიმღები,
 5 - კონდენსატორი, 6 - სვეტი, 7 - დამჭერი, 8,9 - ვაკუუმმეტრები,
 10 - დიფერენციული, 11 - ვაკუუმტუმბო

ჩვენს მიერ მიღებული და გამოკვლეული იქნა: ფრ. 350-450⁰C, ნარჩენი >450⁰C მალამდულარე, ფრ. 450-500⁰C და ფრ. 500-520⁰C.

ლუმინოფორის შემადგენელი ლუმინესცირებადი კომპონენტები შესწავლილი იქნა მისთვის დამახასიათებელი მაჩვენებლების მიხედვით [2], როგორცაა ლუმინოფორის ინტენსივობა, ფერის ფაქტორი, სტაბილურობა ჰეტეროქრომულ ფოტომეტრზე ეტანოლთან აზოტმჟავა-ურანილთან შედარებით.

მასხასიათებლების განსაზღვრის შედეგად გაერთიანებული იქნა სხვადასხვა ლუმინესცირებადი კომპონენტების შეცვლილი არომატული ნახშირწყალბადების ნარევი (ცხრილი 1).

შედეგები მნიშვნელოვანია, თემა აქტუალურია და იაფი მასალიდან მიიღება დეფიციტური, ძვირადღირებული ლუმინოფორი.

სიახლე მდგომარეობს იმაში, რომ ლუმინოფორები ძირითადად მიიღება სინთეზური გზით და ძვირია, ჩვენს შემთხვევაში კი მიიღება ნავთობების სხვადასხვა ნარჩენების გამოყენებით გარემოს დაბინძურების თავიდან ასაცილებლად.

ცხრილი 1. ლუმინოფორის ფიკურ-ქიმიური და ლუმინესცენტრული დახასიათება

მახასიათებლები	მონაცემები
სიმკვრივე	0.949
მოლეკულური წონა	540
გოგირდის შემცვე, %	0.29
ნაცრიანობა, %	0.36
ფეთქვის ტემპ., °C	330
კოქსი, %	3.8
სიბლანტე, მმ ² /წმ	69.5
მჟავური რიცხვი, მგ KOH 1გ	0.05
ლუმინესცენციის ინტენსივობა	400
ფერის ფაქტორი	1.2
სტაბილობა, %	80

ლიტერატურა – REFERENCES

1. В.М.Школьников. Топлива смазочные материалы, технические жидкости, ассортимент и применение. Москва, «Техинформ». 1999, с. 596
2. Б.М.Красовицкий, Б.М.Болотин. Органические люминофоры. 1984, с. 334.

PRODUCTION OF FLUORESCENT COMPONENTS CHANGING RAW MATERIALS AND TECHNOLOGY

Guram Khitiri, Ioseb Chikvaidze*, Raul Kokilashvili**

**Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

***Georgian Technical University*

SUMMARY

It has been shown that luminophore obtained from different oil residues is characterized by high luminescentific properties.

სხვადასხვა ნარჩენებიდან მცირეგოგირდიანი ელექტროდული კოქსის მიღების შესაძლებლობა

გურამ ხიტირი, თინათინ გაბუნია

ელექტროდული კოქსი ფართოდ გამოიყენება მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში. კერძოდ, იგი გამოიყენება როგორც საიზოლაციო მასალა, როგორც ელექტრული აბაზანების სატენი (ამოსაგები), როგორც აღმდგენელი ფერომანგანუმის მიღებისას, სამშენებლო მასალა, ამოსაგები, რეაგენტი გოგირდნაწიბრადის, ნატრიუმის სულფიდის, კარბიდების მისაღებად, მყარი შენადნობების ასაღებად. განსაკუთრებით დიდი მასშტაბით იგი გამოიყენება როგორც ელექტროდული კოქსი, რომელიც გამოიყენება ალუმინის წარმოებაში. ელექტროდული კოქსი გამოირჩევა გოგირდის უმნიშვნელო შემცველობით. ასევე აღსანიშნავია მისი მცირე ნაცრიანობა.

ელექტროდული კოქსის რაოდენობა, რომელიც ესაჭიროება ზესტაფონის ფეროშენადნობთა ქარხანას შეადგენს 1500 ტ წელიწადში, რაც ხელს უწყობს მცირედებიტიანი ნავთობების რაციონალური გადაამუშავების სქემას მცირეტონაჟიანი დეფიციტური პროდუქტების მისაღებად.

ელექტროდული კოქსის მისაღებად ნედლეულის სახით გამოიყენება ნავთობის გადაამუშავების მძიმე ნარჩენები: მაზუთი, გუდრონი, კრეკინგ-ნარჩენები, პიროლიზური ფისები (ვაკსა). ამავე დროს, შეიძლება მივიღოთ დამატებით წარმოებისათვის მნიშვნელოვანი თხევადი და გაზისებრი პროდუქტები.

ბუნებრივია, რომ ნავთობის ელექტროდული კოქსის ხარისხი დამოკიდებულია ნედლეულის ქიმიურ შემადგენლობაზე, ანუ მის ხარისხზე. ამასთან დაკავშირებით ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა სამგორის ნავთობის ნარჩენი გუდრონი > 500°C მისგან ელექტროდული კოქსის მიღების შესაძლებლობის გარკვევის მიზნით.

გოგირდის შემცველობის მიხედვით ნავთობის კოქსი იყოფა მცირეგოგირდიან – 1%-მდე, საშუალო გოგირდიან – 1,5%-მდე, გოგირდიან – 4%-მდე და მაღალგოგირდიან – 4%-ზე მეტი, ხოლო ნაცრიანობის მიხედვით მცირენაცრიან – 0,5%-მდე, საშუალო ნაცრიან – 0,8%-მდე, მაღალნაცრიან – 0,8%-ზე მეტი ნედლეულად.

