

799  
АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Выпуск 152

А. В. КАЗАКОВ, М. М. ТИХОМИРОВА,  
В. И. ПЛОТНИКОВА, Е. И. СОКОЛОВА,  
А. З. ВАЙНШТЕЙН

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НЕКОТОРЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД  
И ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА

Выпуск 152

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 64) 1957

А. В. КАЗАКОВ, М. М. ТИХОМИРОВА,  
В. И. ПЛОТНИКОВА, Е. И. СОКОЛОВА,  
А. З. ВАЙНШТЕЙН

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НЕКОТОРЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД  
И ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**



Главный редактор  
член-корр. АН СССР *Л. В. Пустовалов*

Ответственный редактор  
профессор *Д. П. Сердюченко*

**АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ КАЗАКОВ**

(БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК)

Выдающийся советский ученый, доктор геолого-минералогических наук, профессор Александр Васильевич Казаков родился в 1888 г. в г. Борисоглебске бывшей Тамбовской губернии, в крестьянской семье. Среднее образование он получил в Борисоглебской гимназии. В 1912 г. он окончил естественное отделение физико-математического факультета Московского университета с дипломом первой степени.

В университете Александр Васильевич специализировался у академика В. И. Вернадского. Студенческая дипломная работа Александра Васильевича, касавшаяся природы палыгорскита, была его первой опубликованной научной работой; она была напечатана в «Известиях Российской Академии Наук» за 1911 г.

По окончании Московского университета А. В. Казаков был привлечен профессором Я. В. Самойловым к работам Комиссии по исследованию фосфоритовых залежей. Работа по выявлению на территории нашей Родины фосфоритовых залежей стала с тех пор основным направлением всей его творческой деятельности.

Александр Васильевич глубоко изучил все стороны этого вопроса, выполнил ряд оригинальных исследований, выдвинувших нашу отечественную геологию фосфатов на первое место в мире, и вскоре стал ведущим ученым в этой отрасли знаний.

Одновременно с изучением геологии фосфоритов Александр Васильевич работал над разрешением вопросов их добычи, обогащения, над устранением трудностей, возникавших при их химической заводской переработке, над рациональным применением минеральных удобрений в сельском хозяйстве, над разрешением вопросов планирования туковой промышленности и даже над вопросами сбыта фосфоритов и продуктов их переработки.

В таком разностороннем и комплексном подходе к проблеме фосфоритов проявилась характерная черта всей его деятельности — стремление теснейшим образом сочетать свою научную работу геолога с заводской практикой химика-технолога, перерабатывающего агрономические руды, и с практикой сельского хозяйства, потребляющего минеральные удобрения.

Такой широкий подход к агрономическим рудам был возможен лишь благодаря всесторонней эрудиции Александра Васильевича. В его лице одновременно сочетались опытный геолог и литолог, тонкий экспериментатор в области физической химии, обогатитель, практик-технолог, агрохимик и, наконец, опытный и вдумчивый организатор. Именно это редкое сочетание в одном лице разнообразных, но тесно соприкасающихся между собой специальностей и обеспечило плодотворность и высокую практическую эффективность всей научной деятельности А. В. Казакова.

Геологические исследования фосфоритовых залежей Александр Васильевич начал в 1912 г. на территории Московской области и в дальнейшем охватил ими и другие районы страны.

Уже тогда он обратил внимание на некоторые трудности, возникавшие при технологической переработке русских фосфоритов в готовые минеральные удобрения, что было связано, с одной стороны, с непостоянством их состава, а с другой — с относительно невысоким содержанием в них фосфора.

Во время проведения геологических исследований фосфоритов Подмосковского бассейна Александр Васильевич опубликовал ряд статей, касающихся переработки фосфоритов Русской платформы. Им была изучена скорость растворения в минеральных кислотах фосфора, алюминия и железа, содержащихся в фосфоритах (1914 г.), действие малых количеств кислот на природный фосфат кальция (1915 г.), уточнена методика приготовления суперфосфата (1915 и 1918 гг.), изучены условия механического обогащения фосфоритов (1914 г.) и т. д.

Разносторонняя деятельность Александра Васильевича широко развернулась особенно после Великой Октябрьской социалистической революции. Вместе с рядом других ученых он вошел в «Общественный комитет по делам удобрений», который в 1919 г. был преобразован в Научный институт по удобрениям. Являясь, таким образом, одним из основателей этого института, А. В. Казаков возглавлял в нем в течение 15 лет горно-геологические работы, направленные на комплексное изучение фосфоритовых залежей. Эти работы, проводившиеся под его руководством коллективом молодых советских специалистов и особенно широко развернувшиеся в годы первых пятилеток, заложили прочный фундамент для развития отечественной туковой промышленности.

Богатый опыт, приобретенный Александром Васильевичем при проведении этих работ, был им обобщен в многочисленных сводках по фосфоритовому сырью СССР, частью написанных им самим, частью изданных под его редакцией.

Одновременно Александр Васильевич принимал деятельное участие в коллективных опытных работах по выяснению влияния минеральных удобрений на урожайность полей, разрабатывал для Совета Труда и Обороны предложения, касающиеся неотложных мероприятий в области расширения производства и потребления минеральных удобрений в целях поднятия урожайности, опубликовал ряд работ по вопросам организации и размещения производства, а также по вопросам регулирования снабжения минеральными удобрениями. Эти работы Александра Васильевича явились ценным материалом при планировании промышленности минеральных удобрений.

Наряду с изучением фосфоритов Александр Васильевич много времени уделял также изучению сопутствующих фосфоритам компонентов, а также других видов минеральных удобрений.

Особое внимание Александр Васильевич обратил на изучение глауконита, который является постоянным спутником желваковых фосфоритов и которому он посвятил ряд своих работ. Начав изучение с частного примера Егорьевского фосфоритового рудника, Александр Васильевич затем подошел к глаукониту с общегеологической точки зрения, рассматривая его как один из минеральных индикаторов фаций.

Работа над глауконитом привела Александра Васильевича к исследованиям условий образования железистых осадочных минералов вообще, среди которых, по его мнению, глаукониту принадлежит одно из узловых мест. Эти широко задуманные исследования в области железорудных осадочных минералов (бурых железняков, сидеритов, железистых хлоритов, сульфидов железа) выполнялись им вместе с рядом сотруddников



АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ КАЗАКОВ.

в ГИГХС и Институте геологических наук Академии Наук СССР до конца жизни, но, к сожалению, остались незаконченными.

Необходимость улучшения технологического процесса переработки фосфоритов в суперфосфат побудила Александра Васильевича углубиться в изучение физико-химических условий образования кристаллов гипса. Этой первой экспериментальной работой в области изучения систем физико-химических равновесий, связанной с разрешением чисто практической задачи и выдвинутой заводской практикой, Александр Васильевич открыл себе путь к постановке других экспериментальных физико-химических исследований, но уже с целью разъяснения природных условий образования различных осадочных минеральных тел. В осуществлении такого рода экспериментальных исследований Александр Васильевич справедливо усматривал один из эффективных способов строго научного познания процессов осадочного минералообразования.

Вскоре после завершения работы по изучению условий кристаллизации гипса Александр Васильевич опубликовал результаты физико-химического изучения системы равновесия ионов кальция и фосфорной кислоты в водной среде. Продолжая и расширяя свои экспериментальные исследования в области физико-химического равновесия, Александр Васильевич поставил аналогичные работы по фтористым соединениям (которые, как известно, входят в состав фосфоритов), пытаясь подойти к выявлению условий фосфатообразования.

В результате этих работ Александр Васильевич обогатил науку точными и тщательно выполненными исследованиями систем равновесия, которые имеют большое значение для правильного понимания геохимической истории ряда элементов в зоне осадкообразования.

Располагая результатами экспериментальных физико-химических исследований, огромным материалом геологических наблюдений, привлекая современные данные океанографии, обладая большой эрудицией в ряде других отраслей знаний, Александр Васильевич создал новую теорию образования фосфоритов как химических осадков нормальных морских бассейнов. Существовавшая до этого времени биолитная теория, связывавшая образование фосфоритов с массовой гибелью организмов, стояла на неверных методологических позициях и не могла удовлетворительно объяснить разнообразие существующих месторождений фосфоритов и правильно ориентировать поиски новых месторождений.

Теория А. В. Казакова, основанная на современных представлениях о химической дифференциации вещества в осадочном процессе, развила понятие о фосфоритной фации, определила место фосфоритов в общей схеме осадконакопления и дала в руки геологов возможность прогноза перспективных районов с учетом всей сложности геологической обстановки. Создание этой теории далеко выдвинуло вперед нашу советскую науку в этой области.

Работая над большими обобщающими исследованиями, планомерно и систематически осуществляя из года в год свои экспериментальные физико-химические работы, требовавшие затраты большого труда, Александр Васильевич в последние годы проводил вместе со своими сотрудниками кропотливую работу по изучению литологии и фациальных особенностей мезозойских фосфоритоносных отложений Подмосковского бассейна. В этой работе, продолжавшейся около пятнадцати лет, Александра Васильевича больше всего интересовала связь, существующая между характером древних осадков и особенностями рельефа дна того водоема, в котором эти осадки отлагались. Полагая, что рельеф морского дна в значительной мере отражает его тектоническое строение, Александр Васильевич стремился проникнуть в существо зависимости древнего осадкообразования от тектонической обстановки.

Для выполнения этого исследования Александр Васильевич с помощью своих сотрудников собрал многие тысячи цифровых данных, характеризующих высотные отметки подошвы и кровли различных стратиграфических горизонтов, их мощность, а также их петрографические, минералогические и фаунистические особенности. Все эти данные были обобщены в виде подробных карт палеорельефа, на которые затем накладывались данные о мощности и литологическая характеристика соответствующих отложений.

Большую ценность имеет работа Александра Васильевича о фосфатных фациях, которая является прямым продолжением и дальнейшим развитием его предыдущей работы в той же области. На основании богатейшего фактического материала, собранного Александром Васильевичем на протяжении всей его жизни, в этой итоговой его работе по фосфатной проблеме мастерски раскрывается связь между фосфатообразованием, палеографической и тектонической обстановкой, выявляются поисковые признаки на осадочное фосфатное сырье и намечаются районы СССР, наиболее благоприятные с точки зрения постановки поисково-разведочных работ на фосфориты.

Работы А. В. Казакова по изучению природы фосфоритов и условий их образования имеют огромное значение для дальнейшего расширения сырьевых ресурсов фосфатной промышленности.

В годы Великой Отечественной войны Александр Васильевич активно участвовал в организации вновь созданного Государственного института горно-химического сырья (ГИГХС) и в течение нескольких лет являлся его научным руководителем. Здесь, между прочим, используя свои знания в области физической химии, он сумел быстро разработать и внедрить в производство метод получения из сырья Подмосковского бассейна железистых и глиноземистых коагулянтов как заменителей сернокислого глинозема, изготовлявшегося ранее из украинского каолина, что позволило коммунальному хозяйству столицы (Управлению московского водопровода) выйти из кризисного положения.

Одновременно с работой по изучению минеральной базы химической промышленности в ГИГХС Александр Васильевич в последние годы проводил большие исследования в Институте геологических наук Академии Наук СССР, где им была организована при Отделе петрографии осадочных пород лаборатория физико-химического синтеза минералов осадочного происхождения.

В этот последний период Александр Васильевич выполнил вместе со своими сотрудниками ряд важных для понимания процессов осадкообразования оригинальных экспериментальных работ, направленных на разъяснение физико-химических условий образования, сосуществования и взаимных переходов в ряду несквегонит—артинит—гидромагнетит—магнетит, магнетит—доломит, в группах сидерита, гидроокислов железа, железистых хлоритов.

К этому же времени относится и завершение им работы по оригинальному методу гранулометрического анализа осадочных пород «по кварцу».

Много времени посвящал Александр Васильевич организационной работе, которую он начал вести в широком масштабе с первых лет после Великой Октябрьской социалистической революции. В 1918 г. Александр Васильевич активно работал в первых организациях советской химической промышленности — «Химоснова» и «Центротук», по существу являясь здесь руководителем всей фосфатной промышленности СССР. Будучи одним из организаторов и руководителей научно-исследовательского института по удобрениям, Александр Васильевич одновременно в течение ряда лет выполнял обязанности заместителя председателя Комитета по удобрениям при Президиуме ВСНХ СССР, был руководителем секции

горной химии научно-технического совета Наркомата химической промышленности СССР, а затем руководил в качестве председателя работой секции минерального сырья научно-технического совета Министерства химической промышленности СССР. Александр Васильевич работал также в Геологической экспертной комиссии Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования СССР, в Ученом совете Института геологических наук Академии Наук СССР, во Всесоюзной Комиссии по запасам полезных ископаемых и др.

За свою многогранную научную и общественную деятельность Александр Васильевич был награжден правительством СССР орденами и медалями Советского Союза.

Александр Васильевич продолжал вести научную работу до последнего дня, когда 10 сентября 1950 г. преждевременно оборвалась его жизнь, полная напряженного творческого труда, посвященного расцвету советской науки.

Научная деятельность А. В. Казакова и его многочисленных учеников заложила прочный фундамент нашей фосфатной промышленности.

Александр Васильевич Казаков, талантливый советский ученый-патриот, вписал славные страницы в науку об осадочных горных породах и полезных ископаемых. Он проложил новые пути их исследования и всей своей деятельностью показал образец умелого сочетания практических и теоретических работ.

*Л. В. Пустовалов, Д. П. Сердюченко,  
Б. М. Гиммельфарб, И. М. Курман.*

## ПЕЧАТНЫЕ ТРУДЫ А. В. КАЗАКОВА

1911

Материалы к изучению группы палыгорскита. Изв. Акад. Наук, 1911, № 9, стр. 679—684. Автореферат дипломной работы.

1912

Геологическое исследование фосфоритовых отложений в Коломенском уезде Московской губернии в 1911 г. Тр. Ком. Моск. с.-х. инст. по исслед. фосфоритов, 1912, т. 4, стр. 421—467.

1913

Геологическое исследование фосфоритовых отложений в Коломенском уезде Московской губернии и восточной части Боровского уезда Калужской губернии в 1912 г. Тр. Ком. Моск. с.-х. инст. по исслед. фосфоритов, 1913, т. 5, стр. 525—596. Прил. 3 карты. [Совместно с А. П. Ивановым].

1914

Извлечение фосфорной кислоты из фосфоритов. 1. Нормы соотношения масс серной кислоты и фосфорита. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1914, вып. 4, стр. 57—70.

Механическое обогащение фосфоритов фосфорно-кислой известью. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1914, вып. 4, стр. 46—56.

Скорость растворения соединений Р, Al и Fe фосфоритов в минеральных кислотах. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1914, вып. 4, стр. 21—45.

Фосфоритные отложения Брянского уезда Орловской губернии. Отчет по геологическому исследованию фосфоритных залежей. Тр. Ком. Моск. с.-х. инст. по исслед. фосфоритов, сер. 1, 1914, т. 6, стр. 311—396 (2-я пагинация). Прил. карта. [Совместно с А. П. Ивановым и др.]

- Действие уменьшенных доз минеральных кислот на природные фосфаты кальция. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1915, вып. 5, стр. 33—50.
- Извлечение фосфорной кислоты из фосфоритов. 2. Влияние конструкции мешалки и ее скорости вращения на ход реакций. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1915, вып. 5, стр. 1—11.

## 1920

- Значение вятских фосфоритовых залежей в деле развития минеральных удобрений в России. Народное хозяйство, 1920, ноябрь.

## 1921

- Действие натрового бисульфата на фосфориты и кость. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1921, вып. 6, разд. 2, стр. 38—46. [Совместно с Н. Я. Хлопцными].
- Добыча фосфоритов в России. (Очерк на 1 января 1921 г.). Горное дело, 1921, т. 2, № 4—5, стр. 161—168.
- Извлечение фосфорной кислоты из фосфоритов. 3. Зависимость между концентрациями растворителя серной кислоты и выделяющейся фосфорной. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1921, вып. 6, разд. 1, стр. 15—21. [Совместно с В. Н. Шульцем].
- К вопросу о значении Al и Fe фосфоритов при фабрикации суперфосфата. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1921, вып. 6, разд. 1, стр. 22—66.
- Методика лабораторного приготовления суперфосфата (на примере московских фосфоритов). Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1921, вып. 6, разд. 2, стр. 1—24.
- Преципитатное производство. 1. Общая часть (литературная сводка). 2. Утилизация бисульфата для преципитатного производства. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1921, вып. 6, разд. 1, стр. 1—14. [Совместно с В. Г. Рот].
- Приготовление суперфосфата из фосфоритов Боровского уезда и камских фосфоритов Вятской губернии. Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов и о вегетационных опытах с ними. Под ред. Д. Н. Прянишникова. М., 1921, вып. 6, разд. 2, стр. 65—73.

## 1925

- Фосфоритные руды СССР, вып. 1. Егорьевское фосфоритовое месторождение Московской губернии. Тр. Научно-исслед. инст. по удобр., 1925, вып. 24, стр. 1—66, с илл.

## 1926

- Верхне-Камское фосфоритовое месторождение. Мин. сырье и его переработка, 1926, № 7/8, стр. 515—522.
- Коллективные опыты с минеральными удобрениями в Тверской губернии. Тр. Научно-исслед. инст. по удобр., 1926, вып. 37, сер. Удобрение и урожай, т. 2, стр. 61—91. [Совместно с Л. С. Шапиро].
- Минеральные удобрения и сельское хозяйство. В кн.: Промышленность и сельское хозяйство. М., Изд. Пром.-эконом. совета ВСНХ СССР, 1926, стр. 245—274.
- Сводка коллективных опытов с удобрениями по Тульской губернии. Тр. Научно-исслед. инст. по удобр., 1926, вып. 35, сер. Удобрение и урожай, т. 1, стр. 9—42.
- Сводка работ с удобрениями сельскохозяйственных опытных станций Тульской губернии. Тр. Научно-исслед. инст. по удобр., 1926, вып. 35, сер. Удобрение и урожай, т. 1, стр. 43—83.
- Фосфоритные рудники СССР. Доклад на совещании представителей с.-х. учреждений при НИУ 7 III 1925. Тр. Научно-исслед. инст. по удобр., 1926, вып. 34, стр. 78—80.
- Электромагнитное обогащение глауконитовых песков и переводение содержащегося в них калия в усвояемое растениями соединение. Сообщения о научно-техн. работах в республике, 1926, вып. 21, стр. 19—20. [Совместно с С. И. Волфкович].

*Ред.*: Удобрение и урожай. Сводка результатов полевых опытов с удобрениями, т.т. 1—2. М., Изд. Научно-техн. отд. ВСНХ СССР, 1926. (Сер. в Тр. Н.-иссл. инст. по удобр.).

#### 1927

Кредит и рынок минеральных удобрений. Доклад в НИУ 18 IX 1926. Мин. сырье, 1927, № 4, стр. 316.

Месторождения фосфоритов Северной и Центральной областей. В кн.: Фосфориты СССР. Л., Изд. Геолкома, 1927, стр. 151—177, с илл. и картами.

Неотложные мероприятия в области расширения производства и потребления минеральных удобрений. Доклад от имени ВСНХ СССР Совету Труда и Оборона. М., Изд. Совета съездов хим. промышл., 1927.

Фосфор. Глава в кн.: Нерудные ископаемые, т. 3. Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1927, стр. 415—491.

*Ред.*: Удобрение и урожай. Сводка результатов полевых опытов с удобрениями, т.т. 3—5. М., Изд. Научно-техн. отд. ВСНХ СССР, 1927. (Сер. в Тр. Н.-иссл. инст. по удобр.).

#### 1928

Об организации сбыта минеральных удобрений и урегулировании торговли ими. Тезисы доклада. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр., 1928, вып. 50, стр. 56—58.

Тезисы осведомительного доклада по Горно-геологическому отделу НИУ на Втором агрономическом совещании при НИУ 12—14 февраля 1927 г. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр., 1928, вып. 50, стр. 51—52.

Фосфоритовые месторождения СССР. В кн.: Источники минерального сырья для химической промышленности, т. 2. Л., Изд. НТУ ВСНХ СССР, 1928, стр. 268—418. [Совместно с М. И. Г о с б е р г].

*Ред.*: Удобрение и урожай. Сводка результатов полевых опытов с удобрениями, т.т. 6—8. М., Изд. Научно-техн. отд. ВСНХ СССР, 1928. (Сер. в Тр. Н.-иссл. инст. по удобр.).

#### 1929

Сводка опытных работ с минеральными удобрениями в Орловской губернии. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр., 1929, вып. 63, сер. Удобрение и урожай, т. 11, стр. 28—49.

Сводный очерк материалов по техно-экономическому обоснованию Актюбинского преципитатного завода (допроектный расчет). М., Изд. Казхимтреста, 1929, 88 стр. Литограф.

Фосфоритный фонд СССР. 1. Общий обзор. В журн.: Удобрение и урожай, 1929, № 1, стр. 21—24.

Фосфоритный фонд СССР. 2. Вятско-Камская группа. Хибинь. В журн.: Удобрение и урожай, 1929, № 2, стр. 93—99.

Фосфоритный фонд СССР. 3. Фосфориты. Казахстан. В журн.: Удобрение и урожай, 1929, № 3, стр. 151—160.

*Ред.*: Удобрение и урожай. Сводка результатов полевых опытов с удобрениями, т.т. 9—12. М., Изд. Научно-техн. отд. ВСНХ СССР, 1929. (Сер. в Тр. Н.-иссл. инст. по удобр.).

#### 1930

Значение актюбинских фосфоритов в фосфатной промышленности СССР. Журн. хим. пром, 1930, т. 7, № 5—6, стр. 338—347.

Обзор эксплуатационных ресурсов фосфоритных месторождений СССР. Результаты работ по фосфоритам за 1927/28 гг. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр., 1930, вып. 68, стр. 1—114.

Организация сбыта минеральных удобрений и неотложные мероприятия в области расширения применения их в сельском хозяйстве. Доклад. В кн.: Материалы Всероссийского съезда по вопросам химической промышленности 28 III—3 IV 1929 г. М., 1930, стр. 147—168.

Результаты работ НИУ по фосфоритам Казахстана. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр., 1930, вып. 72, стр. 5—22.

Сырьевая база фосфатной промышленности. В кн.: Химическая конференция. Москва, 20—23 августа 1930 г. М., 1930, стр. 50—59.

Фосфатизация верхнемеловых и третичных пород Поволжья. В журн.: Удобрение и урожай, 1930, № 9/10, стр. 733—736.

*Ред.*: Удобрение и урожай. Сводка результатов полевых опытов с удобрениями, т.т. 13—14. М., Изд. Научно-техн. отд. ВСНХ СССР, 1930. (Сер. в Тр. Н.-иссл. инст. по удобр.).

- Обзор эксплуатационных ресурсов главнейших фосфоритных месторождений СССР. 1. Сводка на январь 1930 г. В журн.: Удобрение и урожай, 1931, № 1, стр. 19—29.
- Обзор эксплуатационных ресурсов главнейших фосфоритных месторождений СССР. 2. Западная область. В журн.: Удобрение и урожай, 1931, № 3, стр. 244—252.
- Ред.*: Удобрение и урожай. Сводка результатов полевых опытов с удобрениями, т. т. 15—16. М., Изд. Научно-техн. отд. ВСНХ СССР, 1931. (Сер. в Тр. Н.-иссл. инст. по удобр.).

## 1932

- Итоги исследовательских работ по агрономическим рудам за 1930 г. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. им. Я. В. Самойлова, 1932, вып. 99, стр. 8—32.
- Итоги работ Горно-геологического отдела НИУ по хибинским апатитам (1929—1930 гг.). В кн.: Апатито-нефелиновые месторождения Хибинских тундр, сб. 1. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. им. Я. В. Самойлова, 1932, вып. 89, стр. 188.
- Проблема использования фосфоритов Западной области. Первый пленум Западного обл. комитета по химизации 25—27 мая 1932 г. Смоленск, Облиздат., 1932.
- Сырьевая база промышленности минеральных удобрений СССР (итоги на 1 I 1932). В кн.: Геолого-разведочные работы во второй пятилетке, вып. 4. М., Изд. Госплана СССР, 1932, стр. 5—53.
- Экскаваторы в фосфоритной промышленности. М.-Л., НКТП СССР, Гос. Научно-техн. горно-геол. изд., 1932, 22 стр. [Совместно с Е. Ф. Ш е ш к о].
- Ред.*: Агрономические руды СССР. Сб., т. 1, ч. 1—2. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. им. Я. В. Самойлова, 1932, вып. 99, 100.
- Ред.*: Апатито-нефелиновые месторождения Хибинских тундр, сб. 1. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. им. Я. В. Самойлова, 1932, вып. 89, стр. 1—188, с илл. [Совместно с М. П. Ф и в е р].
- Ред.*: Удобрение и урожай. Сводка результатов полевых опытов с удобрениями, т. т. 17—19. М., Изд. Научно-техн. отд. ВСНХ СССР, 1932. (Сер. в Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. им. Я. В. Самойлова).

## 1933

- Изучение вятского и актюбинского фосфатного сырья. Внутренний бюллетень строительства Среднеуральского хим. комбината, 1933, № 2—3, стр. 45—46.
- Разведанные запасы фосфоритов и апатитов главнейших промышленных месторождений СССР. В кн.: Справочник по удобрениям. Л., Госхимтехиздат, 1933, стр. 1—7.
- Фосфоритная мука во втором пятилетии. Л., Госхимтехиздат, 1933, 22 стр.
- Ред.*: Месторождения агрономических руд. В кн.: Справочник по удобрениям. Л., Госхимтехиздат, 1933, стр. 1—162.

## 1934

- Алексей Павлович Иванов (геолог). Некролог. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг., 1934, вып. 115, стр. 232—236. [Совместно с П. Т. З о н о в ы м].
- К вопросу о термохимической обработке глауконитовых песков в целях повышения их умягчительных свойств. Санитарн. техн., 1934, № 8, стр. 44—45.
- Организация исследовательских работ НИУ по механическому обогащению агроруд. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1934, вып. 122, стр. 7—17. [Совместно с М. А. Ф о м и н ы м].
- [О пределе обогатимости вятских и актюбинских фосфоритов]. Выступление в прениях на заседании экспертов 13 февраля 1934 г. Внутренний бюллетень строительства Среднеуральского хим. комбината, 1934, № 1 (4—5), стр. 49—60.
- Проблема бора в СССР. Известия ЦИК СССР, 1934, № 300. [Совместно с И. М. К у р м а н].
- Фосфориты. В кн.: Химическая промышленность в борьбе за урожай. Л., ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934, стр. 30—38.
- Ред.*: Агрономические руды СССР. Сб., т. 2, ч. 1—2. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг., 1934, вып. 115 и 116.
- Ред.*: Агрономические руды СССР. Сборник, т. 3, ч. 1—2. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг., 1934, вып. 124 и 125.

## 1935

- Геологический очерк фосфоритных фаций Средней Азии. В кн.: Минеральные богатства Средней Азии. Л., ОНТИ, Химтеоретиздат, 1935, стр. 289—304.
- Кристаллогенезис гипса в реакции извлечения фосфорной кислоты из фосфоритов и апатита. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг., им. Я. В. Самойлова, 1935, вып. 132, стр. 26—28.

- Кристаллогенезис дифосфата кальция. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1935, вып. 132, стр. 28.
- Месторождения селитры Средней Азии. В кн.: Минеральные богатства Средней Азии. Л., ОНТИ, Химгосиздат, 1935, стр. 304—315. [Совместно с С. В. О д и н ц о в о й].
- Пептизация фосфатного вещества фосфоритов диспергированием в присутствии поверхностно-активных веществ. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1935, вып. 132, стр. 25; 1936, вып. 134, стр. 18.
- Проблема фосфоритной муки. Мин. удобрения, 1935, № 5, стр. 31—39.

#### 1936

- Кинетика растворимости железосодержащих минералов в минеральных кислотах. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1936, вып. 134, стр. 16.
- Методика термического анализа. В кн.: Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1936, стр. 833—858. [Совместно с К. С. А н д р и а н о в ы м].
- Обжиг и избирательное дробление верхнекамских фосфоритов. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1936, вып. 134, стр. 16.
- Петрография и пределы обогатимости верхнекамских фосфоритов. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг., 1936, вып. 133, стр. 103—119.
- Хлорирующий обжиг глауконита и фосфоритов. Журн. хим. пром., 1936, № 13, стр. 780—784. [Совместно с Е. Н. И с а к о в ы м].

#### 1937

- Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  в полях низких концентраций. Тр. Второго совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1937, стр. 137—145.
- Термика и растворимость минералов фосфоритных фаций. Тр. Второго совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1937, стр. 129—135.
- Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. 1. Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  в полях низких концентраций (синтез трехкальциевого фосфата и гидроксил-апатита). Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1937, вып. 139, стр. 1—74. *Рез.*: Chem. Sbl., 1938, v. 2, S. 3522.
- Фосфоритные фации и генезис фосфоритов. В кн.: Геологические исследования агрономических руд СССР. К XVII сессии Международного геологического конгресса. М.—Л., ОНТИ, Главн. ред. горно-топл. и геол.-разв. лит., 1937, стр. 100—119.
- Ред.*: Агрономические руды СССР. Сб., т. 4. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг., 1937, вып. 138.
- Ред.*: Геологическое исследование агрономических руд СССР. К XVII сессии Международного геологического конгресса. М.—Л., ОНТИ, Главн. ред. горно-топл. и геол.-разв. лит., 1937, 142 стр. [Совместно с Б. М. Г и м м е л ь ф а р б и И. М. К у р м а н].

#### 1938

- Глубокие буровые скважины Камнефти и Востокнефти как объект изучения литологии и фосфатизации палеозойских пород. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1938, вып. 143, стр. 39—40.
- Литология и процессы выветривания фосфатной колонки Егорьевской группы месторождений. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1938, вып. 140, стр. 128—166.
- Обжиг и растворимость полуторных окислов егорьевского фосфорита и глауконита рязано-аквилонского горизонта. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1938, вып. 143, стр. 51—52.
- Фосфоритные фации и генезис природных фосфатов. Сов. геол., 1938, т. 6, стр. 33—47, 161—163.
- Ред.*: Фосфориты Московской области. Сборник работ. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова 1938, вып. 140. [Совместно с Б. М. Г и м м е л ь ф а р б].

#### 1939

- Фосфатные фации. 1. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1939, вып. 145, стр. 1—108, с илл.
- Ред.*: Агрономические руды СССР. Сб., т. 5. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1939, вып. 146.

- Геолого-поисковые работы на фосфориты на полуострове Мангышлаке. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1940, вып. 147, стр. 53. Реферат. [Совместно с В. Смирновой].
- Глауконит Егорьевского месторождения фосфоритов. Зап. Всеросс. Мин. общ., 1940, т. 69, вып. 1, стр. 28—40, с илл. [Совместно с Е. Н. Исаковым].
- Пермские и триасовые осадки Мангышлакского Каратау. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1940, вып. 147, стр. 51—52. Реферат.
- Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$  в полях низких концентраций. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1940, вып. 147, стр. 60. Реферат.
- Структурные связи  $\text{CO}_2$  в минералах фосфоритных фаций. Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1940, вып. 147, стр. 60. Реферат. [Совместно с А. Филипповой].
- Химический состав типовых производственных сортов фосфоритов (закономерности, корреляция). Тр. Н.-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1940, вып. 147, стр. 60. Реферат.

## 1946

- Сырьевые ресурсы туковой промышленности СССР. В кн.: Итоги работы 1919—1944. XXV лет работы НИУИФ. М.—Л., Гос. Научно-техн. хим. изд., 1946, стр. 38—63. [Совместно с И. М. Курман].

## 1947

- Глауконит как индикатор фаций. В кн.: Рефераты научно-исслед. работ за 1945 г. Отд. геол.-геогр. наук Акад. Наук СССР. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1947, стр. 38—40.
- Образование флюорита в осадочных породах. В кн.: Рефераты научно-исслед. работ за 1945 г. Отд. геол.-геогр. наук Акад. Наук СССР. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1947, стр. 37—38. [Совместно с Е. И. Соколовой].

## 1950

- Геотектоника и формирование фосфоритовых месторождений. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1950, № 5, стр. 42—68, с илл.
- Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система). Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 114, геол. сер. (№ 40), стр. 22—64, с илл. [Совместно с Е. И. Соколовой].
- Фторапатитовая система равновесий в условиях образования осадочных пород. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 114, геол. сер. (№ 40), стр. 1—21.



*Изотерма 20° С*

По доломитам и магнезитам осадочных пород существует обширная литература (около 110 работ), охватывающая главным образом геолого-генетические вопросы. Кроме того, около 30 работ носит характер химических и физико-химических исследований.

Если отбросить работы в высокотемпературных полях и в областях парциальных давлений углекислоты выше одной атмосферы, то остается 7 работ по магнезитовой системе, из которых, в сущности, лишь одна работа (Kline, 1929) является достаточно полной и формально может претендовать на «законченный» характер. Однако, как выявилось в результате наших исследований, донные фазы в полях низких и средних концентраций углекислоты определены Клайном неверно и неполно; магнезит и даже основные карбонаты магния им не были обнаружены.

В основном наши работы были проведены по методу кристаллизации (а не по методу «растворения» природных карбонатов). При этом, в отличие от кальцитовой системы, установлена высокоразвитая метастабильность карбонатно-магниевого систем и длительность спада остаточного пересыщения. Это, в свою очередь, обусловило необходимость в длительной «выдержке» систем от полугода до одного года.

Большую часть экспериментальной работы мы уделили магнезитовой системе, с целью нахождения условий кристаллизации магнезита  $MgCO_3$ , так как условия образования этого минерала в основном определяются и условиями образования смежной донной фазы — доломита. Рассмотрение этой системы, соответственно условиям техники эксперимента и характеру донных фаз, мы разбиваем на три поля: высоких, низких и средних концентраций  $CO_2$ .

### 1. Поле высоких концентраций $CO_2$ (поле несквегонита)

#### а) Система равновесий

Большинство опытов нами было проведено по следующей схеме. В 20-литровой бутылки заготавливался крепкий раствор бикарбоната магния. В отдельных пробах этого основного раствора методом ступенчатой продувки воздухом проводилась дегазация углекислоты или добавлялась  $MgO$ . В обоих случаях система переходила в пересыщенное состояние и начиналась садка соответствующей донной фазы. Несколько особняком стоит третий прием — гидролиз  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (несквегонита).

Остановимся вкратце на порядке проведения работы по этапам.

1) **Заготовка и анализ раствора  $Mg(HCO_3)_2$ .** Пропускается в суспензию  $MgCO_3+H_2O$  или  $MgO+H_2O$  при одновременном размешивании механической мешалкой  $CO_2$  из газового баллона или прибора Киппа, с газовой-распылительной насадкой (тип насадки для аэрации аквариумов). После насыщения и соответствующей «выдержки» суспензию расфильтровывают (или, лучше, после отстаивания декантируют) прозрачный раствор) и анализируют ее на  $MgO$ ,  $CO_2$ , pH и щелочной резерв. Содержание  $MgO$  и  $CO_2$  определяют обычным весовым путем.

Заготовленный прозрачный раствор бикарбоната магния разливают в сосуды по 0.5—1.0 л и разводят дистиллированной водой с расчетом получить серию растворов с начальными интервалами содержания общей  $CO_2$ , равными 500 мг/л, т. е. примерно 7000—6500—6000 и т. д. мг/л  $CO_2$ , начиная с максимальных концентраций.

После этого определяют в растворах исходный «щелочной резерв», pH и ставят на декарбонизацию.

2) Частичное удаление из системы  $\text{CO}_2$  (декарбонизация). Рекомендуются следующие технические приемы:

а) продувка атмосферным воздухом от компрессора через газово-распылительную насадку;

б) отсос  $\text{CO}_2$  с помощью масляного вакуум-насоса («холодное кипячение» системы);

в) применение добавки в систему  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  или  $\text{MgO}$  для получения малых значений  $P_{\text{CO}_2}$ ;

г) удаление путем декарбонизации  $\text{CO}_2$  в количестве от 10 до 20% от ее исходного валового содержания.

3) Постановка бутылки в термостат. Перемешивание периодическое производят от руки или механической мешалкой.

4) Периодический контроль равновесности системы. Эту операцию производят одним или двумя из следующих приемов:

а) контрольными анализами на «щелочной резерв» (титрование с 0.1 н.  $\text{HCl}$  с метил-оранжем) и определением pH;

б) кондуктометрией системы, интерферометрией и др. (которые представляют собой наиболее совершенные методы для анализа малых концентраций).

5) Расфилровка системы (после достижения ею равновесия). При этом предусматриваются специальные приемы, не допускающие улетучивания  $\text{CO}_2$  системы в воздух (или обратного захвата  $\text{CO}_2$  воздуха в опытах с малыми концентрациями  $\text{CO}_2$ ). Иногда бывает удобно применять декантацию. Твердая фаза быстро отфильтровывается на бюхнеровской воронке с сухим фильтром и промывается несколько раз спиртом или просто отжимается между листами фильтровальной бумаги. Затем она высушивается на воздухе до достижения постоянного веса.

6) Анализ равновесной жидкой фазы. При проведении этого анализа определяются контрольные показатели:

а) общее содержание  $\text{CO}_2$  весовым путем по Фрезениусу;

б) титрование 0.1 н.  $\text{HCl}$  с метил-оранжем;

в) весовое содержание  $\text{MgO}$ ;

г) pH электрометрически со стеклянным электродом;

д) удельный вес — пикнометром.

7) Анализ твердой фазы. При проведении этого анализа определяются:

а) потери веса воздушно-сухой навеской при  $105^\circ$ ;

б) потери веса навеской от  $105^\circ$  при  $800\text{—}900^\circ$ ;

в) содержание  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$ ;

г) результаты микроскопического и кристаллооптического исследования.

Кроме того, в специальных случаях получают термограммы и дебаеграммы, а в случае двухфазного осадка производят также разделение по удельному весу на центрифуге в тяжелых жидкостях.

По методу дегазации нами проведено 11 опытов, результаты которых сведены в табл. 1 и графически показаны на рис. 1 и 2.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, все 11 опытов этой серии лежат в поле несквегонита.

Для более полного представления о взаимоотношении магnezитовой и кальцитовой системы, а также для сопоставления наших опытов с предыдущими исследованиями в координатах  $\text{mg/l CO}_2 \cdot \text{MgO}$  на рис. 2 \* нанесены:

\* На рис. 1 и 2 показаны также результаты (кривые и фигуративные точки) экспериментов ряда других исследователей. Авторы данной работы иллюстрируют с помощью этих же диаграмм и многие свои другие выводы.

**Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз в системе  
(Темпера**

Номер опыта	Исходный раствор		Продолжительность процесса в часах	t °C	вы- держка в сут- ках	Равновесная жидкая фаза						
	CO <sub>2</sub> мг/л	щелочной резерв мг-экв/л				MgO		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> мг-экв/л	щелочной резерв	
						мг/л	✓	мг/л	✓		мг-экв/л	✓
1	—	—	—	20	—	9414	97.0	19104	138.2	868.4	434.2	20.83
2	—	—	—	20	138	8618	92.8	17700	133.0	804.5	358.6	19.96
3	—	—	—	20	386	7600	87.2	15640	125.0	710.9	373.3	19.32
59	13360	297.0	—	20	100	6593	81.2	13360	115.6	607.3	297.0	17.23
58	12400	277.0	—	15	204	4260	65.3	7620	87.3	346.4	183.7	13.54
31	—	308.0	3	15	63	3787	61.5	6668	81.7	300.3	163.4	12.78
30	—	308.0	1	20	63	3005	54.8	4732	68.8	215.0	123.0	11.09
32	—	308.0	6	15	56	2422	49.2	3628	60.2	164.9	93.0	9.64
33	—	308.0	8	14	56	1760	42.0	2216	47.1	100.7	57.6	7.59
39	3000	128.0	6	14	103	1698	41.2	2104	45.9	95.6	51.0	7.14
40	2000	100.0	6	15	100	1023	32.0	1260	33.5	57.3	31.0	5.57

а) кривая равновесной системы CaO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O по экспериментальным данным, приведенным в табл. 2;

Таблица 2

**Характеристика равновесной системы CaO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O**

Концентрация CO <sub>2</sub> мг/л	Парциальное давле- ние P <sub>CO<sub>2</sub></sub> атм.	°C	№№ точек	Авторы
От 10.12 до 225	—	16—20	11—56	Тильманс и Геблейн (1912);
От 0.0313 до 44.820	от 3.16 · 10 <sup>-14</sup> до 2.15 · 10 <sup>-4</sup>	16	1—10	Джонстон и Вильямсон (1916)
До 2317	от 0.00031 до 0.9684	25	57—58	Фрер и Джонстон (1929)

б) кривая Клайна (Kline, 1929) для равновесной системы MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 25° C;

в) кривая А. В. Казакова, полученная им в 1948 г. для равновесной системы MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 20° C.

Из этих трех равновесных кривых, полученных при комнатных температурах и обычных давлениях, вытекает, что:

1) кривые («б»), («в») для магний-карбонатной системы (20° C) имеют вид ломаных прямых (изломы в двойных точках А, А<sub>1</sub>, В несквегонита с основным карбонатом магния) и дают не менее четырех донных фаз (развитое комплексобразование основных карбонатов магния);

2) кривая («а») для кальций-карбонатной системы имеет совершенно другой вид и расположена левее при меньших концентрациях MgO и, следовательно, меньших значениях щелочного резерва; на всем диапазоне, вплоть до парциального давления углекислоты в 1 атмосферу, кривая

MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O в поле высоких концентраций углекислоты  
тура 20 °C)

Коэффициенты			Твердая донная фаза					Минералы (формулы)
pH	CO <sub>2</sub> MgO	CO <sub>2</sub> щелочной резерв	MgO	CO <sub>2</sub>	потери веса		Σ	
					105° возд.-сух.	900° 105°		
в % на возд.-сухую навеску								
—	2.03	2.00	—	—	—	—	—	MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O (несквегонит)
7.58	2.05	2.02	—	—	—	—	—	То же
7.46	2.05	1.91	—	—	—	—	—	» »
7.80	2.03	2.04	—	—	—	—	—	» »
7.98	1.79	1.88	29.44	32.40	29.70	8.46	100.0	» »
7.95	1.76	1.84	28.93	32.01	26.59	11.76	99.29	» »
8.10	1.57	1.75	23.50	25.30	40.70	10.02	99.52	MgCO <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O (лансфордит)
8.35	1.50	1.77	22.92	24.60	48.18	3.52	99.22	То же
8.75	1.26	1.75	19.55	21.85	47.66	9.94	99.00	» »
8.92	1.24	1.87	29.90	31.90	21.83	16.29	99.92	MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O (несквегонит)
9.10	1.23	1.85	35.00	33.40	15.00	16.20	99.60	То же

в сущности показывает только одну равновесную донную фазу — CaCO<sub>3</sub>; \* эта система, в отличие от Mg-карбонатной системы, характеризуется отсутствием комплексобразования.

Уместно здесь отметить, что все теоретические расчеты (формулы) состояния насыщенности или ненасыщенности Ca-карбонатных систем (и природных вод) кальцитом, исчисленные на основе констант диссоциации и произведений растворимости, ни в коем случае нельзя механически переносить на Mg-карбонатную систему, а также и на смешанные Ca—Mg-карбонатные системы, что нередко встречается в литературе. При современном состоянии наших знаний самая попытка определять этим методом степень насыщенности природных вод магнезитом и доломитом является теоретически совершенно необоснованной и ложной.

Отметим также ряд дефектов работы и диаграммы Клайна (рис. 1). Так, равновесные донные фазы, соответствующие точкам №№ 1—4, определены им как брусит Mg(OH)<sub>2</sub>, тогда как, по нашим данным, эти фигуративные точки лежат в поле основных карбонатов магния.

Затем несквегонитовая часть кривой спускается, по Клайну, до точки № 12; между тем, по нашим данным, весь интервал диаграммы между точками №№ 12—17 лежит еще в поле основных солей магния, и, следовательно, несквегонитовый отрезок кривой начинается значительно выше (двойная точка A нашей диаграммы).

Даваемый Клайном парагенезис брусита Mg(OH)<sub>2</sub> и несквегонита MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O в переходной точке между №№ 11—12 грубо неверен; Клайн, изучая систему MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O, совершенно упустил развитую область основных карбонатов магния, переходную между бруситом и несквегонитом.

Все эти дефекты в работе Клайна в основном объясняются кратковременностью «выдержки» опытов (3—5 дней) по сравнению с нашими опы-

\* Донной фазе Ca(OH)<sub>2</sub> соответствует ничтожный начальный отрезок. Двойная точка Ca(OH)<sub>2</sub>+CaCO<sub>3</sub>, по Джонстону, отвечает парциальному давлению углекислоты P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=3.16·10<sup>-14</sup> против 3.1·10<sup>-4</sup> атм. в атмосферном воздухе.

тами, продолжавшимися от 2 месяцев до 1 года. За столь короткий промежуток времени, какой имел место в опытах Клайна, конечно, не могло

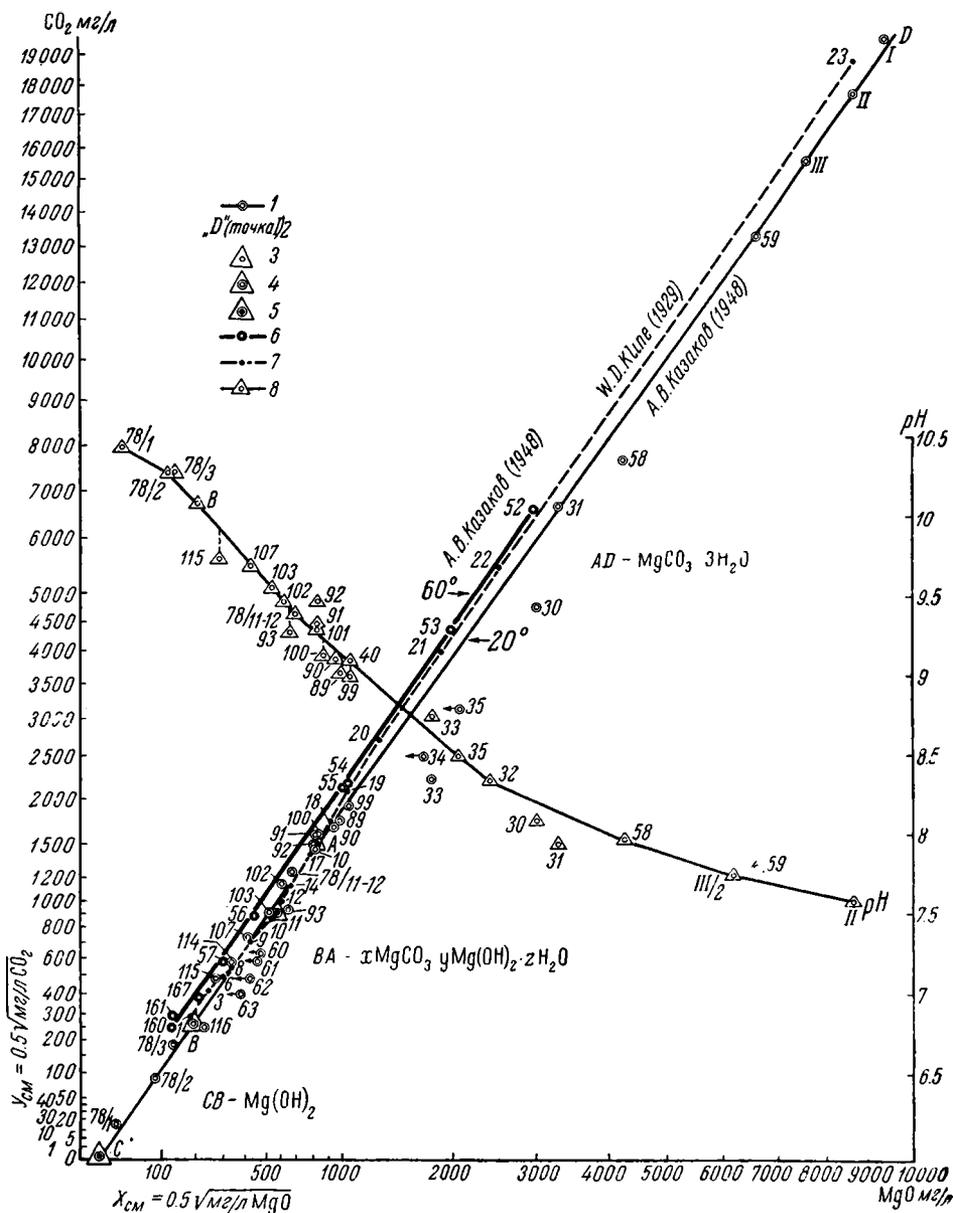


Рис. 1. Обзорная диаграмма системы равновесий  $MgO-CO_2-H_2O$  ( $P_{CO_2}$  от 0 до 1 атм): 1 — изотерма  $20^\circ C$  (Казанов А. В., в 1948); 2 — фигуративная точка D при  $P_{CO_2} \approx 1$  атм ( $CO_2$  — 19104 мг/л,  $MgO$  — 9414 мг/л, A — 434.2 мг-экв/л; донная фаза  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ); 3 — двойная точка A ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  + основной карбонат магния); 4 — двойная точка B [основной карбонат магния +  $Mg(OH)_2$ ]; 5 — точка C [ $Mg(OH)_2$  при  $P_{CO_2} = 0$  атм]; 6 — изотерма  $60^\circ C$  (Казанов А. В., в 1948); 7 — изотерма  $25^\circ C$  (Kline W. D., 1929); 8 — кривая значений pH системы  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $20^\circ C$  (Казанов А. В., в 1929).