ნავთობის კოქსის გამოსავალი და ხარისხი დამოკიდებულია ნედლეულის შემადგენლობაზე, კარბონიზაციის ხარისხზე, მათში შემავალი ფისების და კონდენსირებულბირთვიანი არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობაზე, ისეთ მახასიათებლებზე, როგორცაა კოქსიანობა, გოგირდიანობა, ნაცრიანობა და სხვა.

პრაქტიკულად დადგენილია, რომ ოპტიმალურია ისეთი ნედლეული, რომელსაც კოქსიანობა აქვს არანაკლებ 10% და დაბალი გოგირდის შემცველობა (ეს არის ხარისხის ყველაზე მნიშვნელოვანი მაჩვენებელი). ამის გამო, კოქსისთვის გამოიყენება ნარჩენები გოგირდის შემცველობით არა უმეტეს 0,8%, რადგან კოქსში, როგორც წესი, გოგირდის შემცველობა 1,5-ჯერ მეტია, ვიდრე საწყის ნედლეულში.

რადგან არ არსებობს სამრეწველო მეთოდი კოქსის გაუგოგირდოვნებისა, დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ელექტროდული კოქსის მისაღებად მცირეგოგირდიანი ნედლეულის შერჩევას.

ყველაზე პერსპექტიული ამ მხრივ აღმოჩნდა სამგორის ნავთობის ნარჩენი გუდრონი, რომელიც მიღებულია რექტიფიკაციულ დანადგარზე 500°C-ზე მაღალი ვაკუუმის პირობებში და არის მცირეგოგირდიანი, ხასიათდება დაბალი ნაცრიანობით და შეიცავს მექანიკური მინარევების უმნიშვნელო რაოდენობას (მახასიათებლები მოტანილია ცხრილში).

ამგვარად, სამგორის ნავთობის ნარჩენი გუდრონის შესწავლა გვიჩვენებს, რომ იგი წარმოადგენს მაღალეფექტურ ნედლეულს მცირეგოგირდიანი ელექტროდული კოქსის მისაღებად.

გამოკვლევიდან ჩანს, რომ ძირითადი მახასიათებლებით, რომლებიც აუცილებელია ელექტროდული კოქსის მისაღებად, როგორცაა გოგირდის მცირე შემცველობა, დაბალი ნაცრიანობა, ოპტიმალური კოქსიანობა, მცირე მექანიკური მინარევები, მაღალეფექტურია სამგორის ნავთობის ნარჩენი გუდრონისათვის და რომ მისგან შესაძლებელია მაღალი ხარისხის მცირე გოგირდიანი ელექტროდული კოქსის წარმოება.

სამგორის ნაავთობის გუდრონის დახასიათება

მაჩვენებლები	მასხასიათებლები
სიმკვრივე, 20 ⁰ C	0,991
გოგირდის შემცველობა, %	0,45
კოქსიანობა, %	13,8
ნაცრიანობა, %	0,038
ფრაქციული შემადგენლობა, ⁰ C	
10% გამოიხდება ტ-ზე	500
20% გამოიხდება ტ-ზე	536
კოქსის გამოსავალი, %	24

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Школьников В.М. Топливо-смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Москва: «Техинформ», 1999, 596 с.

POSSIBILITY OF OBTAINING LOW-SULPHUR ELECTRODE COKE FROM SEVERAL REMAINS

Guram Khitiri, Tinatin Gabunia

SUMMARY

The expediency and possibility of obtaining of low-sulphur electrode coke from residue of Samgori crude oil is shown.

ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების საწინააღმდეგო ბაზანგრობის უზრუნველყოფის აკარიციდული მოქმედების პრეპარატი

ომარ ლომთაძე, გივი ჩიმაკაძე*, ქეთევან ებრაღიძე, ნინო ლომთაძე

**საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტი*

სინთეზური პირეტროიდებისა და მაღალსტაბილური წყალზეუხიანი ემულსიის გამოყენებით შემუშავებული კომპოზიციური პრეპარატი, რომლის ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების მიმართ აკარიციდული აქტიობა თითქმის ორჯერ აღემატება არსებული იმპორტული აკარიციდული პრეპარატების აქტიობას.

ფეხსახსრიანი პარაზიტული ტკიპები მნიშვნელოვან ზარალს აყენებენ მეცხოველეობას. ისინი ავრცელებენ ტრანსმისიული, ბაქტერიოლოგიური და ვირუსული ეტიოლოგიის მქონე ინფექციურ დაავადებებს, რაც ხშირ შემთხვევაში საქონლის მასიურ დაცემას იწვევს. ამავე დროს ბინადრობენ რა ცხოველის კანის ზედაპირზე იწვევენ ტყავის და ბეწვეულის ხარისხის მნიშვნელოვან გაუარესებას, საგრძნობლად ქვეითდება საქონლის წონაში მატება და წველალობა. პარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან დაცვის მიზნით ხდება ცხოველთა სხეულის დამუშავება სპეციალური აკარიციდული ვეტპრეპარატებით. აკარიციდული პრეპარატებით დამუშავებულ ცხოველებში დაავადების ალბათობა 40-50%-ია, ხოლო დაავადებული ცხოველების დაუყოვნებელი ძვირადღირებული მკურნალობის ჩატარების შემთხვევაში სიკვდილიანობა 80-90%-ია [1-3].

დღეისათვის მოხმარებაში არსებული აკარიციდული ვეტპრეპარატებით ცხოველთა დამუშავება უზრუნველყოფს ტკიპების თავდასხმისაგან გარანტირებულ დაცვას 12-15 დღის განმავლობაში. ცხოველების სხეულის დამუშავების ჯერადობა დამოკიდებულია ტკიპების აქტიური ცხოველმყოფელობის პერიოდზე. ისინი აგრესიულობას იჩენენ, როდესაც ჰაერის საშუალო ტემპერატურა აღემატება 11°C, ხოლო ნიადაგის – 9°C [4,5]. საქართველოში სასოფლო-სამეურნეო ცხოველებზე პარაზიტული ტკიპების თავდასხმა ფიქსირდება ადრე გაზაფხულიდან გვიან შემოდგომამდე, ამდენად სეზონის განმავლობაში, ექტოპარაზიტებისგან გარანტირებულად დასაცავად, ცხოველი საჭიროებს 10-ჯერად დამუშავებას [6].

აღნიშნულიდან გამომდინარე აქტუალურია პარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან დამცავი ისეთი პრეპარატის შემუშავება, რომელსაც ექნება არსებულ პრეპარატებზე უფრო გაზანაღრძობილი მოქმედება. ამ შემთხვევაში უზრუნველყოფილი იქნება ცხოველების აუცილებელი დამუშავების ნაკლებ ჯერადობა და შესაბამისად ცხოველების პარაზიტული ტკიპებისგან დაცვაზე გაწეული დანახარჯების მნიშვნელოვანი შემცირება.

დღეისათვის ბაზარზე წარმოდგენილ სასოფლო-სამეურნეო და შინაური ცხოველების პარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან დამცავ პრეპარატებში, რომლებიც მთლიანად იმპორტირებულია, ძირითადი მოქმედი ნივთიერება უპირატესად სინთეზური პირეტროიდებია. წყალში ხსნადი პრეპარატების ერთი ჯგუფი დამხმარე კომპონენტებად შეიცავენ ზეთებს, ორგანულ გამხსნელებს და ემულგატორებს, ხოლო მეორე ჯგუფი – ზეთებს და მაღალი სიბლანტის ან მოლეკულური მასის ორგანულნაერთებს. პირველი ჯგუფის პრეპარატების წყალში გახსნით მიიღება წყალემულსიური საშუალო ხსნარები, რომელიც იაფი, ეფექტური და უსაფრთხოა, მაგრამ აქვთ ტკიპების თავდასხმისაგან დაცვის ხანმოკლე პერიოდი. მეორე ჯგუფის პრეპარატები სიძვირის გამო ნაკლებად მოთხოვნადია, მოხმარება გაზაფხულის გარეშე, აქვს პირველი ჯგუფის პრეპარატებზე უფრო ხანგრძლივებული ტკიპების თავდასხმისაგან დაცვის პერიოდი, მაგრამ ცეცხლსაშიშაა. ამავე დროს ამ პრეპარატების გამოყენებისას ადგილი აქვს მოქმედი ნივთიერების კონცენტრირებას ცხოველის კანის ეპიდერმისის ზედა შრეში, რის შედეგადაც ირღვევა კანის სასუნთქი ფუნქცია და გარკვეული დისკომფორტი ექმნება პირუტყვს [7,8].

ახალი გაზანაღრძობილი აკარიციდული თვისების მქონე პრეპარატის შემუშავებისას გათვალისწინებული იყო ვეტერინარიისთვის განკუთვნილ აკარიციდულ პრეპარატებზე არსებული თანამედროვე სტანდარტების ძირითადი მოთხოვნები: მოსამზადებლად მარტივი და მოსახმარად ადვილი; ცხოველისა და ადამიანის ჯამრთელობისათვის უსაფრთხო; მოქმედების ფართო სპექტრი; ხანგრძლივი აკარიციდული მოქმედება; ეკოლოგიური უსაფრთხოება.

ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან დამცავ პრეპარატების წყალ-ზეთოვანი ემულსიური საშუალო ხსნარების აკარიციდული მოქმედების ეფექტურობის გახანგრძლივება შესაძლებელია პრეპარატის რეცეპტურულ შედგენილობაში ზეთი წილის გაზრდით. ამ შემთხვევაში ზეთოვანი ფაზის მაღალი შემცველობის სისტემის ემულგირებისათვის აუცილებელია დიდი რაოდენობით ძვირადღირებული ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებების გამოყენება, რაც არ არის სასურველი, ვინაიდან შესაძინევედ იზრდება პროდუქციის თვითღირებულება. გარდა ამისა ემულსიაში ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებების ჭარბმა რაოდენობამ შეიძლება განაპირობოს როგორც ცხოველის, ისე ადამიანის კანის გაღიზიანება.

ლაბორატორიული კვლევებით დადგინდა, რომ ნახშირწყალბადური ფაზის მაღალი შემცველობის დროს შესაძლებელია თერმოდინამიკურად მაღალი სტაბილურობის ემულსიის მიღება წყალზეთის სისტემაში ორი ჰიდროფილური და ორგანოფილური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების დამატებით, რამდენადაც ამ შემთხვევაში მინიმალურ მნიშვნელობამდე მცირდება ფაზათა შორის ზედაპირული დაჭიმულობა. ზეთის ფაზის მაღალი (70-80%) შემცველობის წყალზეთოვანი ემულსიის კონცენტრატის მიღების ხერხი შემდეგში მდგომარეობს: ლაბორატორიულ ემულგატორში იტვირთება მინერალური ზეთი, რომელშიც გახსნილია ორგანოფილური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება და წყალი, რომელშიც გახსნილია ჰიდროფილური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება. მიღებული ნარევის ემულგატორში დამუშავების შემდეგ მიიღება არაჟნის კონსისტენციის მაღალი მდგრადობის ემულსიის კონცენტრატი, რომლის შემადგენელი კომპონენტების სფეროსმაგვარი აგრეგატები კოლოიდური ზომისაა (არ აღემატება 0.1 მკმ-ს). ეს მიუთითებს მიკროემულსიური სისტემის წარმოქმნაზე, რომელიც ჩვეულებრივი ემულსიებისაგან განსხვავებით თერმოდინამიკურად სტაბილურია [9].