быть достигнуто должное равновесие между раствором и донными фазами (см. наши результаты по скоростям спада остаточного пересыщения, приведенные на рис. 7 и 11).

## б) Минералогия несквегонита и лансфордита

1. Несквегонит —  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ . В 1888 г. Гент и Пенфильд обнаружили вблизи Лансфорда (Пенсильвания) в угольных шахтах Несквегонинг новый минерал в составе сталактитов и назвали его несквегонитом. Ранее найденный здесь же одним из них минерал лансфордит (Genth, 1888) оказался весьма неустойчивым при повышении темпера-

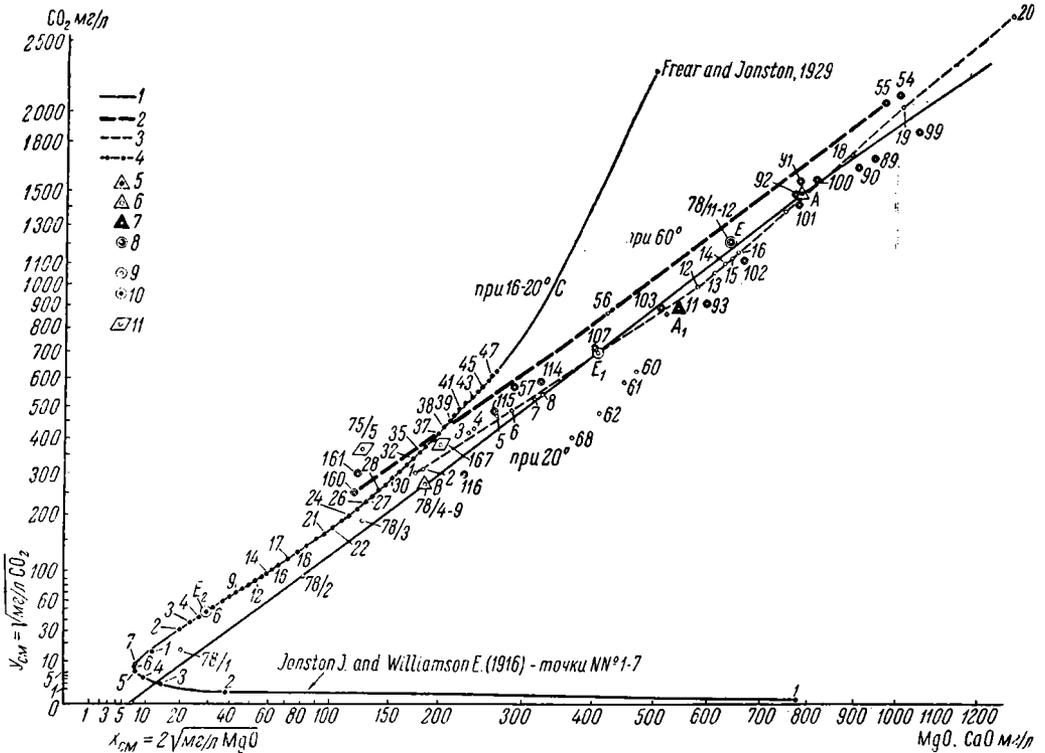


Рис. 2. Динамика системы равновесий:

1 — кривая равновесий в системе  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $20^\circ C$  (Казанов А. В., 1948); 2 — кривая равновесий в системе  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $60^\circ C$  (Казанов А. В., 1948); 3 — кривая равновесий в системе  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $25^\circ C$  (Kline W. D., 1929); 4 — кривая равновесий в системе  $CaO-CO_2-H_2O$  при  $16-20^\circ C$  (Tillmans J. u. Heublein, 1912; Jonston J. a. Williamson E., 1916); 5 — двойная точка А ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  + основной карбонат магния; Казанов А. В.); 6 — двойная точка В (основной карбонат магния +  $Mg(OH)_2$ ; Казанов А. В.); 7 — двойная точка А<sub>1</sub> ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  + основной карбонат магния; Kline W. D., 1929); 8 — точка Е (основной карбонат магния в равновесии с  $CO_2$  атмосферного воздуха; Казанов А. В., 1948); 9 — точка Е<sub>1</sub> (Kline W. D., 1929); 10 — фигуративная точка Е<sub>2</sub> системы  $CaO-CO_2-H_2O$  в равновесии с  $CO_2$  атмосферного воздуха (Tillmans J. u. Heublein, 1912); 11 — фигуративные точки магнезита в системе  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $60^\circ C$  (Казанов А. В.).

туры и летом того же года при  $t^\circ = 32^\circ C$  распался и перешел в крипнокристаллический опаловидный мелоподобный несквегонит  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ .

Вскоре были найдены и псевдоморфозы несквегонита по лансфордиту.

**Основные свойства несквегонита.** По Генту и Пенфильду, несквегонит кристаллизуется в ромбические призмы, имеющие размеры до 10 мм в длину и до 2 мм в толщину:

$c \{001\}$ ,	$b \{010\}$ ,	$m \{110\}$ ,	$d \{011\}$	$2E = 83^\circ 55' Li$
$d : d$	$d : b$	$m : m$	$m : m$	$2E = 84^\circ 15' Na$
$49^\circ 6'$	$65^\circ 27'$	$65^\circ 36'$	$114^\circ 24'$	

Твердость его равна 2.5. Минерал довольно устойчив на воздухе. Даже над  $H_2SO_4$  через 3 суток потеря веса составляет лишь 0.1%.

Результаты анализа (среднее из данных для трех образцов):

	Весовые %		Молярные отношения	
%	MgO	29.22	1.06	} $MgCO_3 \cdot 3H_2O$
	CO <sub>2</sub>	30.22	1.00	
	H <sub>2</sub> O	40.32	3.26	

Синтетические кристаллы несквегонита были получены и описаны еще Клапротом в 1808 г. и Берцелиусом в 1835 г. Более точное их кристаллографическое описание дал Мариньяк в 1855 г. По последним данным Фенольо, относящимся к 1935 г.,  $a : b : c = 0.6438 : 1 : 0.4518$ .



Рис. 3. Микрофотография осадка несквегонита  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ . Опыт № 1. Увел. 40. Николи скрещены.

В табл. 3 приведены оптические показатели и удельный вес несквегонита.

Таблица 3

Удельный вес и оптические характеристики несквегонита

Уд. вес	Сис-тема	Оптич. знак	$N_p$	$N_m$	$N_g$	$N_g - N_p$	2V	Автор
1.83 (Туле)	Ромб.		1.495	1.501	1.526	0.031	—	} Гент и Пенфильд (1890)
1.852 (пикнометр, алкоголь)								
1.875	—	—	—	—	—	—	—	} Беркарт (1881)
1.808	—	—	—	—	—	—	—	
1.84	Ромб.	(—)	1.412	1.501	1.526	0.114	53°	} Ларсен (1934)
1.854		(—)						
—	—	(—)	—	от 1.474 до 1.557	—	—	—	Лейтмейер (1911)
1.842	Ромб.	(—)	1.417	1.503	1.527	0.110	53°3'	Балло (1922)
								Сезаро (1910)

Наши наблюдения и исследования осадков несквегонита во всех одиннадцати опытах (табл. 1) обнаружили наличие хорошо образованных прозрачных ромбических удлиненных призм с слабо развитыми пирамидальными гранями (см. рис. 3).

Пикнометрический удельный вес ( $D_{20}^4$ ) кристаллического несквегонита определен был в трех опытах: № 58=1.823, № 38=1.873, № 6=1.847.

На крупнокристаллическом осадке несквегонита, полученном из опыта № 58, доведенном до воздушно-сухого состояния, были проведены определения потери  $\text{CO}_2$  при нагревании (табл. 4).

Таким образом, углекислота в минерале более прочно молекулярно связана, чем низкотемпературная (до  $110^\circ$ )  $\text{H}_2\text{O}$ .

При сушке при  $t=110^\circ \text{C}$  грани кристаллов несквегонита теряют свой первоначальный блеск и начинают становиться матовыми.

*Дебаеграмма несквегонита.* В целях диагностики несквегонита нами была получена его дебаеграмма. Сопоставление результатов нашего измерения с результатами, полученными Хандельтом, Фриммом и Фремелем, приведено в табл. 5.

*Структурно-химическая формула.* Работ по определению структуры кристаллической решетки несквегонита в литературе не имеется. Что касается структурной формулы несквегонита, то в этом отношении известны следующие мнения. Обычно в минералогии несквегону придают формулу  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  («тригидрат карбоната магния»). Однако американский химик Уэллс (Wells) еще в 1915 г. рассматривал несквегонит как основной бикарбонат магния  $\text{MgOH} \cdot \text{HCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Значительно позднее, в 1938 г., вышла работа известного немецкого химика-галурга Д'Анса, совместно с Глоссом, о природе несквегонита и основных карбонатов магния. Приводим его основные выводы (D'Ans u. Gloss, 1938):

1) Хорошо кристаллизующийся  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  представляет метастабильную фазу; при комнатной температуре на воздухе и даже под водой он медленно теряет  $\text{CO}_2$  и переходит в известный основной карбонат  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  типа артинита. При более высокой температуре этот процесс происходит значительно быстрее; так, при кипячении с водой 5 г кристаллического  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  переход его в основной карбонат магния заканчивается через 70 минут.

2) В свою очередь и основной карбонат магния  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , по Д'Ансу, является метастабильным и в термостате в открытом сосуде переходит в «хорошо окристаллизованный магнезит»:

при  $65^\circ \text{C}$  реакция заканчивается через 7 недель;  
при  $55^\circ \text{C}$  » » » 4 месяца.

Таблица 4

Потеря воздушно-сухим крупнокристаллическим несквегонитом (из опыта № 58)  $\text{CO}_2$  и мелкокристаллическим (из опытов №№ 38 и 59)  $\text{H}_2\text{O}$  при нагревании

(Продолжительность нагревания была равна 1.5 часа)

°C	Потери в % от воздушно-сухой навески		
	оп. № 58	оп. № 38	оп. № 59
	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
60	0	2.3	—
80	—	14.3	—
100	0	16.5	—
105	—	17.3	—
110	0.20	19.0	14.5
140	2.01	—	—
900	—	33.6	—

Дебаеграмма несквегонита  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$   
(Синтетический образец из опыта № 58, высушенный при  $60^\circ C$ )

Номера линий	По А. В. Казакову		По данным работы Хандельт, Фримм и Фремель (Handelt, Frimm a. Fremel, 1938)		Номера линий	По А. В. Казакову		По данным работы Хандельт, Фримм и Фремель (Handelt, Frimm a. Fremel, 1938)	
	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>hkl</sub>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>hkl</sub>		<i>l</i>	<i>d</i> <sub>hkl</sub>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>hkl</sub>
1	Сильная	7.119	—	—	22	Сильная	1.549	0.12	1.55
2	Очень сильная	6.351	1.00	6.5	23	Средняя	1.506	0.08	1.50
3	Очень слабая	4.974	0.08	4.96	24	Средняя	1.460	0.08	1.450
4	Сильная	4.022	—	—	25	Средняя	1.434	0.08	1.430
5	Очень сильная	3.807	0.80	3.86	26	Средняя	1.383	0.08	1.390
6	Средняя	3.548	0.16	3.58	27	Слабая	1.349		
7	Средняя	3.213	0.16	3.23	28	Средняя	1.332		
8	Очень сильная	2.998	0.24	3.02	29	Средняя	1.284		
9	Сильная	2.772	0.16	2.77	30	Средний сливающийся тройник	1.271		
10	Сильная	2.608	0.48	2.61			1.257		
11	Очень сильная	2.483	0.40	2.51			1.247		
12	Слабая	2.339	0.08	2.35	31	Слабая	1.229		
13	Слабая широкая	2.244	—	—	32	Слабая широкая	1.177		
	Сильная широкая	2.158	0.16	2.17			1.158		
	Слабая широкая	2.114	—	—	33	Слабая	1.144		
14	Средняя	2.006	0.08	2.01	34	Слабая	1.121		
15	Очень сильная	1.915	0.32	1.92	35	Средняя	1.108		
16	Средняя	1.833	0.08	1.83	36	Средняя	1.096		
17	Сильная	1.803	0.24	1.79	37	Слабая	1.081		
18	Средняя	1.715	0.16	1.71	38	Слабая широкая	1.070		
19	Средняя	1.672	—	—	39	Средняя	1.057		
20	Слабая	1.620	0.08	1.64			1.037		
21	Слабая	1.580	—	—					

Последние линии не измерены

3) Для решения вопроса о структурной формуле Д'Анс определял упругость  $CO_2$  кристаллов несквегонита в дифференциальном тензиметре с ртутным затвором (системы Бремер-Фроейн), в термостате при  $34^\circ C$ ; через 208 суток тензиметр показал давление  $CO_2$  в 950 мм ртутного столба; остаток представлял собою смесь основного карбоната магния +  $MgCO_3$ . Давление  $CO_2$  основного карбоната магния при  $34^\circ C$  очень мало (единицы миллиметров ртутного столба). Магнезит (синтетический и природный) при этом не обнаруживает измеримой упругости  $CO_2$  и даже при длительном кипячении с водой не дает заметного выделения  $CO_2$ .

4) В связи с быстрым отщеплением  $CO_2$  при нагреве Д'Анс рассматривает несквегонит как слабое взрывчатое вещество и дает этому минералу формулу «основного бикарбоната магния»:



т. е. подтверждает взгляд Уэллса [и еще более раннее высказывание по этому вопросу Дэвиса (Davis, 1906). — *Ред.*].

Термограммы несквегонита. Полученная нами дифференциальная термограмма (рис. 4) свежих кристаллов несквегонита (из опыта 1,

табл. 1) оказалась весьма характерной и расшифровывается следующим образом:

- 220 — 222° С — эндотермический пик выделения кристаллизационной воды ( $2\text{H}_2\text{O}$ );  
 508 — 525° С — экзотермический «взрывной» эффект (по Д'Ансу, этот эффект обусловлен выделением  $\text{CO}_2$ ); однако удаление углекислоты происходит в действительности с поглощением тепла (эндотермически); не исключена возможность, что экзотермический эффект обусловлен образованием магнезита согласно реакции:  $\text{MgOH}\cdot\text{HCO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

[Следующая за экзотермическим «взрывным» эффектом резко выраженная эндотермическая реакция с максимумом при 575° явно связана с разложением при нагревании магнезитовой группировки в составе продук-

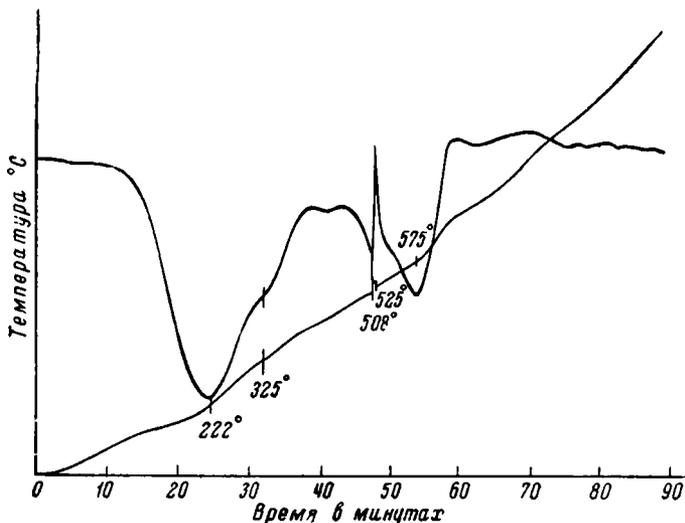
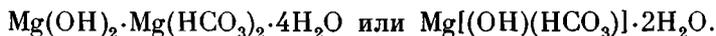


Рис. 4. Термограмма несквегонита.

тов термического превращения несквегонита. Однако выделение углекислоты из несквегонита началось еще раньше — при 480°, чему соответствует резкое эндотермическое погружение кривой вплоть до 508°, когда произошел экзотермический «взрыв». Отметим, что такая же резкая эндотермическая реакция с пиком при 570—590° имеется на кривой нагревания чистого природного гидромагнезита (рис. 5) и соответствует она удалению  $\text{CO}_2$  (Сердюченко, 1949).

На кривой нагревания несквегонита (рис. 4) имеется еще одна слабая эндотермическая реакция («седловинка» с пиком при  $\approx 430^\circ$ ), которая соответствует распаду гидроксильных групп. Ее мы можем сопоставить с эндотермической реакцией (с максимумом при 450°) у отмеченного выше кавказского гидромагнезита, который около этой температуры теряет свою конституционную воду (разложение OH-групп). При 520—540° у гидромагнезита имеется и сильно выраженный экзотермический пик, аналогичный таковому у несквегонита.

Большое сходство в термическом поведении несквегонита и гидромагнезита  ${}^4\text{Mg}_5[(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  говорит в пользу того, что несквегонит является «основным бикарбонатом магния» с формулой:



После того как настоящая работа была уже выполнена, появилась в печати статья Бэка (Beck, 1950) с данными по термическому исследованию магниезальных гидрокарбонатов: несквегонита, лансфордита, гидромагнезита, артинита и др. (рис. 6). Кривая нагревания несквегонита из Несквегонинг аналогична полученной А. В. Казаковым для синтезированного им несквегонита и имеет много общих черт с термическими кривыми лансфордита (погруженного при нагревании в масло), гидромагнезита, артинита. Для всех этих минералов, кроме эндотермического выделения гидратной воды, характерно наличие эндотермической остановки около 400°, соответствующей разложению групп Mg—ОН, и больших эндотермических эффектов в интервале 470—610°, соответствующих удалению углекислоты и прерываемых несквегонита, лансфордита и гид-

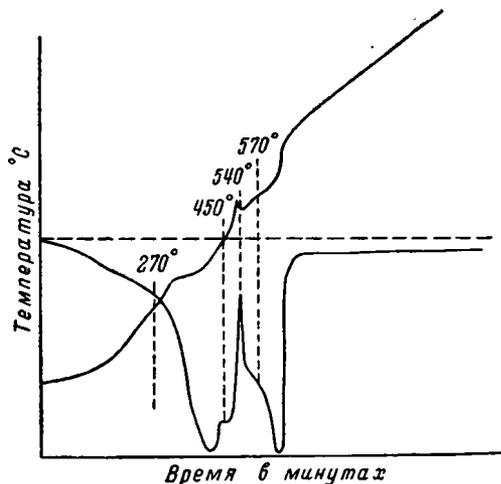


Рис. 5. Кривая нагревания кавказского гидромагнезита (Сердюченко, 1949).

резкими экзотермическими пиками у ромагнезита и слабым — у артинита. Бэк также рассматривает несквегонит как основной бикарбонат магния и считает, что кристаллизация периклаза из аморфной (?) MgO, образовавшейся от разложения Mg—ОН группировок, вызывает резкие экзотермические реакции при температуре около 500°. Рентгенограммы продуктов нагрева при 515° показали появление в них периклаза.

Мы должны отметить, что экзотермические «взрывы» с образованием периклаза не свойственны гидроксилсодержащим магниезальным минералам с малым содержанием углекислоты (гидроталькит, пироурит, стихтит и др.) или с ее полным отсутствием (брусит). С другой стороны, сама экзотермическая реакция происходит обычно уже после того, как углекислота начала выделяться. Вполне возможно, что периклаз выкристаллизовывается здесь в присутствии углекислого газа (минерализатора!). — Ред.]

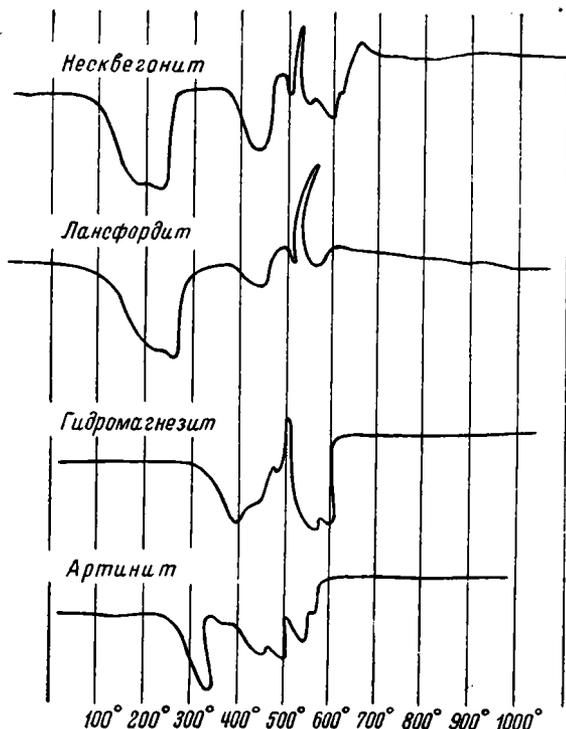


Рис. 6. Дифференциальные кривые нагревания основных гидрокарбонатов магния (Beck, 1950).

2. Лансфордит —  $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ . Во всех одиннадцати опытах получения стабильного несквегонита, приведенных в табл. 1, первой выпадающей донной фазой был крупнокристаллический лансфордит. На рис. 7 дана зарисовка, произведенная по наблюдениям с микроскопом. Средние размеры кристаллов составляют от 80 до 200 микрон. Эта донная фаза при обычных комнатных температурах (15—20° С) оказалась весьма неустойчивой и обычно через 1—2 суток переходила обратно в раствор и замещалась вновь выпадающими стабильными кристаллами несквегонита  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ .

В 1915 г. Юнг исследовал залежи гидромагнезита в Этлин в Канаде и обнаружил в пустотах и на поверхности ряда образцов тонкую (около 1 мм) корочку кристаллического белого минерала, оказавшегося лансфордитом (Young, 1915). Измерение кристаллов на гониометре показало моноклиническую сингонию минерала; были найдены формы (100), (010), (120), (111), (101), (102), (302), (011), (321), (328) и (001).

Из весьма скудных литературных данных по лансфордиту и из наших наблюдений можно установить с достоверностью следующее:

а) лансфордит парагенетически встречен совместно с несквегонитом в форме сталактитов

Таблица 6

Удельный вес, кристаллографические и оптические характеристики лансфордита  $MgCO_3 \cdot 5H_2O$

Образец	Система	a	b	c	$\angle \beta$	Уд. вес	$N_g$	$N_m$	$N_p$	$N_g - N_p$	2V	Автор
Синтетический* Из Этлин в Канаде	Монокл.	1.632	1	0.968	78°11'	1.73	1.508	1.470	1.457	0.051	60°37'	Сезаро (1910)
							1.507	1.468	1.456	0.051	59°30'	Пуатевен (1924)
Из Этлин в Канаде	Монокл.	1.6529	1	0.9722		от 1.692 до 1.688 15°С	1.502	1.476	1.456	0.046		Лейтмейер (1916)
							1.508	1.469	1.456	0.052	59°48'	Гапон (1928) Фенольо (1936)

\* «Moressée carbonate»

в антрацитовых копях в Несквегонинге около Лансдорфа в Пенсильвании, а также в форме тонких корочек на гидромагнезите в Этлии в Канаде;

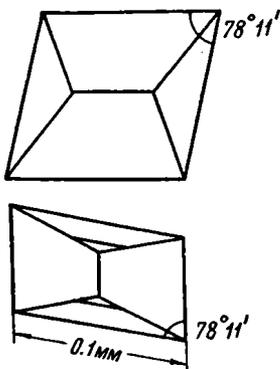


Рис. 7. Кристаллы лансфордита.

б) лансфордит не может являться фазой, смежной с интересующим нас магнезитом;

в) поле устойчивого лансфордита, повидимому, лежит в более низких температурных областях.

[Минерал оптически положительн. Термическое его поведение (см. рис. 6) показывает его большую близость к несквегониту и принадлежность к основным бикарбонатам магния. — Ред.]

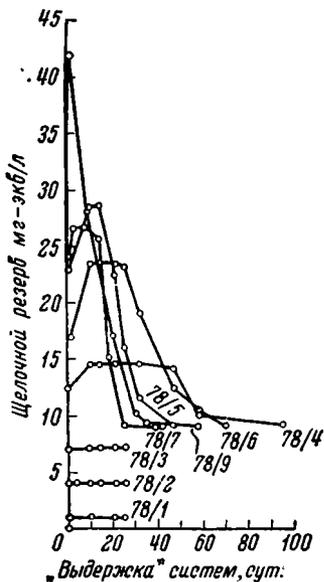
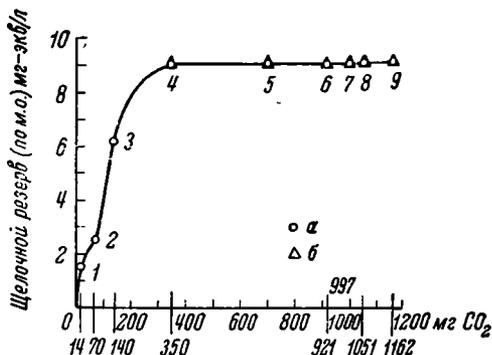


Рис. 9. Динамика щелочного резерва системы  $MgO-CO_2-H_2O$  в процессе взаимодействия водной суспензии  $Mg(OH)_2$  с возрастающими дозами  $CO_2$ .



(На 50 мл суспензии  $Mg(OH)_2$  с сод. 1120 мг MgO добавлено мг  $CO_2$ )

Рис. 8. «Кривая равновесного титрования» суспензии  $Mg(OH)_2$  посредством водного раствора  $CO_2$ .

Донные фазы: а —  $Mg(OH)_2$ ; б —  $Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3$ ,  $Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$  (двойные точки). 1 — 78/1, pH = 10.46; 2 — 78/2, pH = 10.40; 3 — 78/3, pH = 10.35; 4 — 78/4, pH = 10.17; 5 — 78/5, pH = 10.00; 6 — 78/6, pH = 10.18; 7 — 78/7, pH = 9.86; 8 — 78/9; 9 — 78/6, pH = 10.06 ср.

В табл. 6 приведены удельный вес, кристаллографические и оптические характеристики лансфордита  $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ .

## 2. Поле низких концентраций $CO_2$

После того как было выяснено, что в полях высоких равновесных концентраций  $CO_2$  (от 260 мг/л и выше) и щелочного резерва (31.0 мг-экв/л и выше) устойчивой донной фазой в изотерме  $20^\circ C$  является несквегонит, решено было обследовать крайние поля низких концентраций  $CO_2$  и щелочного резерва, с целью выявления полей устойчивости  $Mg(OH)_2$  и основных карбонатов магния.

Схема опытов состояла в следующем. Была изготовлена водная суспензия  $Mg(OH)_2$  с содержанием 22.4 г/л MgO. В каждом опыте к 50 мл данной суспензии (с содержанием 1120 мг MgO) прибавлялись все возрастающие дозы углекислой воды с содержанием 1400 мг/л  $CO_2$ . Сосуды, содержащие различные дозы  $CO_2$ , взбалтывались и оставлялись до достижения в них равновесного состояния. Контроль системы состоял в определении щелочного ре-

зерва и рН. «Выдержка» систем продолжалась обычно от одного до двух месяцев, что было достаточно для достижения ими физико-химического равновесия (рис. 8 и 9).

Результаты девяти опытов приведены в табл. 7.

Из полученных результатов могут быть сделаны следующие выводы:

1) В системе  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $20^\circ C$  донная фаза брусит  $Mg(OH)_2$  устойчива в пределах равновесных концентраций  $CO_2$  в растворе от 0 до 270 мг/л. При увеличении содержания  $CO_2$  в равновесном растворе ее избыток начинает выпадать в осадок в форме основного карбоната магния (артинит), образуя двухфазный осадок с бруситом. Кривая нагревания брусита приведена на рис. 10.

[Расчет химического состава смеси брусита и основного гидрокарбоната магния показывает, что эта смесь состоит из трех частей  $Mg(OH)_2$  и одной части  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 1.5H_2O$ . Последний минерал содержит вдвое меньше кристаллизационной воды, чем типичный артинит, однако

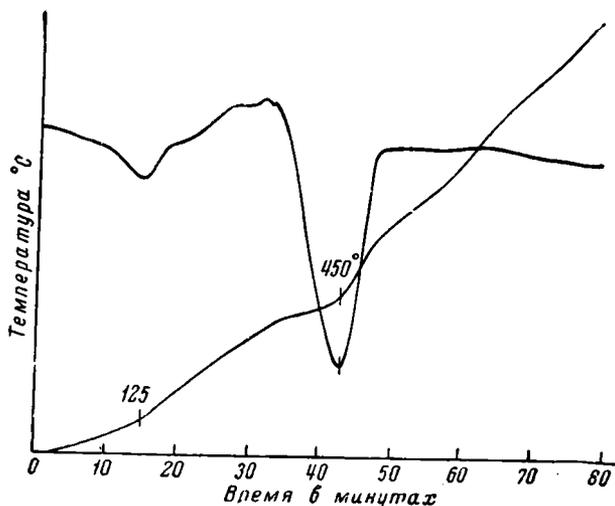


Рис. 10. Термограмма брусита.

Бэк (Beck, 1950) приводит для артинита из Невады формулу  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . Д'Анс и Глосс (D'Ans u. Gloss, 1938) отмечают переход несквегонита в основной карбонат магния —  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . — Ред.].

2) Гидрохимические показатели равновесного раствора изотермы  $20^\circ C$  системы  $MgO-CO_2-H_2O$  с двухфазным осадком  $Mg(OH)_2$  + основной карбонат магния (артинит) отвечают (среднее из 5 опытов):

Двойная точка В	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	Щелочной резерв мг-экв/л	рН
(рис. 1)	185	270	9.06	10.10

Кроме того, было произведено определение парциального давления  $CO_2$  в газовой фазе системы  $MgO-CO_2-H_2O$  в опытных сосудах над равновесными растворами:

№№ опытов	CO <sub>2</sub> газовой фазы мг/л	объемн. %
78/4	0.12	0.006
78/6	0.20	0.010
78/8	0.20	0.011
78/9	0.22	0.011

**Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз  
(Темпера**

Номер опыта	Реактивы				Равновесная жидкая						
	Mg(OH) <sub>2</sub> суспензия мл	H <sub>2</sub> O мл	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O мл	CO <sub>2</sub> мг	выдержка в сутках	MgO		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> мг-эпв/л	
						мг/л	√	мг/л	√		
78/0	50	—	0	0	—	6.9	2.627	0	—	0	
78/1	50	740	10	14	25	20	4.47	16	4.00	0.73	
78/2	50	700	50	70	25	80	8.84	88	9.38	4.0	
78/3	50	650	100	140	25	125	11.18	184	13.56	3.36	
78/4	50	500	250	350	64	180	13.40	296	16.43	} ср. 9.06	
78/5	50	250	500	700	54	180	13.40	296	16.43		
78/6	50	750	800	560	42	180	13.40	300	17.31		
78/7	50	550	700	494	42	196	14.00	—	—		
78/8	50	25	650	1038	58	180	13.40	246	15.68		
78/9	50	0	350	1118	58	195	14.00	244	15.62		
78/11	400 мг	500	Продувка		80	640	25.30	1152	35.39		} 52.3
78/12	MgO	500	воздухом		81	640	25.30	1152	35.39		

Таким образом, содержание CO<sub>2</sub> в газовой фазе над равновесным раствором системы MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O, донная фаза которого отвечает парагенезу Mg(OH)<sub>2</sub>+основной карбонат магния, втрое меньше содержания CO<sub>2</sub> в атмосферном воздухе. Это предопределяет невозможность устойчивости брусита Mg(OH)<sub>2</sub> в открытых водоемах, газообмен которых непосредственно происходит с атмосферой, и неизбежность дальнейшей карбонизации брусита до основных карбонатов магния.

3) Для определения равновесной системы MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O в контакте с углекислотой атмосферного воздуха были поставлены два опыта с продувкой воздухом в суспензии Mg(OH)<sub>2</sub> (№ 78/11) и MgO (№ 78/12). Опыты продолжались около 3 месяцев. Как и следовало ожидать, оба опыта дали одну и ту же фигуративную точку состава (табл. 7).

Обращают на себя внимание достигнутые при этом высокий щелочной резерв, рН, концентрация CO<sub>2</sub> и MgO.

Донная фаза опытов №№ 78/11 и 78/12 — слабо поляризирующая однородная тонкозернистая чешуйчатая масса с  $N_m > 1.507$  и  $< 1.517$ .

[Химический состав этой донной фазы (табл. 7) точно отвечает составу гидромагнезита, и этот искусственный минерал имеет формулу — Mg<sub>3</sub>[(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] · 4H<sub>2</sub>O. Светопреломление его несколько ниже, чем у природного гидромагнезита ( $N_g=1.540 \pm$ ,  $N_p=1.528 \pm$ ), за счет, повидимому, менее совершенной раскristаллизации донного осадка. — *Ред.*].

### 3. Поле средних концентраций CO<sub>2</sub>

Для опытов кристаллизации донных фаз в полях средних концентраций углекислоты были использованы два приема:

- а) метод пересыщения растворов магнием (опыты №№ 60—63);
- б) метод гидролиза несквегонита (опыты №№ 99—116 и 89—93).

в системе  $MgO-CO_2-H_2O$  в поле низких концентраций углекислоты  
тура 20° С)

фаза		Коэффициенты			Твердая донная фаза				Минерал (формулы)	
щелочной резерв	мг-экв/л	√	$\frac{CO_2}{MgO}$	$\frac{CO_2}{\text{щелочной резерв}}$	MgO	CO <sub>2</sub>	потеря веса $\frac{900^\circ}{105^\circ}$	Σ		
									в % на возд.-сухую навеску	
0.35	0.591	—	0	0					Брусит $Mg(OH)_2$	
1.51	1.23	10.46	0.80	0.48	65.66	1.02	33.40	100.08		
4.03	2.01	10.30	1.10	0.99	67.64	0.89	31.43	99.96		
6.25	2.50	10.30	1.47	1.34	67.53	1.43	31.04	100.00		
9.09	3.01	10.17	—	—	—	—	—	—		
9.06	3.01	10.00	1.46	1.00	57.52	14.64	27.84	100.00		
9.06	3.01	10.06			—	—	—	—		—
9.06	3.01	9.86			—	—	—	—		—
9.07	3.01	10.18			ср.	—	—	—		—
9.07	3.01	10.25			—	—	—	—		—
27.1	5.19	9.39	1.80	1.94	43.25	37.66	19.10	100.01	[Гидромагнезит $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . — <i>Ред.</i> ]	
26.7	5.19				—	—	—	—		—

#### а) Метод пересыщения растворов магнием

Метод кристаллизации из пересыщенных магний-ионом растворов выполнялся для серии опытов №№ 60—63 следующим образом. Равновесный раствор опыта № 58 разбавлялся водой (табл. 8), и к 2 л разбавленного раствора добавлялся 1 г порошка  $MgO$ ; полученная суспензия взбалтывалась 30 минут и тотчас расфильтровывалась. Прозрачный фильтрат, пересыщенный  $Mg$ -ионом (табл. 8), ставился на кристаллизацию.

Специальные опыты показали, что этот процесс насыщения системы  $Mg$ -ионами можно вести и более продолжительное время — до 2 часов, так как обратный процесс кристаллизации в этих условиях наступает не ранее 4 часов от начала обработки испытуемого раствора порошком окиси магния.

Анализ показателей жидкой фазы и положение фигуративных точек на диаграмме (рис. 11) ясно показали, что расфильтровка опытов №№ 60—63 была выполнена преждевременно: система еще была несколько пересыщена  $Mg$ -ионом; следствием этого и явились завышенные (против равновесных) величины  $MgO$ , pH и щелочного резерва.

Ни в одном из опытов магнезит в твердой фазе не был обнаружен. В опыте № 62 наблюдались ромбоэдрические кристаллы, размером 3—22  $\mu$ ,  $N_p=1.631$ ,  $N_y=1.646$ ,  $N_z=1.646$  с низким двуупреломлением  $N_y-N_z=0.015$ .

#### б) Метод гидролиза несквегонита

Гидролиз несквегонита производится двумя вариантами.

Первый вариант (опыты №№ 99—116) состоял в следующем. К навескам по 1.5 г несквегонита прибавлялось по 1 л растворов бикарбоната магния с понижающимися концентрациями  $MgO$  и  $CO_2$  — до дистилли-

рованной воды включительно (табл. 9); растворы ставились на «выдержку» (от 84 до 169 суток), с ежедневным (утро и вечер) взбалтыванием. Периодически производился контроль раствора (щелочной резерв, pH) и донной фазы (микроскопия). По наступлении равновесия системы расфил-

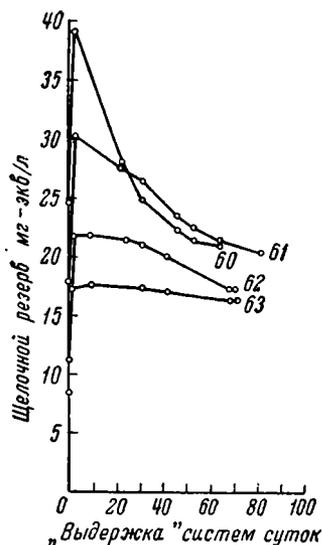


Рис. 11. Скорость кристаллизации основных карбонатов магния из пересыщенных Mg-ионом растворов (система  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $20^\circ C$  в полях средних концентраций).

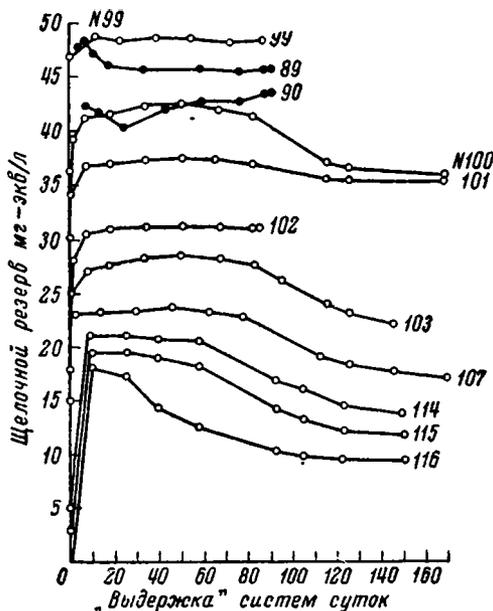


Рис. 12. Динамика щелочного резерва в процессе гидролиза несквегонита.

тровывались и поступали в окончательный анализ (табл. 9; рис. 12).

Второй вариант (опыты №№ 89—93) представлял собой усложнение перво-

го — за счет дополнительного насыщения исходных растворов магнием (см. опыты №№ 60—63, табл. 8).

### в) Обсуждение полученных результатов

Из приведенных выше данных видно, что в изотерме  $20^\circ C$  системы  $MgO-CO_2-H_2O$  поле несквегонита начинается с двойной точки *A*, отвечающей параметрам ликвидуса:

Двойная точка	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	Щелочной резерв мг-экв/л	pH
<i>A</i>	784	1521	36.0	ок. 9.26

и продолжается в сторону более высоких концентраций, прослеженных до значений:

Опыт № 1	9414	19104	434.2	ок. 7.40
----------	------	-------	-------	----------

Вниз от крайней (двойной) точки *A* несквегонитового поля начинается поле основных карбонатов магния, продолжающееся до двойной точки *B*, отвечающей параметрам ликвидуса:

Двойная точка	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	Щелочной резерв мг-экв/л	pH
<i>B</i>	185	270	9.06	10.1

Не исключена возможность, что на линии АВ существует не одна фаза, а две фазы основных карбонатов магния (например, типа артинита и гидромагнезита). Собственно магнезит в этом поле не обнаружен.

Наконец, вниз от точки В, в сторону еще более низких

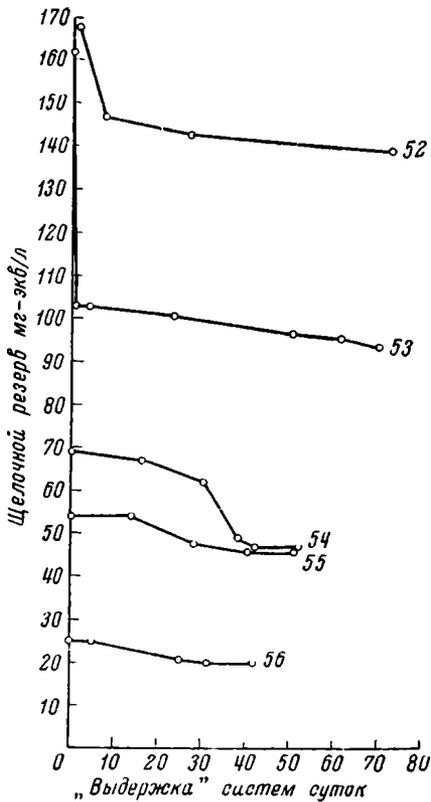


Рис. 13. Динамика щелочного резерва в системе  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $60^\circ C$ .

концентраций, идет линия брусита  $Mg(OH)_2$ .

Интересно остановиться еще на одном обстоятельстве, представляющем более общий теоретический и практический интерес.

Все кривые динамики щелочного резерва в магнезиально-карбонатной системе (рис. 8, 12, 13) в процессах взаимодействия растворов с выведенной неравновесной твердой фазой

Таблица 8

Результаты анализов условно-равновесных жидкой и твердой фаз в системе  $MgO-CO_2-H_2O$  в поле средних концентраций углекислоты (Метод пересыщения растворов магнием при температуре  $20^\circ C$ )

Помер опыта	Исходный раствор по образцу порошковым $MgO$				Исходная жидкая фаза после обработки порошковым $MgO$		Условно-равновесный раствор				Коэффициенты			Донная фаза
	$MgO$ мг/л	$CO_2$ мг/л	щелочной резерв мг-экв/л	щелочной резерв мг-экв/л	$MgO$ мг/л	$CO_2$ мг/л	$CO_2$ мг-экв/л	щелочной резерв мг-экв/л	$\lambda$	$pH$	$\frac{CO_2}{MgO}$	$\frac{CO_2}{щелочной резерв}$	Основные карбонаты магния	
60	566	1013	24.6	89.2	463	636	28.9	20.8	4.56	10.02	1.87	1.39		
61	426	762	18.4	80.2	449	388	26.7	20.3	4.31	10.06	1.31	1.32		
62	284	508	—	21.8	412	480	21.8	17.3	4.16	10.24	1.14	1.26		
63	213	381	—	17.6	369	402	18.3	16.3	4.04	10.46	1.09	1.12		

**Результаты анализов условно-равновесных жидкой и твердой фаз в системе  
(Метод гидролиза несквегонита)**

Номер опыта	Исходный раствор				Добавлено MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Выделена в сутках	Условно-			
	P/l + H <sub>2</sub> O по объему	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	щелочной резерв мг-экв/л			MgO		CO <sub>2</sub>	
							мг/л	√	мг/л	
99	1 + 9	760	1564	36.4	1.5 г/л	87	1020	31.24	1905	
100	1 + 11	633	1302	30.2	1.5 »	169	816	28.56	1610	
101	1 + 14	507	1042	25.2	1.5 »	168	780	27.93	1450	
102	1 + 19	380	782	18.1	1.5 »	84	670	25.88	1236	
103	1 + 24	304	626	15.1	1.5 »	145	512	22.63	910	
107	1 + 39	190	391	14.8	1.5 »	169	404	20.10	707	
114	1 + 59	126	261	5.0	1.5 »	149	324	18.00	567	
115	1 + 99	76	156	3.0	1.5 »	150	264	16.25	449	
116	Дест. H <sub>2</sub> O	0	0	0	1.5 »	150	228	15.10	296	
89	1 + 9	760	1564		1 г/л MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	90	950	30.82	1735	
90	1 + 9	760	1564			100 мг/л MgO	90	910	30.16	1680
91	1 + 9	760	1564			200 » »	92	780	27.93	1590
92	1 + 9	760	1564			300 » »	140	771	27.77	1510
						400 » »	48	620	24.90	1159
93	1 + 9	760	1564			500 » »				

обнаруживают независимость процесса растворения и процесса кристаллизации. Если скорость растворения превышает скорость кристаллизации, то обычно в первые моменты реакции наблюдается «заскок» ликвидуса системы в поля пересыщения; с некоторого этапа (после так называемого «индукционного периода») наступает период кристаллизации, и фигуративная точка системы по гиперболической кривой спускается в сторону спада пересыщения. Все кривые рис. 8, 12, 13 иллюстрируют эту закономерность.

С этой точки зрения равновесные системы следует рассматривать не статически, а динамически, балансово учитывая массу вещества (молекул, ионов), переходящую в каждый момент из твердой фазы в раствор (процесс растворения) и обратно (процесс конденсации, осаждения).

С этих позиций само понятие «растворимость» какой-либо твердой фазы в растворе приобретает иной физический смысл.

Все кривые рис. 8, 12 и 13 однозначно указывают, что переход начально неравновесных систем к балансово-равновесным требует определенного времени. С этой точки зрения в относительно быстрых процессах солевой флотации (калийные соли) теоретически должны быть развиты вышеуказанные «заскоки» растворимости солей, с последующим (более медленным) выпадением их на путях флотационного процесса.