შემუშავებულ ახალ პარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან დამცავ პრეპარატში ძირითადი მოქმედი ნივთიერების – სინთეზური პირეტროიდის დამხმარე კომპონენტად გამოყენებული იქნა ზემოთაღნიშნული ზეთის ფაზის მაღალი შემცველობის მიკროემულსია. პრეპარატში ძირითად მოქმედ ნივთიერებად აღებული იყო ციპერმეტრინი. დამხმარე კომპონენტის – მიკროემულსის დასამზადებლად გამოყენებული იყო შემდეგი კომპონენტები:

- ნავთობური ზეთი მინარეგების გარეშე (ბ(ო)სტ 20799-88 -ის მიხედვით);
- წყალი სასმელი (ბ(ო)სტ 2874-82-ის მიხედვით);
- ორგანოფილური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება – ოქტადეცილამინი;
- ჰიდროფილური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება – სულფიტური დურდო.

შემუშავებული ემულსიური პრეპარატის – "გიომეტრინი"-ს (პირობითი სახელწოდება) წყალში გახსნით (1:30 თანაფარდობით) მიიღება რძისმაგვარი საშუალო სითხე, რომელშიც პირეტროიდის შემცველობა არის 0.05-0.06 %.

ჩატარებული ლაბორატორიული და სავსე გამოცდებით დადასტურდა პრეპარატის ცხოველებზე ზემოქმედების უსაფრთხოება და დადგინდა, რომ "გიომეტრინი"-დან მომზადებული საშუალო ხსნარებით ცხოველის სხეულის დამუშავება უზრუნველყოფს პარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან გარანტირებულ დაცვას 22-25 დღის განმავლობაში. მინერალური ზეთის მაღალი შემცველობა განაპირობებს საშუალო სითხის საიმედო ფიქსაციას ცხოველის კანის საფარველზე და დამცავი აკარიციდული თვისებების დიდი ხნით შენარჩუნებას წყალთან კონტაქტის შემთხვევაშიც [10-12].

"გიომეტრინი"-დან მომზადებული საშუალო ხსნარებით ერთჯერადი დამუშავება უზრუნველყოფს საქონლის 10 დღით უფრო ხანგრძლივ დაცვას პარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან, ვიდრე დღეისათვის ბაზარზე არსებული იმპორტული აკარიციდული პრეპარატებიდან მომზადებული საშუალო ხსნარები. ამდენად "გიომეტრინი"-ს გამოყენების შემთხვევაში სეზონის განმავლობაში საკმარისი იქნება საქონლის მხოლოდ 6-ჯერადი დამუშავება. შედეგად მეცხოველეობით დაკავებულ ფერმერებს საქონლის ექტოპარაზიტებისგან გარანტირებული დაცვასთვის 40%-ი ნაკლები რაოდენობის პრეპარატის გამოყენება დაჭირდება. თუ მხდევლობაში მივიღებთ ემულსიური პრეპარატის სიაფეს იმპორტულ პრეპარატებთან შედარებით, მთლიანობაში ცხოველების ექტოპარაზიტებისგან დაცვაზე გაწეული დანახარჯები შემცირდება ორჯერ.

ამრიგად შემუშავებულია უცხოური ანალოგების კონკურენტუნარიანი, ამავე დროს იაფი და ეფექტური ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების საწინააღმდეგო სამამულო პრეპარატი, რომლის გახანგრძლივებული აკარიციდულ მოქმედებას განაპირობებს კომპოზიციაში ძირითადი მოქმედი