#### 4. Влияние компонентов морской воды на систему MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 20° С

Ф о н NaCl. Было проведено лишь два опыта (№№ 34 и 35) в полях высоких концентраций CO<sub>2</sub>, имеющих ориентировочное значение (табл. 10).

**MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O в поле средних концентраций углекислоты при температуре 20°С)**

равновесный раствор

V	CO <sub>2</sub>	щелочной резерв		рН	коэффициенты		Донные фазы
	мг-анг/л	мг-анг/л	—		CO <sub>2</sub> /MgO	CO <sub>2</sub> /щелочной резерв	
43.7	86.6	48.5	6.96	8.48	1.87	1.78	MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O. Двойные точки: несквего- нит + основной карбо- нат магния.
40.1	73.2	41.4	6.00	9.14	1.97	1.77	
38.1	65.9	35.6	5.97	9.30	1.86	1.85	
35.1	56.2	31.2	5.59	9.22	1.84	1.80	
30.16	41.4	22.3	1.72	9.58	1.78	1.85	
26.5	32.13	17.1	4.14	9.70	1.75	1.88	Поле основных карбона- тов магния.
23.8	25.8	13.8	3.72	—	1.75	1.87	
21.0	20.4	11.8	3.44	9.76	1.70	1.73	
17.0	13.5	9.6	3.02	—	1.30	1.41	
41.7	78.8	45.9	6.78	9.03	1.82	1.72	
41.0	76.4	43.7	6.61	9.12	1.73	1.75	
39.9	72.3	36.3	6.03	9.34	2.04	1.59	
38.9	65.6	34.0	5.83	9.30	1.96	1.93	
30.51	52.7	28.5	5.34	9.42	1.87	1.85	Основной карбонат магния.

Фон MgSO<sub>4</sub>. Было проведено восемь опытов (№№ 152—159) на фоне 25 г/л MgSO<sub>4</sub> и три опыта (№№ 36—38) с высокими концентрациями MgSO<sub>4</sub>.

По мере увеличения концентрации MgSO<sub>4</sub> в системе имеет место увлечение в осадок Mg(OH)<sub>2</sub> при заданных в опыте относительно высоких скоростях кристаллизации и даже небольшой захват (соосаждение) сульфат-иона.

Полученные равновесные фигуративные точки опытов табл. 10 и 11 нанесены на диаграмму (рис. 2).

Все опыты в системе MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O с добавкой NaCl и MgSO<sub>4</sub> проведены в поле несквегонита при 20°С.

Добавка в магnezитовую систему солей NaCl—MgSO<sub>4</sub> ухудшает окристаллизованность осадков MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O.

Добавка NaCl вызывает увеличение растворимости карбонатов магния, что приводит к невыгодному для нас уменьшению коэффициентов  $\frac{CO_2}{MgO}$  и  $\frac{CO_2}{\text{щелочной резерв}}$  (до 1.52 в равновесной жидкой фазе опыта № 34).

Добавка MgSO<sub>4</sub> в количестве 25 г/л почти не вызывает смещения фигуративных точек (№№ 152—159) по отношению к точкам нормальной системы MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O и практически не изменяет величины коэффициента  $\frac{CO_2}{\text{щелочной резерв}}$  (1.6—1.8).

Фон морской воды. На фоне морской воды нормальной солености выполнено 18 опытов (№№ 1—16, 18, 19); все эти опыты отно-

**Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз в системе**  
(См. рис.)

Номер опыта	Исходный раствор				Добавка NaCl, г/л	Продувка атм. воздухом, час.	Выдержана в сутках	Равновесный				
	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	щелочной резерв, мг-экв/л	рН				MgO		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> мг-экв/л
								мг/л	✓	мг/л	✓	
34	5983	12400	277	—	135	12	2	1788	42.3	2504	50.00	113.8
35	3989	8267	185	—	200	6	2	2071	45.5	3122	55.90	141.9

**Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз в системе**

Номер опыта	Исходный раствор				Добавка NaCl, г/л	Время продувки атм. воздухом, час.	Выдержана в сутках	Равновесный раствор			
	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	щелочной резерв, мг-экв/л	рН				MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	CO <sub>2</sub> мг-экв/л	щелочной резерв мг-экв/л
152	—	11740	240.8	—	Добавка	—	188	13400	9230	419.6	239.8
153	—	5870	119.4	—	MgSO <sub>4</sub> из	—	188	11297	5400	245.5	132.8
154	—	3913	91.4	—	расчета	—	188	10680	4000	181.8	101.6
155	—	2935	69.5	—	25 г/л +	—	188	10200	3050	138.7	80.9
156	—	2348	51.3	—	+ 2 г/л	—	200	9770	2633	119.7	69.2
157	—	1677	44.9	—	MgCO <sub>3</sub> ·	—	200	9520	2000	90.9	55.0
158	—	1304	36.2	—	· 3H <sub>2</sub> O	—	200	9300	1600	72.7	45.0
159	—	1067	32.1	—	—	—	200	9270	1510	68.6	41.0
36**	—	—	288	9.24	390	17	133	101388	4040	183.6	126.0
37	—	—	224	9.24	195	12	122	57300	4200	190.9	100.8
38	—	—	287	9.0	97	6	118	30900	4104	—	72

сятся к начальному этапу нашей работы, когда еще казалось, что образование в кальций—магний—карбонатной системе равновесных осадков магнезита и доломита представляется делом простым и несложным. Постигшая нас полная неудача в отношении получения в открытых Ca—Mg-карбонатных системах при комнатной температуре осадков средних солей MgCO<sub>3</sub> и CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> заставила нас после этого перейти к длитель-

\* Донная фаза опытов 34 и 35 представляет собою высокодисперсный осадок несквегонита.

\*\* Брутто-формула осадков последних трех опытов, без учета % H<sub>2</sub>O, удаляющейся при 110°С, отвечает составу: Оп. № 36 MgCO<sub>3</sub> · 0.24Mg(OH)<sub>2</sub> · 1.70H<sub>2</sub>O; Оп. № 37 MgCO<sub>3</sub> · 13Mg(OH)<sub>2</sub> · 1.29H<sub>2</sub>O; Оп. № 38 MgCO<sub>3</sub> · 0.05Mg(OH)<sub>2</sub> · 1.82H<sub>2</sub>O.

MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при температуре 20° С на фоне растворов NaCl  
( в 2)

раствор		рН	Коэффициенты		Донные фазы *					формула
щелочной резерв			CO <sub>2</sub> /MgO	CO <sub>2</sub> щелочной резерв	MgO	CO <sub>2</sub>	100° возд.- сух.	900° 100°	сумма	
мг-экв/л	√	в % на воздушно-сухую навеску					H <sub>2</sub> O			
74.8	8.65	9.0	1.40	1.52	29.83	32.60	20.94	16.91	100.28	MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O · 4 MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O · 4
84.2	9.18	8.5	1.51	1.68	29.54	32.25	24.36	14.08	100.23	

Таблица 11

MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при температуре 20° С на фоне растворов MgSO<sub>4</sub>

рН	Коэффициенты CO <sub>2</sub> щелочной резерв	Донные фазы									
		MgO	CO <sub>2</sub>	100° возд.- сух.	900° 100°	SO <sub>2</sub>	сумма	N <sub>g</sub>	N <sub>p</sub>	N <sub>g</sub> -N <sub>p</sub>	D <sub>20/4</sub> (ул. в.)
в % на воздушно-сухую навеску											
7.70	1.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	} MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O
8.04	1.85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.19	1.79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.27	1.71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.38	1.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.51	1.65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.63	1.62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.71	1.67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
7.46	1.46	36.70	35.50	10.05	17.00	0.96	100.21	—	1.480	—	2.067
8.10	1.89	39.11	37.80	8.28	14.07	0.80	100.06	—	—	—	2.561
9.10	—	32.84	33.50	18.71	15.14	Сл.	100.19	1.500	1.484	0.016	1.873

ному и систематическому изучению более простых систем, в первую очередь магнезитовой MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O, в широком диапазоне концентраций и термодинамического потенциала углекислоты.

Морская вода (сокращенно «МВ») приготовлялась искусственно по известному рецепту С. В. Бруевича. В дистиллированной воде последовательно растворялись соли:

NaCl	27.021 г/л	MgCl <sub>2</sub>	2.493 г/л
NaBr	0.085 »	MgSO <sub>4</sub>	3.368 »
NaHCO <sub>3</sub>	0.206 »	CaCl <sub>2</sub>	1.163 »
KCl	0.739 »		

В пересчете на окислы это составит:

CaO	558	мг/л
MgO	2851	»
CO <sub>2</sub>	108	»
SO <sub>3</sub>	2240	»

Большинство опытов этой серии было проведено по следующей схеме. В раствор морской воды вышеуказанного состава медленно вводились из бюреток растворы бикарбоната кальция Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и бикарбоната магния Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, совместно или порознь, при непрерывной продувке атмосферным воздухом через пористую насадку, дающую распыление воздуха в форме тонких пузырьков. Продувка воздухом преследовала цель — размешивания системы, дегазации вводимых с растворами бикарбонатов избытков CO<sub>2</sub> и достижения равновесия углекислоты с атмосферным воздухом. При этой продувке системы обычно обеднялись CO<sub>2</sub>, переходили в отношении Ca и Mg в пересыщенное состояние и через несколько часов большей частью начинали давать осадки карбонатов кальция и магния.

Для того, чтобы вводимыми в «МВ» растворами бикарбонатов Ca и Mg не разбавлять концентрацию остальных солей «МВ», сами бикарбонатные растворы готовились на морской воде путем прибавления к ней твердых CaCO<sub>3</sub> и MgO и пропускания в эти суспензии CO<sub>2</sub> из бомбы; после этого системы расфильтровывались.

Контрольные анализы фактически примененных реактивов приведены в табл. 12.

Таблица 12

Анализы реактивов (в мг/л), примененных для опытов с системой CaO—MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O на фоне морской воды

Реактивы	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	Щелочной резерв	pH	Cl'	SO <sub>4</sub> ''	Номер опыта
Морская вода «МВ»	580	2170	108	2.6	—	18940	2540	1—11
	610	2140	108	2.6	—	19040	2650	12—13
	610	2200	108	2.6	—	19170	2690	14—19
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + + «МВ»	1380	2014	—	30.9	6.8	—	—	1—11
	1570	2150	—	34.9	—	—	—	14—19
	2050	—	—	48.0	—	—	—	12—13
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + + «МВ»	540	6080	—	186.3	7.1	—	—	1—3
	—	6338	—	196.1	—	—	—	4—10
	300	6573	—	210.5	—	—	—	11—13
	—	7560	—	264.8	—	—	—	14—19

Примечание. Следует отметить, что введение в морскую воду избытка бикарбоната магния вызывает садку кальцита, даже без последующей продувки воздухом.

Результаты опытов сведены в табл. 13 и приводят к таким выводам.

1) В полях высоких концентраций (щелочной резерв  $\geq 41$  мг-экв/л) донными фазами системы CaO—MgO—H<sub>2</sub>O—«МВ» (фон) при 15°С являются псевдонит и кальцит; средних солей MgCO<sub>3</sub> и CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — нет. Обычно парагенезис кальцита и псевдонита. В этом отношении компоненты морской воды сравнительно мало меняют открытую систему CaO—MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при комнатной температуре.

2) В полях средних и низких концентраций (щелочной резерв от 24 до 4.7) все семь опытов дали в донных фазах один кальцит.

Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз в системе CaO—MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O на фоне морской воды «МВ» при 15° С

Номер опыта	Схема опытов	Скорость введения реагента		Исходный раствор					Равновесный раствор							
		Ca мл/час.	Mg мл/час.	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	щелочной резерв	pH	продукта атм. воздуха (перемешивание)	°С	выдержка в сутках	CaO мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> мг-экв/л
														мг/л	√	
4	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> →«МВ»	—	—	1380	2014	—	30.9		11 сут.	15	23	780	2200			
9	То же	—	—	—	—	—	—		»		76	660	2220	290	17.03	13.18
8	» »	—	—	—	—	—	—		»		80	150	2550	300	17.32	13.64
16	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } →«МВ» Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	350	20	—	2442	—	—		»		45	420	2470	660	25.69	30.0
15		400	50	—	2751	—	25.2		»		85	300	2790	776	27.85	35.3
14		275	50	—	2996	—	23.6		»		84	140	3050	1003	30.98	45.6
6	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> →«МВ»	—	—	—	—	—	—		8 час.		32	сл.	3400	1800	42.42	82.0
19	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } →«МВ» Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	40	20	—	3953	—	—		»		67	180	3460	2000	44.72	91.0
3		Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> →«МВ»	—	20	—	6080	—	58.0		»	15±1	24	40	3650	1980	43.8
13	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } →«МВ» Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	250	120	—	3585	—	—		»		60	20	3520	2000	44.72	91.0
18		То же	50	60	—	—	—	—		»		67	60	3740	2464	49.6
10	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> →«МВ»	—	150	—	—	—	—		»		64	30	3720	2320	48.2	105.5
2	Продукта «МВ», насыщенной Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	160	4070	—	73.0	8.4	10 час.	14	30	120	3880	2240	47.3	101.8
11	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> →«МВ»	—	50	—	—	—	—		»		60	50	4010	2750	52.4	125.0
12	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } →«МВ» Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	120	120	—	4361	—	—		»		60	30	4170	3190		145.0
1		Продукта «МВ», насыщенной Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	540	6080	—	186.3	7.1	15 час.	14	32	160	4310	3000	
5	То же	—	—	—	6338	—	196.1		2 часа		32	сл.	4100	4004		182.0
7	» »	—	—	—	—	—	—		0.5 часа		32	сл.	4374	5200		236.4

Таблица 13 (продолжение)

Номер опыта	Схема опытов	Равновесный раствор				Твердая донная фаза в % на возд.-сух. навеску							Минерал (формула)
		щелочной резерв		рН	коэффициент СО <sub>2</sub> щел. резерв	СаО	MgO	СО <sub>2</sub>	110° возд.-сух.	900° 100° Н <sub>2</sub> O	нерастворимый остаток	сумма	
		мг-экв/л	v										
4	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → «МВ»	4.7		7.30		53.33	Нет	42.00	3.04	42.76	0.14	99.27	CaCO <sub>3</sub>
9	То же	7.7	2.77	7.30	1.71	53.53	0.36	42.37	4.40	0.03	Сл.	100.69	CaCO <sub>3</sub>
8	» »	7.7	2.77	7.5	1.77	54.45	0.45	43.21	0.90	0.74	Сл.	99.75	CaCO <sub>3</sub>
16	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } → «МВ» Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	15.0	3.87	7.4	2.00	53.50	0.94	42.98	1.38	1.23		100.43	CaCO <sub>3</sub>
15		18.1	4.26	7.2	1.95	54.10	0.86	43.20	1.23	0.90		100.29	CaCO <sub>3</sub>
14		24.0	4.90	7.7	1.90	54.20	0.86	43.46	1.12	0.96		100.60	CaCO <sub>3</sub>
6	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → «МВ»	41.0	6.40	8.4	2.00	0.08	29.00	32.10	21.05	18.30	0.02	100.55	MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O; D <sub>(10/4)</sub> = = 1.847
19	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } → «МВ» Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	47.2	6.87	8.4	1.93	48.0	3.25	41.30	3.71	4.20	0.02	100.46	CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O · K 5,3334
3	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → «МВ»	53.0	7.28	8.4	1.70	9.45	24.47	32.00	16.37	18.42		100.71	То же
13	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } → «МВ» Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	53.2	7.29	8.4	1.71	51.80	1.23	42.30	3.18	1.26	Сл.	99.77	» »
18	То же	60.2	7.76	8.4	2.00	18.70	22.0	38.60	15.06	4.74		99.10	» »
10	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → «МВ»	60.9	7.80	8.4	1.73	21.0	18.90	37.07	14.81	8.87	Сл.	100.65	» »
2	Продувка «МВ», насыщен- ной Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	62.7	7.92	8.4	1.62	1.95	27.41	33.00	21.26	17.10	0.08	100.80	» »
11	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → «МВ»	72.0	8.48	8.4	1.74	9.44	24.26	34.08	18.58	14.44	Сл.	100.72	» »
12	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } → «МВ» Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	78.7	8.8	8.3	1.84	46.44	4.40	40.80	5.06	3.08	Сл.	99.78	» »
1	Продувка «МВ», насыщен- ной Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	88.4	9.4	8.3	2.00	2.95	26.08	32.00	19.76	18.92	0.02	99.73	» »
5	То же	96.4	19.8	8.3	1.89	0.16	28.57	31.80	20.12	20.00	0.02	100.67	MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O
7	» »	228.0	15.1	8.1	1.84	0.08	28.4	31.01	22.05	19.00	0.04	100.57	MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O

3) Во всех восемнадцати опытах для данной открытой системы с относительно низким парциальным давлением углекислоты  $\frac{\text{CO}_2}{\text{щелочной резерв}}$  колеблется от 1.6 до 2.0.

### Изотерма 60° С

#### 5. Открытая система MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O

Отсутствие в наших опытах магнезита, как равновесной донной фазы, в изотерме 20° С открытой системы MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O заставило нас обратить внимание на термодинамический фактор магнезитовой системы, т. е. на температуру и парциальное давление CO<sub>2</sub>. Так как эти величины в нашей системе функционально связаны, то их взаимный эффект для закрытых систем (типа природных глубинных, грунтовых вод и т. п.) мы и называем «термодинамическим фактором».

Для открытых систем, в которых парциальное давление CO<sub>2</sub> контролируется главным образом атмосферным воздухом, температурный фактор приобретает в сущности самостоятельное значение и его можно рассматривать изолированно от давления.

Однако в открытых системах типа относительно глубоких водоемов, с непрерывной продукцией CO<sub>2</sub> из донных илов, создаются условия, переходные к закрытым системам, так как выделяющаяся в процессах диагенеза донных илов углекислота находится прежде всего под давлением столба воды данного водоема.

Эти соображения побудили нас поставить серию опытов в открытых сосудах и в ампулах с варьированием температуры и давления газовой фазы.

а) Метод кристаллизации из пересыщенных магнием растворов посредством частичного удаления CO<sub>2</sub> (дегазация)

При температуре 60° С было проведено шесть опытов (№№ 52—57), с выдержкой растворов от одного до двух месяцев. Опыты захватили поля высоких и средних концентраций CO<sub>2</sub>, и их результаты сведены в табл. 14, а также показаны на рис. 2 и 14.

Во всех опытах равновесная донная фаза представляла собою мелкозернистый кристаллический осадок брутто-формулы 4MgCO<sub>3</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (гидромагнезит).

В процессе кристаллогенеза в системах с высокой концентрацией (опыты №№ 52, 53) первой выпадающей донной фазой был фактически несквегонит игольчатого габитуса (длина игол большей частью около 100 микрон, ширина 10—20 микрон). Однако уже через несколько суток начинался процесс дегенерации кристалликов несквегонита и его переход в устойчивую равновесную фазу основного карбоната магния с вышеприведенной формулой гидромагнезита.\*

\* Из шести очень близких между собою анализов донных фаз искусственный гидромагнезит в среднем имеет состав (см. табл. 14):

Окислы	% весовые	Мол. числа
MgO	41.34	1026
CO <sub>2</sub>	36.67	834
+ H <sub>2</sub> O	17.96	1000
— H <sub>2</sub> O	4.39	—

100.36

Отсюда формула минерала: 834MgCO<sub>3</sub> · 129Mg(OH)<sub>2</sub> · 808H<sub>2</sub>O или (за исключением незначительной примеси несквегонита и магнезита?): 4MgCO<sub>3</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O. — *Ред.*

Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз открытой пересыщенной магнием системы  $MgO-CO_2-H_2O$  при  $60^\circ C$   
(Метод частичного удаления углекислоты)

Номер опыта	Исходный раствор				Вакуум-дегазация $CO_2$ в мин.	Равновесный раствор								Коэффициенты		Донные фазы * (в % на возд.-сух. навеску)					Оптика **				
	MgO мг/л	$CO_2$ мг/л	щелочной резерв, мг-экв/л	pH		выдержана в сутках	MgO		$CO_2$		$CO_2$ мг-экв/л	щелочной резерв		pH	$\frac{CO_2}{MgO}$	$CO_2$ щел. резерв	MgO	$CO_2$	110° возд.-сух. $H_2O$	900° $H_2O$	сумма	$N_D$	$N_T$	$N_D - N_T$	
							мг/л	√	мг/л	√		мг-экв/л	мг-экв/л												√
52	6180	13360	297	7.80	15	75	2962	54.4	6610	81.3	300.5	139	11.79	8.34	2.23	2.16	41.29	37.4	4.09	17.27	100.05	1.518	1.417	0.101	
53	3534	7128	162	8.3	18	70	1963	44.3	4360	66.0	198.2	94	9.69	8.2	2.22	2.11	41.55	36.20	3.80	18.64	100.19	—	—	—	
54	2140	4672	106	8.4	40	52	1003	31.67	2162	46.5	98.27	47.0	6.85	8.54	2.16	2.09	40.91	37.40	4.37	17.71	99.39	—	—	—	
55	1650	—	76.1	8.4	60	51	970	31.14	2100	45.9	95.46	46.0	6.78	8.68	2.16	2.07	41.59	36.20	3.84	18.73	100.36	1.516	1.419	0.097	
56	1060	—	48.0	8.4	130	42	427	20.66	890	29.83	40.45	20.0	4.47	8.75	2.08	2.02	41.22	36.20	4.44	18.17	100.03	1.516	1.419	0.097	
57	615	1232	28.0	8.4	240	40	289	17.00	573	23.94	26.05	13.0	3.60	8.96	1.98	2.00	41.49	36.60	4.76	17.21	100.05	1.516	1.419	0.097	
160	590	1230	24.9	—	Воз-	27	120	10.95	250	15.81	11.4	5.0	2.236	8.71	2.09	2.27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
161	530	Сусп. $Mg(OH)_2$	—	—	душ-	41	120	10.95	300	17.32	13.6	6.0	2.45	9.26	2.50	2.27	Двойная точка $Mg(OH)_2$ + основной карбо-					—	—	—	
167	240	490	10.9	—	нат про-	36	200	14.14	380	19.49	17.3	8.0	2.83	9.43	1.90	2.16	нат магния					1.710	1.515	0.195	
					дуква непрерывно												Магнезит								

\* Химические анализы (опыты № 52—57) соответствуют основной (почти мономинеральной) массе гидромагнезита.

\*\* Оптически изучены (опыты № 52—57) единичные, хорошо определяемые индивиды несквегонита, расположенные в очень мелкой основной массе плохо определяемого гидромагнезита.



Полученные при 60° С осадки почти исключительно типа  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; они больше приближаются к средней соли (магнезит), чем осадки изотермы 20° С, главным образом: б р у с и т  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , минерал типа а р т и н и т а  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и отчасти гидромагнезит  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (табл. 7).

Отсюда возникла мысль еще более повысить относительное (по отношению к магнезиту  $\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}}$ ) парциальное давление углекислоты, для чего в первую очередь ввести продувку испаряющейся системы атмосферным воздухом, содержащим определенное количество  $\text{CO}_2$ .

#### б) Метод испарения ненасыщенных растворов с непрерывной продувкой атмосферным воздухом

Всего было проведено при 60° С три опыта: №№ 160, 161 и 167 (табл. 14 и рис. 1). В опыте № 160 испаряющийся объем возмещался прибавлением дистиллированной воды. Щелочной резерв упал с исходных 24.9 до 5.0—5.6. Донная фаза — основной карбонат магния.

В опыте № 161 исходным раствором взята суспензия  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с содержанием 530 мг/л  $\text{MgO}$ . Через 41 сутки продувки атмосферным воздухом равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  поднялась с 0 до 300 мг/л и щелочной резерв с 1.2 до 6.0. Данную равновесную фигуративную точку следует рассматривать как двойную (аналогичную точке 78/4—9), с донной фазой  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + основной карбонат магния.

Наиболее интересен опыт № 167, в котором через 36 суток продувки атмосферным воздухом удалось получить равновесную систему с содержанием в растворе 200 мг/л  $\text{MgO}$ , 380 мг/л  $\text{CO}_2$ , щелочной резерв 8.0 и рН 9.43. При этих условиях осадок представлял собою двухфазную систему:

а) ромбоэдри магнезита размером от 3 до 12 микрон, с показателями преломления (опыт № 167):  $N_g = 1.710$ ;  $N_p = 1.515$ ;  $N_g - N_p = 0.195$ ;

б) чешуйчатая мелкокристаллическая масса (типа гидромагнезита?), с показателями преломления:  $N_g = 1.527$ ;  $N_p = 1.501$ ;  $N_g - N_p = 0.026$ .

Весьма характерным для опытов №№ 160—167 является относительно высокое парциальное давление  $\text{CO}_2$  (коэффициент  $\frac{\text{CO}_2}{\text{щелочной резерв}} =$  от 2.16 до 2.27).

Опытом № 167, повидимому, определяется нижняя граница (по щелочному резерву) магнезитового поля в изотерме 60° С и подтверждается существенная роль для образования магнезита указанного выше термодинамического фактора.

### *Изотерма 150° С (опыты в ампулах)*

#### 6. Закрытая система $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Благоприятное действие повышенного термодинамического фактора на кристаллизацию магнезита в изотерме 60° С системы  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  побудило нас еще более заострить этот фактор и поставить опыты в ампулах в термостате при 150° С. Всего было проведено 9 опытов; во всех опытах (кроме 73/9) получены хорошо окристаллизованные осадки (ромбоэдри) магнезита (табл. 15 и рис. 15).

Этими опытами с достаточной четкостью оконтуривается поле магнезита в системе  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 150° С.

Нижней границей можно принять линию, отвечающую 6.0 мг-экв/л щелочного резерва, верхней — около 15 (рис. 2, 14).

Значение рН в пределах этого поля невысокое — от 6.8 до 7.8.



Весьма типично для магнезита высокотемпературных систем относительно высокое парциальное давление  $\text{CO}_2$  равновесной жидкой фазы; это характеризуют коэффициенты  $\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 2.91$  и  $\frac{\text{CO}_2}{\text{щелочной резерв}} = 2.73$ , что в 1.5 раза превосходит те же коэффициенты открытых низкотемпературных магнезитовых систем (при  $20^\circ\text{C}$  и даже  $60^\circ\text{C}$ ; ср. табл. 9, 10, 11, 13).

Уяснив на примере изотерм  $60^\circ\text{C}$  и  $150^\circ\text{C}$  важную роль термодинамического фактора в образовании магнезита, можно предположить суще-

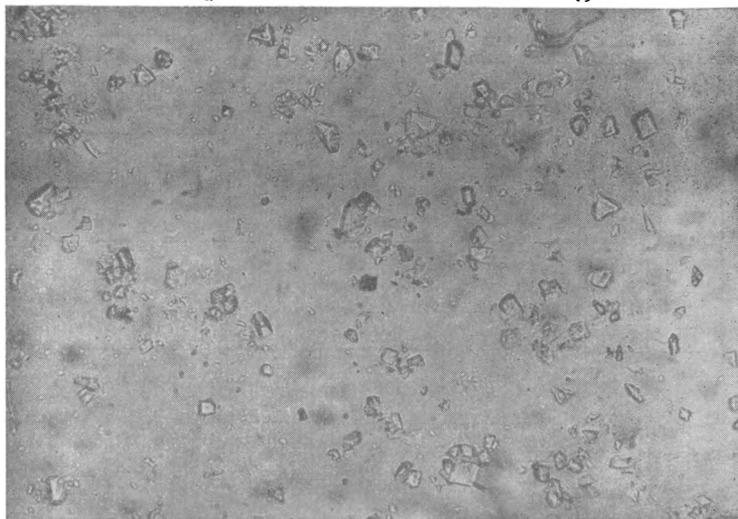


Рис. 15. Ромбоэдры магнезита. Опыт № 75/5. Увел. 240. При одном николе.

ствование устойчивых магнезитовых полей в системах  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и при температурах ниже  $60^\circ\text{C}$ , при соответствующем увеличении в системе парциального давления  $\text{CO}_2$ .

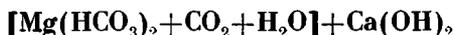
## II. ДОЛОМИТОВАЯ СИСТЕМА $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

### *Изотерма $20^\circ\text{C}$*

#### 1. Метод медленного смешения растворов бикарбонатов $\text{Ca}$ и $\text{Mg}$ с их продувкой атмосферным воздухом

Метод этот аналогичен использованному нами при изучении открытой системы  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  на фоне морской воды и описан на стр. 36. Этим методом были проведены 7 опытов, результаты которых сведены в табл. 16. Табл. 16, в частности, показывает, что во всех случаях донными твердыми фазами оказался или кальцит вместе с несквегонитом, или кальцит с примесью основного карбоната магния.

#### 2. Метод медленного смешения растворов бикарбоната магния и гидроокиси кальция по схеме



Были проведены два опыта (№№ 41/1 и 41/2) способом одновременного медленного смешения растворов  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  с насыщенным раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , содержавшим 1525 мг/л  $\text{CaO}$  (табл. 17).

Таблица 16

Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз в открытой системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$   
 [Метод смешения растворов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ]

Номер опыта	Исходный раствор				Скорость смешения, мл/ч	Равновесный раствор										Анализы донных фаз в % на ввзд.-сух. навеску				
	CaO мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	щелочной резерв, мг-экв/л		выдержка в сутках	CaO мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л		CO <sub>2</sub> мг-экв/л	щелочной резерв мг-экв/л		рН	CO <sub>2</sub> щел. резерв	Донная фаза	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	110° ввзд.-сух.
									√	—		√	—							
5	199	1519	3733	—	Ca 100 Mg 200	92	—	955	3040	55.1	138.2	80.5	8.97	8.75	1.72	CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (мало)	53.44	2.13	—	—
6	120	1822	4251	—	Ca 100 Mg 400	102	—	1038	2710	52.1	123.2	74.0	8.60	9.11	1.66	MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O+ CaCO <sub>3</sub>	3.90	—	42.15	—
4	296	1139	3086	—	Ca 100 Mg 100	141	22	985	2318	48.1	105.3	59.0	7.68	8.41	1.78	CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (мало)	53.73	1.27	44.15	0.37
4 а	296	1139	3086	—	Ca 100 Mg 100	6	22	—	2196	46.9	99.8	54.0	7.35	—	1.85	CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (мало)	—	—	—	—
3	395	760	2439	36.2	Ca 100 Mg 50	8	25	623	1492	38.6	67.8	36.0	6.0	8.20	1.88	CaCO <sub>3</sub>	—	—	—	—
2	474	456	1921	—	Ca 100 Mg 25	146	37	401	1352	36.8	61.5	31.0	5.57	8.08	1.98	CaCO <sub>3</sub>	—	—	—	—
1	539	207	1497	—	Ca 100 Mg 10	153	50	—	684	26.15	31.1	15.7	3.96	8.08	1.98	CaCO <sub>3</sub>	—	—	—	—

Таблица 17

Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз в открытой системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$   
 [Метод смешения растворов  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; (рис. 2 и 14)]

Номер опыта	Исходный раствор				Скорость смешения, мл/ч	Равновесный раствор										Донная фаза
	CaO мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	щелочной резерв, мг-экв/л		выдержка в сутках	CaO мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л		CO <sub>2</sub> мг-экв/л	щелочной резерв мг-экв/л		рН	CO <sub>2</sub> щелочной резерв	
									√	—		√	—			
41/1	243	5200	2521	64.5	Ca 19 Mg 100	106	Сл.	1209	1672	40.9	76.0	38.0	6.16	8.4	2.00	CaCO <sub>3</sub> + основной
41/2	762	3090	1500	—	Ca 100 Mg 100	104	Сл.	456	740	27.2	33.6	16.5	4.06	8.4	2.04	карбонат магния

Результаты анализов равновесных жидких фаз в системе CaO—MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 20° С на фоне растворов NaCl

Номер опыта	Исходный раствор					Выдержка в сутках	t°С	Равновесный раствор						
	CaO мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	щелочной резерв мг-экв/л	NaCl г/л			CaO мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	CO <sub>2</sub> мг-экв/л	щелочной резерв мг-экв/л	NaCl г/л	pH
42/2	250	—	2383	68,0	289	90	20	2024	45,0	92,0	46,0	289	8,34	2,00
43	250	—	2383	68,0	289	90	20	1700	41,23	77,3	40,0	289	9,20	1,93
42/1	250	—	2383	68,0	289	90	20	1452	38,1	66,0	33,0	289	8,78	2,00

В обоих опытах донные фазы представляли собой кальцит в смеси с основным карбонатом магния.

Все девять опытов в системе CaO—MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O, при температуре 20—24° С, в полях высоких и средних концентраций CO<sub>2</sub> (табл. 16 и 17), дают возможность сделать следующие выводы:

1. Фигуративные точки данной четверной системы на диаграмме с параметрами CO<sub>2</sub> × щелочной резерв ложатся вдоль несквегонитовой линии системы MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O и ее основных карбонатов магния.

2. Донной фазой системы в полях щелочного резерва от 16,5 до 38,0 является кальцит с небольшой примесью основного карбоната магния. В полях системы с щелочным резервом 54 мг-экв/л и выше донная фаза представляет собою смесь кальцита с несквегонитом. Таким образом, все эти девять точек по существу являются двойными точками, образуя линию, разграничивающую поле чистого кальцита от поля карбонатов магния.

Доломит и магнезит в этих опытах не были обнаружены.

Показатель парциального давления CO<sub>2</sub> (щелочной резерв) в данной системе был во всех опытах около 1,8—2,0, т. е. не отличался от выше рассмотренной магнезитовой системы MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 20° С.

### 3. Влияние компонентов морской воды на систему CaO—MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 20° С

Фон NaCl. Аналогично магнезитовой системе были проведены три опыта с добавкой в качестве фона NaCl. Результаты опытов сведены в табл. 18 и показаны на рис. 1 и 14.

Как видно из положения фигуративных точек на рис. 2, каких-либо существенных сдвигов и изменений в системе CaO—MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 20° С (табл. 16 и 17) внесение хлористого натрия не вызывает; магнезит в этих опытах также не был обнаружен, а донная фаза была представлена главным образом кальцитом.

Фон морской воды. Отсутствие в открытых системах  $MgO-CO_2-H_2O$  и  $CaO-MgO-CO_2-H_2O$  при температуре  $20-24^\circ C$  осадков магнезита и доломита побудило нас рекогносцировочно изучить четверную доломитовую систему на фоне морской воды, в широком диапазоне значений щелочного резерва от 7 до 120 (рис. 1 и 14).

Путем введения в искусственную морскую воду, приготовленную по рецепту С. В. Бруевича (см. стр. 35—36), растворов бикарбонатов Ca и Mg, с последующей продувкой системы атмосферным воздухом (дегазация  $CO_2$ ) вызывалась кристаллизация системы  $CaO-MgO-CO_2-H_2O$  (фон «МВ») и, после достаточной выдержки, определялись равновесные жидкая и твердая фазы. Всего было проделано 19 длительных опытов (№№ 1—19) (рис. 14).

Допными фазами в опытах №№ 1—19 были главным образом кальцит  $CaCO_3$  и несквегонит  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , порознь или в двухфазных осадках.

Осадков доломита и магнезита в открытой системе  $CaO-MgO-CO_2-H_2O$  на фоне морской воды не было встречено.

Во всех опытах данной открытой системы наблюдалось относительно низкое равновесное парциальное давление углекислоты (коэффициент  $\frac{CO_2}{\text{щелочной резерв}} = 2.0$ ), и в этом отношении фон морской воды ощутимого повышения упругости  $CO_2$  в системе не дал.

### Изотермы $60^\circ C$ и $150^\circ C$

#### 4. Полуоткрытая система $CaO-MgO-CO_2-H_2O$ при $60^\circ C$ и закрытая при $150^\circ C$

Всего в этих условиях повышенного термодинамического потенциала  $CO_2$  проделано:

- 2 опыта при  $60^\circ C$  с продувкой атмосферного воздуха;
- 1 опыт «  $100^\circ C$  с продувкой  $CO_2$  из бомбы;
- 9 опытов «  $150^\circ C$  в ампулах.

Из 12 опытов было закончено 8, результаты которых сведены в табл. 19 и показаны на рис. 1 и 16.

Аналогично магнезиту доломит легко образуется в карбонатной системе с повышенным термодинамическим потенциалом (тип закрытых систем с повышенным парциальным давлением  $CO_2$ ) и не образуется в открытых системах с парциальным давлением углекислоты, отвечающим нормальному атмосферному воздуху.

Предложенный нами косвенный показатель относительного парциального давления углекислоты в системе по отношению к ее щелочному резерву ( $\frac{CO_2}{\text{щелочной резерв}}$ ) достаточно четко определяет на плоской диаграмме с параметрами  $CO_2 \times$  щелочной резерв контуры магнезитово-доломитового поля: с показателем  $\frac{CO_2}{\text{щелочной резерв}} = 2.3-2.6$  для  $60^\circ C$  и с показателем около 2.7—3.0 для изотермы  $150^\circ C$ .

В поле кристаллизации доломита и магнезита в четверной системе  $CaO-MgO-CO_2-H_2O$  магнезит начинает выпадать в осадок при обеднении раствора Ca-ионом и при концентрации около 20 мг/л CaO и ниже.

В полном согласии с повышенным парциальным давлением  $CO_2$  в системах, кристаллизующих доломит и магнезит, стоит также и сравнительно низкое значение их pH (от 6.8 до 7.9), наблюдаемое во всех опытах садки  $MgCO_3$  и  $CaMg(CO_3)_2$  при температурах  $60-150^\circ C$ .

Одной из очередных задач дальнейших экспериментальных работ по синтезу доломита и магнезита является получение их в донных равновесных осадках при более низких температурах, при условиях повы-

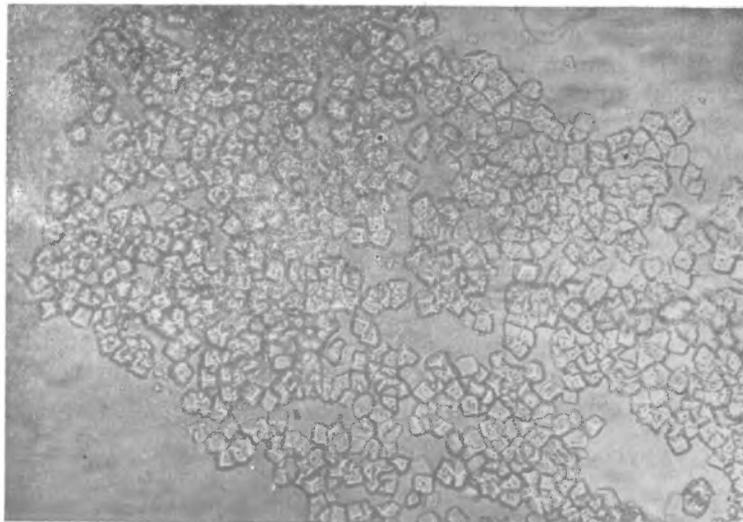


Рис. 16. Ромбоэдры доломита. Опыт № 77. Увел. 240. При одном никеле.

шенного парциального давления углекислоты в системах (имитация процесса диагенеза в донных илах, выделяющих  $\text{CO}_2$ , в глубинных водах и т. п.).

### III. ОБ УСЛОВИЯХ ГЕНЕЗИСА ДОЛОМИТА И МАГНЕЗИТА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

#### 1. Сопоставление гидрохимических показателей среды садки доломита и магнезита с показателями среды садки фтор-гидроксил-апатита из морской воды

К характерным показателям условий образования доломита и магнезита, вытекающим из наших опытов и анализа вод оз. Балхаш, принадлежат:

- а) концентрация  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  и отчасти  $S$  (общая соленость);
- б) щелочной резерв и  $\text{pH}$ ;

в) предложенный нами коэффициент  $\frac{\text{CO}_2}{\text{щелочной резерв}}$ , отображающий  $\text{CO}_2$  по отношению к суммарному щелочному резерву (т. е. в основном по отношению к сумме растворенных карбонатов  $\text{Mg}$  и  $\text{Ca}$ ).

Эти показатели сведены в табл. 20.

Из табл. 21 и рис. 17 отчетливо видно, что кривая среднемесячных величин щелочного резерва  $A$  рапы оз. Эльтон сходна с ходом кривых общей солености  $S$  и % содержания магния, каковые в свою очередь повторяют ход температуры рапы. Пики кривой щелочного резерва приходятся на летние месяцы (главным образом — август), когда соли зимней садки переходят почти полностью в раствор и испарение достигает наибольших величин; минимальные величины щелочного резерва приходятся на зимние месяцы, когда идет садка мирабилита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и

Результаты анализов равновесных жидкой и твердой фаз в системе CaO—MgO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 60° и 150° С  
(Рис. 1 и 16)

Номер опыта	Исходный раствор						Выдержка	Равновесный раствор								Донная фаза			
	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	щелочной резерв	pH	°С		CaO мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> мг-экв/л	щелочной резерв		pH	CO <sub>2</sub> щелочной резерв	N <sub>g'</sub>	N <sub>p'</sub>	N <sub>g'</sub> - N <sub>p</sub>
	мг/л									мг/л	√		мг-экв/л	мг-экв/л					

А. Открытые системы с продувкой атмосферного воздуха при 60°С

165	68	186	460	9.4	—	60	90сут.	12	98	330	18.16	15.8	5.8	2.408	9.14	2.58	1.613	1.536	0.077
168	40	220	570	11.2	—	60	40 »	—	—	310	17.61	14.1	8.3	2.88	9.38	1.70	1.572	1.507	0.065

CaCO<sub>3</sub> + основной карбонат магния типа артинита

В. Закрытые системы (опыты в ампулах) при 150°С

74/1	0.6	783	1610	33.6	7.9	150	14 час.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74/2	1.3	783	1610	33.6	7.9	150	20 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74/3	3.4	783	1610	34.6	7.9	150	20 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74/4	6.3	776	1620	34.6	7.9	150	20 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75/5	15.5	763	1629	35.6	7.9	150	20 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
77	52	622	1358	30.5	7.94	150	90 »	28	86	412	20.30	18.7	6.1	2.67	6.66	3.07	1.677	—	—

Ромбоэдры магнезита  
Ромбоэдры доломита крупные.

**Характерные гидрохимические показатели водных растворов, из которых кристаллизуются магнезит и доломит в стадии их равновесия**

Номер опыта	Равновесная жидкая фаза									Донная фаза
	°С	СаО мг/л	MgO мг/л	CO <sub>2</sub> мг/л	CO <sub>2</sub> мг-экв/л	A*	S*	pH	коэфф. $\frac{CO_2}{A}$	
1. Опытные данные А. В. Казакова (1948)										
75/5	150	0	126	366	16.6	6.1	—	6.87	2.73	MgCO <sub>3</sub> —сплошные ромбоэдри
75/1	150	0	—	—	—	17.3	—	7.88	—	Единичные ромбоэдри магнезита
77	150	28	86	412	18.7	6.1	—	6.66	3.07	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —сплошные ромбоэдри доломита
165	60	12	98	330	15.8	5.8	—	9.14	2.58	Осадки, близкие к полю магнезита
167	60	—	—	330	17.3	8.0	—	9.43	2.16	MgCO <sub>3</sub> —ромбоэдри магнезита
2. Химический состав некоторых озерных водоемов, в современных илах которых обнаружены осадки доломита или магнезита										
оз. Балхаш	43.1	170	Прямых определений нет		9.6	3—4 г/л	8.6—8.9	—		В илах: доломит + CaCO <sub>3</sub>
оз. Балхаш **	57.0	296	То же		12.3	4 г/л	8.7—9.4	—		Доломит + CaCO <sub>3</sub>
оз. Эльтон	от 0 до 240	—	» »		от 3 до 10	от 22 до 34‰	—	—		Магнезит + CaCO <sub>3</sub>
										Н. М. Страхов (1945)
										И. Б. Фейгельсон и Н. А. Шлезингер (1936)

\* A — щелочной резерв в мг-экв/л; S — общая соленость.

\*\* Восточный плес, Алакульский залив.

**Гидрохимические показатели рапы оз. Эльтон**  
(Среднемесячные за 1934 г.)

Среднее из числа проб	Месяц	Рапа t° C	S %	Ca %	Mg %	SO <sub>4</sub> %	Cl %	A мг HCO <sub>3</sub> 100 мл.	A мг-эquiv/л	Садка
4	Январь	-10	22.2	0.02	3.30	0.88	14.17	26.12	4.28	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O
6	Февраль	- 4.2	24.3	—	2.78	1.50	14.70	22.4	4.40	
6	Март	+ 5.8	25.4	0.03	2.39	2.00	14.7	19.6	3.21	
6	Апрель	+15.4	26.6	0.03	2.61	2.25	15.4	21.28	3.50	
6	Май	+24.1	27.4	0.03	3.52	3.00	15.6	29.0	4.75	} Полная садка CaSO <sub>4</sub> и NaCl NaSO <sub>4</sub> и 10H <sub>2</sub> O
5	Июнь	+25.3	27.8	0.05	4.25	3.66	15.7	29.8	4.89	
6	Июль	+30.0	28.6	0.02	4.89	4.14	16.0	40.2	6.60	
6	Август	+25.0	31.8	0.01	7.26	4.21	19.3	64.3	10.54	
6	Сентябрь	+20.0	34.2	Нет	8.33	2.90	22.4	53.0	8.70	
6	Октябрь	+13.3	28.8	Нет	6.32	3.13	17.8	51.8	8.50	
6	Ноябрь	+ 4.5	23.6	0.02	2.67	1.69	14.1	23.5	3.85	
6	Декабрь	- 9.3	21.3	0.02	2.72	1.44	13.0	26.3	4.30	

Примечание. Садка карбонатов магния, вероятно, приходится на летний период, когда щелочной резерв (А) поднимается до 5—10 мг-эquiv/л и карбонаты магния садятся совместно с NaCl и CaCO<sub>3</sub>.

NaCl. Таким образом, кривая щелочного резерва рапы оз. Эльтон характеризуется не столько бикарбонатом магния (о карбонате кальция вообще говорить не приходится, так как в период пиков щелочного резерва кальций-иона в рапе почти не остается), сколько продуктами гидролиза хлористого (и сернокислого) магния, что связано в первую очередь с температурой рапы и ее концентрацией. В жаркие летние месяцы как раз рапа насыщается сернокислым магнием и нередко дает садку эпсомита.

Таким образом, обычный рост щелочного резерва осолоняющихся водоемов нельзя относить целиком только за счет увеличения в растворе бикарбонатов магния-кальция и видеть в этом бесспорный положительный фактор возможности садки доломита и магнезита, как это допускает в ряде опубликованных статей Н. М. Страхов.

Сходные с оз. Эльтон гидрохимические показатели имеются для Карабогаз-гола, в илах которого обнаружены карбонатные осадки, включающие магнезит совместно с кальцитом.