ნივთიერების დამხმარე კომპონენტი – წყალზეთოვანი მიკროემულსია ზეთის ფაზის მაღალი (70-80%) შემცველობით. ასეთი პრეპარატის საქართველოში წარმოება მნიშვნელოვნად გააუმჯობესებს პირუტყვის მოვლა პატრონობას და ხელს შეუწყობს მეცხოველეობის პროდუქციის წარმოების გაზრდას.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. *Новиков Т.В. и др.* Экология иксодовых клещей и эпизоотология передаваемых ими заболеваний. “Ветеринария”. 2004, № 11, с.32.
2. *Балашов Ю.С.* Кровососующие клещи (Ixodoidea) переносчики болезней человека и животных. Л. 1967.
3. *Антикова Л.П. и др.* Иксодовые клещи (Acari Ixodidae), клещевой энцефалит, клещевой барелиоз (болезни Лаима) на территории города Санкт-Петербурга. Проблемы энтомологии в России. 1998, т. 1, с. 41-43.
4. *Фомичева Е.Д.* Сезонная активность эктопаразитов крупного рогатого скота в Волгоградской области. «Ветеринария», 2004, №8, С. 30-33.
5. *Корбабаев Э.Б. и др.* Климат как возможный фактор изменения экологии иксодовых клещей. “Ветеринария”. 2003, № 3, с.43-44.
6. გ.გოდერძიშვილი, ლ.მაკარიძე, გ.ჩიმაკაძე და სხვ. იქსოდური ტკიპების გავრცელება ქვემო ქართლის ზოგირით რაიონში (ფაუნა, ეკოლოგია). საქ. სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტის შრომათა კრებული, 2008, ტ. 1, №4 (45), გვ. 120-124
7. *Корбабаев Э.Б.* Обоснование методов и средств борьбы с иксодовыми клещами, комарами и мухами на к.р.с. в условиях многоукладного хозяйствования. Науч. труды Всероссийского института гельминтологии. М. 2006, т. 36, с. 89-96.
8. *Катаева Т.С.* Изучение развития иксодовых клещей как критерии выбора акарицида. «Ветеринария», 2006, №7, С. 35-37.
9. პატენტი გამოგონებაზე – აკარიციდული თვისების წყალზეთოვანი ემულსიის კონცენტრატი GE P 2011 5346 B, პატენტფლობელება: ომარ ლომთაძე, მიხეილ ჟღენტო. გივი ჩიმაკაძე.
10. *Ломтадзе О.Г., Чимакадзе Г.Ф., Бердзенишвили Л.В.* Определение остаточного количества акарицидного препарата в органах и тканях кроликов. Сборник научных трудов Грузинского Государственного аграрного Университета, т. 1, № 4(45), 2009г., с.146-149.
11. *О.Г. Ломтадзе, М.С. Жгенти, Г.Л. Чимакадзе.* Новые препараты пролонгированного действия против иксодовых клещей, Известия Национальной Академии Грузии, серия химическая, т.35, № 4, с.540-543.
12. ო.ლომთაძე, გ.ჩიმაკაძე, ლ.მაკარიძე. ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების საწინააღმდეგო ღონისძიებები აკარიციდული თვისების მქონე პრეპარატ “გიომეტრინი“-ს გამოყენებით. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010, ტ. 36, №1, გვ. 109-112.

THE PREPARATION OF PROLONGED ACTION TO PROTECT ANIMALS FROM PARASITIC MITES

Omar Lomtadze, Givi Chimakadze*, Ketevan Ebralidze, Nino Lomtadze
* Georgian State Agrarian University

SUMMARY

Designed acaricidal composition, the use of synthetic pyrethroids, and highly stable water-oil emulsion, against parasitic mites, the received drug has the acaricidal activity two times higher than the existing import acaricidal drugs.

ვაზის მავნებელ-დაავადებების საწინააღმდეგო შედარებით უსაფრთხო საშუალებების შემუშავება-გამოცდა ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქციის წარმოებისათვის

ომარ ლომთაძე, ლუდმილა ცხვედაძე*, ავთანდილ დოლიძე, ნინო ლომთაძე

**საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის მებაღობის მეცნიერების და მეღვინეობის ინსტიტუტი*

ვაზის მავნებელ-დაავადებების საწინააღმდეგოდ შემუშავდა და გამოიცადა რეალურ პირობებში: სინთეზის ახალი სქემით მომზადებული ფერომონული სქესმჭერები ყურძნის ჭიის გავრცელების პროგნოზისათვის; ახალი ინსექტო-აკარიციდული პრეპარატი “ანტიპესტი” ცრუფარიანების და ტკიპების საწინააღმდეგოდ; ახალი ფუნგიციდური პრეპარატი “თუთის დიჰიდროფოსფატი” ჭრაქისა და სიღამპლეების საწინააღმდეგოდ; ადგილობრივი ბუნებრივი ნედლეულის – ტორფის საფუძველზე მომზადებული მიკროელემენტებით გამდიდრებული გუმინური მკვებავი პრეპარატი, ვაზის ზრდა-განვითარების გაუმჯობესებისა და დაავადების მიმართ იმუნიტეტის ამაღლების მიზნით.

დღეისათვის მსოფლიოში დიდი ყურადღება ექცევა ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქტის წარმოებას, რამდენადაც ადამიანების ჯანმრთელობა მთლიანად დამოკიდებულია სასურსათო პროდუქციის ხარისხზე და გარემოს სისუფთავეზე. აღნიშნულიდან გამომდინარე საქართველოსთვის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი პროდუქტის - ყურძნის ხარისხობრივი მაჩვენებლების გაუმჯობესება და ეკოლოგიურად სუფთა მოსავლის მიღება (თანამედროვე ეკოლოგიური მოთხოვნების გათვალისწინებით) აქტუალურია, როგორც სამეცნიერო, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით. საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მიერ დაფინანსებული № GNSF/STO8/8-516 გრანტის შესრულების ფარგლებში შემუშავდა და გამოიცადა (რეალურ პირობებში – ვენახში) ვაზის მავნებელ-დაავადებების საწინააღმდეგო უსაფრთხო და ნაკლებად სახიფათო შემდეგი საშუალებები:

1. სინთეზის ახალი სქემით მომზადებული ფერომონული სქესმჭერები ყურძნის ჭიის გავრცელების პროგნოზისათვის;
2. ახალი ინსექტო-აკარიციდული პრეპარატი “ანტიპესტი” ცრუფარიანების და ტკიპების საწინააღმდეგოდ;
3. მავნებლების მოზამთრე ფაზის საწინააღმდეგო ახალი რეცეპტურის ზეთოვან-ემულსიური პრეპარატი;
4. ახალი ფუნგიციდური პრეპარატი “თუთის დიჰიდროფოსფატი” ჭრაქისა და სიღამპლეების საწინააღმდეგოდ;
5. ადგილობრივი ბუნებრივი ნედლეულის – ტორფის საფუძველზე მომზადებული მიკროელემენტებით გამდიდრებული გუმინური მკვებავი პრეპარატი, ვაზის ზრდა-განვითარების გაუმჯობესებისა და დაავადების მიმართ იმუნიტეტის ამაღლების მიზნით.

ყურძნის ჭიის გავრცელების კერაში (დედოფლისწყაროს რაიონის სოფ. არბოშიკი, ფერმრ ვასილ ვენაშვილის ვენახი, ჯიში რქაწითელი) ფერომონული სქესმჭერების გამოყენებით მავნებლის გავრცელების პროგნოზირებით განისაზღვრა ქიმიური პრეპარატებით ვაზის წამლობის ჩატარების ზუსტი ვადები [1]. ყურძნის ჭიის მასობრივად გავრცელები გამო, მავნებელთან ბრძოლის ქიმიური საშუალებების (“ტალსტარი”, “ლანატი”, “დეცი”) გამოყენების მიუხედავად, ნაცრისფერი სიღამპლით გამოწვეულმა დაზიანებამ წინა წელს მიაღწა 40%-ს. შედეგად 1 ჰაზე მიღებული იყო – 15,0 ტონა მოსავალი.

ყურძნის ჭიის პირველი, მეორე და მესამე თაობის პეპლების ფრენის პროგნოზისათვის იგივე ვენახში 2 ჰექტარ ფართობზე განთავსებული იქნა ფერომონული სქესმჭერები (ჰექტარზე 20 ცალი). მავნებლის სხვადასხვა თაობის პეპლების ფრენისა და მათი მატლების წინააღმდეგ ქიმიური მეთოდით ბრძოლის ზუსტი ვადების დადგენამ, სქესმჭერების საშუალებით, განაპირობა მავნებლის პოპულაციისა და შესაბამისად სიღამპლეების გავრცელების შემცირება. 2010 წლის სექტემბერში ჩატარებული აღრიცხვებით საცდელ ნაკვეთზე ყურძნის ჭიის მიერ გამოწვეული დაზიანება და შესაბამისად ნაცრისფერი სიღამპლის გავრცელება იყო 10%-მდე, ხოლო 1 ჰაზე მიღებული იქნა 17,9 ტონა მოსავალი [2].

GWS-ის ვენახების (თელავის რაიონი, სოფ. აკურა) საცდელ ნაკვეთში, ვაზის აბლაბუდიანი ტკიპას წინააღმდეგ, გამოიცადა გამკაცრებული ეკოლოგიური მოთხოვნების გათვალისწინებით შემუშავებული მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის ინსექტო-აკარიციდული თვისების კომპოზიციური პრეპარატი „ანტიპესტი“. კომპოზიციაში გამოყენებულია ფიჭვის ფისიდან მიღებული ბუნებრივი გამსხნელი – ტერპენტინები, რაც უზრუნველყოფს პრეპარატის ეფექტურობას ძირითადი მოქმედი ნივთიერების ხვედრითი წილის 30-40%-ით ნაკლები შემცველობის შემთხვევაშიც (კომპონენტების სინერგიული მოქმედების შედეგად). ჩატარებულმა გამოცდებმა აჩვენა, რომ „ანტიპესტი“ ეფექტურობით არ

ჩამოყვარდება აღნიშნული მანებლის წინააღმდეგ ტრადიციულად გამოყენებულ პრეპარატებს (“მასაი”, “ენვილორი”, “ტალსტარი”, “ომიტი”). მიღებული მონაცემების საფუძველზე რეკომენდირებულია მანებლებთან ბრძოლის წამლობები ჩატარდეს: ვაზის ყვავილობის პერიოდში და გამოხორბვის ფაზაში – “ანტიპესტი“-ს სხვა ქიმიურ საშუალებებთან მონაცვლებით; სრული ისრიობისა და ყურძნის სიმწიფის დასაწყისში (“შეთვალის” ფაზაში), საჭიროების მიხედვით – მხოლოდ ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო “ანტიპესტი“-ს გამოყენებით, რაც გამოიცხავს ყურძნის შხამქიმიკატებით გაჯერება-დაბინძურებას [3].

პრეპარატი „ანტიპესტი“ გამოიცადა ასევე ფქვილისებრი და იმერული ბალიშა ცრუფარიანების წინააღმდეგ ჯიშებზე “ციცქა” და “ცოლიკური” (ზესტაფონის რაიონის სოფ. ვაჭვეის ექსპერიმენტალური ბაზა). ვაზის ვეგეტაციის პერიოდში ცრუფარიანების წინააღმდეგ ჩატარდა სამი წამლობა “ანტიპესტი“-ს 0,07%-ანი ხსნარით. ეტალონად აღებული იყო 0,02%-ანი “საფაგორი“-ს ხსნარი, საკონტროლოდ – შეუსხურებელი ვაზები. ვარიანტების მიხედვით ჩატარებული აღრიცხვის მონაცემებით “ანტიპესტის” შემთხვევაში ბალიშა და ფქვილისებრი ცრუფარიანების სიკვდილიანობა შესაბამისად არის 89,0% და 92,0%, საფაგორის ვარიანტში შესაბამისად 90,6% და 95,3%. საკონტროლო ვარიანტში სიკვდილიანობა არ დაფიქსირდა. მცენარეზე ფიტოტოქსიკურობა არ აღინიშნა [4].