По данным Л. С. Селиванова (1937), рапа Карабогаз-гола в пробе от октября 1932 г. содержала:

Общая соленость (S) . . . . .	21.00% (аналогично рапе оз. Эльтон)
Ca . . . . .	0.0459%
Mg . . . . .	1.4270%
SO <sub>4</sub> . . . . .	2.9050%
Щелочной резерв (А) . . . . .	от 9.89 до 12.79 мг-эquiv/л

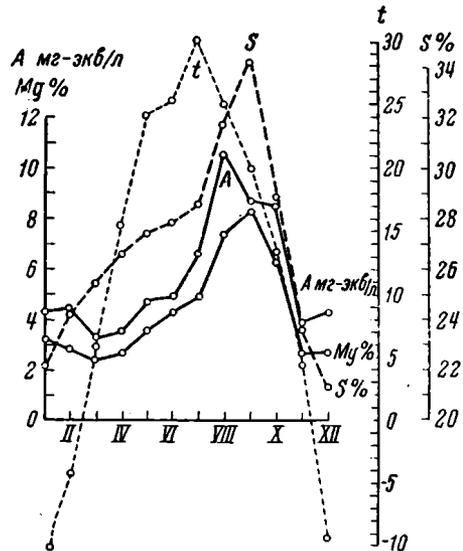


Рис. 17. Сезонные изменения гидрохимического режима рапы оз. Эльтон (среднемесячные показатели за 1934 г.).

Картина роста щелочного резерва и  $\Sigma \text{CO}_2$  параллельно осолонению водоема хорошо видна на примере Сакского хлормagneзиального озера, в илах которого обнаружен доломит. Так, по данным П. Г. Данильченко и М. И. Равич (1927), различным степеням осолонения озерной рапы соответствовали гидрохимические показатели, приведенные в табл. 22.

Таблица 22

Гидрохимические показатели рапы Сакского озера для различных степеней его осолонения (испарения)

Уд. в.	$\text{CO}_2$ , мг/л	$\text{CO}_2$ , мг-экв/л	Щелочной резерв, мг-экв/л	$\frac{\text{CO}_2}{\text{щелочной резерв}}$
1.0789	100	5	2.86	1.75
1.2527	232.1	10.55	18.89	0.558
1.3031	317.24	14.42	36.84	0.392

Высокая щелочность была обнаружена в засоленных заливах Каспийского моря. Так, М. А. Глазовская в 1938 г. установила, что щелочной резерв воды залива Кайдак колеблется от 5.1 до 19.1 мг-экв/л. Донные илы этого залива, по данным А. Ф. Сагайдачного, также содержат доломит.

Таким образом, для садки магнезита контролирующими факторами среды являются:

1) Сравнительно высокая концентрация бикарбонатов магния, т. е. высокий щелочной резерв. По нашим опытам, нижней границей щелочного резерва для  $t=60^\circ\text{C}$  является  $A \approx 6-8$  мг-экв/л; для температуры около  $20^\circ\text{C}$  этот предел должен быть повышен.

2) Сравнительно высокая упругость  $\text{CO}_2$ ; коэффициент

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{щелочный резерв}} \geq 2.2.$$

3) Малое содержание в воде кальция (остаточное содержание порядка  $< 50$  мг/л  $\text{CaO}$ ).

Для садки доломита остаются в силе те же условия, но концентрация кальция должна быть порядка  $> 50$  мг/л  $\text{CaO}$ .

## 2. Среда садки фтор-гидроксил-апатита из природных водоемов

Как показано А. В. Казаковым в ряде опубликованных статей (1937, 1939, 1950) и подтверждено всей практикой геолого-разведочных работ на фосфориты, генезис последних контролируется некоторыми, избранными для целей настоящей работы, условиями.

1) Первичное коллоидно-дисперсное фосфатное вещество образуется и садится при определенных гидрогеологических и гидрохимических условиях из объема воды в морских бассейнах нормальной солёности; в стадии раннего диагенеза этот первичный фосфатный гель дифференцируется, в зависимости от его массы и концентрации, в конкреции или пласты фосфоритов. Фосфориты не встречены в галогенных осадках реликтовых бассейнов, а также в осадках даже ранней стадии осолонения.

2) С палеогеографической и гидрохимической точки зрения фосфатные бассейны должны иметь обязательную прямую (посредством течений) связь с океаном, как основным источником мобильных резервов растворенных фосфатов.

3) В осадках пресноводных бассейнов не встречены седиментационного типа прослой фосфоритов.

В табл. 23 приведены гидрохимические показатели для ряда типовых морских и пресных вод.

Таблица 23

Гидрохимические показатели морских вод нормальной солености и пресных вод

Водоемы	CO <sub>2</sub> мг/л	CO <sub>2</sub> мг-экв/л	Щелочной резерв мг-экв/л	pH	$\frac{CO_2}{\text{щелочной резерв}}$	Примечание
1. Пресноводные бассейны	—	—	0.8—1.2	6.4—7.4	—	—
2. р. Волга ок. г. Калинин (ср. годовые) 1931—1934 гг.	112.9	5.13	2.47	8.0	2.08	С. Драчев и Б. Скопинцев (1941)
3. Океан (открытые части):						
а) поверхность	90	—	2.2	8.35	1.8	
б) придонная вода	110	—	2.5	7.75	2.0	
4. Берингово море, летние сезоны 1932 и 1933 гг.:						
а) поверхность	—	1.85	1.55	8.2—8.4	1.20	
б) с глуб. 25 м.	81—94	1.95	1.78	—	1.10	
в) с глуб. 25—100 м.	—	2.15	1.92	—	1.12	
г) придонный слой	—	—	—	7.5—8.3	—	Г. Ратманов
5. Черное море:						
а) у поверхности	—	—	3.1	8.43	—	
б) у дна	—	—	4.2	7.56	—	
6. Каспийское море:						
а) у поверхности	—	—	3.5	8.48	—	
б) с глуб. 800 м.	—	—	3.5	7.69	—	

Из табл. 23 отчетливо видно, что:

а) обычная концентрация бикарбоната магния в воде океана, морей нормальной солености и пресных бассейнов — ничтожна (щелочной резерв  $A=0.8-2.5$ ) и лежит далеко ниже необходимого минимума для садки магнезита и доломита ( $A$  должен быть  $> 8$ );

б) аналогичная картина наблюдается и по отношению к углекислоте (CO<sub>2</sub>), содержание которой в воде океана и морей большей частью составляет около 80—110 мг/л, что также значительно ниже необходимого минимума для условий садки магнезита и доломита (CO<sub>2</sub>=380 мг/л);

в) в соответствии с этим стоят и малые коэффициенты упругости углекислоты воды океана, морей нормальной солености и пресных вод

( $\frac{CO_2}{\text{щелочной раствор}} = \text{от } 1.0 \text{ до } 2.0$ ), по сравнению с режимом садки магнезита и доломита ( $\frac{CO_2}{\text{щелочной раствор}} = 2.2-3.0$ ).

#### IV. ВЫВОДЫ

Широкое распространение доломитовых осадков в палеозое и их отсутствие в юрских и меловых отложениях Русской платформы, совместное нахождение доломитов с фосфоритами в геосинклинальных областях СССР, отсутствие доломитообразования в современных морских осадках — все это издавна привлекало внимание геологов к расшифровке загадоч-

ного их генезиса. Для геологов-фосфоритчиков всегда вставал вопрос, образуются ли доломиты совместно, одновременно с фосфоритами в одних и тех же, или во всяком случае в близких, гидрохимических условиях морского бассейна и в связи с этим — каково должно быть отношение геолога-фосфоритчика к доломитизированным осадкам как к поисковому признаку?

В экспериментальной части работы дан разбор систем магнезитовой  $MgO-CO_2-H_2O$  и доломитовой  $CaO-MgO-CO_2-H_2O$  для изотерм  $20^\circ$  и частично  $60^\circ$  и  $150^\circ$  С. Определены поля кристаллизации и устойчивости главных минеральных фаз систем:

Несквегонит	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$
Магнезит	$MgCO_3$
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$
Основные карбонаты магния — артинит	$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$
и гидромагнезит	$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Брусит	$Mg(OH)_2$

Для несквегонита впервые дается рентгенограмма и термограмма, характерная по своему «взрывному» экзотермическому эффекту.

В результате этих работ оказалось, что главные равновесные параметры садки и устойчивости магнезита и доломита резко отличны от таковых (также нами ранее впервые изученных и опубликованных) для фтор-апатита, из которого и состоит фосфатное вещество всех наших фосфоритов. Главнейшие отличия приходятся на «щелочной резерв», выраженный в мг-экв/л, на величины рН и парциального давления  $CO_2(P_{CO_2})$ .

На основании этих работ возможность одновременного (синхронного) образования фосфоритов и доломитов (магнезитов) совершенно исключается, так как гидрохимический режим их образования резко различен и несовместим. В доломитизированных фосфоритосодержащих осадках доломиты по отношению к фосфоритам всегда являются позднейшими (вторичными) образованиями, что легко усматривается и из анализа микроструктур (в шлифах).

Факты нередкого совместного нахождения фосфоритов и доломита (Кара-гау, Селеук) нужно, таким образом, объяснить последующим наложением диагенетического и эпигенетического доломита на ранее выпавший фосфат.

С этой точки зрения вторичные (диагенетического происхождения) доломиты не могут служить отрицательным поисковым признаком («запретным индикатором») на фосфориты.

Однако в ряде мест мы встречаемся с мощными первичными гипсово-ангидрито-доломитовыми толщами галогенных бассейнов (Донбасс, Кунгурский бассейн Стерлитамак-Ишимбаевского Приуралья и т. п.). В подобного рода первичных доломитах галогенных бассейнов (т. е. в слоистых доломитах седиментационного типа) фосфориты не могут образовываться, и такие первичные доломиты должны рассматриваться уже как отрицательные поисковые показатели на фосфорит.

В работе дается также вероятный механизм образования (нарастания) самого щелочного резерва (главным образом бикарбоната магния) в природных водоемах, как основного фактора садки доломита и магнезита.

[Многочисленные эксперименты авторов настоящей работы показали, что в условиях поверхностной (комнатной) температуры ( $15-24^\circ$  С) и при парциальном давлении углекислоты, отвечающем нормальному атмосферному воздуху, магнезит и доломит в открытых карбонатных системах не образуются. Не было получено доломита и магнезита также в открытой системе  $CaO-MgO-CO_2$ —морская вода (с  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$  и др.), а в этих условиях донными фазами оказались кальцит, артинит, несквегонит, гидромагнезит. Однако при повышенной температуре ( $60^\circ$  и  $150^\circ$  С),

до некоторой степени компенсирующей ничтожную продолжительность опытов сравнительно с длительностью геологических процессов, и повышенном парциальном давлении  $\text{CO}_2$  магнезит и доломит легко были получены авторами в полуоткрытых и в закрытых карбонатных системах.

Выполненные А. В. Казаковым и его сотрудниками экспериментальные работы также впервые и с полной ясностью показали возможность природной садки основных бикарбонатов и основных карбонатов магния в зонах осадочного накопления сульфатно-карбонатных и галогенных толщ, когда первичными хемогенными осадками в ряде случаев были, повидимому, лансфордит и несквегонит, в условиях диагенеза и эпигенеза перерождавшиеся в артинит и гидромагнезит и далее в магнезит, — *Ред.*]

## ЛИТЕРАТУРА\*

### 1. Геология, литология, генезис

- Казаков А. В. Фосфатные фации. 1. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений. Тр. Науч. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1939, вып. 145, 1—108.
- Ковда В. А. Процессы современного соленаккопления (галогенеза) в почвах и водах. Почвоведение, 1947, № 11.
- Кротов Б. П. Доломиты, их образование, условия устойчивости. Тр. Общ. естествоисп. Казанск. унив., 1925, 50, вып. 6.
- Кротов Б. П. О необходимости физико-химического изучения реакции  $2(\text{CaCO}_3) + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + \text{CaSO}_4$ . Изв. Инст. физ.-хим. анализа Акад. Наук СССР, 1927, 3, вып. 2, 662—782.
- Пустовалов Л. В., Лямина А. Н. и др. Доломит. В кн.: Неметаллические ископаемые СССР, т. 5. М.-Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1941, 306—403.
- Сапожников Д. Г. Известково-доломитовый ил озера Балхаш. Докл. Акад. Наук СССР, 1942, 36, № 4—5.
- Страхов Н. М. 1. Доломитовые осадки озера Балхаш и их значение для познания процесса доломитообразования. Сов. геол., 1945, № 4.
- Страхов Н. М. 2. О значении современных озерных и лагунных водоемов для познания процессов осадкообразования. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1945, № 1, 61—78.
- Страхов Н. М. Карбонаты в современных лагунных водоемах и их значение для проблемы доломитообразования. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, Отд. геол., 1947, 22, № 4.
- Страхов Н. М. и Цветков А. И. О магнезите и его генезисе в осадочных породах. Зап. Всеросс. Мин. общ., 1944, 73, № 4.
- Страхов Н. М. и Цветков А. И. О парагенезисе карбонатных минералов в отложениях соленых лагун и их водоемов. Мат. к позн. геол. строения СССР. Моск. общ. испыт. природы, нов. сер., 1946, вып. 3, 57—87.
- Татарский В. Б. К вопросу о происхождении доломита. Зап. Всеросс. Мин. общ., 1937, 66, № 4, 677—684.
- Татарский В. Г. Литология нефтеносных карбонатных пород Средней Азии и происхождение нефтеносных доломитов. Тр. Нефт. геол.-разв. инст., сер. А, 1939, вып. 112.
- Теодорович Г. И. 1. Доломитизация рифовых образований Ишимбаевского нефтеносного района. Докл. Акад. Наук СССР, 1942, 34, № 6.
- Теодорович Г. И. 2. Картина доломитообразования на восточном массиве Ишимбаевского нефтяного района. Докл. Акад. Наук СССР, 1942, 34, № 7.
- Теодорович Г. И. Доломитозамещения в верхнем палеозое Урало-Волжской области. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, нов. сер., Отд. геол. 1945, 20, № 3—4.
- Яржемский Я. Я. Литологии среднего кембрия Приангарья. Тр. Вост.-Сиб. геол.-разв. треста, 1936, вып. 16.
- Dale T. N. The line belt of Massachusetts and part of eastern New York and western Connecticut. Bull. U. S. Geol. Surv., 1923, № 744, 51—56.
- Daly R. A. The limeless ocean of pre-cambrian time. Amer. Journ. Sci., 1907, 23, № 134, 93—115.
- Graving L. The precipitation of calcium and magnesium from sea water. Journ. Marine Biol. Assoc. United Kingdom, 1925, 14, 441.
- Johnston J. Die Bestimmung gebundener und freier Kohlensäure in Lösungen, insbesondere in natürlichen Wässern. Journ. Amer. Chem. Soc., 1916, 38, 947—975.

\* В приведенный список литературы включены работы, не только использованные в данной статье, но и вообще имеющие прямое отношение к рассматриваемому в статье вопросу.

- Klähn H. Die Entstehung der Kalke in Süßwassern und Meeren. Zs. deutsche geol. Ges., 1925, 77.
- Linck G. Dolomitisation. N. Jb. Min., 1921, 545.
- Murray J. a. Irvine R. On the chemical changes which take place in the composition of sea water associated with blue muds of the floor of the ocean. Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1895, 37, 490.
- Pfaff F. W. 1. Beiträge zur Erklärung über die Entstehung des Magnesits und Dolomits. N. Jb. Min., 1894, 485—507.
- Pfaff F. W. 2. Ueber Dolomit und seine Entstehung. N. Jb. Min., 1894, 23, H. 3, 569—580.
- Philippi E. Ueber Dolomitbildung und chemische Ausscheidung von Kalk in heutigen Meeren. N. Jb. Min., 1907, Festband, 397—445.
- Steidtmann B. Evolution of limestone and dolomite. Journ. Geol., 1911, 19, 323—345.
- Van-Tuyl F. M. The origin of dolomite. Iowa Geol. Surv., 1914, 25, 241—242, 266—270, 318—324.
- Van-Tuyl F. M. The present states of the dolomite problem. Science, 1916, 44, 688—690.

## 2. Минералогия

- Курнаков Н. С. и Черных В. В. Физико-химическое исследование брусита и немалита. Мин. сырье и его переработка, 1926, № 5, 367. См. также: Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, т. 1. М.-Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1938, 441—451.
- Лямкина А. Н. Рентгенографическое изучение доломитов. В кн.: Неметаллические ископаемые СССР, т. 5. М.-Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1941, 307—310.
- Сердюченко Д. П. О гидромгнезите. Докл. Акад. Наук СССР, 1949, 68, № 3, 581—584.
- Векс С. W. Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. Amer. Min., 1950, № 11—12, 985—1013.
- Bruet E. Dolomite und dolomitische Kalksteine. Naturaliste canad., 1939, 66, № 3 (10), 17—26.
- Césaro G. Forme cristalline et composition du carbonate magnésique hydraté préparé par M. Moressé. Sa relation avec la lansfordite. Bull. de la glasse de sciences Acad. Roy. de Belg., 1910, № 4, 234—235.
- Davis W. A. Study of basic carbonates. Journ. Soc. Chem. Ind., 1906, 25, 788.
- Ford V. E. Studies of the calcite group. Trans. Connecticut Acad. Sci., 1917, 22, 211—248.
- Fovte H. V. a. Bradley V. M. The isomorphism between calcite and dolomite. Amer. Journ. Sci., 1914, 37, 339.
- Genth F. A. Lansfordit, ein neues Mineral. Zs. Kryst., 1888, 14, 255—256.
- Genth F. A. u. Penfield S. L. Über Lansfordit, Nesquehonit und Pseudomorphosen von Nesquehonit nach Lansfordit. Zs. Kryst., 1890, 17, 561.
- Handelt J. D., Frimm N. W. a. Fremel L. K. Journ. Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 1938, 10, № 9, 457.
- Keller W. D. a. Moore G. E. Staining drill cutting for calcite-dolomite differentiation. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1937, 21, 949—951.
- Knorre G. V. Über das Magnesiumcarbonat und einige Doppelverbindungen derselber. Zs. anorg. Chem., 1903, 34, 260—285.
- Larsen E. S. a. Berman H. The microscopic determination of the nonopaque minerals. 2 ed. Washington, 1934. U. S. Geol. Surv. Bull. 848.
- Leitmeier H. Nesquehonit. В кн.: Doelter G. Handbuch d. Mineralchemie, Bd. 1. Dresden u. Leipzig, 1912, 262—264.
- Meixner H. Artinit, Pyroaurit und Hydromagnesit aus Südserbien. Cbl. Min., 1937, Abt. A, № 1, 363.
- Poitevin E. A new occurrence of lansfordite from Atlin. Amer. Min., 1924, 9, № 11, 225—228.
- Splichal J., Skranovsky St. u. Goll A. Thermische Zersetzung von bergbauwichtigen Carbonaten. Chem. obzor, Prager Karls., Univ. u. Příbram Bergakademie, 1937, № 12, 181—183, 203—206, 224—230, 252—257.
- Steidtmann E. Origin of dolomite as disclosed by stains and other methods. Bull. Geol. Soc. Amer., 1917, 25, 431—450.
- Vyskoff R. V. a. Merwin H. E. The crystal structure of dolomite. Amer. Journ. Sci., 1924, 8, 448—461.
- Young G. A. Summary report of the Geological Survey, Depart. of Mines. 1915, 50—61,

## 3. Гидрохимия.

- Бруевич С. В. и Виноградова Е. Г. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. 1. Северный Каспий (по материалам 1939 г.). Гидрохим. мат., 1947, 13.

- Бруевич С. В. и Виноградова Е. Г. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. 2. Северный, средний и южный Каспий (по материалам 1935, 1936 и 1944 гг.). Гидрохим. мат., 1947, 13.
- Бутырин П. Н. Полевой количественный химический гидроанализ пробирочно-капельным методом. Л., Гос. научно-техн. изд., 1931.
- Давыльченко П. Г. и Равич М. И. О щелочности природных рассолов морского происхождения. Тр. Крымск. научно-иссл. инст., 1927, 1, вып. 2, 12—23.
- Драчев С. и Скопинцев Б. Гидрохимическая характеристика р. Волги на участке от р. Калинина до устья р. Дубны по данным исследований 1931—1934 гг. Гидрохим. мат., 1941, 12.
- Ковда В. А. Биологические циклы движения и накопления солей. Почвоведение, 1944, № 4—5, 146—157.
- Курнаков Н. С. Соляные озера Крыма. М.-Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1936.
- Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. 1. Магниево озера Перекопской группы. Изв. Акад. Наук, 1917, № 2, 137—162.
- Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. 2. О метаморфизации соляных рассолов. Отчеты о деятельности Ком. по изуч. произв. сил России Акад. Наук, 1917, № 9, 216—218.
- Макаров С. З. и Еникеев Д. Р. Предварительные итоги физико-химического исследования северо-восточных заливов Каспийского моря Комсомолец (Мертвый Култук) и Кайдак по материалам экспедиции Академии Наук СССР 1934 г. Тр. Ком. по комплексн. изуч. Касп. моря, 1937, вып. 1, ч. 1, 83.
- Никольский Б. и Гортиков В. Значение pH для анализа природных вод. В кн.: Современные физико-химические методы химического анализа, вып. 2. Л., 1935, 184—279.
- Равич М. И. Некоторые данные о влиянии грунта на состав рапы соляных озер. Тр. Крымск. научно-иссл. инст., 1927, 1, вып. 2, 31.
- Рубенчик Л. И. Сульфатредуцирующие бактерии. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1947.
- Селиванов Л. С. О составе мути Карабугазского залива. Докл. Акад. Наук СССР, 1937, 16, № 9.
- Шукарев С. А. Саки-курорт. Курортн. дело, 1926—1927.
- Шукарев С. А. и Толмачева Т. А. Восстановление сернокислых солей биохимическим путем и метаморфизация рапы. Изв. Инст. физ.-хим. анализа Акад. Наук СССР, 1930, 4, вып. 2, 488.

#### 4. Системы равновесий. Синтез.

- Казачков А. В. Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. 1. Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  в полях низких концентраций (синтез трехкальциевого фосфата и гидроксилпатита). Тр. Научн. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1937, вып. 139, 1—74.
- Казачков А. В. Фторапатитовая система равновесий в условиях образования осадочных пород. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 114, геол. сер. (№ 40), 1—21.
- Курнаков Н. С. и Николаев В. И. Соляные равновесия при испарении морской воды. Изв. Инст. физ.-хим. анализа Акад. Наук СССР, 1930, 4, вып. 2, 389.
- Курнаков Н. С. и Николаев В. И. Солнечное испарение морской воды и озерных рассолов. Изв. Инст. физ.-хим. анализа Акад. Наук СССР, 1938, 10, 333—366.
- Рыковсков А. Е. и Нещадимова-Неклявз Н. М. Исследование реакции Гайдингера. В кн.: Труды Совещания химиков Главного геолого-разведочного управления. М.-Л., 1931, 153—160.
- Шелягин В. В. и Лукошкина Л. А. Растворимость  $\text{MgO}$  в воде, насыщенной углекислотой. Мин. сырье, 1932, № 2—4.
- D'Ans J. u. Gloss G. Ueber das  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , über basische Carbonate, neue Doppelverbindungen des Magnesiumcarbonats und über basische Magnesiumsulfate. Kali, verwandte Salze, Erdöl u. Teer, 1938, 32, Н. 15, 155—158. Ref.: Chem. Zbl., 1938, 2, 3523.
- D'Ans J. u. Katz W. Magnesium Hydroxydloslichkeiten, pH Zahlen und Pufferung in System  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{Mg}(\text{OH})_2$  Kali, 1941, Н. 3.
- Sameron F. a. Bell J. The solubility of gypsum in magnesium sulphate solutions. Journ. Phys. Chem., 1906, 10, 210.
- Sameron F. a. Breazeale. Calcium sulphate in aqueous solutions of potassium and sodium sulphate. Journ. Phys. Chem., 1904, 8, 335.
- Sameron F. a. Seidell A. Solubility of calcium carbonate in aqueous solutions of certain electrolytes in equilibrium with atmospheric air. Journ. Phys. Chem., 1902, 6, 50.

- Cameron F. a. Seidell A. The solubility of magnesium carbonate in aqueous solutions of certain electrolytes. Journ. Phys. Chem., 1903, 7, 578—588.
- Frear P. L. and Johnston J. Die Löslichkeit von Calciumcarbonat (Calcit) in gewissen wässrigen Lösungen bei 25°. Journ. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, p. 2082—2093.
- Gloss G. Ueber Magnesiumcarbonate und wässrige Salzsysteime mit Magnesiumcarbonaten. Diss., Berlin, 1937.
- Halla F. Ueber einige Versuche zur Dolomitsynthese durch doppelte Umlagerung. Cbl. Min., 1937, Abt. A, № 1, 9—12. Peф.: Chem. Abstr., 1945, 31.
- Irving L. The precipitation of calcium and magnesium from sea water. Journ. Marine Biol. Assoc. United Kingdom, 1925, 14, 441.
- Johnston J. and Williamson E. Die vollständige Löslichkeitskurve des Calciumcarbonats. Journ. Americ. Chem. Soc., 1916, 38, p. 975—983.
- Kegel J. Das Magnesia-Kohlensäure-Gleichgewicht in Wasser. Korrosion u. Metallschutz, 1943, № 8, 201—203.
- Kline W. D. The solubility of magnesium carbonate (nesquehonite) in water at 25° and pressures of carbon dioxide up to one atmosphere. Journ. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, № 7, 2093—2097.
- Leitmeier H. Zur Kenntniss der Karbonate. N. Jb. Min., 1916, BB. 15.
- Mitchell A. E. Studies on the dolomite system. Journ. Chem. Soc. London, 1923, 123, 1052—1069, 1087—1094, 1887—1954.
- Tillmans J. und Heublein O. Ueber die kohlen sauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. Chem. Zentralbl., 1912, II, № 16, 1395—1396. (Ref.).
- Wells R. C. The solubility of magnesium carbonate in natural waters. Journ. Amer. Chem. Soc., 1915, 37, 1704—1707.
-

А. В. КАЗАКОВ, М. М. ТИХОМИРОВА, В. И. ПЛОТНИКОВА  
СИСТЕМА  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  И ВЫВОДЫ О ПАРАГЕНЕЗЕ  
СИДЕРИТОВ И ФОСФОРИТОВ

## ВВЕДЕНИЕ

При полевых работах по фосфоритам в последнее время все чаще и чаще стали встречаться случаи совместного нахождения в осадках сидеритов и фосфоритов. Это наблюдалось при работах по юрским осадкам Северного Кавказа, при работах на Сибирской платформе, при работах по мезозойским осадкам Обь-Иртышской синеклизы (восточный склон Урала). В мезозое Русской платформы оксфор-дкелловейские осадки, не содержащие сидеритов, при приближении к своим южным периферийным частям (Тульская, Рязанская области) заметно обогащаются сидеритовыми конкрециями и продуктами их эпигенеза.

Некоторые геологи, считая сидерит и фосфорит сингенетичными образованиями, склонны были приписывать сидериту роль поискового признака на фосфорит. Необходимо было разобраться в генетических показателях для сидерита, чтобы сопоставить их с показателями для фосфорита и расшифровать случаи их совместного нахождения в осадках.

Для выяснения физико-химических условий образования сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ) нами была изучена система  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

Исходя из того, что процессы осаждения и растворения совместно определяют равновесие системы, нами были поставлены следующие опыты.

1. Растворение в воде, содержащей  $\text{CO}_2$  в различных концентрациях:
  - а) окристаллизованного природного сидерита;
  - б) железной (фортепианной) проволоки;
  - в) синтетических аморфных  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;
  - г) синтетического сидерита в форме сферолитов.
2. Кристаллизация  $\text{FeCO}_3$  из раствора бикарбоната железа  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  путем дегазации.

## I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## 1. Методика опытов

Постоянными параметрами изучавшейся системы были температура, давление и концентрация ( $t, P$  и  $C = \text{const}$ ).

Ввиду чрезвычайной чувствительности системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  к кислороду воздуха опыты производились в герметически закрытых сосудах, предварительно обработанных азотом, лишенным кислорода.

Контроль равновесия системы заключался в химическом анализе жидкой фазы и в микроскопическом анализе твердой фазы; анализы выпол-

нялись с соответствующими предосторожностями во избежание окисления кислородом воздуха.

Производились следующие определения.

$Fe^{2+}$  — по осаджению гидроокиси железа; при очень малых концентрациях  $Fe^{2+}$  определялась фотоколориметрически с предварительным окислением  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , а также с помощью сульфосалициловой кислоты.

$CO_2$  — по методу Фрезениуса; свободная (несвязанная) и связанная углекислота в виде иона  $HCO_3^-$  вводилась в систему на основании расчета; количество ее иногда контролировалось титриметрически (0.01 н. HCl в присутствии метил-оранжа).

pH — потенциометрическим методом со стеклянным электродом на ламповом потенциометре «ЛП-3».

Red/ox (окислительно-восстановительное состояние системы) — по измерению потенциала Eh с помощью платинового электрода; для сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Во всех случаях в системе не наблюдались ионы  $CO_3^{2-}$  (контроль фенол-фталеином) и  $Fe^{3+}$  [контроль с  $NH_4HS$  и  $K_4Fe(CN)_6$ ]; иногда только отмечалось присутствие  $Fe^{3+}$  в самом незначительном количестве.

## 2. Предварительные исследования

Предварительно были проведены следующие работы:

1. Получение осадка сидерита в форме сферолитов путем взаимодействия между насыщенными растворами  $FeSO_4$  и  $NaHCO_3$ . Микроскопическое исследование полученного осадка подтвердило образование чистых сферолитов  $FeCO_3$  с диаметром 6  $\mu$ .

2. Синтез монокристаллов  $FeCO_3$  производился путем слива растворов 0.5 н.  $FeSO_4$  и 0.5 н.  $NaHCO_3$  со скоростью 1 мл в минуту с перемешиванием их механической мешалкой. Температура опыта  $20^\circ \pm 1^\circ C$ . Было обеспечено абсолютное отсутствие кислорода воздуха. Микроскопические исследования донной фазы показали, что осадок состоит из мелких ( $d = 2 \mu$ ) кристаллических зерен  $FeCO_3$ . Eh системы = 215.6; pH = 6.3.

3. Исследование влияния газов, очищенных от посторонних примесей, на pH и на окислительно-восстановительный потенциал (Eh) дистиллированной воды и системы  $H_2O-Fe$ . Насыщение дистиллированной воды газами производилось при  $t = 20^\circ \pm 1^\circ$ . Все газы пропускались примерно с одинаковой скоростью в течение определенного времени. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Влияние содержания некоторых газов на pH и на окислительно-восстановительный потенциал (Red/ox) дистиллированной воды и системы  $H_2O-Fe$

(Фортепианная проволока)

Показатели	$H_2O$	$H_2O+H_2$	$H_2O+N_2$	$H_2O+Fe$	$H_2O+CO_2$ при содержании $CO_2$ мг/л			$Fe-CO_2-H_2O$ (насыщенный раствор)
					насыщенный раствор	856	370	
Eh	+457.8	-42.9	+436	+232	+607.2	+544	+509.8	-153.5
pH	6.9	6.78	6.93	7.25	4.32	4.40	4.50	5.5

Опыты, как и следовало ожидать, показали, что:

а) водород заметно не влияет на pH системы;

б) при насыщении воды углекислым газом наблюдается значительное повышение окислительно-восстановительного потенциала системы;

в) сильное перенасыщение раствора  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  (опыт с фортепианной проволокой +  $\text{CO}_2$ ) дает резкое снижение окислительно-восстановительного потенциала;

г) в опыте с  $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}$  наблюдалось снижение окислительно-восстановительного потенциала и повышение рН.

### 3. Физико-химическое изучение системы

$\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $t = 19^\circ \pm 1^\circ \text{C}$

1. Растворение природного сидерита в воде, содержащей  $\text{CO}_2$  в разных концентрациях. Изучена растворимость природных окристаллизованных сидеритов (сибирский,

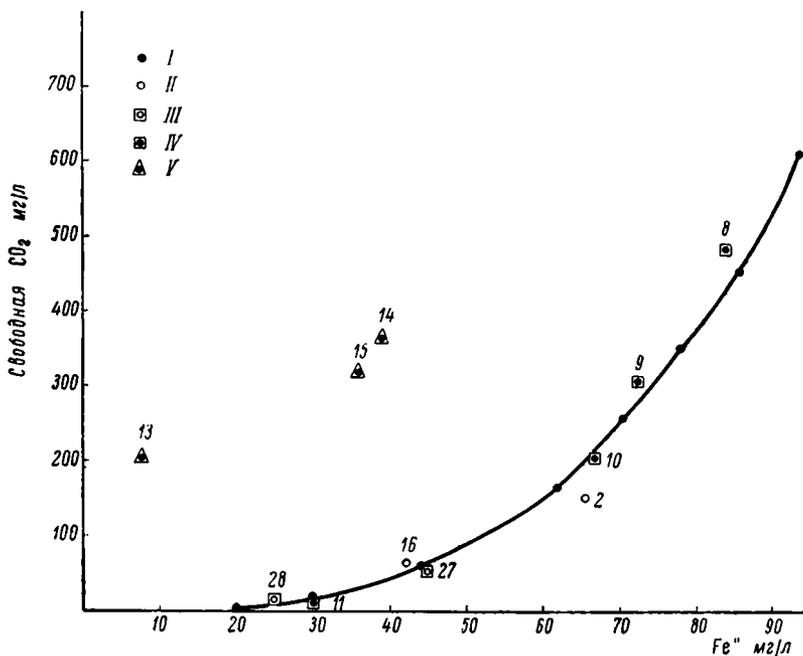


Рис. 1. Диаграмма равновесной сидеритовой системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $18-20^\circ \text{C}$ .

*I* — опыты Тильманса и Клармана (1923) по методу растворения аморфного  $\text{FeCO}_3$  в  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; *II* — метод растворения  $\text{Fe}_2$ -проволоки в  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; *III* — метод растворения синтетических аморфного  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; *IV* — метод растворения синтетического  $\text{FeCO}_3$  в форме сферолитов в  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; *V* — метод растворения природного сидерита в  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Номера фигуративных точек соответствуют номерам опытов.

бакальский и восточноуральский). Диаметр кристаллических зерен сидерита был 1—3  $\mu$ ; измельчение породы — 0.10 мм; концентрация  $\text{CO}_2$  была от 204 до 1320 мг/л; выдержка от 26 суток до 72 суток.

Во всех случаях процесс растворения останавливается до достижения равновесия системы и фигуративные точки на равновесной диаграмме системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  остаются в ее ненасыщенных полях (см. точки 13, 14 и 15 на рис. 1).

В этом отношении повторяется та же картина, что и в опытах растворения природных доломита и магнезита в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$  (А. В. Казаков, М. М. Тихомирова и В. И. Плотникова, в этом сборнике).

Природные окристаллизованные карбонаты магния и железа значительно менее растворимы в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$ , чем искусственно-осажденные карбонаты, и при растворении не дают истинно-равновесных систем. [рН «равновесной» жидкой фазы равно 5.98;  $E_h = +334.8$  (опыт 13)].

2. Сидеритовые системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , полученные растворением в  $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$  железной проволоки, искусственного аморфного сидерита и гидроксиды железа, при условии длительной последующей выдержки (26—36 суток) (точки 2, 16, 27, 28), близки к истинно-равновесным, лежащим на кривой (рис. 1).

Результаты измерения приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Физико-химические показатели жидкой фазы равновесной системы

Номер опыта	Свободная $\text{CO}_2$ мг/л	$\text{Fe}^{++}$ мг/л	рН
2	150.0	65.8	6.5
16	66.0	42.0	6.8
27	54.7	44.8	7.0
28	11.8	25.0	6.6

Во всех опытах по растворению железной (фортепианной) проволоки в  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  окислительно-восстановительный потенциал  $E_h$  системы имеет отрицательные показатели, не выше  $-10$  мв.

3. Растворение искусственного осадка сидерита в форме сферолитов. Сравняя положение на диаграмме (рис. 1) фигуративных точек растворения чистого аморфного сидерита (Тильманс И. и Клерман Б., 1923) с положением наших фигуративных точек растворения искусственного сидерита в форме сферолитов (точки опытов 8, 9, 10, 11 и табл. 3), можно сказать, что они почти точно лежат на одной кривой.

Таблица 3

Условия опытов и результаты химического и микроскопического исследований жидкой и твердой фаз равновесной системы при  $t = 19^\circ \pm 1^\circ \text{C}$  и  $T: \text{Ж} = 1:100$

Номер опыта	Выдержка в сутках	Содержание $\text{CO}_2$ в исходном растворе	Физико-химические показатели равновесной жидкой фазы				Микроскопическая диагностика твердой фазы
			свободная $\text{CO}_2$ мг/л	$\text{Fe}^{++}$ мг/л	рН	$E_h$ мв	
8	149	616.0	484.0	84.0	5.82	+232.8	Осадок сидерита в форме сферолитов (рис. 2)
9	148	408.0	309.0	72.8	6.15	+228.8	
10	139	280.0	206.5	67.2	6.15	+217.8	
11	131	36.0	10.7	30.1	7.02	+124.1	

4. Кристаллизация  $\text{FeCO}_3$  из пересыщенных по  $\text{Fe}^{++}$  растворов системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Исходным являлся пересыщенный по  $\text{Fe}^{++}$  бикарбонатный раствор железа. Раствор этот был приготовлен растворением в воде, насыщенной углекислотой, чистого (без посторонних примесей) искусственного сидерита.

Частичное удаление из системы  $\text{CO}_2$  производилось продувкой из баллона очищенным  $\text{N}_2$  или отсосом  $\text{CO}_2$  с помощью масляного вакуум-насоса.

При равновесии системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  положение на диаграмме фигуративных точек 3, 4 и 7 (рис. 3 и табл. 4) почти совпадает.

Жидкая фаза имеет тенденцию к пересыщению ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , как это видно из сравнения с кривой Тильманса и Клермана.

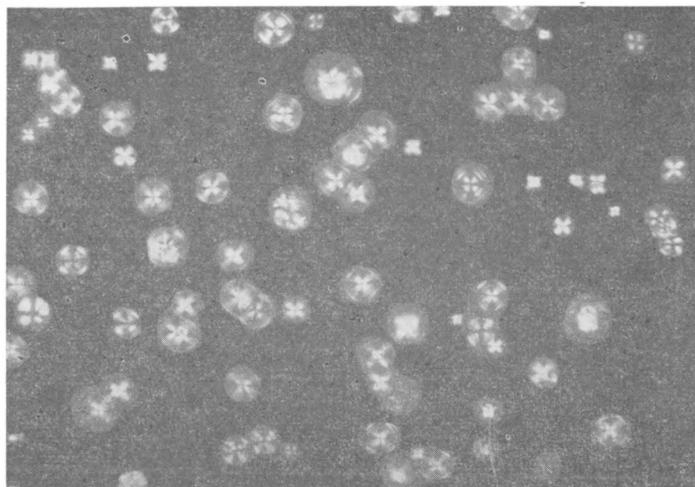


Рис. 2. Синтетический сидерит в форме сферолитов ( $d=6 \mu$ ).

Закономерное течение опыта 5 (рис. 3) было нарушено проникновением в систему кислорода воздуха, что подтверждается повышенным значением  $E_h$  (+330.4).

Таблица 4

Условия опытов и результаты химического и микроскопического исследований жидкой и твердой фаз равновесной системы после дегазации при  $t = 19^\circ \pm 1^\circ \text{C}$

Номер опыта	Выдержка в сутках	Способ и продолжительность дегазации	Содержание $\text{CO}_2$ в исходном растворе мг/л	Физико-химические показатели равновесной жидкой фазы				Микроскопическая диагностика твердой фазы
				свободная $\text{CO}_2$ мг/л	$\text{Fe}^{2+}$ мг/л	pH	$E_h$	
1	167	Вакуум-насос 3 ч. 30 м.	1800	454	93.8	—	—	Микрокристаллы $\text{FeCO}_3$ с примесью $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (см. рис. 4)
3	99	Вакуум-насос 1 ч. 30 м.	1680	243.7	86.8	6.09	+213.3	
4	120	Продувание азота 1 ч. 30 м.	1680	208.3	82.0	6.02	+240.1	
7	195	Продувание азота 1 ч. 30 м.	538	202.5	81.2	6.05	+122.8	

На рис. 5 приведена диаграмма, характеризующая кинетику процесса кристаллизации  $\text{FeCO}_3$  из пересыщенных по  $\text{Fe}^{2+}$  растворов системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

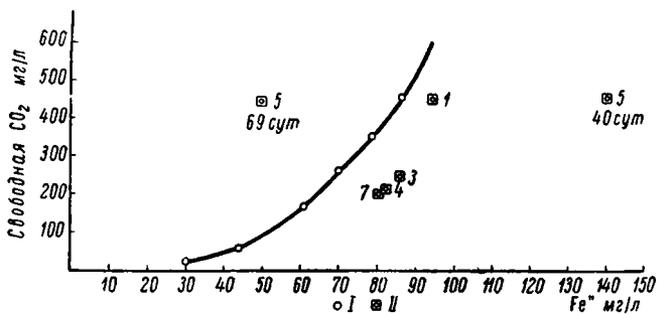


Рис. 3. Диаграмма равновесной сидеритовой системы FeO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 18—20° С.

I — опыты Тильманса и Клармана (1923) по методу растворения аморфного FeCO<sub>3</sub> в H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>; II — метод кристаллизации FeCO<sub>3</sub> из системы FeO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O путем дегазации с последующей «выдержкой». Номера фигуративных точек соответствуют номерам опытов.

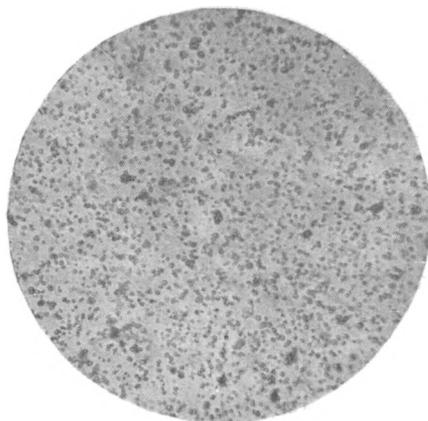


Рис. 4. Синтетический сидерит, полученный при дегазации раствора системы FeO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. ×48.

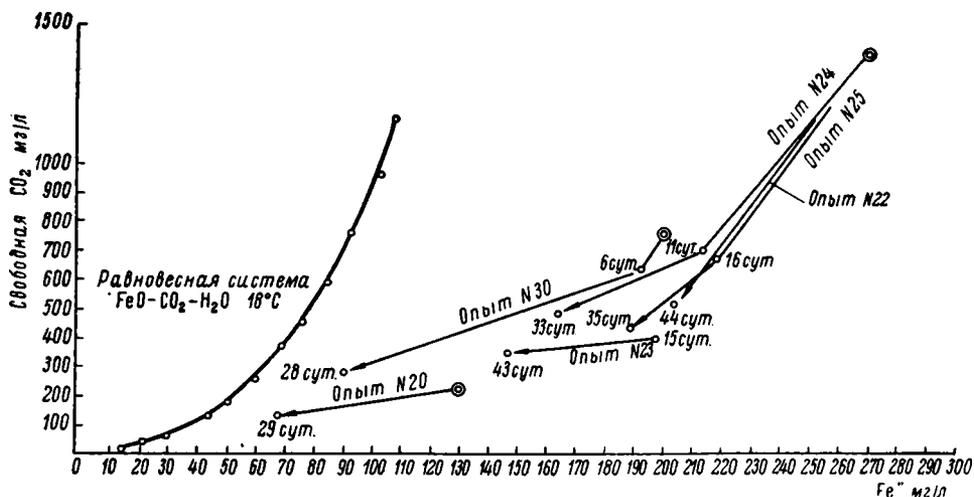


Рис. 5. Диаграмма кинетики кристаллизации FeCO<sub>3</sub> из пересыщенных по Fe'' растворов системы FeO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O.

#### 4. Обсуждение полученных результатов

Экспериментальное изучение системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  показало, что, когда система нормально приближается к состоянию равновесия, рН системы составляет в среднем 6.2 и не превышает 7.0. Окислительно-восстановительный потенциал колеблется в интервале от +122.8 до +240.

При кристаллизации сидерита в условиях, близких к природным (например, при растворении железной проволоки в  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , сопровождающемся выделением  $\text{H}_2$ ), окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  резко снижается и становится отрицательным, не превышая -10.

Геолого-генетические выводы А. В. Казакова по системам  $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$  сводятся к следующим положениям.

При сравнении фациальных показателей сидеритовой системы с фосфатной бросаются в глаза такие их отличия:

а) значения рН сидеритовой системы (6.2 и не выше 7) значительно ниже, чем таковые при образовании фосфоритов (8—8.5); таким образом, сидериты могут образовываться и быть устойчивыми лишь в кислой среде, фосфориты же — в щелочной;

б) окислительно-восстановительный потенциал (Eh) сидеритовой системы в природных условиях значительно ниже, чем потенциал океанической воды при садке высокодисперсного апатита: не выше -10 мв против +400 мв;

в) свободный кислород в сидеритовой системе обычно отсутствует; в океанической воде в условиях фосфоритообразования он обычно имеется, благодаря чему в ней возможна жизнь фауны, и, в частности, бентоса.

Сидеритообразование в фосфоритных месторождениях следует рассматривать как вторичный процесс в фазе диагенеза осадка («наложение фаций»), в связи с возникновением в осадке восстановительных очагов за счет биохимического разложения захороненного органического вещества. Таким образом, осаждение фосфатного вещества по времени обычно предшествует генезису сидеритов в фосфоритных месторождениях. С точки зрения минеральных индикаторов фаций нахождение сидерита не может считаться ни отрицательным, ни, тем более, положительным поисковым признаком на фосфориты. В стадии диагенеза осадков обычно повышается углекислотный режим иловых вод и их щелочной резерв, что приводит вообще к большой внутриформационной подвижности соединений железа, фосфора, а также кальция, магния и к их некоторому перераспределению в осадке.

Новообразование сидерита как кислой фазы обычно сопровождается переходом в коллоидное состояние ранее образовавшихся в щелочной среде фосфоритов, с возникновением при этом своеобразных текстур взаимного прорастания.

В последнее время установлена сезонность диагенетических восстановительных процессов — зимняя низкотемпературная консервация захороненного органического вещества и весенне-летняя интенсификация микробиологических процессов разложения при повышении температуры. Это еще более усложняет текстурные формы минералообразований в осадках, вступивших в стадию диагенеза, т. е. в стадию наиболее энергичной их дифференциации.

В открытых пресноводных водоемах (озера, реки) концентрация  $\text{CO}_2$  колеблется большей частью от 70 до 100 мг/л. Таким образом, в озерных водоемах, в случаях возникновения сидеритовой садки (за счет их питания железистыми грунтовыми водами), рН водоема должен быть около 6.0.

В иловых водах, а также в условиях диагенетических процессов концентрация углекислоты может значительно повышаться, и в этом случае при соответствующем окислительно-восстановительном потенциале образование сидерита должно происходить при более высоких концентрациях ионов  $\text{CO}_2$  и  $\text{F}^-$ . Это в свою очередь вызовет подкисление среды и соответствующее снижение рН.

## II. ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОСФОРИТО-СИДЕРИТОВЫХ МОРСКИХ ОСАДКОВ ВОСТОЧНОГО СКЛОНА УРАЛА

Несингенетичность сидерита и фосфата хорошо выявляется при литолого-фациальном изучении осадков восточной депрессии широтного профиля восточного склона Урала в районе ст. Марсята.