აღრე გაზაფხულზე, ვეგეტაციის დაწყებამდე (კვირტების დაბერვამდე), მანებლების მოზამთრე ფაზის საწინააღმდეგოდ, ჩატარდა ვაზის შესხურება-გაბანვა ახალი რეცეპტურის ზეთოვან-ემულსიური პრეპარატის 3%-იანი ხსნარით. ეტალონად აღებული იყო წარმოებაში აპრობირებული პრეპარატის “ტრინოლ 2”-ის 1,5%-იანი ხსნარი. ზეთოვან-ემულსიური პრეპარატის გამოყენების შემთხვევაში მოზამთრე ფაზა განადგურდა 98-99%-ით და არ გამოვლინდა ვაზზე პრეპარატის ფიტოტოქსიკურობა. ეტალონის შემთხვევაში ცრუფარიანას სიკვდილიანობა იყო 90-92%. საკონტროლო ვარიანტზე დაფიქსირდა მანებლის ჩვეულებრივი 1-2% ბუნებრივი სიკვდილიანობა.

ზესტაფონის რაიონის სოფ. ვაჭვეის ექსპერიმენტალურ ბაზაზე, კრახუნას ნაკვეთში, რომელიც ცნობილი იყო ნაცრისფერი და შავი სიდაპლის კერად, გამოიცადა ახალი ფუნგიციდიური პრეპარატი “თუთიის დიჰიდროფოსფატი”. ვაზები დამუშავდა პრეპარატის 1%-ანი ხსნარით. ეტალონად აღებულ ვაზებზე შესხურდა “როვონე“-ს 0,1%-იანი ხსნარი. საკონტროლოდ აღებული იყო შეუსხურებელი ვაზები. სამჯერადად ჩატარებული წამლობის შემდეგ საცდელ და ეტალონის ვარიანტებში სიდაპლების გავრცელება არ დაფიქსირდა. საკონტროლო ვარიანტში შავი და ნაცრისფერი სიდაპლის გავრცელება შესაბამისად არის 22,8-38,5% და 17,4-20,6% .

აღნიშნულ ნაკვეთზე მოსავლიანობაზე ჩატარებული აღრიცხვის მონაცემებით: საცდელ ვაზებზე ყურძნის საშუალო მოსავალი ძირზე იყო 3,8 კგ, შაქრიანობა – 21,8%; ეტალონის ვარიანტში საშუალო მოსავალი ძირზე – 2,5 კგ, შაქრიანობა – 20,8%; საკონტროლო ვარიანტში საშუალო მოსავალი – 1,8კგ, შაქრიანობა – 20,3%. მიღებული მონაცემებით საცდელ და საკონტროლო ვარიანტებს შორის შედარებითი ეფექტურობა, მოსავლის რაოდენობის თვალსაზრისით, აშკარაა. მოსავლის მატება 1 ძირზე ეტალონთან შედარებით საშუალოდ არის 1,3 კგ, საკონტროლოსთან შედარებით 2 კგ; საცდელ ნაკვეთზე შაქრიანობის მატება საკონტროლოსთან შედარებით შეადგენს 1,5 %-ს [5]. ამრიგად, პრეპარატ “თუთიის დიჰიდროფოსფატი“-ს ეფექტურობა საცდელ ვარიანტში, ეტალონთან შედარებით, მაღალია, როგორც მოსავლის რაოდენობისა და ხარისხის მიხედვით, ასევე შაქრიანობის თვალსაზრისით.

მანებელ-დაავადებათა ერთდროულად გავრცელების შემთხვევაში, ეფექტური იქნება (პროლუქციის თვითღირებულების შემცირების თვალსაზრისით) წამლობის ჩატარება “თუთიის დიჰიდროფოსფატი“-სა და “ანტიპესტი“-ს კომბინირებული ნაზავით. მოცემული ფუნგიციდისა და ინსექტო-აკარიციდის შეთავსებადობა დამაკმაყოფილებელია, არ იწვევს ფიტოტოქსიკურობას.

GWS-ის საცდელ ნაკვეთში გამოიცადა ფოთის (მალიაყვა) ტორფიდან კალიუმის ჰიდროქსიდით ექსტრაგირებული გუმინების საფუძველზე მომზადებული პრეპარატი ვაზის ზრდა-განვითარების გაუმჯობესებასა და დაავადების მიმართ იმუნიტეტის ამაღლებაზე ზემოქმედების დასადგენად. გუმინური პრეპარატში მკვებავ ელემენტებად უპირატესად გამოყენებული იქნა Fe და Mg. აღრიცხვებმა და მონიტორინგის მონაცემებმა გვიჩვენა, რომ აღნიშნული ელემენტებით გამდიდრებული გუმინური პრეპარატის შესხურებამ და ფესვთა სისტემაში შეტანამ თვალსაჩინოა გავლენა იქონია როგორც ვაზის ზრდა-განვითარებაზე, ასევე დაავადებების მიმართ (ჭრაქი, ნაცარი) გამძლეობაზე. აღსანიშნავია, რომ გუმინური პრეპარატით დამუშავების შემდეგ გაიზარდა ვაზის გვალვამძლეობაც. 2010 წლის ზაფხულის ხანგრძლივი გვალვისა და მაღალი ტემპერატურის (38-40°C) მიუხედავად, საცდელი ვაზები გამოიყურებოდნენ უკეთესად საკონტროლოსთან შედარებით, არ აღინიშნებოდა ფოთლების ხმობა, მარცვლების დაპატარავება და ჭკნობა [6].

გარდა აღნიშნულისა, გუმიური პრეპარატი გამოყენებული იყო მავნებელ-დაავადებების წინააღმდეგ წამლობებში კომბინირებული ნაზავების (ენვიდორი + გუმ. პრეპარატი, ანტიპესტი + გუმ. პრეპარატი) მოსამზადებლად. პრეპარატების ურთიერთთან შეთანაწყობას, მათი ურთიერთ შეთავსებადობის დაზუსტების შემდეგ, არ გამოუწვევია ნაზავების გამოყენების ეფექტურობის შემცირება და ვაზის მწვანე ორგანოების ფიტოტოქსიკურობა. არ მომხდარა გუმიური პრეპარატისა და ინსექტო-აკარიციდების ერთმანეთისგან განცალკევება, სამუშაო ხსნარის აჭრა. კომბინირებული ნაზავების გამოყენებით წამლობების ჩატარებამ მნიშვნელოვნად შეამცირა ვაზის მავნებელ დაავადებებისგან დაცვის ხარჯები.