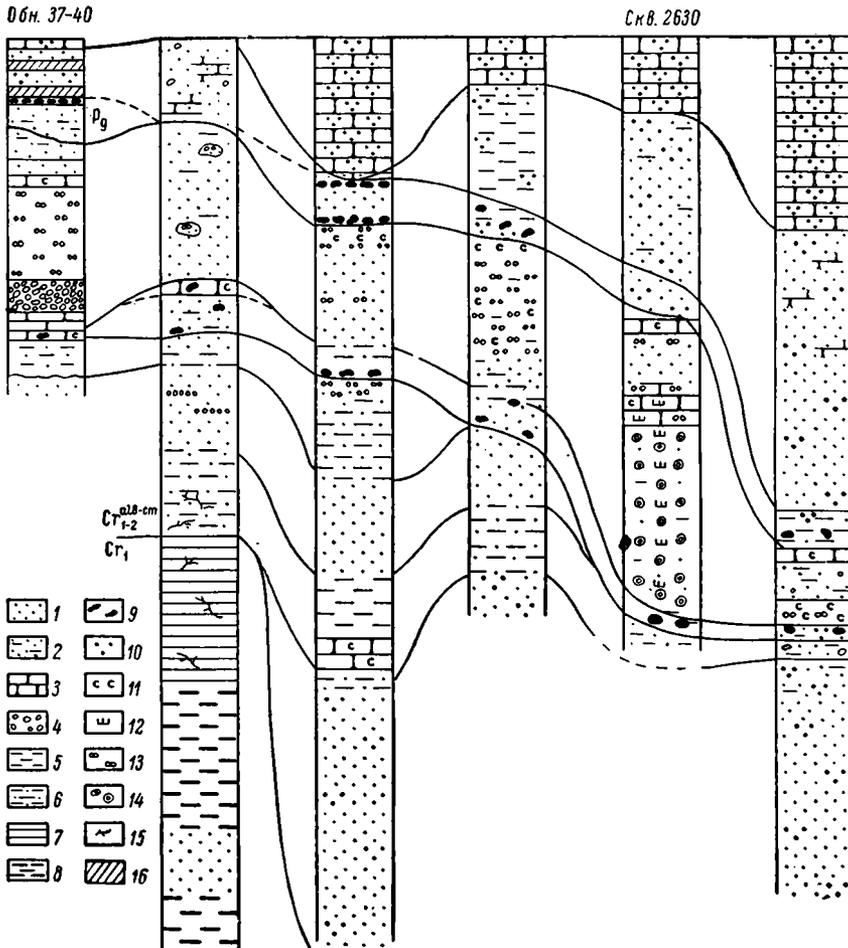


Рис. 6. Литолого-фациальный профиль восточной части депрессии на восточном склоне Урала.

1 — пески; 2 — пески глинистые; 3 — песчаники; 4 — галечник; 5 — глины; 6 — глины песчаные; 7 — глины пластичные; 8 — глины лигнитовые; 9 — фосфорит; 10 — глауконит; 11 — сидерит; 12 — шамозит; 13 — оолиты; 14 — сферосидерит; 15 — растительные остатки; 16 — родохрозит.

Наличие в осадках этой депрессии, кроме терригенных минералов, также и хемогенных: фосфатов, глауконита, окисного железа в оолитовых железных рудах, закисного железа в сидерите и в железистых хлоритах

(цемент окисных железных руд) указывает, что их формирование после первичной седиментации заканчивалось процессами диагенеза.

Следовательно, фациальные изменения осадков имеют место как по вертикали (стратиграфический седиментационный фактор), так и в пределах отдельных горизонтов (фактор диагенеза) и вызваны главным образом неравномерно протекавшими в них восстановительными процессами под влиянием захороненных в осадках растительных остатков.

Все же общий сравнительный облик осадков удобнее проследить по вертикали, по стратиграфическому признаку, оттеняя здесь крупность терригенного сноса (по кварцу) и корректируя перерождение осадков, происшедшее главным образом под влиянием окислительно-восстановительных процессов.

Фациальная смена осадков нижнего мела, верхнего мела, палеогена и послетретичных, выполняющих восточную депрессию, прослежена скважинами на расстоянии 1600 м от выхода слоев на поверхность (обнажения 37—40) (рис. 6).

В обнажениях вскрыта прибрежная часть альб-сеноманского бассейна; на восток по профилю дно бассейна все более и более погружалось.

### 1. Историческая последовательность фаций альб-сеноманского и палеогенового морей

Континентальные нижнемеловые осадки Восточно-Уральской депрессии представлены кварцевыми крупнозернистыми песками и пластичными глинами с растительными остатками и с прослоями лигнитовых глин. Обилие растительных остатков, захороненных главным образом в лигнитовых глинах, свидетельствует о развитии озерно-болотного развернутого ландшафта и вытекающего отсюда резкого развития в осадках диагенетических восстановительных процессов.

В результате альб-сеноманской трансгрессии континентальные осадки сменились морскими. Наиболее древними из вскрытых нашим профилем являются слабо глауконитовые кварцевые пески. Пески бесфосфатны. Наличие глауконита, минерала и с закисным и с окисным железом, указывает на расположение в бассейне границы окисления и восстановления близ поверхности осадка.

Стратиграфически выше фация глауконитовых песков сменяется песчано-глинистыми осадками восстановительной среды. В песчаных линзах появляются сидерит и шамозит, в глинистых слоях — ортохлорит, придающий глинам зеленоватый оттенок. Смена фации глауконита фацией сидерито-хлоритовой указывает на поднятие окислительно-восстановительной границы в зону придонных вод, что вызвано углублением бассейна. На углубление бассейна указывает и изменение крупности кварца в сторону уменьшения его медианы. Трансгрессия альб-сеноманского моря продолжалась.

Малая мощность глубоководных осадков (2,2 м) говорит о том, что время это было непродолжительно и быстро сменилось слабой регрессией с фацией крупнозернистых кварцевых песков без фосфоритов и глауконита.

Выше них находятся осадки резко иного состава: это слабо-глауконитовые пески с фосфоритами, местами глины — серые, без зеленоватого оттенка. Глины — монтмориллонитовые, указывающие на фацию более глубоководную, чем фация фосфатного шельфа.

Выделяющийся на прилагаемом профиле фосфоритоносный горизонт частично образовался глубже области шельфа (фация монтмориллонитовых глин), частично — в области шельфа (фация глауконита и фосфорита). Окислительно-восстановительная граница в пределах участков

формирования фосфорита и глауконита была слабо погружена в осадок, а в местах понижения дна бассейна, т. е. на участках образования монтмориллонитовой глины, местами с незначительным содержанием сидерита, граница сред проходила выше поверхности осадка.

Среда выпадения фосфата кальция и монтмориллонита — щелочная. Сидерит в монтмориллонитовых глинах встречается в очень малом количестве, он — эпигенетичен.

Стратиграфически выше фосфоритоносного горизонта, с резкой нижней границей, залегают осадки железорудной толщи, явно возникшие в условиях восстановительной среды, с пониженным рН. По простиранию толща железистых осадков хорошо прослеживается, но петрографически чрезвычайно не выдержана. Вся толща состоит из линз; среди линзовидно залегающих железистых пород наиболее распространены железисто-оолитовые песчаники с сидерито-шамозитовыми микроконкрециями и с оолитами в различной степени окисления; реже встречаются сидериты, сферосидериты, пески и фосфориты.

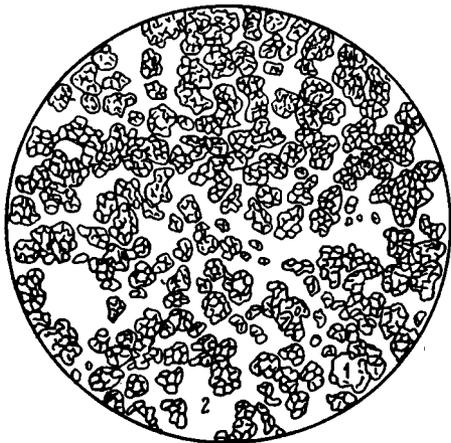


Рис. 7. Сферосидерит. Николь один,  $\times 48$ .  
1 — сидерит; 2 — шамозит.

К низам железорудной толщи приурочены сферосидериты (рис. 7). Сидерит сформирован здесь в виде неправильно-сферических микроконкреций, сцементированных аморфным шамозитом. Микроконкреции эти имеют размер 70—75  $\mu$  и составляют от 45 до 75% породы. Содержание шамозита равно 35—10%; кварца — 20—15%. Средний диаметр кварца в различных участках слоя — от 212 до 80  $\mu$ .

Наиболее интенсивное накопление сидерита происходило в более глубокой, восточной части депрессии. На запад — к берегу — он фациально замещается песчаниками с железистыми оолитами, сидеритом и шамозитом.

Участок дна бассейна в месте нахождения скважины 2630, вероятно, непрерывно погружался. Погружение способствовало мощному осадконакоплению. Кроме того, здесь имело место слабое донное течение. Отсутствие кислорода или весьма малый его доступ обеспечивали наличие восстановительной среды. Фация сидерита и шамозита в горизонте (снизу вверх) замещается фацией окисно-железистых оолитов. Оолиты нижних горизонтов шамозитовые, выше сидерито-гетитовые и в верхних горизонтах гематит-гетитовые.

Невыдержанность литологического состава осадков железорудной толщи и частая смена фаций обусловлены интенсивными колебательными движениями дна бассейна и, следовательно, постоянным перемещением окислительно-восстановительной границы.

К западу — к прибрежной зоне — нижняя часть железорудного горизонта фациально замещается полимиктовыми песками, а верхняя (более поздняя) имеет сидерит лишь в слоях среди прослоев песков и редко фосфоритов.

Фосфатизация железосодержащих осадков весьма слабая, не выше 2%  $P_2O_5$ .

Формирование верхней части толщи железистых осадков происходило уже в окислительной среде.

В западной части депрессии восточного склона Урала оолитовые железистые руды в этом же районе местами значительно фосфатизированы. Минеральный состав оолитов очень разнообразен: их концентры местами железистые (окислы железа), местами сидеритовые, местами шамозитовые, местами же фосфатные. Чередование концентров наблюдается в самых различных комбинациях. В результате постоянного вертикального перемещения дна и уровня бассейна происходили перемысы осадков и перемещение окислительно-восстановительной границы, а фосфатизированные железисто-оолитовые песчаники в западной части депрессии формировались в постоянно менявшейся фациальной обстановке. Поэтому в них встречаются совместно и шамозитовые оолиты, и фосфатно-кальциевые сферолиты.

Весьма разнообразные, преимущественно мелководные нижнемеловые фации железорудного горизонта в нашем профиле стратиграфически выше сменяются глубоководными осадками уже палеогенового моря, представленными фацией глауконитовых песков и фосфоритов. На марганцевом хребте (обнажение 37—40) фосфориты сгружены в конгломерат при трансгрессии палеогенового моря. Это указывает на полную смену кислой среды щелочной и понижение, местами погружение в осадок, окислительно-восстановительной границы.

Фосфорито-глауконитовая фация в прибрежной зоне бассейна сменилась фацией карбоната марганца, отсутствующего на глубине. Среда щелочная, потенциал окисления высокий.

В глубоководной части бассейна в условиях щелочной среды сформировались более глубоководные глауконитовые песчаники с опаловым цементом.

## 2. О парагенезе сидерита и фосфорита

Совместно сидерит и фосфорит встречаются в породах очень часто. Но минералы эти не сингенетичны. В ископаемых осадках восточного склона Урала во всех случаях фосфат кальция, цементируя сидерит, является результатом позднего осаждения (рис. 8 и 9).

Иногда сидерит присутствует в фосфоритах в виде вторичного образования, заполняя трещинки в уже сформировавшемся желваке (рис. 10).

С точки зрения парагенеза сидерита и фосфата кальция очень интересен ожелезненный сидерито-кварцевый фосфатизированный песчаник с фосфоритами (обнажение 40). Это — выход на поверхность альб-сеноманского фосфоритоносного горизонта.

Структура песчаника конкреционная (рис. 11). В песчанике видны крупные (до 6 см) окатанные гальки сидерито-кварцевого песчаника — бесфосфатного 1, покрытые железистой корочкой, и такого же размера сплюснутые желваки зеленоватого светлобурого глинистого фосфорита 2. Насколько контуры первых резко выделяются на общем буроватом фоне породы, настолько расплывчаты контуры фосфоритовых желваков.

Цемент 3 песчаника сложный: он состоит из хлопьевидных скоплений тонкозернистого сидерита, сцементированных аморфным фосфатом.

Таким образом, в этой породе присутствуют сидерит и фосфат кальция в двух генерациях.

Согласно геолого-генетическим выводам одного из нас (А. В. Казакова), основанным на экспериментальном изучении системы  $FeO-CO_2-H_2O$  и приведенным выше, история фосфоритсодержащего сидерито-кварцевого песчаника может быть истолкована следующим образом.

В прибрежной зоне — зоне шельфа — сгруживались еще не совсем отвердевшие глинисто-фосфатные конкреции. На их пластичное, коллоидальное в то время, состояние указывает их сплюснутая форма и хорошо

видимые кольца Лизеганга. Смена щелочной фосфатной среды кислой средой вызвала выпадение сидерита и коррозию ранее образовавшихся фосфоритов.



Рис. 8. Фосфат кальция, частично слабо раскристаллизованный в сферолиты, цементирует зерна и кристаллы сидерита. Николь+,  $\times 40$ .

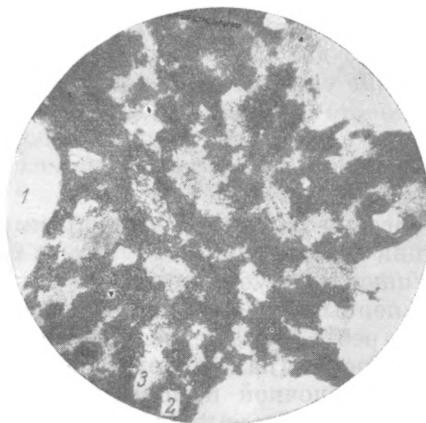


Рис. 9. Аморфный, частично раскристаллизованный фосфат кальция 3 цементирует зерна кварца 1 и хлопьевидные образования тонкозернистого окисленного сидерита 2. Николь один,  $\times 48$ .

Новая смена среды — кислой на щелочную — уже в стадии диагенеза осадка вызвала выпадение фосфата, окончательно спемантировавшего по-

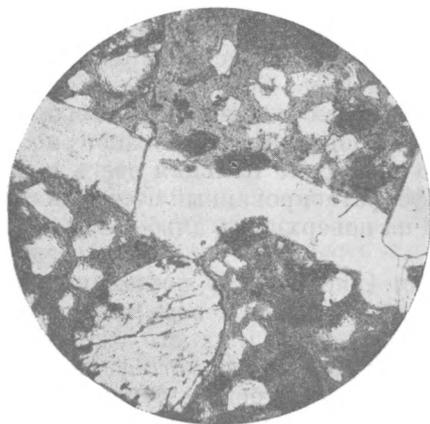


Рис. 10. Сидерит выполняет трещинки в песчанистом фосфорите. Николь один,  $\times 48$ .

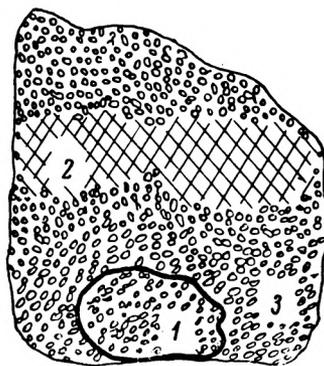


Рис. 11. Песчанник с фосфоритами (натуральная величина). 1 — окатанная галька сидерито-кварцевого бесфосфатного песчанника, с железистой корочкой; 2 — желвак фосфорита, сложенный аморфным кальциевым фосфатом; 3 — фосфорито-сидеритовый песчанник.

роду. И, наконец, в стадии позднего диагенеза в результате проникновения окислов железа в песчаннике образовались железистые корочки и произошло частичное окисление сидерита.

Наличие в одной и той же породе осадков, образовавшихся в различных фаціальных и геохимических условиях, связано со специфической тектонической историей района.

Постоянные колебательные перемещения дна мезозойских морей были достаточно интенсивны и вызывали настолько частую смену среды в бассейне, что его осадки за время преобразования их в породу принимали участие в нескольких седиментационных и эпигенетических циклах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- К а з а к о в А. В., Т и х о м и р о в а М. М., П л о т н и к о в а В. И. Система карбонатных равновесий (доломит, магнезит). Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1957, вып. 152, геол. сер. (№ 64).
- Т и л ь м а н с И. и К л е р м а н Б. О растворении железа в свободных от кислорода естественных водах (водопроводной сети). Zs. angew. Chemie, 1923, № 12.
-



Томази (Tommasi, 1879) разделил гидроокислы железа на две группы: красные и желтые гидраты. Первые получены в результате осаждения окисных солей железа щелочами, вторые — окислением закисных соединений железа. Удовлетворительного объяснения и минералогической интерпретации этим фактам автор не дал.

С 1893 по 1909 г. появляются подробные исследования голландца Ван-Беммелена по процессам обезвоживания коллоидов вообще, синтетических гидроокислов железа — в частности.

Из главнейших результатов этих работ, развитых в дальнейшем русской школой Н. С. Курнакова, следует отметить, что синтетические гидроокислы железа, осажденные при комнатной температуре из разбавленных растворов аммиака, имеют свойство коллоидального вещества и дают кривые обезвоживания непрерывного и необратимого типа, характерные для цеолитной, а не для гидратной воды.

В свете современных знаний этот вывод о коллоидальности и аморфности синтетических осадков гидроокислов железа относится только к свежим осадкам и главным образом к осадкам быстрого осаждения при комнатной температуре; кроме того, он нуждается в некотором уточнении. При других условиях реакции (медленное осаждение, длительная выдержка систем) получают более крупнозернистые осадки, дающие четкие дебаеграммы, даже без предварительного нагревания.

Руфф (1901) продолжил исследования Ван-Беммелена и, подвергая свежесозажденные коллоиды последующему высокому давлению (около 5000 атмосфер), получил синтетические гидраты окиси железа. При этом оказалось, что красный коллоидальный гидрат окиси железа в течение нескольких дней переходит:

при 30—42.5° С	в желтый гидрат типа лимонита — $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
при 42.5—62.5° С	в желто-красный гидрат типа гетита — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
при 62.5° С	в кирпично-красный гидрат типа гидрогематита — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Отсутствие в работе Руффа рентгено-структурного анализа и термограмм полученных препаратов лишает его выводы достаточной достоверности.

Минералогами долгое время гетит и лепидокрокит не отличались ясно один от другого, пока в 1901 г. Лакруа кристаллографически точно не разграничил эти два минерала.

В минералогии окисных железных руд начала двадцатого столетия начали применять термические методы исследования. Это — ранние работы Позняка и Мервина (Posnjak a. Mervin, 1919, 1922) и классические исследования Н. С. Курнакова и Е. Я. Роде (1924, 1926).

Эти ученые на основании изучения термограмм и кривых обезвоживания пришли к выводу, что не существует нескольких гидратов окиси железа с разными определенными молекулярными содержаниями воды, а единственной существующей в природе формой определенного состава является моногидрат  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

По Н. С. Курнакову, все природные гидратные формы окиси железа по характеру содержащейся в них воды могут быть разделены на три класса.

К первому классу относятся гидрогематиты, содержащие до 8% воды цеолитного типа. Термограммы таких гидрогематитов имеют перелом около 149—150°, указывающий на начало выделения из гематита растворенной в нем воды. Кривые обезвоживания гидрогематитов непрерывны и, аналогично цеолитным веществам, не имеют характерных для гидратов точек переломов. Удельный вес лежит в пределах 4.40—4.80. Черта красная, зависящая, несомненно, от гематита.

Ко второму классу принадлежат гетиты, лепидокрокиты, лимониты и бурые железняки с содержанием воды от 9.9 до 12.2%. По всей вероятности, эти минеральные образования состоят из одноводного гидрата  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с теоретическим содержанием 10.1%  $\text{H}_2\text{O}$ , в котором имеется избыток воды в форме твердого раствора. Удельный вес 3.5—4.2. Черта от светложелтой до темнубурой.

Третий класс — ксантосидериты, бобовые озерные руды, некоторые лимониты. Этот класс природных гидроокисных железорудных минералов включает в себе наиболее молодые первичные образования, обычно весьма тонкодисперсные. Они содержат максимальное количество цеолитовой воды и, подобно искусственно осажденным гидроокислам железа, обнаруживают на термограмме при 325—400°

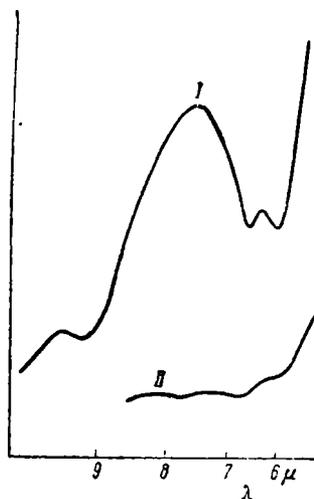


Рис. 1. Кривые абсорбции инфракрасных лучей для гетита (из Колорадо) и лепидокрокита (из месторождений Зиген), полученные Леконтом (Goldstaub, 1935).

I — гетит; II — лепидокрокит.

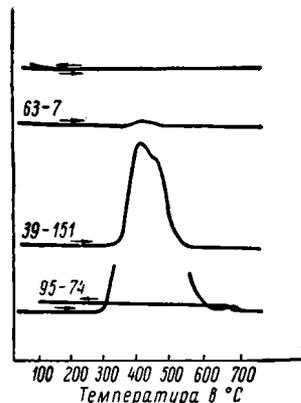


Рис. 2. Кривые термомагнитного анализа для гетита и лепидокрокита (Goldstaub, 1935).

Первая кривая, полученная для гетита, не обнаружила никаких магнитных аномалий. Остальные кривые показывают появление сильно магнитного неустойчивого продукта, обязанного лепидокрокиту.

характерный четко выраженный экзотермический эффект рекалценции, обусловленный перекристаллизацией вещества из тонкодисперсного состояния в более крупнокристаллическое.

Следует подчеркнуть, что в своих работах Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде (1926) нигде категорически не утверждали, что реально существует кристаллическая решетка гетита, как моногидрата окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Более того, указывается: «Несомненность существования гетита, как вполне определенного моногидрата  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , должна быть установлена дальнейшими физико-химическими исследованиями».

Как увидим ниже, некоторое изменение взглядов на этот вопрос имеет место в новых работах, опубликованных после 1935 г.

В последнее время в область минералогического исследования железорудных минералов был введен целый ряд новых физико-химических методов. Отметим лишь главные, указав первых авторов, применявших их к железорудным минералам осадочного типа:

Бем (Vöhm, 1928) — рентгеноструктурный анализ (метод Дебай-Шерера);

Гольдштауб (Goldstaub, 1935) — метод электронограмм и термомагнитный метод (метод Шодрон и Форестье);

Кобленц (Coblentz, 1905) — метод абсорбции лучей определенной длины волны;

Данильченко (1949) — тензиметры в термическом анализе.

Особенно ценна работа Гольдштауба, который, пользуясь методами рентгеноструктурного и термомагнитного анализа, пришел к выводу, как и Бем, что гетит и лепидокрокит действительно обладают различной кристаллической решеткой. Термомагнитным методом Гольдштаубу удалось обнаружить малые примеси лепидокрокита в тех образцах минералов, дебаеграммы которых давали лишь линии гетита.

Приведенные впервые в работе Гольдштауба кривые абсорбции инфракрасных лучей для кристаллов гетита из Колорадо и кристаллов лепидокрокита из Вестфалии (Зиген), а также кривые термомагнитного анализа (рис. 1 и 2) указывают на резкое структурное различие обоих минералов.

## 2. Искусственное приготовление гидроокислов железа

Из литературы известно несколько способов синтеза гидроокислов железа, но из них только некоторые пригодны для получения окристаллизованных препаратов моногидрата трехоксида железа.

Гетит был получен Бемом из водных растворов окисных солей железа путем осаждения щелочью, с последующим нагреванием аморфного осадка в автоклаве с раствором, содержащим 2 моль/л КОН. Жирар и Шодрон (Girard et Chaudron, 1931) получили гетит путем быстрого окисления гидрата закиси железа кислородом воздуха.

Сложнее обстоит дело с синтезом лепидокрокита. Гольдштауб в своей работе приводит несколько способов синтеза лепидокрокита:

- а) гидролиз феррита кальция;
- б) очень медленное окисление гидроокиси железа в кислой среде;
- в) окисление слабого раствора соли закиси железа хлористым натрием в присутствии тиосульфата натрия;
- г) медленное окисление осадка сернокислой закиси железа;
- д) окисление  $FeCl_2$  в присутствии пиридина;
- е) гидролиз хлорокиси железа при кипячении;
- ж) гидролиз феррита натрия при комнатной температуре.

Большинство этих способов было проверено Гольдштаубом, причем путем гидролиза хлорокиси железа действительно удалось получить лепидокрокит в мелкокристаллическом виде.

Однако имеется старый способ приготовления кристаллической гидроокиси железа путем гидролиза кипящей водой хлорокиси железа; при этом кристаллы хлорокиси железа превращаются в гидрат окиси железа, но отличный от гетита.

В свою очередь Ван-Беммелен (Van-Bemmelen) еще в 1892 г. предложил способ, основанный на гидролизе феррита натрия при комнатной температуре, причем продукт, полученный им путем такого гидролиза, был негигроскопичен и отвечал точно валовому составу  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ .

Жирар и Шодрон, исследовавшие продукты гидролиза феррита натрия методом термомагнитного анализа, в 1931 г. пришли к заключению, что полученный продукт состава  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  представляет собою лепидокрокит.

Гольдштауб (Goldstaub, 1935) повторил и проверил опыты Ван-Беммелена. Реакция получения феррита натрия проводилась им в железном тигле путем сплавления  $NaOH + Fe_2O_3$  в условиях карбонизации (т. е. при доступе воздуха); получались кристаллы феррита натрия, величиной от 2 до 3 мм. Были получены и рентгенографически изучены продукты

гидролиза синтетических кристаллов феррита натрия. Дебаеграммы совпадали с так называемым «окислом Малагути», который был получен при дегидратации лепидокрокита, но все же несколько отличались от гетита и лепидокрокита.

### 3. О природе гетита и его аналогов

После детальных работ Позняка и Мервина (Posnjak a. Mervin, 1919) и Н. С. Курнакова и Е. Я. Роде (1926) казалось, что формула и строение гетита окончательно выяснены, что это моногидрат окиси железа —  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Однако в работах Гольдштауба (Goldstaub, 1935) и И. Т. Данильченко (1949) с принципиально различных исходных позиций и разными методами была произведена ревизия этого вопроса.

Гетит представляет собою орторомбический моногидрат окиси железа с отношениями кристаллографических осей  $a : b : c = 0.9185 : 1 : 0.6068$ ; образец — из Корнуолла, имеет столбчатый габитус кристаллов, со штриховкой параллельно длинной оси; совершенная спайность по (010); твердость 5. Порошок гетита имеет светложелтый цвет. Угол оптических осей  $2E$  в воздухе:

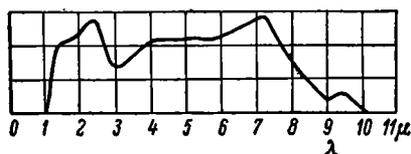


Рис. 3. Кривые абсорбции инфракрасных лучей для гетита (Coblentz, 1905).

58° 31'	67° 42'	36° 46'
красный	зеленый	желтый

Угол оптических осей и двупреломление сильно колеблются в зависимости от температуры.

Для кристаллов из Корнуолла Позняк и Мервин (1919) определили:

$N_g = 2.40$ ;  $N_m = 2.39$ ;  $N_p = 2.26$  для Na части спектра.

Определенные Гольдштаубом для кристаллов из Корнуолла параметры решетки гетита оказались:  $a_0 = 4.64 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 10.0 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3.03 \text{ \AA}$ . Аналогичные соотношения были даны несколько раньше в работе Дефляндра (Deflandre, 1932).

С кристаллохимической точки зрения Дефляндр уже в 1932 г. указал на сходство химического строения гетита  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$  и диаспора  $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ . К этому выводу пришел и Гольдштауб. Принимая, что элементарная ячейка гетита содержит четыре группы  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ , он расчетным путем определил удельный вес гетита = 4.17.

Кристалл гетита при полной дегидратации превращается в ромбоэдрический  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — гематит, с сохранением прежней формы гетита, несмотря на потерю воды (псевдоморфоза гематита по гетиту).

Исследования Леконта, проведенные с помощью весьма чувствительного регулирующего спектрографа над пластинкой гетита, работа Кобленца по абсорбции инфракрасных лучей кристаллом гетита (рис. 3), а также использование этого метода самим Гольдштаубом позволили всем указанным авторам сделать вывод, что в гетите имеются гидроксильные группы (OH) и отсутствует гидратная вода.

Однако в 1935 г. Эвинг на основе рентгенометрических исследований установил, что характер структуры диаспора, гетита и недавно описанного их марганцевого аналога — грутита требует формулы типа  $\text{HR}^{\text{III}}\text{O}_2$  (т. е.  $\text{NAl}^{\text{III}}\text{O}_2$ ,  $\text{NFe}^{\text{III}}\text{O}_2$ ,  $\text{NMn}^{\text{III}}\text{O}_2$ ).

Условия пространственного размещения (в октаэдрах гексагональной плотной упаковки) катионов  $\text{Al}^{+3}$  между шестью анионами  $\text{O}^{-2}$ , связь каждого иона кислорода с тремя ионами алюминия (или железа) с нейтрализацией при этом  $1\frac{1}{2}$  заряда кислорода (вместо 2) заставляют вводить в формулу не  $(\text{OH})^{-1}$ -группы (также отрицательно заряженные), а  $\text{H}^{+1}$ .

Эти водородные ионы, очевидно, и компенсируют свободные валентности кислородов (по ползаряда на каждый кислород).

В соответствии с данными Эвинга, кристаллическая ячейка гетита содержит 4 атома  $Fe^{3+}$ , 8 атомов О и 4 атома Н.

#### 4. О природе лепидокрокита

Как уже было указано выше, для определения структуры лепидокрокита Гольдштауб специально изучил близкие структуры феррита натрия и хлорокиси железа.

Штирнеман (Stirnemann, 1925) предложил и изучил более простую реакцию получения хлорокиси железа путем подогрева до  $350^\circ$  в запаянной трубке хлорного железа с его окисью без участия воды:  $FeCl_3 + Fe_2O_3 \rightleftharpoons 3FeOCl$ . При этом через 2—3 недели образовались кристаллы красного цвета с металлическим блеском и совершенной спайностью.

Лепидокрокит, как изомер гетита, также кристаллизуется в ромбической сингонии. Развита сильный плеохроизм. Удельный вес 3.95. Определенные Гольдштаубом параметры решетки кристаллов хлорокиси железа и лепидокрокита следующие:

хлорокись железа  $FeOCl$ :  $a_0=3.75\text{Å}$ ;  $b_0=7.65\text{Å}$ ;  $c_0=3.30\text{Å}$ ;  
лепидокрокит  $FeO(OH)$ :  $a_0=3.87\text{Å}$ ;  $b_0=12.40\text{Å}$ ;  $c_0=3.06\text{Å}$ .

По данным этого автора, в кристаллической ячейке лепидокрокита находятся 4 атома Fe, 4 атома О и 4 гидроксильных группы ОН. Его химический состав:  $Fe_2O_3$  — 89.89%;  $H_2O$  — 11.11%.

Вследствие склонности пластинчатых листочков (чешуек) лепидокрокита к деформациям при его обезвоживании хорошо выраженных псевдоморфоз не образуется и синтетические кристаллы лепидокрокита, давая четкие дебаграммы, все же для электронограмм не подходят.

Медленная дегидратация лепидокрокита приводит к дебаграмме, сходной с магнетитом, быстрая же — к дебаграмме, аналогичной гематиту.

Однако, по более поздним работам Эвинга (Ewing F. J., 1935), в решетке лепидокрокита имеются два типа ионов кислорода, различающихся по положению их в структуре и по связям с  $Fe^{3+}$  и Н, причем гидроксильные ионы, как и в гетите, отсутствуют. Такую же структуру имеет и бемит.

#### 5. Физико-химическое изучение процессов осаждения гидроокисных железных руд

В геолого-литологической литературе весьма мало данных по физико-химическому изучению процессов осаждения гидроокисных соединений железа. В работах А. Е. Ферсмана (1934) и Л. В. Пустовалова (1940) в общей форме отмечается только зависимость осаждения гидроокисей металлов из их солевых растворов от величины рН, валентности металла и ионных радиусов. При этом авторы обычно ссылаются на монографию Бриттона (1936) и приводят из нее значения рН при осаждении гидроокисей из разбавленных растворов (табл. 1).

В дальнейшем были внесены некоторые уточнения в связи с влиянием характера анионов, с которыми связано железо, на величину рН осаждения. Однако все эти данные носили отрывочный характер, не были связаны в единую систему равновесий и были по существу далеки от природной обстановки.

В позднейших работах Н. М. Страхова (1947) роль химической дифференциации вещества в процессах образования железных руд была вообще затуманена и подчинена универсальной идее о механической

сущности седиментации, о гидродинамическом разное в водоемах терригенной мути. Фактический материал по этому вопросу в основном был

Таблица 1  
Зависимость осаждения гидроокисей металлов от величины pH

Гидроокиси металлов	pH
Железа	2.3 начало осажде- ния
То же	6.5 полное осажде- ние
Алюминия	4.1 начало осажде- ния
То же	6.5—6.8 полное осажде- ние
Железа (закись)	5.5 полное осажде- ние

накоплен при изучении современных осадков Черного, Азовского, Каспийского, Аральского морей, озер Балхаш, Байкал и др. Собственно железорудные осадки Н. М. Страхов принимал за принципиально отличные образования, не имеющие ничего общего с обычным процессом терригенной седиментации. Из-за этого дуалистического флера и пренебрежения физико-химическими методами исследования гидрохимии водоемов и связанной с этим минералогией осадков вопрос о генезисе

осадочных железных руд по существу был запутан.

Что касается работ по физико-химической характеристике систем равновесий железорудных минералов, то заслуживают внимания прежде всего работы по системе  $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$ , изученной при температурах 18 и 25° [см. табл. 2, по Эпплби и Уилкс (Applebey a. Wilkes, 1922)] и при температурах 50, 110 и 200° [см. табл. 3, по Позняку и Мервину (Poznjak a. Mervin, 1922)].

Таблица 2

Система равновесий  $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$  [по Эпплби и Уилкс (Applebey a. Wilkes, 1922)]

(Растворимость в г на 100 г)

Твердые фазы	18° C		25° C	
	$Fe_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3$	$SO_3$
$7Fe_2O_3 \cdot 15SO_3$	—	—	17.52	29.85
$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 7H_2O$	17.48	29.73	13.80	30.02
$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 7H_2O$	13.88	29.71	10.55	30.77
$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 7H_2O$	11.69	30.80	8.04	32.06
$Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O +$ $+ Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 7H_2O$	9.63	31.83	—	—
$Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$	8.00	31.85	3.88	33.20
	6.48	32.43	2.30	34.99
	0.91	36.45	0.71	37.22
	0.21	40.64	0.27	39.77

Однако они представляют для нас сравнительно мало интереса, так как в них описаны феррисульфатные системы в очень кислых полях, с весьма низким pH, в которых донными фазами были не окисные или гидроокисные формы трехвалентного железа, а феррисульфаты. При этих условиях минимальные остаточные равновесные концентрации  $Fe_2O_3$  в растворах не опускались ниже 6.8%. Подобные кислые воды, естественно, не встречаются в морских и озерных водоемах и свойственны лишь специфическим условиям рудообразования (рудничные кислые воды сульфидных месторождений, эпигенетические процессы выветривания колчеданных месторождений и т. п.).

Система равновесий  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 

[Позняк и Мервин (Posnjak a. Mervin, 1922) \*]

Твердые фазы	Содержание в растворе в весовых %		Твердые фазы	Содержание в растворе в весовых %		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.14	0.39	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	20.70	28.40	
	0.39	0.79		$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	16.78	30.72
	0.90	1.53				
Двойная точка $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.44	2.30	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.26	31.91	
				$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	8.56	32.52
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2.59	4.08	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		5.55	33.96
	5.71	9.09		0.34	41.18	
	7.19	11.19		0.10	48.44	
	15.43	20.08		0.09	55.34	
	16.09	20.81		0.07	59.20	
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	17.96	22.96	0.08	62.34		
	20.13	27.18	0.07	75.37		

Как видно из табл. 3, Позняк и Мервин дают двойную точку для изотермы  $50^\circ \text{C}$ : водный феррисульфат+гетит. При этом в равновесном растворе содержится около 1.44%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 2.30%  $\text{SO}_3$ . Формулу феррисульфата авторы определяют в виде  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .\*\*

Таким образом, в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$  диапазон кислых полей осаждения гетита очень велик: от минимальных экспериментально обнаруживаемых значений концентраций около 1400 мг/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до резко кислых систем с содержанием в растворе 1.44%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Область природных концентраций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в водоемах, даже производящих садку железных руд, лежит в интервале значительно более низких концентраций ионного железа, и, следовательно, физико-химическая характеристика природных процессов образования осадочных железных руд отмеченными зарубежными работами по существу совершенно не охвачена.

\* Таблицы равновесных систем имеются у авторов и для  $t = 75^\circ, 110^\circ, 140^\circ$  и  $200^\circ \text{C}$ .

\*\* В 1937 г. Хендрикс (Hendricks S. V., 1937) изучил этот искусственный минерал и его природный аналог (боргстремит) по дебаграммам и рентгенограммам вращения Вайсенберга и пришел к выводу, что элементарная ячейка искусственного минерала имеет ромбоэдрическую структуру ярозита и содержит одну группу  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  замещает в ярозитовой решетке калий, а другая — становится на место (OH), сохраняя равновесие зарядов.

По исследованию Н. В. Шишкина и др. (1950), основной девятиводный сульфат железа  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  представляет собою оксониевое соединение и имеет ионную формулу  $\text{Fe}_3(\text{SO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{OH}_3$ , аналогичную формуле аммонийного производного этого сульфата  $\text{Fe}_3(\text{SO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{NH}_4$ , полученного из первого соединения путем изоморфной замены оксония на аммоний и представляющего собою искусственный аммонийярозит.

По данным этого же автора, кислые феррисульфаты  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  также имеют в своем составе «оксониевую воду» —  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$ , помимо воды гидратной (в первом сульфате), — *Ред.*

К недостаткам этих работ следует отнести также и то, что авторы не дают сведений о минералогии донных фаз и о значениях рН и Eh равновесных растворов.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

### 1. Методика исследований

При изучении систем равновесия  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$  нами были поставлены опыты с длительной выдержкой этих систем, которые контролировались время от времени на рН и Eh среды, электропроводность, содержание железа в растворах и на величину их щелочного резерва.

Всего было поставлено 60 опытов. Исходными реактивами служили децинормальные растворы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KOH}$ .

Была поставлена такая серия опытов с заменой дистиллированной воды морской водой нормальной солености и особая серия экспериментов по «методу медленной кристаллизации» с применением автоматических дозаторов одновременного смешения реактивов. В этих условиях кристаллизация осадков из систем поддерживалась на одном и том же уровне слабого перемещения, при близких значениях рН и других показателей. Этим достигалась значительно лучшая окристаллизованность осадков. Все опыты были проведены в специальной термостатной комнате при  $t=20^\circ\text{C}$ .

По достижении равновесия в изучаемых системах они расфилтрованы и анализировались отдельно — жидкая и твердая фазы. Расфилтровка проводилась через мембранный ультрафильтр № 2, имеющий размеры пор  $2\ \mu$  и  $d=2.5$  см, который закладывали вместе с простым фильтром в воронку Зейтца и производили отсос с помощью масляного насоса.

Операция филтрования обычно требовала очень много времени; нередко на получение 50 мл чистого филтрата требовалось 6—8 часов. Осадок после расфилтровки растворов промывался спиртом (до отсутствия реакции на  $\text{Cl}'$  в одном случае и на  $\text{SO}_3''$  — в другом) и высушивался при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. В осадках определяли содержание гигроскопической и кристаллизационной воды, их удельный вес, содержание окисного железа (объемным или весовым методом), а также производили микроскопические и рентгеноскопические анализы.

Определение железа в жидкой фазе проводилось нами сульфосалициловым методом колориметрически с помощью фотоколориметра ЦЗ-А (См. Дымов, 1937; Алимарин и Фрид, 1941; Алимарин, 1944; Михальчук и Брудкус, 1937; Пешкова и Егоров, 1935; Розанов и Маркова, 1935, и др.).

### 2. Изучение равновесия системы $\text{FeCl}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при $20^\circ\text{C}$

По феррихлоридной системе нами были поставлены две серии опытов.

Первая серия (26 опытов) проведена на дистиллированной воде в интервале рН от 1 до 10 и с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 1675 до 0.02 мг/л.

Вторая серия (12 опытов) выполнена на морской воде нормальной солености в интервале рН от 2 до 7 и Eh от 800 до 500 мв и с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 1183 до 14 мг/л.

В качестве реактивов использовались:

- а) 0.1 н. раствор  $\text{FeCl}_3$ ;
- б) 0.1 н. раствор  $\text{KOH}$ ;

в) морская вода двунормальной солености, искусственно приготовленная по рецепту В. В. Бруевича.

На один литр дистиллированной воды вводились следующие количества солей:

NaCl — 54.042 г  
 NaBr — 0.170 г  
 KCl — 1.478 г  
 MgSO<sub>4</sub> — 6.735 г  
 MgCl<sub>2</sub> — 4.976 г (или 14.10 мл насыщенного раствора)  
 NaHCO<sub>3</sub> — 0.206 г  
 CaCl<sub>2</sub> — 0.996 г (или 2.326 мл насыщенного раствора)

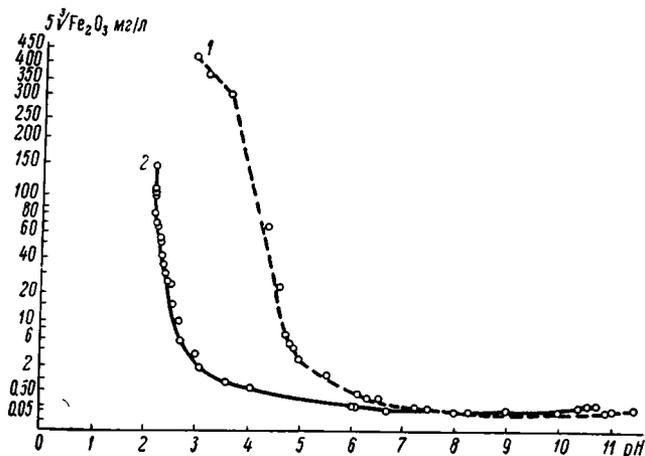


Рис. 4. Осаждение железа в зависимости от pH среды.

1 — кривая равновесий системы FeCl<sub>3</sub>—KOH—H<sub>2</sub>O;  
 2 — кривая равновесий системы Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>—KOH—H<sub>2</sub>O.

Приготовленные реактивы имели физико-химические показатели, указанные в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Физико-химические показатели реактивов

Наименование реактивов	pH	Eh	Электропроводность
0.1 н. раствор FeCl <sub>3</sub>	2.06	878	1.05 · 10 <sup>-2</sup>
Морская вода нормальной солености	7.80	431	7.36 · 10 <sup>-2</sup>
Морская вода двукратной солености	7.80	423	4.37 · 10 <sup>-2</sup>

Первая серия. Первая серия опытов была поставлена в основном по методу быстрого смешения со скоростью сливания растворов 5 см в 1 мин. Данные по анализам жидкой и твердой фаз сведены в табл. 5 и 6. Зависимость содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от pH среды представлена графически на рис. 4, откуда видно, что осаждение гидроксида железа в хлоридной системе начинается при pH=4.6—5.0 и почти полное осаждение происходит при pH=5.50. В интервале pH от 5.50 до 6.50 в растворе находятся десятые доли мг/л Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в интервале pH от 6.50 до 11 — сотые.

**Условия и результаты опытов по хлоридной системе FeCl<sub>3</sub>—KOH—H<sub>2</sub>O  
(1-я серия)**

Номер опыта	Рецептура исходных растворов			Выдержка в сут-ках	Результаты анализа жидкой фазы						Характеристика системы
	FeCl <sub>3</sub> , 0.1 н. мл	KOH 0.1 н. мл	H <sub>2</sub> O мл		pH	0.01 н. HCl мл	0.01 н. KOH мл	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мг/л	Cl мг/л	K мг/л	
0	1000	0	0	271	1	—	2510	1675	3746	0	Светложелтый осадок и прозрач. светложелтый раствор
1	100	60	900	156	3.00	—	2068	420	353	241	
2	100	65	900	156	3.20	—	1512	360	351	259	
3	100	70	950	156	3.50	—	1260	300	350	277	
4	100	75	900	156	4.50	—	600	65	349	295	
5	100	80	900	250	4.60	—	430	23.7	347	313	Красный золь с едва заметным желтым осадком
6	100	82	900	300	4.72	—	248	7.5	347	321	
7	100	84	900	300	—	—	240	6.3	346	330	
8	100	84	900	300	4.80	—	106	4.7	346	330	Красный золь с незначи-тельным желто-бурым осадком
9	100	86	900	300	4.87	—	—	3.30	345	338	
10	100	88	900	300	4.95	—	91	2.4	344	346	
11	100	—	900	300	5.30	—	80	1.70	343	—	
12	100	90	900	326	5.50	—	55	1.26	343	—	
13	100	92	900	399	5.60	—	55	0.95	343	362	Красный золь с бурым осадком
14	100	96	900	326	6.10	—	50	0.45	344	370	
15	100	98	900	326	6.24	—	28	0.30	343	380	
16	100	98	900	217	6.52	—	12	0.26	343	382	
17	100	100	900	351	7.20	0	4—8	0.10	342	387	
18	100	102	900	265	7.50	0	12.0	0.048	341	395	
19	100	106	900	273	8.00	0	—	0.040	341	410	
20	100	108	900	351	—	—	—	—	—	420	
21	100	110	900	—	8.30	28	0	0.006	340	428	Бурый осадок и прозрач-ный бесцвет-ный раствор
22	100	115	900	264	10.7	12.8	0	0.06	338	436	
23	100	120	900	291	10.8	84.4	0	0.02	336	454	
24	100	125	900	290	10.9	117.6	0	0.05	334	472	
25	100	130	900	290	11.0	168.80	0	0.06	331	490	

Гидроокись железа, полученная первоначально в коллоидальном состоянии, с течением времени (300—350 суток) раскристаллизовывается и дает при pH=4.50—5.50 красно-бурюю рубиновую слюдку (лепидокрокит), а при pH=6.5—8.0 — гематит. В более щелочных условиях (при pH=от 8 до 11) донная фаза хлоридной системы была рентгеноаморфна с тенденцией, по всей вероятности, к образованию легко растворяющейся хлорокиси железа — FeOCl.

В соответствии с этим, а также принимая во внимание образование лепидокрокита и гематита, можно объяснить значительно более высокую растворимость донных фаз системы хлоридной по сравнению с системой сульфатной.

К и Сl в осадках не обнаружены. Осадки в опытах от 20 до 25 рентгеноаморфны.

Для подтверждения полученных результатов и для получения более крупно окристаллизованных осадков были поставлены три дополнительных опыта по методу медленного смешения со скоростью сливания растворов 1 см в 1 мин. Рецептура и величина рН вновь поставленных опытов (26, 27 и 28) соответствовали опытам 4, 6 и 12 первой серии.

К сожалению, химических анализов твердых фаз в указанных опытах не производилось, но данные рентгеноанализа еще раз подтвердили нали-

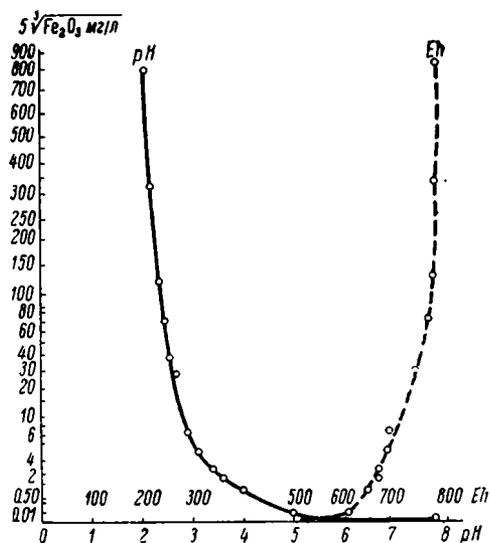


Рис. 5. Осаждение железа в зависимости от рН и Eh в системе FeCl<sub>3</sub>—морская вода нормальной солености.

чие в этих осадках при значениях рН=4.50—5.50 хорошо-окристаллизованного лепидокрокита (табл. 7 и 8).

Таблица 6

Результаты анализа твердой фазы в опытах по хлоридной системе (1-я серия)

Номер опыта	Цвет сырого осадка	Химический состав в % на абсолютную-сухую навеску			Данные рентгеноанализа
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кристаллизационная H <sub>2</sub> O	сумма	
0	Светложелтый	91.78	8.26	100.04	Не расшифрован
4	Светложелтый	75.00	22.80	97.80	Лепидокрокит
5	Желтый	77.00	21.50	98.50	
8	Желто-бурый	91.17	7.66	98.83	Лепидокрокит
16	Бурый	92.77	5.37	98.14	Гематит
17—18	Бурый	93.90	6.78	100.68	Гематит
18—19	Бурый	94.43	5.47	99.00	Гематит

Вторая серия. Вторая серия (12 опытов) была поставлена так же, как и первая серия — методом быстрого смешения растворов (5 см в 1 мин.). Эти опыты в системе FeCl<sub>3</sub> — морская вода носили лишь

Дебаграммы равновесных осадков феррихлоридной системы  
(Осадки лепидокрокита)

Эталонные лепидокрокита						Оп. 4, pH = 4.50		Оп. 8, pH = 4.80		Оп. 5, pH = 4.60		Оп. 26, pH = 4.50		Оп. 27, pH = 4.72		Оп. 28, pH = 5.50	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
сил.	6.00	3	5.96	10	6.25	сл.	7.21	—	—	—	—	сл.	6.31	о. сл.	5.79	—	—
—	—	8	5.38	—	—	сл.	5.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	10	4.87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	сил.	4.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
сл.	3.53	—	—	—	—	сл.	3.64	—	—	—	—	—	—	о. сл.	3.68	—	—
сил.	3.20	—	—	9	3.29	о. сил.	3.28	ср.	3.23	сил.	3.23	сил.	3.40	разм.	3.30	сл.	3.30
—	—	7	2.62	—	—	ср.	2.69	—	—	—	—	разм.	—	—	—	—	—
сил.	2.43	—	—	6	2.47	сл.	2.62	—	—	—	—	—	2.58	разм.	2.55	сл.	2.51
—	—	4	2.15	1	2.36	о. сил.	2.52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
сил.	1.92	7	1.97	7	1.93	сил.	2.43	ср.	2.44	ср.	2.42	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	сл.	2.34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	ср.	2.28	о. сл.	2.24	—	—	сл.	2.29	о. сл.	2.28	—	—
—	—	7	1.84	1	1.84	сл.	2.17	сил.	1.93	сил.	1.92	ср.	2.00	ср.	1.96	о. сл.	1.93
ср.	1.71	4	1.72	3	1.73	—	—	о. сл.	1.71	сл.	1.72	—	—	—	—	—	—
—	—	6	1.65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ср.	1.55	9	1.54	3	1.57	о. сил.	1.63	ср.	1.53	ср.	1.51	сл.	1.55	сл.	1.54	—	—
—	1.51	—	—	2	1.52	ср.	1.56	—	—	—	—	сл.	1.49	—	—	—	—
ср.	1.54	—	—	—	—	о. сил.	1.44	—	—	с. сл.	1.44	—	—	сл.	1.44	—	—
ср.	1.36	7	1.38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	сл.	1.39
—	—	8	1.25	3	1.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	1.21	2	1.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	1.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	1.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	4	0.96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	7	0.95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	5	0.87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Болдырев и др. (1939)		Швириш (1933)		Пикок (1942)													

Примечание. Условия съемки — железное нефилтрованное излучение; экспозиция 20 часов при 10 мА; диаметр камеры 66 мм; диаметр образцов 0.6 мм; на рентгенограммах значительный фон; съемку выполнила С. И. Беркин (Рентгеновская лаборатория Отдела петрографии осадочных пород Института геологических наук Академии Наук СССР).

Дебаеграммы равновесных осадков феррихлоридной системы  
(Осадки гематита)

Эталоны гематита								Оп. 16, рН = 6.52		Оп. 17, рН = 7.20		Оп. 18-19, рН = 7.50-8.00	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
сл.	3.56	—	—	4	3.68	—	—	сп.	4.094	сл.	4.065	сл.	4.051
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	сл.	3.538	—	3.615
сил.	2.63	сп.	2.64	10	2.696	10	2.694	сп.	3.305	—	—	—	—
—	—	—	—	10	2.518	10	2.513	сп.	2.684	о. сил.	2.684	о. сил.	2.672
сп.	2.47	сил.	2.46	—	2.518	—	—	сп.	2.535	сил.	2.504	—	—
—	—	сп.	2.16	6	2.199	6	2.203	сл.	2.418	сп.	2.413	сп.	2.418
сп.	1.81	сп.	1.81	10	1.834	7	1.842	сл.	2.181	—	2.204	сил.	2.196
—	—	—	—	—	—	—	—	сл.	1.923	сп.	1.835	—	1.833
сил.	1.67	сил.	1.67	5	1.695	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	10	1.688	8	1.692	—	—	сил.	1.693	о. сил.	1.689
—	—	—	—	9	1.683	7	1.481	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	9	1.483	—	—	—	—	сл.	1.485	сп.	1.483
сп.	1.47	сп.	1.47	9	1.448	7	1.455	—	—	о. сил.	1.449	сил.	1.449
сп.	1.44	о. сил.	1.44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	сп.	—	6	1.101	—	—	—	—	сп.	1.308	сл.	1.309
Бруновский и Роде		Брунов- ский и Роде		Г. А. Ко- валев		В. И. Ми- хеев							

Примечание. Условия съемки те же, что и в табл. 7 (все синтетические образцы сняты в Рентгеновской лаборатории Отдела петрографии осадочных пород Института геологических наук Академии Наук СССР).

предварительный характер, и в них не было сделано ни химических, ни рентгеновских анализов. При исследовании результатов можно говорить только о характере кривой высаживания железа из раствора морской воды и отметить, что по сравнению с первой серией максимум осаждения железа оказался значительно сдвинутым в сторону подкисления и соответствовал значению  $\text{pH}=3$  (рис. 5), что связано, как было отмечено выше, с сильной коагулирующей способностью солей.

Результаты опытов приведены в табл. 9.

3. Система  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ 

По феррисульфатной системе нами были поставлены 34 опыта на дистиллированной воде в интервалах  $\text{pH}$  от 2.21 до 11.5 и от 127 до 0.07 мг/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; выдержка составила около 200 суток.

В качестве реактивов использовались:

а) 0.1 н. раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержавший 2.661 г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 4.803 г/л  $\text{SO}_4$ ;

б) 0.1 н. раствор  $\text{KOH}$ , содержавший 4.257 г/л  $\text{K}$ .

Полученные результаты сведены в табл. 10.

Согласно нашим исследованиям установлено, что осаждение железа в сульфатной системе начинается при  $\text{pH}=2.33$ . До  $\text{pH}=4.50$  концентрация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в растворе составляет десятые доли мг/л, а после 4.50 и до  $\text{pH}=11$  лишь сотые доли, а именно 0.03—0.06 мг/л (рис. 4).

Во всем диапазоне принятых условий донной фазой феррисульфатной системы являлся гетит и гидрогетит. Никаких основных феррисульфатов в осадках обнаружено не было.

Условия и результаты опытов в системе  $\text{FeCl}_3$ —морская вода нормальной солености ( $20^\circ \text{C}$ )  
(2-я серия)

Номер опыта	Рецептура в мл				Характеристика системы				Анализ жидкой фазы			
	$\text{FeCl}_3$ 0.1 н.	$\text{H}_2\text{O}$	морская вода 2 н.	Общий объем, мл	Характеристика системы		Выдержка в сутках	Анализ жидкой фазы				
					твердая фаза	жидкая фаза		pH	Eh	$\sigma^{-1}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ мг/л	
29	400	50	450	900	Осадок желтый хлопьевидный	Раствор жел- тый прозрач- ный	0 *	2.17	824.7	0.0479	1183	
							40	2.00	811.6	0.0439	785	
30	100	350	450	900	Осадок желтый	Раствор с едва заметной жел- тизной, про- зрачный	0	2.44	789.2	0.0442	296	
							40	2.37	772.9	0.0474	113	
31	75	375	450	900	То же	Раствор белый прозрачный	0	2.54	782.4	0.0431	222	
							40	2.44	765.1	0.0419	68.7	
32	50	400	450	900	» »	То же	0	2.66	772.5	0.0426	148	
							40	2.61	747.7	0.0417	36.6	
33	40	410	450	900	» »	» »	0	2.74	748.0	0.0474	118	
							40	2.69	739.0	0.0428	25.2	
34	25	425	450	900	Осадок желтый, рыхлый	» »	0	3.00	712.5	0.0426	74.0	
							40	2.94	687.6	0.0408	6.0	
35	20	430	450	900	То же	» »	0	3.20	674.3	0.0419	59	
							40	3.10	637.2	0.0424	2.82	
36	15	435	450	900	Осадок желтый с небольшой ко- ричневатостью	» »	0	3.42	651.7	0.0428	44	
							40	3.42	661.7	0.0447	1.30	
37	13	437	450	900	То же	» »	0	4.14	639.4	0.0450	38	
							40	3.58	661.1	0.0415	0.70	
38	11	438.5	450	900	» »	» »	0	4.17	593.1	0.0428	34	
							40	3.92	645.0	0.0450	0.24	
39	10	440	450	900	Осадок светло- коричневый хлопьевидный	» »	0	5.77	534.4	0.0424	29.6	
							40	5.05	604.0	0.0417	0.01	
40	5	440	450	900	Осадок коряче- ватый, хлопье- видный	» »	0	6.90	503.0	0.0403	14.8	
							40	6.77	503	0.0417	Следы	

Согласно опытам Позняка и Мервина (Posnjak a. Mervin, 1922), поле устойчивости и образования гетита и гидрогетита начинается с концентраций  $\geq 1400$  мг/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и при резко кислых значениях pH  $\leq 2.2$ .

Мы работали с растворами слабых концентраций, и, по нашим данным, хорошо окристаллизованные гетит и гидрогетит могут образовываться и при значительно более низких концентрациях  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — от 127 до 0.06 мг/л.

Присутствие гетита установлено химическими анализами, приведенными в табл. 11, и рентгеновскими исследованиями, приведенными в табл. 12.

\* День постановки опыта.

Условия и результаты опытов в системе  $Fe_2(SO_4)_3-KOH-H_2O$  при 20° С

Номер опыта	Рецептура исходных растворов			Выдержка в сут-ках	Результаты анализа жидкой фазы					Характеристика системы	
	0.1 н. $Fe_2(SO_4)_3$ мл	0.1 н. КОН мл	$H_2O$ мл		рН	Титр		$Fe_2O_3$ мг/л	$SO_4$ мг/л		К мг/л
						НСI 0.01 н. мл	КОН 0.01 н. мл				
1	100	75	900	206	2.21	0	1179	127	298	297	Осадок охристо-желтый. Раствор бесцветный, прозрачный.
2	100	80	900	206	2.21	0	1120	118	297	315	
3	100	85	900	206	2.21	0	1068	94	296	333	
4	100	90	900	206	2.21	0	1042	90	294	351	
5	100	95	900	206	2.22	0	1014	78	292	369	
6	100	100	900	206	2.23	0	949	69.0	291	387	
7	100	105	900	206	2.25	0	940	66.5	288	407	
8	100	110	900	206	2.27	0	840	56.5	287	428	
9	100	115	900	206	2.30	0	803	52.6	286	449	
10	100	120	900	206	2.32	0	789	42.4	286	470	
11	100	125	900	213	2.33	0	745	40.0	285	480	
12	100	130	900	213	2.35	0	677	36.6	283	490	
13	100	135	900	213	2.40	0	598	30.0	282	506	
14	100	140	900	213	2.45	0	544	25.0	280	522	
15	100	145	900	213	2.50	0	536	—	278	538	
16	100	165	900	213	2.60	0	496	11.50	276	602	
17	100	170	900	213	2.66	0	398	10.00	274	618	Осадок буроватый. Раствор тот же.
18	100	175	900	213	2.75	0	378	7.5	275	633	
19	100	180	900	185	2.86	0	288	5.4	270	663	
20	100	185	900	117	2.98	0	151	3.3	—	—	Осадок краснобу-рый. Раствор прозрачный.
21	100	195	900	185	3.10	0	—	2.17	268	693	
22	100	—	900	213	3.16	0	—	1.30	—	—	
23	100	205	900	197	3.60	0	61	0.77	265	723	
24	100	—	900	185	4.24	0	46	0.60	—	—	
25	100	210	900	197	4.80	0	10.0	0.15	264	738	
26	100	215	900	192	6.24	0	8.0	0.10	263	753	
27	100	—	900	117	7.20	0	6.0	0.10	—	—	
28	100	220	900	192	8.00	0	4.0	0.074	262	768	
29	100	230	900	216	8.0	0	3.0	—	258	—	Осадок темно-красный. Раствор прозрачный.
30	100	260	900	216	9.00	30	0	0.060	254	794	
31	100	270	900	216	10.5	50	0	0.090	252	820	
32	100	—	900	216	10.9	80	0	0.126	—	—	
33	100	280	900	221	11.0	224	0	—	250	846	
34	100	360	900	221	11.5	792	0	—	235	1120	

Таблица 11

## Результаты анализа твердой фазы в опытах по феррисульфатной системе

Номер опыта	Цвет сырого осадка	% гигроскопической $H_2O$	Химический состав в % на абсолютно-сухую навеску			Данные рентгеновского анализа
			$Fe_2O_3$	кристалли-зационная $H_2O$	сумма	
1	Охристо-желтый	—	—	—	—	Гетит
2	То же	3.19	83.67	14.85	98.62	Гетит
12	» »	6.08	86.34	13.87	100.21	—
16	» »	—	—	—	—	Гетит
17	» »	—	—	—	—	Гетит
18	» »	5.05	87.55	11.98	99.53	Гетит
22	Красно-бурый	4.58	78.83	21.31	100.14	—
23	То же	5.17	86.94	13.92	100.86	—

Таблица 11 (продолжение)

Номер опыта	Цвет сырого осадка	% гигроскопической H <sub>2</sub> O	Химический состав в % на абсолютно-сухую навеску			Данные рентгеновского анализа
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кристаллизационная H <sub>2</sub> O	сумма	
24	Красно-бурый	5.18	84.29	14.91	99.20	—
26	То же	13.59	89.24	11.21	100.45	—
30	» »	14.61	88.31	10.51	98.82	—
32	Темнокрасно-бурый	12.44	89.41	10.84	100.25	Гетит
34	То же	18.07	92.96	5.94	98.90	} Рентгено-аморфный
39	» »	15.40	88.85	11.85	100.70	

Таблица 12

**Дебаграммы равновесных осадков феррисульфатной системы  
(Осадки гетита)**

Эталон гетита				Оп. 1 и 6, pH = 2.20		Оп. 16, 17 и 18, pH = 2.80		Оп. 32, pH = 10.8—11.0	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
сил.	4.02	10	4.20	сил.	4.080	сил.	4.079	сил.	4.109
сил.	2.63	8	2.68	сп.	2.660	сп.	2.666	сил.	2.677
сп.	2.52	2	2.57	—	—	о. сл.	2.557	сп.	2.552
—	2.43	7	2.43	сил.	2.413	о. сил.	2.423	о. сил.	2.428
сп.	2.11	4	2.17	сл.	2.181	сл.	2.173	сл.	2.240
—	—	1	1.91	—	—	—	—	сп.	2.177
—	—	—	—	о. сл.	1.906	—	1.895	—	—
сп.	1.77	5	1.71	о. сл.	1.806	о. сл.	1.791	сл.	1.798
сил.	1.69	2	1.68	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	сп.	1.699	сп.	1.715	сил.	1.715
сил.	1.54	3	1.56	сл.	1.559	сл.	1.559	сил.	1.559
сил.	1.49	2	1.50	о. сл.	1.500	сл.	1.505	сп.	1.506
—	—	1	1.48	—	—	—	—	—	—
—	—	2	1.45	сл.	1.445	сл.	1.448	сп.	1.448
—	—	2	1.38	—	—	—	—	—	—
сил.	1.34	2	1.31	—	—	—	—	—	—
сил.	1.02	—	—	—	—	—	—	—	—
Болдырев и др. (1939)		Пикок (1942)		—	—	—	—	—	—

Примечание. Условия съемки: *d* камер 57.9 мм; излучение железное; диаметр цилиндров образцов 0.7 мм; экспозиция от 49 до 56 мА/ч; съемку выполняла Н. Н. Слудская (Рентгено-диагностическая лаборатория ИГН АН СССР).

### III. О РАСТВОРИМОСТИ ГИДРООКИСНЫХ ДОННЫХ ФАЗ ФЕРРИСУЛЬФАТНОЙ И ФЕРРИХЛОРИДНОЙ СИСТЕМ

#### 1. Растворимость гетита и лепидокрокита

Дебаграммы осадков феррисульфатной системы Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>—KOH—H<sub>2</sub>O при 20° С как в кислых, так и в щелочных полях (от pH=2.20 до 10.8) во всех наших опытах дали хорошо диагностируемые осадки гетита (табл. 12). Не лишено интереса указание Бема на то, что последующая обработка этих осадков гидроокиси железа в автоклаве с раствором 2 моль/л KOH переводит эти осадки в более крупнокристаллическое

состояние. Это подтверждается и нашими опытами: сильно щелочные системы дали более окристаллизованные осадки с более четкими дебаграммами.

Из кислых полей феррихлоридной системы  $\text{FeCl}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$  (рН от 1.0 до 4.6) выпадает лепидокрокит (рубиновая слюдка), из щелочных полей — гематит. В соответствии с выводами Гольдштауба, лепидокрокит получается из феррихлоридной системы при ее гидролизе в кислых полях, через промежуточную стадию хлорокиси железа, образующей ярко-рубиново-красные растворы, резко отличные от желто-коричневых систем гетита.

Как видно из табл. 13, растворимость рубиновой слюдки (лепидокрокита) оказалась значительно выше, чем растворимость гетита.

Таблица 13

Сравнительные данные о растворимости равновесных осадков гидроокисных донных фаз трехвалентного железа в феррисульфатной и феррихлоридной системах при разных значениях рН

Исходная соль	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{FeCl}_3$		Исходная соль	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{FeCl}_3$	
	Среда	Дистиллированная вода	Морская вода	Дистиллированная вода		Среда	Дистиллированная вода	Морская вода	Дистиллированная вода
рН	Концентрация $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в мг/л				рН	Концентрация $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в мг/л			
2.60	10.0	40.0	—	—	3.80	0.70	—	—	220
2.80	6.50	11.0	—	—	4.00	0.60	—	—	164
3.00	2.80	6.0	420	—	4.60	0.50	—	—	22
3.20	1.30	2.0	370	—	5.00	0.40	—	—	2.3
3.40	1.00	1.30	320	—	6.00	0.20	0.15	—	0.60
3.60	0.80	—	270	—	7.00	0.10	0.10	—	0.20

## 2. Правило постоянства произведения ионной растворимости (критические замечания)

В химической литературе нередко можно встретить примеры диаграмм систем равновесий, построенных не на основе опытных данных (обычно трудоемких), а теоретически, расчетным путем, исходя из определения «произведения растворимости» донной малорастворимой фазы системы (в ее насыщенном растворе), в какой-либо одной точке диаграммы (в одном опыте). В качестве примера можно указать на величину произведения растворимости гидроокисей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  при комнатной температуре в дистиллированной воде. Если раствор насыщен по отношению к гидроокиси какого-либо катиона  $\text{Me}(\text{OH})^n$ , то имеет место соотношение:

$$(\text{Me}) \cdot (\text{OH})^n = s,$$

где  $s$  — произведение растворимости ионов основания  $\text{Me}(\text{OH})^n$ ;  $n$  — величина, характеризующая валентность катиона.

Формула по существу основана на законе действия масс.

Чем выше в системе значение рН, тем выше концентрация гидроокислов, тем меньше остается на долю сомножителя  $\text{Fe}^{+++}$  для сохранения константы  $s$ . В работе Б. П. Никольского и В. М. Гортикова (1937) приведены интересующие нас цифры произведений растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  при комнатной температуре (средние значения из указанных в литературе):

для гидроокиси железа (окисного)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имеем  $s = 0.32 \cdot 10^{-36}$ ;  
 для гидроокиси железа (закисного)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  имеем  $s = 1.20 \cdot 10^{-11}$ .

На основе этих «констант» ими были получены расчетным путем растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в воде (в частности, в природных водах).

Представляет интерес сравнение того, насколько эти теоретические расчетные цифры совпадают с нашими опытными данными для феррисульфатной и феррихлоридной систем (табл. 14).

Таблица 14

Концентрация железа в мг/л в равновесных (по отношению к гидроокиси) растворах феррисульфатной и феррихлоридной систем, при различных значениях рН систем

2	Значения рН			Примечание
	3	4	5	
Концентрация Fe в мг/л				
6940	6.94	0.007	0.0007	Расчетные цифры Б. П. Никольского и В. М. Гортикова
—	2.27	0.42	0.091	Опытные данные А. В. Казакова из системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при 20° С
—	4.2	—	—	Из системы $\text{FeCl}_3\text{—«МВ»}$
—	294.0	114.8	1.41	Рубиновая слюдка из системы $\text{FeCl}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при 20° С

Особенно велико отклонение наших опытных данных от расчетных Б. П. Никольского и В. М. Гортикова для системы  $\text{FeCl}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ , в которой донной фазой является не обычная гидроокись железа (гетит), а ее полиморфная разность — лепидокрокит, а в самом растворе имеется тенденция к образованию молекул хлорокиси железа. Необходимо, однако, отдать должное объективности Б. П. Никольского и В. М. Гортикова, которые еще в 1937 г. отмечали: «Если для раствора. . . произведено вычисление максимальной возможной концентрации иона  $\text{Me}$  (т. е. произведение растворимости ионов гидроокиси, — А. К.), то уже не представляет затруднений решить, является ли испытуемый раствор ненасыщенным, насыщенным или перенасыщенным по отношению к интересующей нас гидроокиси. Но не всегда такие расчеты могут быть выполнены с достаточной точностью, особенно если принять во внимание большую минерализацию некоторых природных вод и ненадежность констант (разрядка наша, — А. К.). Поэтому если определение степени насыщенности представляет большой интерес и должно быть сделано со значительной точностью, то является целесообразным производить его экспериментально. Для этого в исследуемый раствор (природную воду) вносится избыток твердой гидроокиси и путем длительного взбалтывания (в течение 3 и более дней) приводят систему в равновесное состояние. В исходной воде и в равновесном растворе аналитически определяется количество ионов интересующего нас металла (катиона) и измеряется концентрация водородных ионов. Сделать заключение о степени насыщенности раствора гидроокисью на основании полученных результатов не представляет уже никакого труда. Если при этом не требуется количественного определения степени насыщенности, а достаточно только установить, является ли испытуемый природный раствор ненасыщенным, насыщенным или перенасыщенным, то во многих случаях можно ограничиться определением величины рН раствора, не производя весьма длительных аналитических определений количества ионов  $\text{Me}$ . Во многих случаях изменение величины рН будет являться единственным показателем степени насыщенности раствора по отношению к данной гидроокиси. Так, например, в растворах при рН > 7—8 с большим содержа-

нием магния приращения концентрации ионов магния могут быть настолько незначительны, что лежат за пределами точности аналитических определений, тогда как изменения рН при этом могут быть весьма значительны (до рН=10 и более)».

Наши замечания к вышеприведенной цитате Б. П. Никольского и В. М. Гортикова сводятся к следующему.

При экспериментальном определении степени насыщенности природных вод гидроксидами металлов  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  и др.), карбонатами и др. необходимо придерживаться следующих установленных нами практических указаний.

1. Природные минералы (гидроокислы, карбонаты и др.) большей частью являются хорошо окристаллизованными и при взбалтывании с природными водами дают обычно ненасыщенные системы. Это особенно резко проявляется для таких природных минералов, как магнезит, доломит, сидерит, гетит (лимонит) и др., даже при их сравнительно тонком измельчении и продолжительном (недели) взбалтывании. Поэтому для данной цели лучше брать синтетические (осажденные из водных систем), большей частью микроскопически аморфные (но не рентгеноаморфные) осадки, хорошо отмытые диализом и электродиализом от всех электролитов. Эти осадки и сохраняются в виде густых суспензий для опытов.

2. С помощью рентгеновского анализа необходимо четко определять, с какими полиморфными формами ведутся опыты (гетит—рубиновая слюдка, кальцит—арагонит и т. д.), так как растворимость их различна, а следовательно, различны будут и константы произведений растворимости.

3. Рентгеноаморфные синтетические осадки при обработке их растворителем (природные воды и равновесные жидкие фазы систем) имеют тенденцию образовывать пересыщенные длительно метастабильные системы (пример — аморфные осадки сидерита, гидрата окиси магния, нескевгонита и др.).

4. В целом ряде изученных нами случаев с ф е р о л и т ы сидерита, фосфатов кальция, карбонатов магния — ведут себя при процессах растворения аналогично рентгеноаморфным осадкам, легко давая длительно метастабильные пересыщенные растворы, и лишь прибавка мелкозернистых монокристаллов или кратковременное применение ультразвуковых микроколебаний выводит систему из состояния пересыщения, вызывая быструю кристаллизацию.

5. Наряду с применением потенциометрических методов измерений рН, при определении степени насыщенности природных вод теми или иными донными фазами  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  и т. п.] необходимо использовать и значение окислительно-восстановительного потенциала, так как он может дать дополнительную и весьма существенную ориентацию в вопросах насыщенности водоема такими минералами-фазами, как лептохлориты (ферроферрихлориты) с катионами переменной валентности.

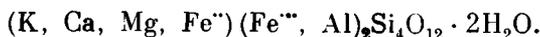
#### ЛИТЕРАТУРА

- А л и м а р и н И. П. Фотоэлектрические колориметры с селеновыми фотоэлементами и применение их в химическом анализе. М.—Л., Гостгеоиздат, 1944.
- А л и м а р и н И. П. и Ф р и д В. И. Колориметрическое определение железа. Зав. лаб., 1941, 9, № 3, 252.
- Б е р г А. Г., Н и к о л а е в А. В. и Р о д е Е. Я. Термография. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1944.
- Б о л д ы р е в А. К., М и х е е в В. И. и др. Рентгенографический определитель минералов. Зап. Лен. горн. инст., 1939, 13, вып. 1.
- Б р и т т о н Х. Т. Водородные ионы. Определение и значение их в теоретической и прикладной химии. Л., Химтеоретиздат., 1936.
- Д а н и л ь ч е я к о И. Т. Применение физико-химического анализа в области изучения аморфных гидратов окислов (обезвоживание на поверхности раздела твердое тело — жидкость). Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1949, 19, 228—234.

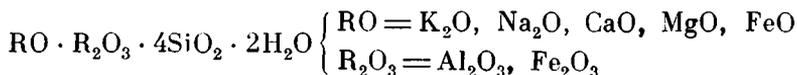
- Дымов А. И. Фотоколориметрическое определение железа с сульфосалициловой кислотой. Зав. лаб., 1937, № 1, 21.
- Курнаков Н. С. и Роде Е. Я. О химической природе естественных гидратов окиси железа. В кн.: Труды 2-го Съезда научных деятелей по металлургии. Сообщения о научно-технических работах в Республике, 1924, вып. 15, 25. То же: Изв. Инст. физ.-хим. анализа, 1926, 3, вып. 1, 305—332.
- Михальчук Б. В. и Бруцкус Е. В. Фотоколориметрия железа. Зав. лаб., 1937, 6, № 2, 161.
- Никольский Б. П. и Гортиков В. М. Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей. М., Изд. Гос. Центр. инст. курортология, 1937.
- Пешкова В. М. и Егоров А. Д. Определение малых количеств железа сульфосалициловой кислотой. Зав. лаб., 1935, 4, № 8, 885.
- Пустовалов Л. В. Генезис липецких и тульских железных руд в свете геохимической истории южного крыла Подмосквного бассейна. Тр. Всес. Геол.-разв. объедин., 1933, вып. 285.
- Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1—2. М.—Л., Гостоптехиздат, 1940.
- Розанов С. Н. и Маркова Г. А. Колориметрическое определение железа в апатитах и фосфоритах. Зав. лаб., 1935, 4, № 6, 639.
- Страхов Н. М. Историко-геологические закономерности формирования гипергенных железных руд. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1940, № 3, 3—37.
- Страхов Н. М. О «фациальном профиле» гипергенных железных руд и его изменении в истории Земли. Сов. геол., 1941, № 5, 7—23.
- Страхов Н. М. 1. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли. (Опыт историко-геологического анализа процесса осадкообразования). Тр. Инст. геол. наук. Акад. Наук СССР, 1947, вып. 73, геол. сер. (№ 22).
- Страхов Н. М. 2. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. I. Черное море. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1947, № 2, 49—90.
- Страхов Н. М. Распределение железа в осадках озерных морских водоемов и факторы, его контролирующие. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1948, № 4, 3—50.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 2. Л., Госхимтехиздат, 1934.
- Шишкин Н. В. и др. Ион оксония в кристаллических решетках. Зап. Мин. общ., 1950, 79, вып. 2, 94—102.
- Applebey M. P. and Wilkes S. H. System ferric oxid—sulfuric acid—water. Journ. Chem. Soc. Amer., 1922, 121, p. 337—348.
- Becher J. Ph. Mineralogische Beschreibung der oranien-nassauschen Länder. 1789, Marburg.
- Böhm J. Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Eisenhydroxydminerale. Zs. Krist., 1928, 68, 567—585.
- Coblentz. Infra-red absorption spectra. Bibl. Carnegie Inst., 1905, № 35.
- Deflandre, Bull. Soc. Min., 1932, 55, 140.
- Ewing F. J. The crystal structure of lepidocrocite. Journ. Chem. Physics, 1935, 3, p. 420—424.
- Ewing F. J. The crystal structure of diaspore. Journ. Chem. Physics, 1935, 3, p. 203—207.
- Girard A. et Chaudron G. Contribution a l'étude du sesquioxyde de fer ferromagnétique. C. R. Acad. Sci. Paris, 1931, 193, 1418.
- Goldstaub M. S. Etude de quelques dérivés de l'oxyde ferrique FeO·OH, etc. Bull. Soc. Franç. Min., 1935, 58, № 1—2, 6—76.
- Hendricks S. B. The crystal structure of alunite and the jarosites. Amer. Min., 1937, 22, № 6, 773—784.
- Peacock M. A. Golthite and lepidocrocite. Trans. Roy. Soc. Canad., 1942, 36, p. 107—118.
- Posnjak E. a. Mervin H. The hydrated ferric oxydes. Amer. Journ. Sci., 1919, 47, 311—348.
- Posnjak E. a. Mervin H. The system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O. Journ. Amer. Chem. Soc., 1922, 44, 1965—1994.
- Ruff O. Ueber des Eisenoxyd und seine Hydrate. Deutsch. chem. Gesellsch. Bericht., 1901, 34, 3417.
- Schwiersch H. Thermischer Abbau der natürlichen Hydroxyde des Aluminiums und der dreiwertigen Eisens. Chemie der Erde, 1933, 8, 252.
- Stirne mann E. Das System Eisenchlorid—Wasser bei höherer Temperatur. N. Jahrb. Miner., 1925, 52, 334.
- Tommasi D. Antwort an Schiff über «Constitution der Eisenoxydverbindungen». Deutsch. chem. Gesellsch. Bericht., 1879, 12, 2 p.
- Van-Bemelen M. Ueber das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren. Zs. anorg. Chem., 1900, 23.



Ф. Кларк (Clarke, 1903) и В. Каспари (Caspary, 1909) принимают для глауконита формулу:



А. Е. Ферсман (1913) принимает ту же формулу:



и считает глауконит солью алюмоферриккремневой кислоты с метасиликатом в боковой цепи —  $RR_2SiO_8 \cdot 2H_2SiO_3$ .

П. Ниггли (Niggli, 1923) и Фэзи также принимают эту формулу.

П. П. Пилипенко (1926), на основании изучения минерала с горы Лысой у г. Саратова, приходит к выводу, что глауконит является неоднородной механической смесью различных минералов. Вместе с тем П. П. Пилипенко считает, что минерал может представить собой и коллоидальную смесь кремнекислоты и полуторных окислов, адсорбционно удерживающих отдельные окислы и воду. Состав глауконита им выражен в следующей приблизительной формуле:

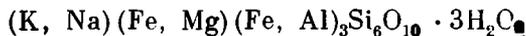


где  $R^{III}$  — Al, Fe;  $R^{II}$  — Ca, Mg;  $R^I$  — K, Na, Li.

Следует заметить, что аналогичный взгляд еще в 1922 г. высказал Хюммель (Hümmel, 1921, 1923): «Глауконит, вероятно, не является чисто химическим соединением, подчиняющимся определенным стехиометрическим отношениям, а скорей представляет собой адсорбционное соединение, возможно — только смесь гелей».

В результате произведенных многочисленных количественных и спектроскопических анализов глауконита различных месторождений П. П. Пилипенко обнаружил в минерале значительное количество лития, а также бора, достигающее в наиболее богатых литием образцах до 0.2%  $Li_2O$ . Литий, по мнению П. П. Пилипенко, входит в состав глауконита в виде изоморфной примеси к калию, и минерал представляет одну из важнейших форм концентрации лития в зоне катаморфизма,\*

Шнейдер (Schneider, 1927) дает глаукониту формулу:



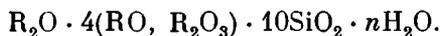
Данные Шнейдера, основанные на рентгенографическом изучении многочисленных образцов глауконита, показали, что он является определенным минеральным видом, а не смесью различных веществ различного состава. Расхождения химических анализов, по его мнению, обуславливаются постоянным присутствием примесей, а также различным содержанием трехвалентного железа (от 16 до 30%) и алюминия (от 2 до 10%),\*\*

Халлимонд (Hallimond, 1926) относит глауконит к слюдам, обогащенным молекулами каолиновой кислоты:  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot aq + Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot aq = K_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot aq$ , и указывает на его близость

\* Повидимому, литий входит в состав глауконита в виде изоморфной примеси к калию. Единственное указание на присутствие лития в глауконитах (0.01%  $Li_2O$ ) имеется в анализе Швагера для глауконитового песка из Монте Брионе (см.: Doelter, 1921, стр. 345). В очень многих случаях обогащение литием осадочных пород, почв и почвенных вод следует приписать предшествующему растворению глауконита и миграции лития в раствор.

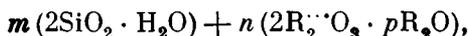
\*\* О структуре и химическом составе глауконита см. также у Росса (Ross, 1926).

к циннвальдиту. На основании новейших аналитических данных, он дает глаукониту формулу:



В. И. Вернадский (1927) относит этот минерал к группе гидрослюдов (хлоритовой группы особого строения) и рассматривает его как ферри-силикат калия, магния, закиси железа, реже — натрия, т. е. как соль кислоты  $Fe_2^{+++}Si_4O_8(OH)_6$ , содержащую в изоморфной смеси аналогичные производные алюмокремневой кислоты  $Al_2Si_4O_8(OH)_6$ .\*

В последней работе П. П. Пилипенко (1935) уже более определенно рассматривает глауконит как своеобразный симбиоз двух минералов  $A \div B$ , где А является водной кремнекислотой  $2SiO_2 \cdot H_2O$  (тип метакремневой кислоты с полимеризованным  $SiO_2$ ), а В — соединением окислов  $R_2O_3$ ,  $RO$  и  $R_2O$ , повидимому, в изменчивых соотношениях. Последнее соединение и представляет собой пигментно отложившийся в порах водной кремнекислоты зеленоватый минерал — кислый алюмоферрит металлов групп  $R''$  и  $R'$ . Отсюда общая формула глауконита принимает вид:



где  $R''' = Al, Fe^{+++}$ ;  $R = Ca, Mg, Fe^{++}, K, Na, Li, H_2$ ;  $p =$  от 2 до 4.

При этом каких-либо устойчивых соотношений между  $m$  и  $n$  не наблюдается. Гипотеза о принадлежности зеленого пигментного вещества (собственно глауконита) к кислым алюмоферритам мало вероятна. Это видно из следующего.

1. Функции окислов трехвалентных металлов  $Al, Fe^{+++}, Cr$ , как кислотных ангидридов, известны лишь для высоких температур и давлений (минералы группы шпинели). В условиях образования осадочных пород эти металлы обычно являются катионами со всеми вытекающими отсюда следствиями.

## 2 Хромофорные свойства трехвалентного железа:

$Fe^{+++}$ в свободных окислах	$\left\{ \begin{array}{l} \text{безводные . . . . . красный} \\ \text{водные . . . . . желтый до буро-красного} \end{array} \right.$
$Fe^{+++}$ в ангидриде (магнетит)	
$Fe^{+++}$ как катион в солях	зеленый

3. Высокотемпературный распад глауконита — см. термические кривые (стр. 106).\*\*

А. В. Казаков (1934), на основании своих исследований и анализа литературы, характеризует структуру глауконита следующими показателями.

В большинстве случаев глауконитовые зерна представляют собой закономерную двухфазную систему коллоидального характера, состоящую из кремнегеля (типа опала) и зеленого пигмента кремнегеля, собственно глауконита, представляющего собой алюмоферрисиликат  $K, Mg, FeO$ .

Обычная двухфазность глауконитовых зерен подтверждается их микроструктурой, термограммами, характером растворения в  $HCl$  (кремневый

\* Дельтер (Doelter, 1921) также относит глауконит к железистым хлоритам. П. Грот и К. Милейтнер (Groth u. Mileitner, 1921) относят глауконит к слюдам.

\*\* Представления П. П. Пилипенко содержат ошибку, вытекающую в значительной степени из того, что при работах с кислотами этот ученый не принял во внимание разную степень устойчивости в слюдоподобной решетке глауконита октаэдрических — сильно железистых и легко разлагаемых групп и тетраэдрических — кремнекислородных трудно разлагаемых групп. — *Ред.*

Компоненты	Возраст		Палеоовой		Верхняя юра—нижний мел (J <sub>2</sub> —Cr <sub>1</sub> )				
	№ образца		1	2	3	4	5	6	7
	Удельный вес		2.867		2.551	2.400	2.550	2.749	2.634
SiO <sub>2</sub>	52.96	51.53	42.31	41.02	47.88	42.35	47.59		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.56	15.15	18.91	18.49	17.13	8.17	13.95		
FeO	2.34	3.77	2.80	2.06	2.68	5.78	3.70		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.76	10.59	16.51	22.19	14.94	21.43	17.99		
MgO	4.11	4.08	1.74	0.68	2.45	1.93	1.80		
CaO	—	0.16	2.20	1.96	0.56	8.37	1.22		
K <sub>2</sub> O	8.69	8.10	7.49	5.74	8.04	7.16	7.21		
Na <sub>2</sub> O	0.77	0.28	0.43	0.38	0.43	0.42	0.42		
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—		
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—		
C (орг. вещ.)	—	—	—	—	—	—	—		
CO <sub>2</sub> (карбонатная)	—	—	—	—	—	—	—		
H <sub>2</sub> O (выше 100°)	4.91	6.15	7.48	7.88	5.90	4.45	5.27		
Сумма	100.10	99.81	99.87	100.40	100.01	100.06	99.15		
SiO <sub>2</sub>	4.186	4.305	2.507	2.105	3.122	2.692	2.996		
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1		
R <sub>2</sub> O	1.140	—	0.7417	0.4568	0.7941	1.381	0.7639		
H <sub>2</sub> O	2.135	—	2.643	2.689	2.413	1.462	2.147		

Местонахождение образцов, кем

1. Удриас, Эстония. Из нижних горизонтов глауконитовых известняков. Анализ К. Д. Глилки (1896<sub>2</sub>).
2. Среднее из пяти анализов прибалтийских сидурийских глауконитов. Анализы Купфера, обработка А. В. Казакова.
- 3 и 4. Село Карово Московской обл. Юрский рыхлый глауконитовый песчаник.
5. Черновское.
- 6 и 7. Косолапово. } Горьковск. обл. Из юрских песков. Анализы обр. № 3—7 К. Д. Глилки (1896<sub>2</sub>).
8. Лопатинский рудник, магнитная фракция, класс — 32 ÷ 150 меш., фр. ср., уд. в. 2.84, P<sub>т</sub>. в. Невыветрелый. Анализ Е. Н. Исакова (НИУИФ, в 1934 г.) (Казаков и Исаков, 1934).
9. Вятские фосфоритные рудники. Пески конуса Аллена — магнитная сепарация. Vln. Анализ А. И. Володченко (НИУИФ, в 1934 г.).
10. Лопатинский рудник. То же из горизонта Rz—Aq. р. Анализ О. П. Соболевой (1912).

## анализов глауконитов

Prt. v.	Vln.	Rz-Aq	Aq	Верхний мел				Третичные		
				12	13	14	15	16	17	18
(8)	9	(10)	(11)							
2.84				2.798				2.790	2.675	
47.25	49.47	33.58	44.46	49.75	57.43	68.75	52.82	49.53	51.00	50.43
21.20	17.05	22.17	20.19	22.26	23.02	16.11	25.32	20.06	18.69	20.84
	2.70	1.99	1.45	2.36	0.22	0.10	0.11	5.95	1.97	следы
10.93	7.89	19.16	10.52	7.82	0.11	0.10	0.05	5.84	9.93	6.25
2.97	5.54	1.75	2.31	3.25	3.22	3.06	4.22	2.92	3.85	2.82
5.12	2.14	0.70	0.95	—	1.95	2.25	3.05	0.56	0.87	1.69
8.38	6.96	5.40	4.85	9.01	6.40	4.80	6.02	9.31	7.66	4.93
1.82	1.89	0.35	1.38	0.30	0.32	0.74	0.34	0.46	0.45	2.13
—	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	следы
—	—	1.11	—	—	0.43	0.30	0.48	—	—	»
3.22	1.79	1.78	0.11	—	0.68	0.50	0.67	—	—	0.69
0.58	—	0.31	—	—	—	—	—	—	—	—
0.71	0.43	0.56	—	—	5.44	3.14	5.70	—	—	есть
5.53	5.35	8.56	6.55	5.16	—	—	—	4.91	5.83	5.49
—	101.02	—	99.53	99.91	—	—	—	99.54	100.15	100.15
—	4.461	—	3.214	3.779	—	—	—	4.496	3.947	4.365
—	1	—	1	1	—	—	—	1	1	1
—	—	—	0.761	0.981	—	—	—	1.487	1.051	0.9723
—	—	—	3.175	2.226	—	—	—	2.54	2.455	3.004

и когда произведен анализ

- Егорьевский рудник. Из Aq — глауконитового песка. Магнитный концентрат. Анализ П. П. Пилипенко (1934).
- Насоново Западной обл. Меловой глауконитовый песок. Анализ К. Д. Глинки (1896<sub>2</sub>).
- Струга, долина р. Калюс.
- Миньковцы, долина р. Ушицы.
- Новая Ушица, долина р. Калюс. } Обр. 13—15 Р. Р. Выржиковского из сеноманских песков. Анализы Центральной агрономической лаборатории НКЗ УССР. Анализ Л. Р. Гармаша.
- Урал, берег р. Тагила. Из эоценового (?) песчаника.
- Трактемиров Киевской обл. Из третичных песков. Анализы обр. № 16 и 17 — К. Д. Глинки (1896).
- Саратов (Лысяя гора). Глауконит из рыхлого мергеля —  $\frac{Sz. i.}{Cr_2}$ . Анализ П. П. Пилипенко (1926).

скелет), неодинаковой степенью пигментации кремневого скелета собственно глауконитовым веществом (неоднородность).

Собственно глауконит (зеленый пигмент) представляет собой алюмоферрисиликат К, Mg, FeO. При растворении чистых зерен глауконита (как необожженного, так и обожженного) Si, Al, Fe<sup>+++</sup>, K, Mg, Fe<sup>++</sup> поступают в раствор одновременно и в том количественном соотношении, в каком они находятся в исходном веществе (отсутствие избирательности растворения).

Для гомогенных текстур чистых глауконитовых зерен («массивные зерна») наблюдается довольно выдержанное соотношение  $SiO_2 : R_2O_3 = 4 : 1$ , напоминающее формулу хлоритового ангидрита Вернадского:  $R_2^{+++}Si_4O_{11}$  [соответственно кислоте  $R_2^{+++}Si_4O_8(OH)_6$ ].

Рентгеноструктурные исследования Грюнера (Grüner, 1935) и кристаллооптические Шнейдера (Schneider, 1927) заставляют относить глауконитовое зеленое вещество к группе миконидов с типичной слоистой решеткой, кристаллизующихся в моноклинической системе, со спайностью по базопинаккиду (001).

Сходство структуры глауконита и слюд видно из близости параметров кристаллической решетки этих соединений (Grüner, 1935):

	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$
Глауконит	5.24	9.07	20.03 Å	95°00'
Биотит	5.33	9.23	20.11 Å	95°04'

## 2. Химические анализы

В табл. 1 сведены полные анализы ряда глауконитов СССР и сопредельных стран, сгруппированные по четырем главнейшим эпохам накопления глауконита на Русской платформе. В отношении этих анализов (как и многих других) приходится сделать ряд критических замечаний.

1. Все анализы К. Д. Глинки (1896<sub>2</sub>) русских глауконитов имеют большой дефект: пропущено определение  $P_2O_5$  (фосфат кальция), этого постоянного спутника всех юрских, меловых и третичных глауконитов (вопрос о содержании  $P_2O_5$  в силурийских глауконитах остается еще открытым).

В анализах К. Д. Глинки вся фосфорная кислота, естественно, ушла в осадок полуторных окислов, что привело к ненормально высоким цифрам  $Al_2O_3$ . Пропущено также определение минеральной  $CO_2$  органического вещества — постоянного спутника этих глауконитов.