მებაღეობის, მევენახეობისა და მეღვინეობის ინსტიტუტის ცენტრალურ ლაბორატორიაში ჩატარდა საცდელ ნაკვეთიდან აღებული საფერავი ჯიშის ყურძნიდან დამზადებულ ყურძნის წვეწმში თუთიისა და ციპერმეტრინის ნარჩენი რაოდენობის განსაზღვრა ეტალონთან შედარებით.

ჩატარებულ ანალიზებმა გვიჩვენა, რომ “ანტიპესტი”-თ დამუშავებული ყურძნიდან მიღებულ წვეწმში არ აღინიშნა მოქმედი ნივთიერების - ციპერმეტრინის ნაშთი. “თუთიის დიჰიდროფოსფატი” დამუშავებული ვაზებიდან მოკრეფილი ყურძნიდან მიღებულ წვეწმში თუთიის შემცველობის 2-ჯერ მეტია ეტალონთან შედარებით (0,8 მგ/ლ), მაგრამ მნიშვნელოვნად დაბალია ზღვრულად დასაშვებ ნორმაზე (10 მგ/ლ).

ანალიზის შედეგების მიხედვით, საცდელი პრეპარატებით დამუშავებულ ვაზებზე მოკრეფილი ყურძნიდან და ეტალონურ (წარმოებაში გამოყენებული პრეპარატებით დამუშავებულ) ვაზებზე მოკრეფილი ყურძნისგან მიღებულ ღვინომასალების ძირითადი პარამეტრების მაჩვენებლები ერთმანეთისგან მნიშვნელოვნად არ განსხვავდება. აღსანიშნავია საცდელი კრახუნას ღვინომასალაში სპირტის შედარებით მაღალი შემცველობა და თუთიის შემცველობის თითქმის ეტალონთან გათანაბრება.

მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ გამოყენებული პრეპარატების დოზები და შესურების ვადები სწორედ იყო დადგენილი. აღნიშნული საშუალებები უარყოფით გავლენას არ ახდენს როგორც ყურძნის წვეწმის ასევე ღვინომასალების ქიმიურ შემადგენლობაზე და რაც ძალზე მნიშვნელოვანია, მზა პროდუქტიაში არ აღინიშნება გამოყენებული პრეპარატების ნაშთები.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. დოლიძე გ. ყურძნის ჭია და მასთან ბრძოლის ინტეგრირებული ღონისძიებათა სისტემა (მეთოდური მითითებები). საქართველოს სსრ სოფლის მეურნეობის სამინისტრო, თბილისი, 1981.
2. ცხვედაძე ლ., დოლიძე ა., ტატინაშვილი გ. ვაზის ყურძნის ჭიის წინააღმდეგ ბრძოლა ფერომოლების საშუალებით. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, 2010, №28, გვ. 100-103.
3. თარალაშვილი ლ., ლომთაძე ო., ცხვედაძე ლ. ვაზის აბლაბუდიანი ტკიპას წინააღმდეგ მოდიფიცირებული ინსექტო-აკარიციდის “ანტიპესტი”-ს გამოცდის შედეგები 2009-2010 წლებში. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, 2010, №28, გვ. 95-99.
4. შალამბერიძე ნ., ცხვედაძე ლ., დოლიძე ა. მოდიფიცირებული პრეპარატ “ანტიპესტი”-ს გამოცდა ვაზის იმერულა ბალიშა და ფქვილისებრი ცრუფარიანების წინააღმდეგ დასავლეთ საქართველოში. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, 2011, №29, გვ. 97-100.
5. შუბლაძე ლ., დოლიძე ა., ლომთაძე მ., ცხვედაძე ლ. პრეპარატების “ანტიპესტი”-ს და “თუთიის დიჰიდროფოსფატი”-ს ნარჩენი რაოდენობების განსაზღვრა ყურძნის წვეწმსა და ღვინოში. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010, ტ. 36, №4, გვ. 503-505.
6. ცხვედაძე ლ., ლომთაძე ო., იაკობაშვილი გ., გოგოლაძე დ. მკვებავი პრეპარატების (თხევადი სასუქი) გავლენა ვაზის ზრდა-განვითარებაზე. საქართველოს სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტი, სამეცნიერო შრომათა კრებული, ტ. 4, №2(55), გვ. 149-151.

DEVELOPMENT-TESTING RELATIVELY SAFE AGENTS AGAINST PESTS AND DISEASE OF GRAPES TO PRODUCE ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PRODUCTS

Omar Lomtadze, Ludmila Tskvedadze*, Avtandil Dolidze, Nino Lomtadze

*Institute of Horticulture, Viticulture and Oenology of Georgian State Agrarian University

SUMMARY

Developed and tested in real conditions of the following remedies against pests and disease of grapes: pheromone traps (*lobesia botrana*) prepared according to a new synthesis scheme for predicting the spread of the pest; New insecto-acaricidal preparation "Antipest" against pests (*Tetranychinae* and *Diaspididae*); A new fungicidal drug "dogidrofosfat zinc" against mildew and gray mold of grapes; Humic preparation containing trace elements (prepared on the basis of peat) to improve the immunity of plants (*rubella grapes*).