2. Типичными для глауконита окислами, входящими в молекулярный состав глауконита, являются:  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , FeO,  $Al_2O_3$ , MgO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ .

В качестве примесей находятся: органическое вещество, CaO,  $P_2O_5$ ,  $CO_2$ ,  $FeS_2$ , свободные гидроокислы  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$ , кремнегель.

3. По исследованиям Меррея и Ренарда, Коллэ и Ли (Murray a. Renard, 1891; Collet et Lee, 1905, 1906), богатые  $Al_2O_3$  и бедные  $Fe_2O_3$  глаукониты являются «неготовым» продуктом в процессе образования глауконита; при этом происходит постепенное вытеснение  $Al_2O_3$  и концентрация железа. Богатые  $Al_2O_3$  глаукониты сравнительно бедны калием.

4. Предельное содержание калия (до 8%  $K_2O$ ) относится к «готовому» глаукониту.

5. По исследованиям А. В. Казакова, глауконит всегда содержит органическое вещество (типа гуматов), нерастворимое в соляной кислоте и растворимое в щелочах. При растворении глауконитовых зерен в соляной кислоте все органическое вещество остается в нерастворимом остатке.

6. Кальций связан с  $P_2O_5$  (в форме фосфата) и отчасти — с  $CO_2$  (кальцит), может быть и с органическим веществом (гумат кальция); небольшое количество кальция (порядка 0.5—0.7% CaO) находится в адсорбированном («поглощенном») виде. В основном кальций не входит в молекулу глауконита.

### 3. Неоднородность глауконитовых зерен

Микроскопия и микроскопические реакции указывают на резкую неоднородность вещества даже самых чистых на вид глауконитовых зерен (см. микроструктуру, стр. 101). Почти каждое зерно имеет примазки, зональные оболочки и включения кремнекислоты (тип опала), фосфата, органического вещества, лимонита, пирита, иногда кальцита; с другой стороны, очень часто и интенсивность самой пигментации зерна зеленым хромовым веществом (собственно глауконитов) неодинакова по всей плоскости шлифа глауконитовых зерен (большей частью в центре и на периферии зерен пигментация слабее — «ядерная структура», «зональная структура» — см. ниже).

Нами было произведено центрифугирование в жидкости Туле тонкоизмельченной фракции портландского (Prt) чистого глауконита (Лопатинский рудник) со средним уд. в. 2.80.

Результаты опыта сведены в табл. 2.

Таблица 2

Центрифугирование в жидкости Туле тонкоизмельченной магнитной фракции глауконита из портландской (Prt) глауконитовой глины Лопатинского рудника Московской области

Класс — 32 + 150 меш. (в % на абсолютно сухое вещество)

Фракции по удельному весу	% выхода	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+FeO)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	C орг.	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
< 2.70	4.29	49.74	18.04	10.16	3.27	0.17	2.46	—	—	—	—	4.90	1.76
2.70—2.80	18.81	49.13	18.12	14.98	2.35	1.68	2.49	—	—	—	—	3.28	1.48
2.80—2.85	35.16	49.16	19.83	13.27	2.42	1.72	2.54	—	—	—	—	3.70	1.48
2.85—2.90	24.07	47.10	21.61	7.59	4.39	3.01	2.97	—	—	—	—	6.20	1.61
> 2.90	17.70	35.77	17.73	6.37	14.68	9.72	2.57	—	—	—	—	5.61	1.48
Исходная фракция, средний уд. в. 2.80	100	47.25	21.20	10.93	5.12	3.22	2.97	8.38	1.82	0.71	0.58	—	—

В легких фракциях концентрируется свободная аморфная кремнекислота (периферийная бесцветная зональная оболочка и слабо пигментированные ядра).

Во фракции с уд. в. больше 2.90 концентрируются глауконитовые частицы с избыточными включениями и примазками фосфата кальция (уд. в. около 2.90), лимонита, пирита.

### 4. Минералы, близкие к глаукониту

Близкими к глаукониту минералами с генетической стороны и по внешнему виду являются водные силикаты Fe и Al из группы лептохлоритов (гриналит, тюрингит, шамозит, моравит, виридит и др.), а также селадонит (Grünerde или terre de Verone) (Berg, 1924).

Селадонит по своему химическому составу и физическим свойствам (зернистое строение, зеленый цвет, агрегатная поляризация, слабое дву-

преломление, удельный вес) вполне соответствует глаукониту. Это сходство подчеркивали К. Д. Глинка (1896), Ф. Кларк (Clarke, 1908) и Хюммель (Hümmel, 1923).

Гюмбелем (Gümbel, 1896) описано месторождение селадонита в Монте-Бальдо близ Вероны (Италия), где эта «зеленая земля» заполняет пустоты и трещины базальта, залегающего в нижнетретичных морских слоях.

Таблица 3  
Химический состав веронского селадонита и вестфальских глауконитов (в %)

Компоненты	Селадонит из Вероны	Глаукониты вестфальских месторождений	
SiO <sub>2</sub>	51.25	53.46	51.68
FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.72	21.78	21.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.25	5.00	6.17
MgO	5.98	6.21	4.26
K <sub>2</sub> O	6.21	8.79	5.94
Na <sub>2</sub> O	1.29	—	—
H <sub>2</sub> O	6.67	4.76	9.98

Селадонит здесь образовался в результате подводного выветривания.

Приводим в табл. 3 сравнительный анализ веронского селадонита и глауконитов из вестфальских месторождений.

Приведенные в табл. 3 данные более близки между собой, чем данные анализов глауконитов из различных месторождений.

Что касается минералов группы лептохлоритов, то они уже обнаруживаются в

своем химическом составе (и в генезисе) отличия, составляя переходную ступень к группе оолитовых железных руд. Эта группа богаче железом и алюминием, беднее SiO<sub>2</sub> и почти не содержит кальция. В ряде месторождений эти образования уже являются промышленными железными рудами. Для примера приводим типовой химический состав этих близких к глаукониту минералов (табл. 4).

Таблица 4  
Химический состав нормальных глауконитов и близких к глаукониту минералов из группы лептохлоритов (в %)

Компоненты	Нормальный глауконит	Гриналит	Тюрингит		Шамозит	
	1		2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	47—53	30	24	22—23.7	29	ок. 26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14—19	35	15	14—15	6	—
FeO	2—3	26	33	33	42	38—42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10—13	—	17	16—18	13	19
K <sub>2</sub> O	7—8	—	—	—	—	—
MgO	3—5	—	—	—	—	3—4
H <sub>2</sub> O	—	—	11	—	10	—

Примечание. Анализы: 1 — А. В. Казакова; 2, 3, 5 — Хюммеля (Hümmel); 4 — Брейтгаупта (Breithaupt); 6 — Бертье (Berthier).

Есть основание предполагать наличие минералов этой группы в некоторых участках Хоперских железнофосфатных руд и в Rz-Aq (рязано-аквилонском) фосфорито-глауконитовом железисто-оолитовом горизонте Егорьевского района.

### 5. Текстура, структура, оптические и кристаллографические свойства глауконита

Текстура глауконитовых зерен. Обычно внешне глауконит состоит из округлых зерен, большей частью зеленого цвета, дающих начало широко развитым кварцево-глауконитовым пескам или

глауконитово-песчанистым глинам, реже — глауконитовым мергелям. Размеры глауконитовых зерен не превышают 0.5 мм. Форма и поверхность их конкреционно-гелевая (овально-бугристая, неправильно округлая, сосковидная, лопастная); никогда не встречаются остроугловатые формы (рис. 1 и 2). Довольно часто глауконит заполняет полости отмерших микроорганизмов (ядра фораминифер и т. п.).

Массовый просмотр шлифов глауконитовых зерен в отраженном и проходящем свете позволяет выделить три основных типа текстуры глауконитовых зерен, имеющие, как увидим далее, важное значение в характеристике глауконита как смягчителя жестких вод:

1. «Массивные зерна» (гомогенная текстура). Встречаются редко.

2. «Зонально-массивная текстура». Периферийная оболочка (толщиной большей частью 20—30  $\mu$ ) почти бесцветна и носит ярко выраженный

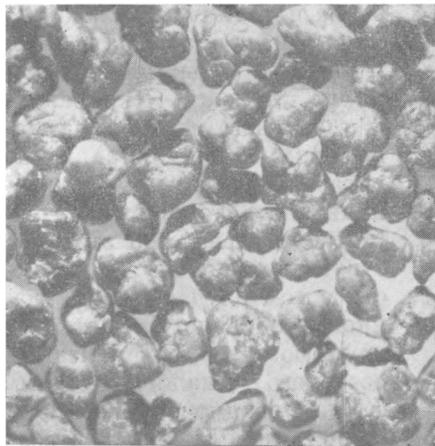


Рис. 1. Концентрат глауконитовых зерен класса —32÷150 меш. ( $-0.50 \div \div 0.10$  мм). Егорьевский глауконит.

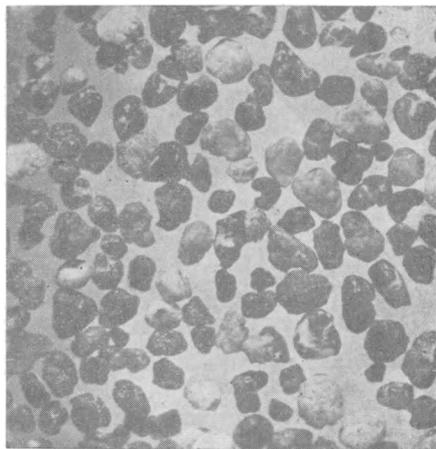


Рис. 2. Концентрат глауконитовых зерен. Вятский глауконит.

характер наружной зоны (корочки). При механическом воздействии она сравнительно легко отделяется от основной части глауконитового зерна; содержит мало железа. К этому типу относится главная масса глауконита подмосковного (нижневолжского яруса) и вятских (VIng — валанжинского яруса) глауконитов.

3. «Ядерная текстура». В центре глауконитовых зерен имеется рыхлое, легко выщелачиваемое, бесцветное аморфное вещество. В шлифах эти ядерные зерна имеют в центре пустоты. При реакции катионного обмена (обработка NaCl) ядерные части этих зерен легко пептизируются. К этому типу текстуры относится, например, почти весь глауконит из песков аквилонского горизонта Егорьевской группы рудников.

На рис. 3 в шлифе хорошо видна зонально-ядерная текстура глауконита; слева видно небольшое зерно зонально-массивной текстуры.

**М и к р о с т р у к т у р а.** С точки зрения микроструктуры можно различить три модификации.

1. *Агрегатно-тонкозернистая структура.* При сильном увеличении в шлифе видно, что глауконитовое зерно состоит из агрегата отдельных очень мелких (1  $\mu$  и мельче) зеленовато-желтых микроскопических пластинок, беспорядочно ориентированных и создающих агрегатную поляризацию. Автору легко удавалось пептизировать под микроскопом эти глауконитовые зерна, в результате чего вся масса на глазах распадается

(«расползается») на мельчайшие частички, совершающие броуновское движение. Такая структура является обычной для глауконита и вскрывает его первоначальную гелевую природу.

2. *Пластинчато-спайная структура.* Встречается в шлифах довольно редко. Вещество глауконита то же самое, но отдельные микрокристаллы кристаллографически однообразно ориентированы. В этом случае наблюдается ясно выраженный плеохроизм.

Аналогично черным слюдам, максимум абсорбции имеет место тогда, когда следы спайности параллельны главному сечению поляризатора. При вращении столика микроскопа цвет меняется от густозе-



Рис. 3. Концентрат глауконитовых зерен.

Справа — глауконитовое зерно зонально-ядерной текстуры; слева — зонально-массивной текстуры.

леного до светложелтого. Кливаж ориентирован параллельно плоскости (001), как у филлита. В общем зерна пластинчатого глауконита имеют правильную форму и вытянуты перпендикулярно кливажу. Двупреломление в пластинчатом глауконите сильное, а направление погасания параллельно направлению спайности. Бросается в глаза, что этот тип структуры обычно имеет место в том случае, когда глауконит образует микропсевдоморфозы по органическим остаткам. Аналогично фосфатизированной древесине и здесь, повидимому, имеет место диффузия глауконитового золя через раститель-

ные мембраны и ориентированное расположение микрокристаллитов наиболее чистого от посторонних примесей вещества.

3. *Пигментная структура.* Глауконитовое вещество в высокодисперсной форме рассеяно в породе, придавая ей зеленовато-желтый цвет. Большая часть Fe и Al фосфатного вещества фосфоритов Русской платформы принадлежит пигментному глаукониту.

Текстурные взаимоотношения глауконита с другими минералами. Глауконит часто инкрустирует (с периферии, по трещинам, по плоскостям спайности) зерна кварца, полевого шпата, кальцита, пирита, магнетита и др.

Глауконит имеет большое сродство к кремнезему губок (заполняет полости в каналах сингулей) и, повидимому, не имеет никакого отношения к радиоляриям и диатомеям.

По отношению к известковым организмам глауконит играет роль заполнителя камер (фораминиферы).

Взаимоотношения глауконита и железистых оолитов (фосфориты типа подмосковного горизонта с *Beriasella rjazanensis*) будут описаны ниже, в главе о генезисе.

Кристаллографические и оптические свойства.\* На чистом пластинчато-спайном глауконите можно видеть, что глауконит является двухосным отрицательным минералом. Наиболее совершенная спайность почти перпендикулярна острой биссектрисе.

\* Изучались Лакруа, Винчеллом, Ларсеном, Шнейдером и др.

	1	2	
$N_g$ . . . .	1.628	1.617—1.640	} $2V = 20^\circ$
$N_p$ . . . .	1.610	1.597—1.620	
$N_m$ . . . .	1.628	1.613—1.640	
$N_g - N_p$ . .	0.018		

Коэффициент преломления меняется с содержанием железа, входящего в кристаллическую решетку.\*\*

По аналогии со слюдами и с хлоритом глаукоцит считается кристаллизующимся в моноклинической системе. Спайность видна лишь при микроскопическом изучении и по аналогии с хлоритом и слюдами принимается по (001).\*\*\*

Твердость глаукоцита непостоянна; в среднем ее принимают равной 2.5.

Удельный вес колеблется в пределах от 2.4 (светлые разновидности) до 2.85 (темные разновидности). По данным К. Д. Глинки, удельные веса выветрелых глаукоцитов меньше, чем у яркозеленых свежих образцов; у последних удельные веса колеблются от 2.87 до 2.71, а у первых — в пределах от 2.55 до 2.40.

## II. РЕАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛАУКОЦИТА

### 1. Поверхностные свойства

Смачиваемость и абсорбция. В 1934 г. М. Брюйер и Н. Семененко в лаборатории П. А. Ребиндера (НИУИФ) впервые изучили ряд поверхностных свойств главных минералов фосфоритных фаций в целях применения этих данных для селективной флотации глаукоцитов фосфоритов. Испытанию были подвергнуты кварц, глаукоцит вятский (концентрат), фосфорит подольский (36.2%  $P_2O_5$ ) и фторапатит (41.0%  $P_2O_5$ ). Схема исследования приведена в табл. 5, а результаты исследований в табл. 6 и 7.

Таким образом, на основании измерений смачиваемости, имеем следующий возрастающий ряд гидрофильности:

	Апатит	фосфорит подольский	флюорит	кальцит	глаукоцит	кварц
$V_{12}(\cos)\theta =$	0.149	0.60	0.755	0.940	1.0	1.0

Эти цифры дают известные теоретические предпосылки для постановки селективной флотации смеси этих минералов в фосфоритах. Следует отметить, что близость в этом ряду глаукоцита к кварцу позволяет предполагать присутствие в глаукоцитах свободного геля кремневой кислоты.

Из измерений адсорбции указанными выше минералами стеариновой кислоты в бензине определена «действующая удельная поверхность»

\* 1 — Ларсен (Larsen u. Steiger, 1917); 2 — Шнейдер (Schneider, 1927).

\*\*  $N_m$  для днепропетровских глаукоцитов — 1.65.

\*\*\* Микроскопическое исследование Н. В. Ренгартен (1944) третичных (палеоценовых) глаукоцитов с восточного склона Урала показало, что, кроме тонкозернистых агрегатов, встречаются относительно крупные пластинки глаукоцита, плеохроирующие от темнозеленого до светлозеленого цвета, с биотитовой схемой абсорбции ( $N_g > N_p$ ).  $N_g$  и  $N_m$  (очень близкие между собою) колеблются от 1.615 до 1.627, а  $N_p$  — от 1.600 до 1.607;  $N_g - N_p = 0.015 - 0.020$ . Минерал двухосный, отрицательный;  $2V$  равен обычно  $18 - 20^\circ$  у густо окрашенных пластинок и опускается до  $0^\circ$  у бледнозеленых зерен. Удлинение кристаллов обычно положительное. Ориентировка оптического эллипсоида — как у слюды второго рода, т. е. плоскость оптических осей ( $N_g - N_p$ ) параллельна (010), а  $N_m$  совпадает с  $b$ . — Ред.

Схема исследований поверхностных свойств минералов фосфоритных фаций

Поверхностные свойства	Метод изучения	Реактивы	Показатели
Смачиваемость	Скорость пропитки порошков	Бензол Вода—воздух Вода—бензол Вода—воздух	Средняя дисперсность: $V_{12}$ абсолютная смачиваемость $V_{21}$ гистерезисная В — после обработки стеариновой кислотой
Адсорбция поверхностно-активных веществ	Полные изотермы адсорбции на основе измерения поверхностного натяжения жидкой фазы на границе с воздухом до и после адсорбции	I. Нейтральные поверхностно-активные: изо-амиловый спирт $C_5H_{11}OH$ II. Кислоты жирные: 1) Н-масляная $C_3H_7COOH$ 2) стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ Растворители: вода и неполярный бензин Изо-амиловый спирт в воде—фосфорит Сапонин в воде—фосфорит Масляная кислота: в воде { фосфорит { глауконит в бензине { фосфорит { глауконит Стеариновая кислота: в бензине { фосфорит { глауконит	$A_{\infty}$ — предельная адсорбция в молях на 1 г вещества а — адсорбционная активность $S \frac{m^2}{g} = \frac{A_{\infty}}{\Gamma_{\infty}}$ действующая удельная поверхность
Стабилизирующее действие	Скорость оседания суспензий		Кривые седиментации Средний радиус частиц суспензии

Таблица 6

Результаты исследований поверхностных свойств минералов фосфоритных фаций  
Смачиваемость (степень гидрофильности)

Минералы	Метод	Краевой угол смачивания		$V_{12}$	$V_{21}$
		$\theta_{12}$ в градусах	$V_{12}(\theta)$ ( $\cos$ угла $\theta$ )		
Гидрофилы					
Гипс	Краевой угол	0	+1.0	—	—
Мусковит	То же	0—10	+1.0	—	—
Флогопит	» »	12	+0.99	—	—
Кварц	П	0—10	—	+1.0	+0.23
Глауконит	То же	—	—	+1.0	+0.17
Кальцит	Краевой угол	20	+0.940	—	—
Барит	То же	30	+0.866	—	—
Флюорит	» »	41	+0.755	—	—
Фосфорит подольский	П	—	—	+0.60	+0.10
Апатит	То же	—	—	+0.149	-0.004

Таблица 6 (продолжение)

Минералы	Метод	Краевой угол смачивания		В <sub>12</sub>	В <sub>21</sub>
		$\theta_{12}$ в градусах	В <sub>12</sub> (0) (cos угла $\theta$ )		
Гидрофобы					
Пирит	—	—	от — 0.6 до — 0.7	—	—
Сера	—	146	— 0.829	—	—

Примечание. В<sub>12</sub> (0) — измерения краевого угла (cos  $\theta$ ) смачивания на гранях кристаллов (С — свежая грань); минерал—вода—бензол (среда).

В<sub>12</sub> — измерения минерал—вода—воздух (цифры по методу скорости пропитки).

В<sub>21</sub> — измерение на границе вода—бензол (цифры по методу скорости пропитки).

$\theta$  — краевой угол смачивания.

В — cos  $\theta$  (константа смачиваемости, «Benetzung»).

П — определения смачиваемости по методу скорости пропитки.

Для сравнения приведены пирит и сера (как гидрофобные минералы).

Таблица 7

Результаты исследований поверхностных свойств минералов фосфоритных фаций  
(Адсорбция поверхностно-активных веществ)

Минералы	Изо-амиловый спирт в воде			Н-масляная кислота в воде			Стеариновая кислота в бензине		
	A <sub>∞</sub> · 10 <sup>5</sup>	a	S $\frac{M^2}{г}$	A <sub>∞</sub> · 10 <sup>5</sup>	a	S $\frac{M^2}{г}$	A <sub>∞</sub> · 10 <sup>5</sup>	a	S $\frac{M^2}{г}$
Глаукоцит	8.0	11.0	13.7	22.5	50.0	43.2	520	37	1530
Фосфорит подольский	2.32	71.4	4.07	12.25	50.0	23.5	208	13.5	615
Апатит	4.08	23.2	7.1	9.1	26.8	17.5	23	24.0	72
Кварц	Адсорбируется весьма слабо			3.67	—	7.03	43	10.1	124

Примечание. A<sub>∞</sub> — адсорбционная способность в молях на 1 г порошка минерала;

a — адсорбционная активность;

S — адсорбционная удельная поверхность в квадратных метрах на 1 г минерала

(внешняя и внутренняя) 1 г порошка (в кв. метрах) этих минералов класса —150+200 меш:

	Глаукоцит	фосфорит	кварц	апатит
S адсорбц. . . . .	1530	615	124	72
S геометр. . . . .	0.23	0.20	0.17	0.19

Из этих цифр ясно видна чрезвычайно сильно развитая микропористая гелевая структура глаукоцитовых зерен (ср. ниже поглощение паров воды) аналогично гелю кремнекислоты и пермутитам.

В 1935 и 1936 гг. работы М. Брюйер и Н. Семененко в основном были сосредоточены на явлениях молекулярной адсорбции поверхностно-активных веществ и селективной флотуемости глаукоцита.

Катионная обменная способность. Глаукоцит обладает высокоразвитой способностью к катионному обмену, что сделало его в последнее время важным реактивом — смягчителем жестких вод,

аналогично искусственным пермутитам. Обменная способность глауконита специально изучалась в последние годы ЦНИГРИ и НИУИФ.

В виде примера приводим ряд цифр емкости поглощения CaO в процентах от навески глауконита (табл. 8), характеризующих минералогическую природу глауконитов из различных стратиграфических горизонтов.

Таблица 8

Емкость поглощения \* глауконитовых зерен из Егорьевской группы месторождений  
(ЦНИГРИ, 1933, стр. 7)

Горизонт	Классы в мм		
	-0.50 +0.35	-0.35 +0.30	-0.30 +0.25
Rz-Aq (рязано-аквилонский)	0.16 (30)	0.28 (44)	0.32 (48)
Aq (аквилонский)	0.39 (58)	0.44 (90)	0.47 (90)
Prt (портланд)	0.35 (10)	0.40 (50)	0.48 (62)

## 2. Термические реакции глауконита

Термограммы и кривые обезвоживания. В области изучения термических реакций глауконитов большие работы проведены в последнее время А. В. Казаковым (1934) с сотрудниками (Казаков и Андрианов, 1936; Казаков и Исаков, 1936), а также Казаковым и Соболевой. В основном эти работы шли по следующим направлениям:

- 1) производство термического анализа (термограммы);
- 2) получение кривых потерь (и поглощения) H<sub>2</sub>O при обжиге;
- 3) изучение растворимости Al, Fe, K глауконита в зависимости от обжига и характера растворителя;
- 4) получение кривых щелочности (рН) обожженных глауконитов.

Кроме чисто минералогических целей, эти работы имели и прикладное значение: найти оптимальную температуру обжига глауконитов для уменьшения перехода в раствор полуторных окислов при сернокислотной экстракции глауконитовых фосфоритов.

На рис. 4 представлена кривая потери веса (главным образом H<sub>2</sub>O) глауконита Rz-Aq и Prt при двухчасовом обжиге в трубчатой печи. Кривые показывают различный характер этих глауконитов: в глауконите Rz-Aq, как увидим далее, имеется значительное количество примесей минералов группы лимонита и боксита («железисто-оолитовые зерна» собственно Rz-горизонта).

На рис. 5 представлены полученные нами дифференциальные термограммы вятского, егорьевского Prt и Rz-Aq глауконита (анализы исходных глауконитов приведены в табл. 1). Эти термограммы констатируют сходство глауконита вятского и егорьевского Prt и обнаруживают некоторое отличие Rz-Aq глауконита, а именно: наличие эндотермического максимума с началом 290° и пиком 340°, что типично для группы лимонита.

\* Л. И. Горбуновой (1950) под общим руководством А. В. Казакова была изучена при одинаковых условиях анализа емкость поглощения у глауконитов не только разного возраста, но и различных фациальных типов. При этом с полной отчетливостью выявилась зависимость емкости поглощения глауконитов (из осадков центральной части Русской платформы) от глубины их образования:

(Prt. v.) I. Относительно мелководные темнозеленые глаукониты . . . . . 0.70% CaO  
(Oxf. S.) II. Переходные желто-зеленые глаукониты . . . . . 1.11% »  
(Oxf. S.) III. Относительно глубоководные зеленовато-желтые глаукониты . 1.49% »

Ред.

Таким образом, для термограммы чистых глауконитов характерны два эндотермических эффекта: первый — с началом 90° и концом 145—160° и второй — с началом 400—450° и концом 570—590°. Первый эндотермический эффект возбудил подозрение в том отношении, не относится ли он к кремнегелю глауконита (если рассматривать его как двухфазную систему).

На рис. 6 представлены полученные нами термограммы абсолютно сухих образцов (100°): вятского глауконита, полученного из него «глаукосиля», силикагеля и диатомита, а также вятского глаукосиля, насы-

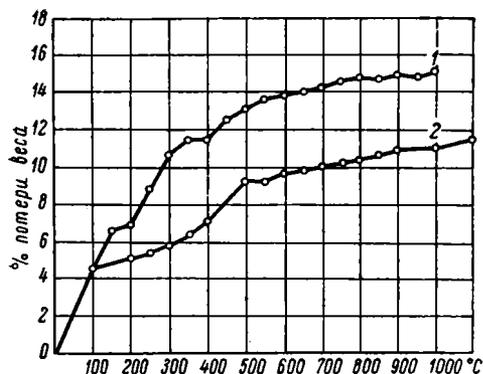


Рис. 4. Общая потеря веса глауконита при прокаливании.

1 — глауконит Rz-Aq, обр. 212/212; 2 — глауконит Prt, обр. 224/2122.

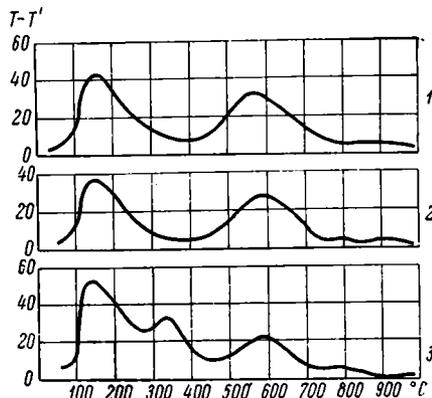


Рис. 5. Термограммы глауконита (эндотермические реакции показаны здесь восстающими участками кривых).

1 — вятский глауконит, навеска около 9 г, сопротивление 1000 ом; опыт 92; 2 — глауконит Prt, Егорьевское месторождение, навеска около 9 г, сопротивление 1000 ом; опыт 96; 3 — бурый глауконит, Rz-Aq, Егорьевское месторождение, навеска 6,29 г, сопротивление 1000 ом; опыт 104.

щенного при 20° парами воды (содержит 29.0% H<sub>2</sub>O в пересчете на абсолютно сухую навеску).

Анализ этих термограмм показывает, что если второй эндотермический эффект глауконита (пик 590°) бесспорно характерен для глауконита, то первый эндотермический эффект глауконита вполне совпадает с кремнегелем, что заставляет еще более склоняться к признанию двухфазной природы глауконита (скелет кремнегеля и собственно глауконитовый пигмент).\*

У л е т у ч и в а н и е к а л и я п р и п р о к а л и в а н и и г л а у к о н и т а. Этот вопрос получил четкое разрешение в новой работе С. Л. Мадорского (Madorsky, 1932). Состав взятого им глауконита (США) был следующий:

SiO <sub>2</sub> . . .	47.35%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	30.02%
K <sub>2</sub> O . . .	7.23%	MgO . . .	1.43%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	8.36%	CaO . . .	1.35%

\* Разнообразные исследования последних лет показали, что свободный кремнезем в глауконитовом веществе может присутствовать в сильно колеблющемся количестве — от нескольких весовых процентов до нескольких десятков процентов; в ряде случаев он совершенно отсутствует, а имеется только химически связанный кремнезем, входящий в структуру минерала. Содовая обработка сырого (непрокаленного) глауконита позволяет извлечь свободный (опаловый) кремнезем; действием кислот из глауконита можно почти полностью удалить Al, Fe и K; минерал при этом обесцвечивается, но сохраняется наиболее устойчивая часть его структуры — кремнекислородные группы (слои), образующие остаточный кремневый скелет разрушенных кислотой глауконитовых зерен. Это аналогично поведению хлоритов, монтмориллонитов и слюд при действии на них кислот. — Ред.

При нагревании глауконита до 1500° потери калия не обнаружено. Наши опыты прокаливания до 1200° также не дали потери K<sub>2</sub>O.

В случае добавки CaCl<sub>2</sub> или CaCO<sub>3</sub> идет уже резкое улетучивание калия, возрастающее с повышением температуры:

Температура °C	Потери K <sub>2</sub> O (в % от общего количества)
910	12.30
1010	39.00
1110	80.49
1210	87.41
1310	93.09
1410	92.39
1510	94.88

} Продолжительность  
нагрева 40 мин.  
(Madorsky, 1932)

В основном эта реакция и служит в США для промышленного получения калия из глауконита (прокаливание в печах типа цементных и дальнейшее улавливание калия).

Емкость поглощения. В интервале обжига глауконита до 300 и даже до 500° «емкость поглощения» не изменяется. Прогрев до 600° дает потерю «емкости поглощения» в 30% от исходного необожженного; прогрев до 800° дает потерю в 70%.

Отсюда вытекает рекомендованная Н. П. Населенко в 1934 г. температура «закрепления» глауконита от пептизации, равная 400—450°.\*

Растворимость глауконита. На диаграмме рис. 7 представлены изученные нами кривые растворимости Al и Fe Prt-глауконита в 15% HCl в зависимости от температуры обжига. На рис. 8 и 9 приведены те же зависимости для Rz-Aq-глауконита (включая и растворимость K<sub>2</sub>O).

Из рассмотрения данных о термических реакциях глауконита могут быть сделаны следующие главные выводы.

1. Максимум растворимости Al и Fe соответствует обжигу при температуре 750°.

2. При температурах обжига выше 800° растворимость Al и Fe глауконита начинает резко падать. При 900° выделяется последняя вода, и при этой температуре собственно обезвоживание практически прекращается; при 900° уже заметно слабое спекание. Растворимость достигает минимума. Шлифы при обычном освещении непрозрачны. При сильном солнечном освещении цвет обожженного глауконита в шлифах темнокрасный (цвет гематита).

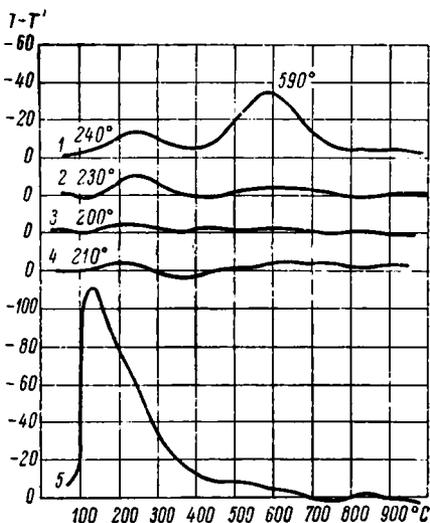


Рис. 6. Сравнительные термограммы глауконита, глаукозиля, силикагеля и диатомита (эндотермические реакции показаны здесь восстающими участками кривых).

1 — вятский глауконит абсолютно сухой, навеска 5 г, сопротивление 1000 ом; опыт 93; 2 — глаукозил абсолютно сухой, навеска 6 г, сопротивление 1000 ом; опыт 91; 3 — силикагель абсолютно сухой, навеска около 4 г, сопротивление 1000 ом; опыт 98; 4 — диатомит абсолютно сухой, навеска 3.8 г, сопротивление 1000 ом; опыт 99; 5 — глаукозил, насыщенный парами воды, навеска 5 г, сопротивление 1000 ом; опыт 97.

\* Л. Н. Формозова (1949, стр. 68) для кзыл-сайского глауконитового песка, на основании проведенных опытов, рекомендует производить его термическую обработку, с целью устранения пептизации, при температуре 600—700°. — *Ред.*

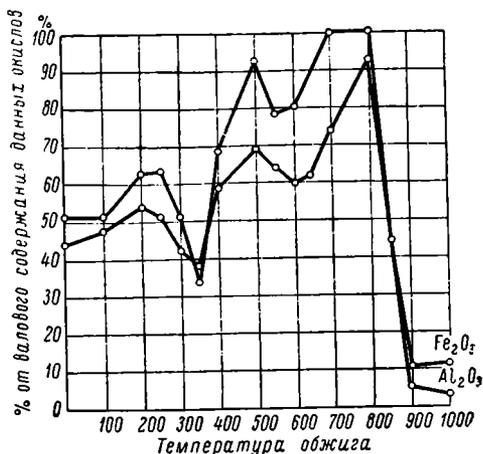


Рис. 7. Prt-глауконит. Влияние температуры обжига на растворимость в кислотах.

Условия растворения: 15% HCl, температура 80°, Т : Ж = 1 : 50, продолжительность нагрева — 2 часа.

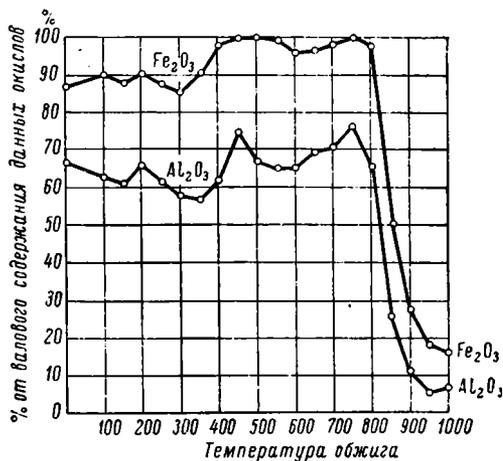


Рис. 8. Rz-Aq-глауконит. Влияние температуры обжига на растворимость в кислотах.

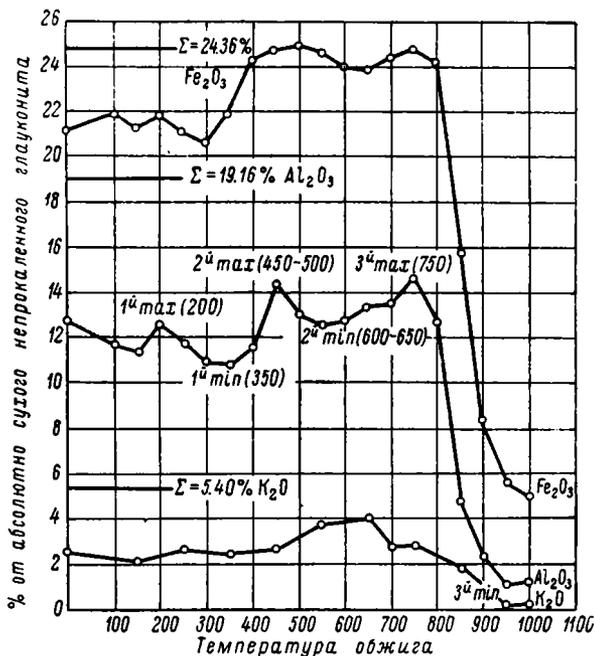


Рис. 9. Rz-Aq-глауконит. Влияние температуры обжига на растворимость в кислотах.

Условия растворения: 15% HCl, температура 80°, Т : Ж = 1 : 50, продолжительность нагрева — 2 часа.

3. При 1020—1040° начинается сильное спекание и вспучивание (образуется коричнево-черная пузыристая шлаковидная масса). При 1250° глауконит сплавляется в черное стекло.

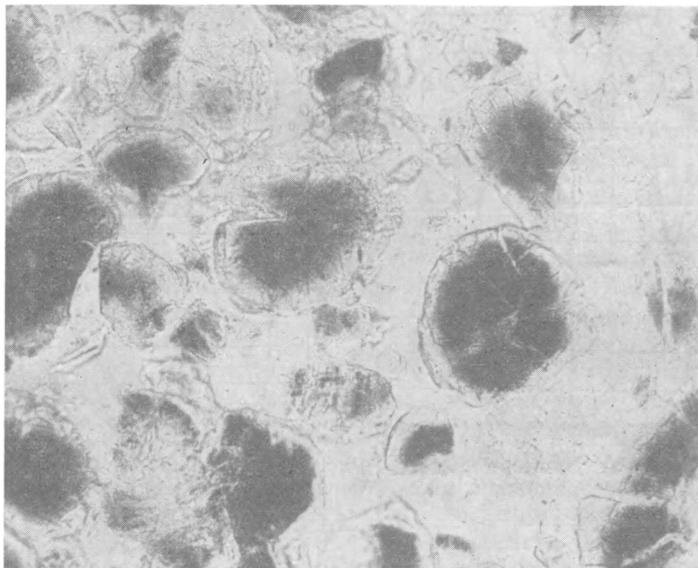


Рис. 10. Образование глаукосиля из глауконита после 2 час. растворения в 15% HCl при 80°.

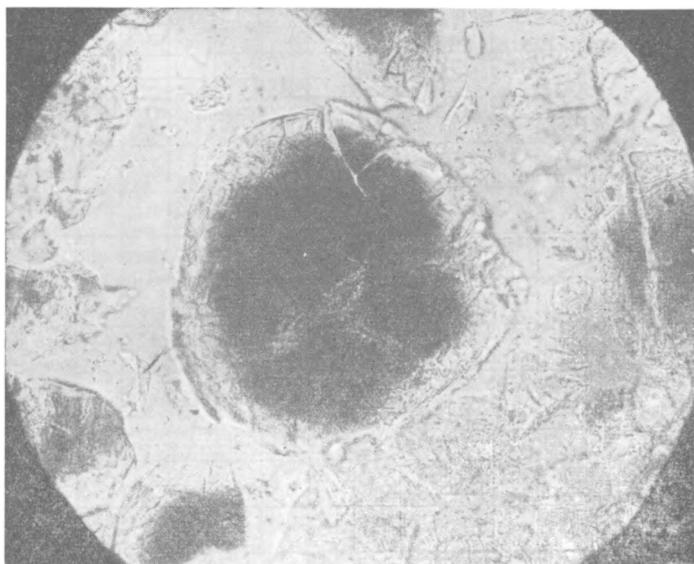


Рис. 11. Правое глауконитовое зерно, показанное на рис. 10, увеличено в 200 раз.

4. Процесс растворения глауконитовых зерен идет от периферии к центру, с оставлением кремневого скелета, морфологически тождественного с исходным глауконитовым зерном (рис. 5, 6, 10 и 11).

5. При температуре  $20^{\circ}$  растворимость глауконита в HCl ничтожна. При температурах  $80$  и  $100^{\circ}$  глауконит в 15% HCl нацело выщелачивается.

6. Максимальная растворимость  $K_2O$  глауконита соответствует температуре обжига в  $650^{\circ}$ . При температурах обжига выше  $800^{\circ}$  растворимость  $K_2O$ , аналогично Al и Fe, резко падает.

### III. ГЕНЕЗИС ГЛАУКОНИТА

Глауконит встречается в морских осадочных породах (глинах, песках, известняках) различных геологических эпох и возрастов, начиная с древнейших силурийских и кембрийских и кончая молодыми третичными породами. Образуется он и в настоящее время на дне океанов, где обнаружен в современных морских отложениях.

Глауконит обычно присутствует в зеленых илах и песках, редко — в голубом илу и почти отсутствует в глобигериновой фации.

Представления о генезисе глауконита впервые возникли на основании полученных в результате океанографических исследований морского дна данных и развивались параллельно с разработкой теории генезиса фосфоритов. Такой обычный парагенезис глауконита и фосфорита в настоящее время хорошо выявляется в учении о «глауконитово-фосфоритных фациях». Рассмотрим в историческом порядке главные опорные пункты, на которых базируются современные представления о генезисе глауконита.

Генетическая связь с терригенными осадками. Эту связь впервые подметили Гюмбель (Gümbel, 1886, 1896), Меррей и Ренард (Murray a. Renard, 1891) и Филиппи (Philippi, 1908). Изучая распространение глауконита в современных морях, эти исследователи пришли к выводу, что «образование глауконита ограничено пределами распространения терригенных осадков в прибрежной зоне материка и теми областями неглубокого моря, в которые не впадают большие потоки». Эти терригенные осадки и дают основной материал для образования глауконита —  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ .

Этот «терригенный компонент» в условиях генезиса глауконита детально обоснован в работе К. Хюммеля (Hümmel, 1923).

Образование глауконита не обязательно связано с гальмиролизом калийсодержащих минералов. По исследованиям Коллэ и Ли (Collet et Lee, 1905), глауконит в начальной стадии образования представляет собой силикат глинозема, сравнительно еще бедный железом и совершенно лишенный калия. Это противоречит обязательной генетической связи глауконита с калийсодержащими минералами. Источником калия для формирования глауконита является калий морской воды.

Что касается роли  $Fe_2O_3$  в образовании глауконита, то, вероятнее всего, следует считать его источником сам терригенный материал, который при гальмиролизе обогащается железом (в форме гелевидного силиката железа), в то время как  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  частично удаляются (перемещаются течениями) в форме высокодисперсных суспензий и коллоидных растворов (силикат алюминия и золь кремнекислоты). Первоначальная стадия формирования глауконита и представляет, повидимому, коагель силикатов Fe и Al (и свободной кремнекислоты), еще не содержащий калия — «неготовый глауконит».

Нередкое нахождение в глауконитово-фосфоритных фациях роговиков вероятнее всего связано с концентрацией кремневой кислоты, освобождающейся при гальмиролизе и формировании глауконита.

По данным океанографической экспедиции Челленджера, в наибольшем количестве глауконит образуется на границе с иловой, т. е. на глубине около 200—300 фатомов (366—549 м).

Медленное накопление осадков. Вторым условием энергичного образования глауконита является замедленное накопление осадков. Этому эмпирическому наблюдению вышеуказанных исследователей Хюммель (Hümmel, 1923) дал и объяснение, связав генезис глауконита с подводным выветриванием (гальмиролиз) терригенного материала.

В случае быстрого накопления осадков гальмиролиз не успевает превратить всю массу осадков в конечные устойчивые гелевидные новообразования, одним из которых является глауконит. Концентрация глауконита в этих осадках быстрого накопления минимальная, иногда глауконита в них совсем нет.

Влияние температуры. Роль температуры морской воды в генезисе глауконитов (и фосфоритов) была подчеркнута Мерреем и Ренардом (Murray a. Renard, 1891), отчасти — Каье (Cayeux, 1897, 1906) и Коллэ (Collet, 1905, 1906). Андре (Andrée, 1911, 1915, 1917, 1920) также определенно указывает, что «глауконит прежде всего встречается там, где происходит смещение теплых и холодных вод». Если эти исследователи все еще двойственно оттеняли как роль донных течений, так и собственно температуры, то Хюммель (Hümmel, 1923) уже более определенно считает температуру одним из главнейших параметров, характеризующих физико-химические условия образования глауконита: «большинство известных месторождений современного глауконита находится под влиянием холодного течения или холодной воды глубин».

Подробно анализируя условия образования современных отложений глауконита на дне морей и океанов, Хюммель приходит к выводу, что «температура дна в местах отложения обычного, богатого калием глауконита колеблется в пределах 3—15°. При более высокой температуре образуется сходный с глауконитом минерал с более высоким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и меньшим содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ».

«Гальмиролитные компоненты». Меррей-Хиорт (Murray-Hjort, 1912), К. Хюммель (Hümmel, 1923) и отчасти В. Каспари (Caspary, 1909) делают вывод, что формирующееся на дне моря гелевидное глауконитовое вещество адсорбционно поглощает калий из морской воды. Этим в основном объясняется отсутствие глауконита в осадках пресноводных бассейнов. Согласно данным Вигнера (Wiegner, 1912), по закономерностям зависимости катионного обмена цеолитоподобных масс от температуры для глауконитообразования имеется налицо отрицательный температурный коэффициент. В соответствии с этим можно предполагать, что при нормальной для бассейна глауконитовой фации температуре (3—15°) поглощается от 4 до 8%  $\text{K}_2\text{O}$ , в то время как при более высокой температуре поглощение калия быстро падает.

Органическое вещество терригенных осадков в своем процессе разложения является одним из факторов гальмиролиза, способствующих стабилизации образующихся геле- и золевидных продуктов распада. Конечным продуктом разложения органических веществ являются устойчивые вещества гуминового типа.

Образование глауконита идет в холодной воде, богатой кислородом; главная масса железа переходит в окисную форму. На некоторой глубине донных осадков возникает восстановительная среда, и часть окисного железа глауконита восстанавливается до закисного. Здесь же, в зоне диагенеза, в связи с распадом органического вещества, идет частично и образование кристалликов пирита, нередко включенных в массу глауконитовых зерен.

В связи с этим находится то обстоятельство, что сравнение химического состава глауконитов современных морских осадков с глауконитами древних отложений дало повод Коллэ и Ли (Collet et Lee, 1905) высказать положение, что глаукониты древних отложений более богаты  $\text{FeO}$ .

Так, в семи образцах современных глауконитов (табл. 1) процент FeO колеблется от 1.18 до 3.60. Между тем, 23 чистых образца более древних формаций, прошедших зону диагенеза, дали процент FeO от 1.32 до 19.48.

Глауконитовые (фосфоритные) фации. Специальные исследования по генезису фосфоритов привели А. В. Казакова к общей генетической концепции о глауконитово-фосфоритных фациях (Казаков, 1934, 1938 и 1939).

Соответствующие палеогеографические построения распространения этих фаций (с учетом морских фаций оолитовых бурых железняков) и анализ движения этих береговых фаций дают совершенно новое орудие для прогноза глауконитово-фосфоритных месторождений и для естественной классификации и группировок их не на прежней чисто стратиграфической статической базе, а на принципе динамики (закономерной миграции) фаций («слоя») в пределах осадочных геологических циклов.

Генетические соотношения между глауконитом и оолитовыми бурями железняками — морскими осадками. В свете современных взглядов на генезис глауконита и оолитовых бурых железняков как морских осадков (последние обычно являются парагенетически смежными фациями) глауконит образуется в более глубоководной топографической зоне (табл. 10), осадки железистых оолитов формируются и концентрируются в смежной более мелководной зоне, ближе к береговой линии.

Повидимому, в пресноводных бассейнах с малой концентрацией калия и в среде более восстановительной (меньше  $O_2$  и больше  $CO_2$ ) выпадающие  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , FeO и  $Al_2O_3$  формируются в близкие (но уже не содержащие калия) минералы группы лептохлоритов: гриналит, тюрингит, шамозит. В более верхних зонах этих бассейнов соответственно формируются опал-лимонит-бокситовые осадки.

Все эти образования в своей начальной стадии несомненно представляют собой гелевидные коллоидные массы.

Глауконитовые породы и оолитовые бурые железняки морских бассейнов в основном являются родственными образованиями, генетические отличия которых обусловлены воздействием весьма немногих факторов. Вот почему сравнительно небольшое изменение физико-химических параметров морской воды (как жидкой фазы, равновесной с донными осадками) может переключить образование глауконита на железистые оолиты и обратно. Яркие примеры такого «переключения» мы видим, например, в глауконитово-фосфоритной колонке Rz-Aq Егорьевских фосфоритных рудников, где энергичное образование глауконита в верхневожском ярусе (Vlg. S.) сменилось образованием оолитов бурого железняка в век *Beriasella rjazanensis* (Rz). Обычное объяснение образования этих железистых оолитов как следствие «выветривания» ранее образовавшихся глауконитовых зерен — явно неверно.

Характерными сравнительно условиями образования морских оолитовых бурых железняков являются:

а) более высокая температура воды (сравнительно с глауконитовой зоной) — близость береговой линии и мелководье, а также бассейны, защищенные как от холодных донных восходящих течений, так и от холодных полярных течений;

б) связанное с этим несколько меньшее количество растворенной  $CO_2$  и соответственно повышенный pH;

в) достаточная аэрация воды (отсутствие застойных сероводородных зон);

г) принос в бассейн с водами континентального стока достаточного количества железа.

## Минеральный парагенезис фосфорито-глауконитовых фаций платформенного типа

Топографические зоны осадочных бассейнов	Минеральные ассоциации	Хемогенные компоненты									Терригенные компоненты (пластические минералы)				
		фосфорит	глауконит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> лимонит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> боксит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>				CaCO <sub>3</sub>		кварц	глины (пелит)	С	
						SiO <sub>2</sub> · Аq		FeCO <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub>	химич.	органиог.			вазные растения	планктон
						терриген. слос	планктон								
Ингрессионные, лагунно-прибрежные и пресноводные бассейны	-	-	++	++	++	-	+++	++	+	++	++	+++	+++		
Морские бассейны нормальной солености:															
Зона фотосинтеза 0—50 м { а) ~0—10 м б) ~10—50 м	- (+)	- +	+ ++	+ ++	+ +++	-	-	-	+ ++	++ +++	+++ +++	- +	++ ++	-	-
Зона фосфатного шельфа 50—100 м («фосфорито-глауконитовая фация»)	+++	+++	-	-	+	-	-	-	++	+	+	+	+	+	+
Зона континентального склона (аккумуляция в водной среде биогенных элементов за счет распада планктона) 200—600 м	(+)	+	-	-	-	++	-	-	+	-	+	+++	-	-	++
Глубинная зона > 600 м (обычно восстановительная среда)	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	(-)	+++	-	-	+
Образование минералов в зоне диагенеза донных осадков	-	?	+	-	-	+	++	+++	-	-	-	-	-	+	+

Примечание. В соответствии с топографическими зонами закономерно изменяются и все гидрохимические параметры водных масс — температура, соленость, pH, содержание O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N, SiO<sub>2</sub> и др.

Если в основных грубых чертах условия генезиса глауконита и оолитовых железных руд нам и понятны, то мы, конечно, еще далеки от уяснения полной картины этих процессов. Для этого еще не хватает точного знания основных параметров физико-химического состояния как жидкой (морская вода), так и твердых (донные осадки) фаз: рН, температуры, коэффициента щелочности, содержания O, CO<sub>2</sub>, C (органика) и др.

Указанные данные по парагенезу глауконитовых платформенных фаций сведены в табл. 9 и примечаниях к ней.\*

К первым двум зонам, лежащим выше (ближе к береговой линии) фосфорито-глауконитовой фации, относятся:

- а) из каустобиолитов — угли, сапропелиты;
- б) органогенные (бентогенные) известняки-ракушники, колониальные кораллы;
- в) оолиты известковистые и железистые;
- г) осадки лимонитовых и бокситовых руд как массовые скопления;
- д) из терригенных фаций — все «пестроцветы», кварцевые песчаники и типы косвенно-слоистых текстур, береговые галечники;
- е) галогенные осадки реликтовых бассейнов — гипсы, ангидриты, хлориды и сульфаты K, Na и Mg, первичные доломиты, бораты, ратовкит.

В осадках этого типа фосфорит обычно не встречается; глауконит частично заходит из нижележащей фации.

В фосфоритно-глауконитовой фации обычно всегда присутствует карбонатный осадок — высокодисперсный, сингенетичный фосфату, коагель. Обычно также примесь аморфной кремнекислоты, образующей нередко кремни-роговики и кремнистые ленточные прослои.

Для зоны континентального склона морских бассейнов с глубинными течениями характерны темные известняковистые глины, слабо фосфатизированные (если присутствует выше расположенная фосфатная фация), нередко содержащие мелкие зерна глауконита и обычно обогащенные планктонным органическим веществом и кремнекислотой (типа опал-халцедон).

---

\* Л. И. Горбунова (1950) под руководством А. В. Казакова выполнила детальное минералогическое исследование глауконитов верхней юры и мела Подмосковного бассейна в связи с характеристикой фациальных особенностей глауконитсодержащих осадков.

При этом были выделены и прослежены на большой территории Русской платформы (от Ульяновска и Сызрани до Калуги и от Кинешмы до Орла) три достаточно ясно очерченных типа глауконитов:

I — глауконит песчаной фации верхней части шельфа, темнозеленый, крупнозернистый, с повышенным удельным весом (2.7—2.9), сравнительно высоким светопреломлением ( $N=1.59$ ), повышенным содержанием окисного железа (20% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и калия (6—7% K<sub>2</sub>O), малым количеством свободного кремнезема (3%);

II — глауконит более глубоководной фации алевритовых глин, желто-зеленый, более мелкозернистый, с пониженным удельным весом (2.6—2.8) и светопреломлением ( $N=1.57$ ), с пониженным содержанием окисного железа (17% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и калия (4—5% K<sub>2</sub>O), со значительным количеством свободной SiO<sub>2</sub> (10%);

III — глауконит еще более глубоководный, генетически связанный с фациями карбонатных монтмориллонитовых глин пелитового типа; он — бледный зеленовато-желтый («бесцветный»), еще более мелкозернист, с удельным весом 2.4—2.5 и со светопреломлением  $N=1.54$ , с весьма сниженным содержанием окисного железа (5—8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и калия (2—2.5% K<sub>2</sub>O), но с повышенным количеством химически связанного глинозема (16.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вместо 10.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в двух предыдущих типах) и с наиболее высоким содержанием свободной SiO<sub>2</sub> (15—18%). Характерен закономерный парагенезис этого «бесцветного» глауконита (с наибольшей в этом ряду емкостью поглощения) с монтмориллонитом.

В. А. Махиция (1951) в результате изучения глауконитов из олигоценовых отложений Украины пришел, однако, к противоположному выводу, характеризуя светлоокрашенные разности как мелководные, прибрежные, а густоокрашенные — как глубоководные. — *Ред.*

В застойных бассейнах фосфат, глауконит и кальцит обычно исчезают и порода переходит в тип черных сидеритово-пиритных глин, богатых органическим веществом.

В 1935 г. опубликована интересная работа Е. Галлихера (Galliger, 1935<sub>1</sub>) по генезису глауконита. Основная идея автора сводится к тому, что глауконит — продукт изменения биотита. Автор изучал осадки бухты Монтрей (Monterey Bay) в Калифорнии. Осадки (главным образом аркозовые) вблизи береговой линии (до глубины 92—183 м) содержат в значительном проценте биотит, не обнаруживая глауконита. Вдали от береговой линии, на глубинах 183—732 м, биотит уже не встречается и его замещает глауконит как продукт изменения биотита. Интерес представляет приводимая Е. Галлихером таблица анализов неизмененного биотита и различных глауконитов с этого побережья (табл. 10).

Таблица 10

Анализы неизмененного биотита и глауконитов с побережья бухты Монтрей  
(в %)

Компоненты	Биотит	Плотный зеленый глауконит	Пористый глауконит (лимонитизи- рованный)
SiO <sub>2</sub>	36.25	55.95	51.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.25	11.56	1.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.35	9.99	27.98
FeO	17.09	2.02	1.26
MgO	9.01	6.77	4.67
CaO	0.78	3.95	0.89
Na <sub>2</sub> O	—	0.61	0.53
K <sub>2</sub> O	8.68	4.12	4.90
—H <sub>2</sub> O	—	1.60	2.10
+H <sub>2</sub> O	2.70	3.22	4.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0.18	0.11
Органич. вещества	—	следы	следы
Сумма	99.12	99.97	99.91

Глауконитовый ил обнаруживает резко щелочную реакцию: для черного ила рН — от 9 до 10, для морской воды рН — от 8 до 8.3.

Вывод Е. Галлихера о происхождении глауконита в осадках бухты Монтрей из биотита (как кластического минерала в этих осадках, происшедших от разрушения гранитных берегов) в данном случае весьма вероятен. При своем гальмиролизе биотит явился здесь главным источником Fe, Al, Si и K для образования глауконита. Однако утверждать, что все глаукониты в природе происходят из биотита, неправильно, так как любые Fe-, Al- и Si-содержащие морские осадки (в водоемах нормальной солености) при своем гальмиролизе могут стать элементарным источником для построения глауконита. При этом необходимо только наличие соответствующих физико-химических параметров придонной и иловой воды, которые играют в генезисе хемогенных минералов осадочных пород первостепенную роль. В частности, колоссальные скопления глауконита в разнообразных по возрасту осадочных породах Русской платформы, конечно, генетически ничего общего с биотитом не имели.

#### IV. ГЛАВНЕЙШИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЛАУКОНИТА ЗА ГРАНИЦЕЙ

Глауконитовые осадки известны почти во всех геологических эпохах, начиная с кембрия; образуется глауконит и в современных морских осадках. Остановимся здесь лишь на главнейших месторождениях.

**А м е р и к а.** В США глауконитовые пески и мергели широко развиты в северных приатлантических штатах: Нью-Джерси, Виргиния, Делавэр, Мэриленд, Северная Каролина, Теннесси, а также в Техасе и Аризоне. По Ашлею (Ashley, 1918), эти глауконитовые осадки (пески и мергели) относятся частью к верхнему мелу Mst—Dn (формации Monmouth, Rancocas, Manasquan), частью к эоцену (формации Shark River и Aquia), трансгрессивно налегающему на верхнемеловые осадки.

По данным Вашингтона (Washington, 1918) и Мэнсфилда (Mansfield, 1920), глауконитовые пески одного лишь штата Нью-Джерси занимают площадь длиной до 150 км, шириной около 3.2 км, при мощности глауконитового пласта у юго-восточной границы в 12.2 м (у северо-западной границы залежь выклинивается), с запасом свыше 2 блн т.

Залежь может разрабатываться открытыми работами. Среднее содержание  $K_2O$  в этих глауконитовых породах, по Ашлею, следующее:

Нью-Джерси и Делавэр . . . . .	до 7.0	%
Мэриленд . . . . .	» 4.5	»
Виргиния . . . . .	» 2—2.5	»
Северная Каролина . . . . .	» 3.0	»
Аризона . . . . .	» 4.9	»
Теннесси . . . . .	около 3.0	»

Постоянными примесями служат углекислый кальций, кварц, глинистые частицы и зерна фосфорита (глауконитовые пески штата Нью-Джерси содержат от 0.19 до 6.9%  $P_2O_5$ ).

Глауконитовый песок («мергель») Нью-Джерси начали использовать в качестве непосредственного удобрения в этом штате еще с 1768 г. В конце 60-х годов прошлого столетия в Нью-Джерси ежегодно добывалось до 1 млн т глауконитового песка для удобрения. К 70-м годам наступает упадок добычи.

Годы	Добыто тыс. т	Из них отправлено по жел. дор. тыс. т	
1873 . . . . .	около 270	134	} На удобрение
1878 . . . . .	нет свед.	40	
1881 . . . . .	»	74	
1900 . . . . .	100	нет свед.	
1908 . . . . .	8.2	»	
1913 . . . . .	0.31	»	
1918 . . . . .	3.5	»	
1922 . . . . .	7.8	»	
1923—1930 . . . . .	ежегодно около 10—14		} Для водоумягчения

Несколько небольших заводов перерабатывают глауконитовые пески в песчано-известковый кирпич или портландцемент с побочным получением растворимых солей калия.

В последние годы главное применение глауконита пошло по линии водоумягчения («неопермутит»). В настоящее время в США несколько фабрик вырабатывают неопермутит.

**Е в р о п а.** По данным Б. Даммера и О. Тице (Dammer u. Titze, 1928), практически используются глауконитовые породы следующих месторождений.

**Франция.** Гавр (Le Havre) — глауконитовые сланцы верхнего мела (используются для удобрения).

*Англия.* Окрестности Фолкстона (Folkestone) — глауконитовые сланцы содержат 6—7%  $K_2O$  и характеризуются значительным содержанием фосфорной кислоты. Месторождение издавна используется как агрономическая руда (см. Berg- u. Hüttenmännische Zeitung, 1879, 256).

*Бельгия.* Глауконитовые породы мелового возраста большой мощности залегают в районах: Местрих (Maestricht), Франкоршан-гре-ин-Брабонт (Francorshamps gre in Brabant) и Ланзе (Lanzée). Из этих трех месторождений глауконит добывался еще в 20-х годах 19 века как красочный материал хорошего качества, близкий по цвету к лучшей веронской зелени. Большая часть глауконита вывозилась в Германию и другие соседние страны; меньшая — оставалась в стране.

*Германия.* Глауконит имеет широкое распространение в стране в различных геологических формациях (в миоцене Северной Германии, в янтароносных отложениях Замланда, в сланцах верхнемеловых отложений Вестфалии, в нуммулитовых сланцах Баварских Альп и т. д.).

Вследствие своего плохого качества глауконит применения не имеет. Повидимому, практическое значение он может иметь исключительно из третичных отложений, как наиболее пригодный для красочных целей.

В *Австрии* разрабатываемые в ряде пунктов вблизи Инсбрука (Innsbruck, Тироль) глауконитовые нуммулитовые сланцы шли как красочный материал под названием «тирольской зеленой земли» (Tiroler Grünerde). Глауконит сотнями тонн отправлялся в пограничные страны.

*Польша.* Девонская глауконитово-песчанистая фация известна в Келецко-Сандомирском крае, где она знаменует девонскую трансгрессию, наступавшую с востока из польско-германской геосинклинали в область русской плиты, параллельно трансгрессии, шедшей со стороны уральской геосинклинали.

## У. ГЛАВНЕЙШИЕ ГЛАУКОНИТОВЫЕ ФАЦИИ СССР

В виде незначительных примесей или существенной части (до 50—70%) глауконит входит в состав разнообразных осадочных пород, чаще всего глин, мергелей, песчаников и песков различного возраста.

Выдвинутая автором настоящей статьи гипотеза о формировании глауконитово-фосфоритных фаций вносит значительные упрощения в геологическую классификацию и систематику многочисленных глауконитовых месторождений СССР. На базе учения о миграции фосфорито-глауконитовых фаций и закономерностей осадочных циклов все разнообразие глауконитовых месторождений СССР сводится к немногим пространственно непрерывным фациям.

**К е м б р и й** (нижний). К кембрийским отложениям относится известная глауконитовая синяя глина южной окраины Балтийского щита. Имела ли место самостоятельная глауконитовая фация законченного осадочного цикла кембрия, или имелась фациальная связь этой глауконитовой толщи с нижнесилурийским глауконитовым песчаником аренического яруса, сказать затруднительно. В дальнейшем мы будем условно называть глауконитовые осадки Прибалтики «кембро-силурийской глауконитовой фацией».

Литология кембрийских осадков на всей остальной площади Европейской части СССР и смежных частей Средней Азии и Западной Сибири не дает никаких признаков наличия глауконитовых фаций.

**С и л у р.** Анализ литологии осадков силура в пределах Европейской части СССР и смежных площадей Средней Азии приводит к следующим выводам.

*Прибалтийский силур.* Глауконитово-фосфоритные фации образовались лишь в прибрежной зоне нижнесилурийской трансгрессии Северо-Атлан-

тического океана на южную часть Балтийского щита. Здесь в тремадокском и ареническом ярусах нижнего силура сконцентрированы большие отложения глауконита (табл. 11). Любопытно, что здесь мы имеем и кон-

Т а б л и ц а 11

Типовой разрез прибалтийского палеозоя

Система	Ярус	Литологический состав	Мощность в м
Силур (Sil. i.)	Аренический	Известняк, в нижней части глауконитовый Глауконитовый песчаник	3—10 до 1.0
	Тремадокский	Диктионемовый сланец Унгулитовый (оболовый) песчаник	0.12—4.0 4—20
Кембрий		Песчаник кварцевый фукоидный Песчаник эофитовый	— до 10
		Глина синяя глауконитовая с прослоями песка и песчаника	до 215
Архей		Гнейс серый	

центрацию фосфатов — в унгулитовом (оболовом) песчанике, отчасти — в основании вигинатовых известняков. Вопрос этот заслуживает специального изучения.

Песчано-глинистая глауконитовая порода Ленинградской области широко распространена по южному берегу Финского залива и Ладожского озера. Обнажения глауконитовых пород известны в нижнем течении рр. Копорки, Лиговки, Луги, Наровы, Поповки, Пулковки, Тосны, Лавы, Ижоры и т. п.

Глауконитовая порода представлена песками, глинами, песчаниками и мергелями мощностью от 0.40 до 2 м. Геологические разведки 1916 г. показали, что наибольшего внимания заслуживают районы: у д. Гостиловой, где встречены интенсивно окрашенные глины мощностью 0.4—0.5 м, и юго-западная часть участка, лежащая между д. Ивановской и с. Копорье, мощностью 0.35—0.55 м. Запасы глауконита не определены, но, повидимому, значительны. Месторождения у Копорья эксплуатировались в 1917 г. для производства зеленой защитной краски. В настоящее время глауконитовые месторождения частично эксплуатируются кустарно-промысловой кооперацией.

*Подольский силур* не содержит глауконитовых фаций.

*Силурийские осадки северной окраины Балтийского щита* (п-ов Канин, Тиман) не включают глауконитовых фаций; здесь развиты типы осадков быстрого накопления — конгломераты, песчаники, глинистые сланцы, а также доломиты и открытые в 1932 г. известняки. Возраст этих осадочных толщ спорный.

Весьма интересна недавно открытая *по западному склону Урала* мощная песчанисто-глауконитовая фация, приуроченная к основанию нижнего силура — «кидрясовская свита» (Sil<sub>1</sub> — тремадокский ярус) (Воинова и др.). Эта фация наблюдалась в бассейне рр. Сакмары и Урала в виде мощной толщи глауконитовых песчаников, сланцев и граувакк. В самых низах этой глауконитовой фации развиты кварцитовые песчаники с *Obolus arollinis* (раковинки представлены уже не фосфатом, как в Прибалтике, а кремнистым веществом). Верхний силур представлен карбонатной фацией. Повидимому, эта фация продолжается и на восточный склон Урала.

В остальных районах Европейской части СССР присутствие глауконитовых фаций в силуре неизвестно.

В литературе есть указания на глауконитово-песчанистые осадки кембро-силура *Сибири* (побережье р. Ангары).

Таким образом, даже и эти отрывочные сведения определенно рисуют нам картину формирования глауконитовой силурийской фации, как трансгрессивно налегающих прибрежных осадков.

Девон. *Западный склон Урала*. Указания на глауконитовые фации девона весьма скудны. Ф. Н. Чернышев (1925) указывает на песчанико-сланцевую фацию основания среднего девона  $D_2^1$ , содержащую глауконит, развитую по западному склону Урала. Более подробно об этом говорит Л. С. Либрович (1932), описывая выходы этой содержащей глауконит песчанико-сланцевой толщи по рр. Белая и Малый Ик (терригенные осадки прибрежных частей мелкого моря). Возраст этой фации  $D_2^1$  — эйфельский ярус. В связи с общим направлением (по Ф. Н. Чернышеву) нижнедевонской трансгрессии с юга на север (вдоль Уральской геосинклинали) и распространением ее к началу среднего девона в западном направлении теоретически должно было идти и передвижение этой береговой глауконитовой терригенной фации девона.

Повидимому, сходная фация того же эйфельского яруса ( $D_2^1$ ) описывается И. И. Горским (1932) в Кизеловском районе.

*Центральное девонское поле восточно-европейской плиты* — глауконитовые фации  $D_3$ . Согласно исследованиям В. Н. Крестовникова (1925), на Дону к нижним горизонтам верхнедевонских терригенных осадков («шигровские» и «семилукские» слои) приурочена мощная глинисто-известково-глауконитовая фация.

По исследованиям А. Д. Архангельского (1924), эта глауконитовая синяя глина пройдена буровыми скважинами у Шигров.

Литологически близкими породами представлены «семилукские» слои под *Москвой*, где они встречены недавно на глубине около 700 м от поверхности в буровой скважине ВИМС.

Наконец, глауконитово-известковистая фация встречена в верхних горизонтах «*воронежских*» слоев, залегающих с перерывом в отложении осадков на семилукских слоях (Крестовников, 1925).

Более молодые осадки верхнего девона представлены здесь уже главным образом в карбонатных фациях.

Вопрос о глауконитовых фациях *северо-западного* (главного) девонского поля неясен.

Из вышеизложенного в общих чертах довольно четко вырисовываются движение и формирование глауконитовой фации в пределах Европейской части СССР в эпоху девонской трансгрессии (и законченного осадочного цикла).

Никакого опробования\* и каких-либо специальных исследований девонских глауконитов не производилось, и наши скудные знания в этой области ограничиваются пока рамками геолого-стратиграфических исследований.

*Сибирь*. В литературе неоднократно указывалось на присутствие глауконита в осадках среднего и верхнего девона Кузнецкого бассейна, Минусинской котловины и Алтая. Однако петрографическое исследование пород  $D_2$  и  $C_1$  в Кузбассе, произведенное в 1931—1932 гг. Г. И. Бушинским (1934), дали отрицательные результаты, что ставит под сомнение указания прежних исследователей.

К а р б о н, п е р м ь, т р и а с. Можно с достоверностью утверждать отсутствие глауконитовых фаций в перми и триасе Европейской части СССР. Что касается осадков каменноугольной системы, то теоретически нахождение глауконитовых фаций в них весьма вероятно. Однако за

\* Имеется в виду период до 1937 года. — *Ред.*

исключением отрывочных и мало достоверных указаний о верхнекаменноугольных и артинских глауконитсодержащих известняках и песчаниках Тимана, Урала и Колвы (Малышева, 1923) подробных данных до самого последнего времени мы не имели.

Для восточного склона Урала Б. П. Кротов (1929) указывает, что на р. Сиячихе, между д. Тимошиной и Верхне-Сиячихинским заводом (Алапавский район Свердловской обл.), выходит мощная толща глинистых сланцев и сильно выветрелых глауконитовых песчаников, которые Л. С. Либрович (1925) предположительно относит к  $C_1^1$ , т. е. к турнейскому ярусу.

А. В. Казаков в 1936 г. при литологическом исследовании кернов глубоких нефтяных буровых скважин Самарской луки и района г. Молотова (Левшино, Краснокамск, Чусовой) обнаружил слабо развитые глауконитовые фации (фосфатизированные) в верхнем и нижнем карбоне. В Самарской луке глауконитовые фации встречены в основании угленосного яруса на малевско-мураевнинских известняках  $\left[ \begin{array}{c} C_1^h - C_1^t \\ - D_3 C_1 \end{array} \right]$ , а также в основании московского яруса, трансгрессивно налегающего на стриаусовые известняки нижнего карбона  $\left[ \begin{array}{c} C_2^{m1} \\ C_1^2 \end{array} \right]$ .

Эти глауконитовые терригенные фации карбона отображают собой начальные стадии (терригенные осадки шельфа) двух последовательно сменивших друг друга осадочных циклов.

Средняя юра — нижний мел. Наиболее широко распространенными и известными в пределах Союза являются месторождения глауконита в осадочных породах мезозоя и кайнозоя, где он большей частью связан с месторождениями фосфоритов, главным образом в осадках  $J_3 + Cr_1 - Cr_2$  и Pг.

В полном согласии с палеогеографией юрских морских бассейнов главная масса глауконита приурочена к нижним частям осадков верхнеюрской трансгрессии. О глауконитовых осадках средней юры сведений очень мало. Глауконитовые фации нижней юры в пределах Европейской части СССР (Кавказ, Донецкий бассейн, Крым), повидимому, вообще отсутствовали.

В пределах Европейской части СССР единственное известное автору указание на среднеюрскую глауконитовую фацию относится к западному берегу  $J_2$ -моря в пределах доно-медведицких и саратовских дислокаций.

Так, для северной оконечности Доно-Медведицкого вала А. Д. Архангельским в 1906 и 1913 гг. и А. Н. Мазаровичем в 1926 г. констатирована над каменноугольными известняками трансгрессивно залегающая песчано-глинистая толща верхнего байоса, к основанию которой приурочена фация глауконитовых песков с прослоями галечников.

Верхняя юра — нижний мел  $J_3 - Cr_1$ . Многочисленные верхнеюрские и нижнемеловые глауконитовые месторождения расположены в пределах Европейской части СССР и известны в бассейнах рр. Камы, Вятки, Волги, Днестра, Дона, в северо-западном Казахстане, Общем Сырте. Все эти, на первый взгляд разрозненные, месторождения довольно хорошо укладываются в одну генетическую концепцию — приуроченность глауконитовых фаций в своем пространственном протяжении к определенным осадочным циклам. Приведем несколько примеров.

1. Обширные верхнеюрские глауконитово-фосфоритные месторождения Общего Сырта и прилегающего бассейна среднего течения р. Урала приурочены к огромной юрской трансгрессии, вступившей в расшатываемую область к началу верхней юры. В крайних известных юго-запад-

ных участках (бассейн р. Иргиза, оз. Индерское) начало формирования этих глауконитово-фосфоритных фаций относится уже к нижнему келловею (Kl. i.). По мере продвижения трансгрессии (и связанного с этим шельфа глауконито-фосфатонакопления) на восток и северо-восток-восток эта фация непрерывно перемещается в стратиграфически все более и более высокие горизонты, формируясь в крайней восточной береговой полосе этого района уже в киммериджский (Соль-Илецк) и даже нижне-волжский (Ак-Булак) век.

Любопытно отметить, что, согласно исследованиям Л. В. Пустовалова (1933, 1934), под Москвой к несогласному контакту келловейских осадков и палеозоя нередко приурочена фация оолитовых железных руд и лептохлоритов типа шамозита.

2. К западу от Волги соотношения несколько сложнее (абразивное наложение нижнемелового осадочного цикла на верхнеюрский с частичным перемывом последнего). Для Московской области, например, отчетливо видно, что глауконитообразование началось в западной полосе уже в верхнем оксфорде, продолжаясь непрерывно и усиливаясь в нижний и верхний киммеридж. Портландская трансгрессия привела к непрерывному циклу образования глауконита, начиная с века Prt. P. и кончая верхней зоной аквилона Aq. pod.

Нижнемеловая трансгрессия на этой же территории привела к образованию глауконита, начиная от века Beriasella gżapanensis и кончая средним валанжином.

Аналогичные (или, во всяком случае, близкие) осадочные циклы с образованием глауконита имели место и на соседних территориях (Ярославская, Ивановская, Горьковская области, Чувашская и Татарская АССР, Рязанская, Тульская, Калужская и, отчасти, Калининская области).

Для Кавказа и Крыма для периода  $J_3$ — $C_1$  геологически известна лишь аптская глауконитово-фосфоритная фация (Дагестан, Азербайджан, Грузия).

Для Азиатской части СССР мы имеем указание на мощно развитую среднеюрскую глауконитово-фосфоритную фацию в Якутской АССР. Здесь, по р. Мархе, в бассейне р. Вилюя, обнаружены мощные среднеюрские глауконитово-фосфоритные осадки (глауконитовые пески с фосфоритами мощностью около 8 м). К сожалению, опробование этих осадков не было произведено и петрографическая характеристика этой интересной толщи осталась невыясненной (Фришфельд, 1932).

В е р х н и й м е л  $C_2$ . Аналогично вышерассмотренным глауконитовым фациям  $J_3$ — $C_1$ , и верхнемеловые глауконитовые отложения в своем формировании также связаны с трансгрессией, начало которой для Европейской части СССР относится к альбу. Для Общего Сырта эта трансгрессивно залегающая глауконитово-фосфоритная фация хорошо нами прослежена с юго-запада (от р. Волги) на северо-восток (до г. Актюбинска); она переходит последовательно через стратиграфические горизонты сеномана, турона, сантона, кампана и маастрихта.

В Mst. s. эта фация в своих крайних восточных границах на Южном Урале в связи с наступившей регрессией обрывается.

В Европейской части СССР альб-сеноманская глауконитовая фация прослеживается от Мангышлака и Крыма на Северный Кавказ, Кубань, Донбасс, Воронежскую, Курскую, Орловскую, Смоленскую, Куйбышевскую, Саратовскую и Сталинградскую области, а также в Приднестровье (Подолія) и БССР.

В отличие от вышерассмотренных среднеюрских и валанжинских глауконитовых фаций, обычно весьма насыщенных глауконитом (около 40%), глауконитовые фации верхнего мела характеризуются, как правило,

меньшей концентрацией глауконита (5—10%). Лишь в крайнем юго-западном углу — в подольском сеномане — мы также встречаем насыщенные глауконитом осадки в бассейнах рр. Калюса, Даниловки, Ушицы и низовий рр. Терновы и Студницы (притоков р. Днестра).

Мощность развитых здесь сеноманских глауконитовых песков колеблется около 40—50 м. Особенно богат ими верхний горизонт песков. Этот район в 1928 г. тщательно изучался геологом Выржиковским из Центральной агрономической лаборатории Украины. Глауконитовый сеноманский песок содержит от 6.02 (Новая Ушица) до 6.40 % (с. Струги)  $K_2O$ .

Глауконитовые фации известны и в более молодых отложениях — в маастрихте (Дагестан, Крым) и в датском ярусе в Крыму.

Третичные глауконитовые фации. Аналогично юре и мелу, глауконитовые осадки весьма широко развиты и в отложениях третичной системы, главным образом в ее нижнем отделе — в палеогене.

$Pg_1^{sz}$ . В нижнем и среднем Поволжье, Общем Сырте, южном и восточном Приуралье, Мангышлаке, повидимому и в Западно-Сибирской низменности, нижнепалеогеновая трансгрессия отложила хорошо развитый глауконитовый (отчасти фосфоритовый) слой, приуроченный к контакту нижнесызранского яруса с подстилающими абрадированными породами. К этому горизонту относятся известные выходы богатых глауконитом надмеловых пород окрестностей Сызрани и Саратова.\*

$Pg_1^{Sr.i.}$ . В нижнем Поволжье (Камышин) глауконит появляется и в нижнесаратовских (Sr. i.) слюдястых песчаниках, в рассеянной форме.

$Pg_2^{bc}$ . Южнее Камышина (до г. Сталинграда) в бассейне р. Медведицы глауконит в большом количестве встречается в сталинградских (бучакских) кварцево-глауконитовых песках.

$Pg_2^{kan}$ . В Днепроовско-Донецкой впадине прекрасные обнажения правобережья р. Днепра, между Киевом и Каневом, вскрывают хорошо развитую глауконитово-фосфоритную фацию каневского яруса ( $Pg_2^{kan}$ ), приуроченную, так же как и на Волге, к основной нижнетретичной трансгрессии. Здесь в числе пластов, обнажающихся в районе каневских дислокаций, особенно богаты глауконитом пески палеоцена — каневского яруса. Район этот изучался Центральной агрономической лабораторией Украины. Запасы глауконита не определены, но, вероятно, значительны, так как глауконитовые пески встречаются в многочисленных обнажениях на протяжении многих километров. Каневские глаукониты содержат до 6.40%  $K_2O$ . Мощности глауконитовых песков каневского яруса достигает 20—30 м (Резниченко, 1926).

В более разрушенном виде глауконит заходит и в налегающие на каневский ярус бучакские пески (аналоги сталинградским).

По окраинам Днепроовско-Донецкой впадины, при переходе палеогенных осадков на докембрийские гранито-гнейсы, каневские и бучакские слои выклиниваются и трансгрессивный контакт переходит уже к более молодым осадкам — киевским  $Pg_2^{kn}$  и даже харьковским  $Pg_3^{chrk}$  (Днепропетровск). Как правило, глауконитом более богаты нижние слои третичных отложений, характеризующие первую половину осадочного цикла (сызранский ярус — на Волге, каневский — между Киевом и Каневом, харьковский — у Днепропетровска и т. д.).

Нижнетретичные глауконитовые глины и пески у с. Матвеев Курган, близ Таганрога (Ростовская область), в 1925—1927 гг. были обследованы П. С. Голубовым. Здесь толща глауконитовых песков достигает мощности в 10 м и обнажается по правобережью рр. Миуса, Крынки на протяжении

\* Глауконит из этого нижнесызранского горизонта исследован П. П. Филипенко.

около 15 км. В некоторых районах Ростовской области местным населением глауконитовые глины используются для красочных целей (на правом берегу р. Дона, в Вешенском районе, к северу от ст. Вешенской и т. д.).

Наконец, отметим, что в Закавказье (Грузинская ССР) и в Крыму развита глауконитово-фосфоритная фация, приуроченная к контактам:

Грузинская ССР	$\frac{Pg_3 - Pg_2}{Pg_2(Auv. Lt)}$
Крым	$\frac{Pg_2}{Dn - Mst}$

## VI. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ ПО ГЛАУКОНИТАМ СССР

В области специальных исследований и использования глауконитовых пород СССР можно различать четыре последовательных этапа.

**Первый этап** — до 1914 года. Работы П. А. Григорьева (1882), К. Д. Глинки (1896<sub>1</sub> и 1896<sub>2</sub>). Подход главным образом чисто минералогический. Для ряда глауконитовых пород России были получены цифры валового процентного содержания глауконитовых зерен (без ситовых анализов).

**Второй этап** — 1914—1918 гг. Работы этого отрезка времени в России велись над глауконитовой глиной с. Копорья (Ленинградской области) с основной установкой использования глауконитового концентрата в качестве зеленой защитного цвета краски. К концу империалистической войны эти работы заглохли.

Уместно отметить, что в этот же период в США, под влиянием прекращения ввоза из Германии стассфуртских калийных солей, энергично ведутся работы над использованием калия глауконита и организуется несколько заводов, работавших по термическому методу. По окончании войны это дело в США также приходит в упадок.

**Третий этап** — 1918—1928 гг. За эти десять лет глауконит привлекал к себе сравнительно мало внимания. За исключением одной минералогической работы (Пилипенко, 1926), остальные работы касались методов обогащения (Казаков и Вольфович, 1926; Котляр, 1927) и термических реакций перевода калия глауконита в легкорастворимые формы (Андреев и Прянишников, 1920). Никакого промышленного использования глауконита не велось.

**Четвертый этап** — 1929—1937 гг. В связи с индустриализацией СССР проблема смягчения жестких вод для котельного хозяйства (в первую очередь для котлов высокого давления) и процесс сернокислотной экстракции фосфорной кислоты из глауконитовых фосфоритов СССР для получения концентрированных фосфатных удобрений дали импульс к широкому и многостороннему разворачиванию исследовательских работ по глауконитам. Эти исследования велись по трем основным направлениям.

1. «Неопермутит» — смягчитель жестких вод:
  - а) опробование и изучение месторождений;
  - б) катионный обмен, пептизация и другие исследования глауконита как смягчителя; \*
  - в) обогащение, проектирование глауконитовых фабрик.
2. Реакционные способности глауконита — главным образом в области сернокислотной экстракции фосфоритов и обогащения:

\* См. работы Л. Н. Формозовой (1949) и Л. И. Горбуновой (1950). — *Ред.*

- а) кинетика растворимости Al, Fe, K; влияние обжига;
- б) термический анализ и минералогия;
- в) поверхностные свойства (адсорбция, смачиваемость и др.);
- г) флотация;
- д) обогащение, главным образом гидравлическая классификация и магнитная сепарация.

3. Развитие учения о глауконито-фосфоритных фациях (генезис глауконита и фосфорита и формирования осадков).

Работы этих лет позволили спроектировать и пустить весной 1934 г. первую в СССР опытную глауконитовую установку, а в конце 1935 г. — вторую установку заводского типа.

В соответствии с развитием исследовательских работ по глаукониту, определились и способы опробования глауконитовых пород. До 1929 г. обычно давалось валовое содержание глауконита по геологическим образцам; не было ситовых анализов и подсчета зерен глауконита по классам крупности.

Лишь с 1929 г. широко внедряется метод ситовых анализов и подсчета глауконитовых зерен по классам, а с 1933 г. устанавливаются и коэффициенты выходов по различным аппаратурным звеньям технологической схемы обогащения.

## VII. ОБОГАЩЕНИЕ ГЛАУКОНИТОВ

Начатые с 1917 г. опытные работы по обогащению глауконитов преследовали различные цели: 1) получение красящего пигмента; 2) получение фракций, обогащенных калием, для удобрения; 3) использование глауконита как адсорбента при очистке масел, нефтей и пр.; 4) использование глауконита как смягчителя жестких вод.

В настоящее время накопился достаточно большой исследовательский материал, позволяющий уже ставить вопрос комплексного использования глауконитов различных местонахождений, горизонтов и классов мощностей, с учетом как специфических особенностей сырья, так и требований, предъявляемых к глауконитовым концентратам. Так, например, глаукониты Rz-Aq горизонта Егорьевского месторождения, давая прекрасный неопермутит, совершенно непригодны для получения зеленого красящего пигмента (примесь железистых осадков).

Обратный пример — глауконитовые месторождения кембро-силура Ленинградской области, верхние горизонты сеномана Подолии вследствие своей мелкозернистости мало пригодны для неопермутита и хорошо пригодны для получения красящего зеленого пигмента.

В настоящее время определенно выяснилось, что глауконит используется главным образом для смягчения жестких вод (в первую очередь для котельных паросиловых установок), что требует получения крупных зерен глауконита, класса +0.25 мм.

Отсюда само собой напрашивается, что отходы мелких зерен глауконита класса —0.25 мм должны найти применение для краски, удобрения, адсорбентов, а также для смягчения вод в коммунальном хозяйстве, быту и пр.

Обогащение глауконитовых пород для получения неопермутита не является самостоятельным процессом, а представляет собою один из побочных процессов обогащения фосфорито-глауконитовых руд. Начальной операцией является промывка руды с получением фосфорита +0.5 мм и эфелей (слив гравиемоск), содержащих глауконит класса —0.5 мм, которые и служат исходным сырьем для извлечения глауконита.

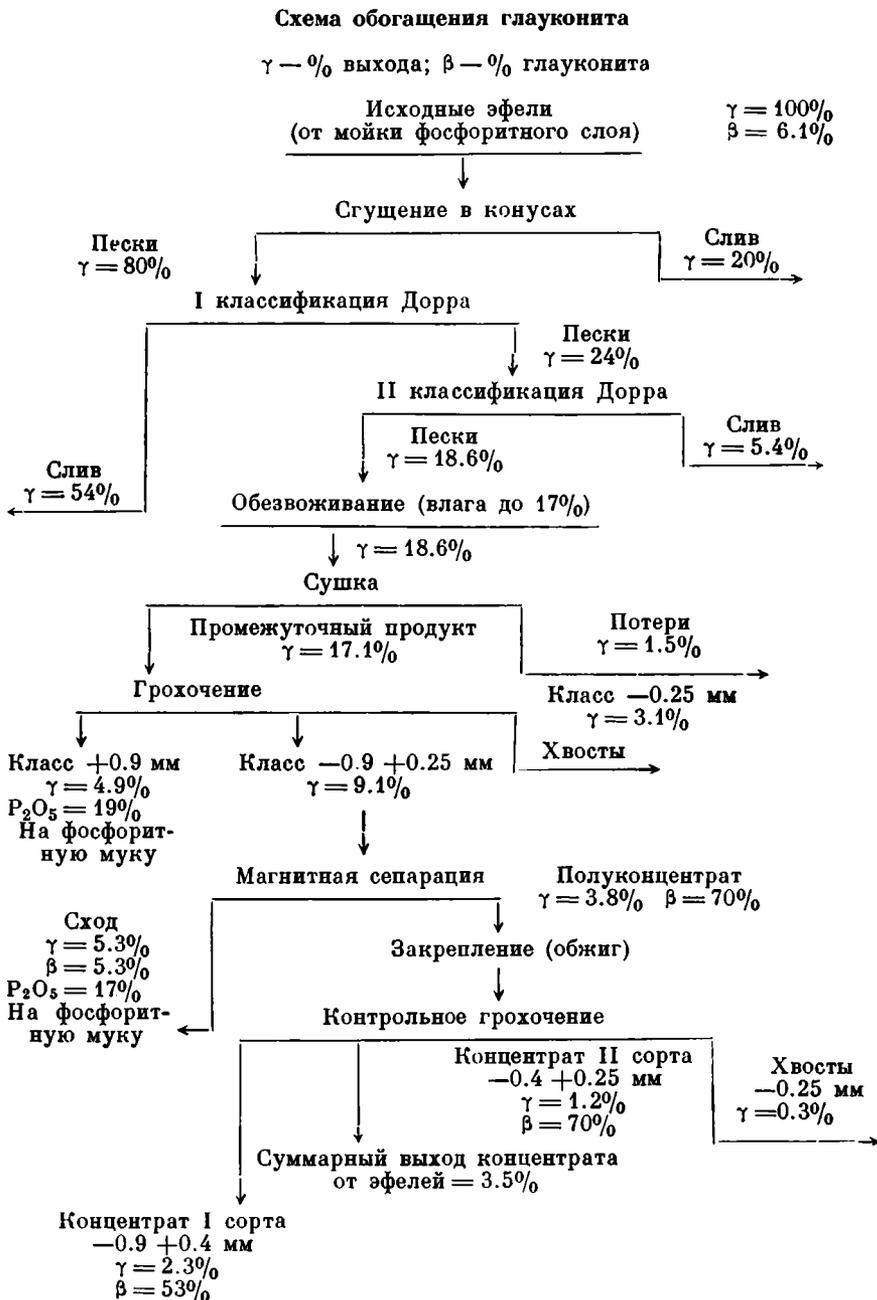
В основном операция обогащения сводится к трем последовательным обогатительным циклам.

Первый цикл. Гидравлическая классификация эфелей с получением класса  $-0.5+0.25$  мм. Концентрация глауконита в этом классе для Rz-Aq эфелей — от 25—35 до 60%.

Второй цикл. Сушка глауконитовых песков с последующим грохочением на сите 0.25 мм и магнитная сепарация (концентрация глауконита повышается до 90%).

Третий цикл. Обжиг при  $400-450^\circ$  (закрепление от пептизации) с контрольным отсевом мелких классов  $-0.25$  мм.

Приводим схему обогащения глауконита.



Электромагнитное обогащение глауконитовых песков производилось еще в 1922 г. А. В. Казаковым и С. И. Вольфовичем в лаборатории Минералогического института МГУ. Были произведены опыты по электромагнитному обогащению глауконитовых песков, показавшие, что путем варьирования окислительных и восстановительных условий при прокаливании удается достигнуть сравнительно высокой магнитной проницаемости глауконита и отделить с помощью электромагнитной сепарации почти весь кварц. Означенные опыты были поставлены в связи с возможностями использования глауконита в качестве удобрения, при котором высокое содержание окислов железа и кремнезема является вредным и удорожающим расходом (по транспорту) балластом.

Для производства зеленых красок были разработаны схемы обогащения мелкозернистого глауконита. Так как основным требованием, предъявляемым ко всякой земляной краске, является отсутствие в ней кварцевого песка, то в этом направлении и были поставлены опыты сухого и мокрого обогащения. Эти схемы были довольно обстоятельно проработаны Н. В. Алейниковым, но не получили, однако, практического завершения.

В 1933 г. опыты обогащения глауконитовой глины были произведены Н. Н. Котляром. Предварительные и схематические опыты показали, что задача выделения из глауконитовой глины красящего зеленого пигмента вполне разрешима путем отмучивания обыкновенной зеленовато-серой глины от зернистого материала, представляющего собою смесь зерен глауконита с кварцевым песком, и отделения друг от друга зерен двух минералов: глауконита и кварца. Вторая стадия, по видимому, экспериментально проработана не была. ¶

### VIII. ПРИМЕНЕНИЕ ГЛАУКОНИТА

¶ Несмотря на широкие и разнообразные возможности применения глауконитовых пород в различных отраслях народного хозяйства, сырье это в настоящее время еще слабо используется и по праву может быть отнесено к категории «избыточного».

Глаукониты могут иметь применение: 1) в производстве красок (зеленых); 2) для смягчения жесткости воды (неопермутит); 3) как удобрительный тук (калийное удобрение, термофосфаты); 4) как источник калийных солей; 5) как адсорбент («глаукосиль» и другие отбеливающие вещества); 6) для производства силикогеля; 7) для художественной керамики; 8) в цементной промышленности; 9) в стекольной промышленности (как частичная замена щелочей); 10) для производства огнеупорных кирпичей; 11) для производства литиевых солей; 12) для получения глинозема.

Необходимо отметить, что до сего времени вопросам комплексного использования глауконита в Союзе не уделялось должного внимания. Между тем наличие в СССР глауконитовых пород разнообразного состава, при соответствующей постановке обогащательных процессов, открывает широкие возможности для такого комплексного использования глауконита.

#### 1. Глауконит как сырье для производства красок

Интенсивно окрашенная глауконитовая глина в размельченном виде в дореволюционные годы и в настоящее время находит некоторое применение в качестве дешевой зеленой краски в различных районах Союза. В годы первой мировой войны, в связи с потребностями фронта в зеленой защитной краске, было обращено внимание на промышленное использование месторождений глауконитовых пород. В 1917 г. глауконит пере-

работывался на специальном красочном заводе в Петрограде. На заводе применялся мокрый способ обогащения. Заводские установки, характер и способы обогащения и пр. подробно изложены в статье Н. В. Алейникова (1917).

По данным Н. С. Воронкова (1930), глауконитовая краска как масляная, так и водяная (на клею, шведском закрепителе, извести и т. д.), судя по ряду исследований, оказалась очень ценной по некоторым своим качествам. Так, например, по прочности к действию солнечных лучей и щелочей глауконит едва ли уступает известным земляным краскам — охре, умбре, мумии, а благодаря своей способности поглощать растворы анилиновых красок из ряда так называемых основных (танинных) — диамантовой зеленой, аурипина, метилового фиолета, фуксина и др. — дает возможность, при подцветке его указанными красителями, получать массу самых разнообразных ярких, живых колеров.

По данным А. Н. Шихова (1920), прибавление к водным растворам глауконитового пигмента столярного клея дает, при обычных способах окрашивания, целую шкалу зеленых и оливковых тонов, постепенно усиливающихся в отношении яркости и глубины, что может сделать этот пигмент весьма ценным при внутренних окрасках, при изготовлении обоев и т. д.

В 1932 г. интерес к глауконитам, как к сырью для производства красок, вновь усилился, следствием чего явилась постановка соответствующих исследований (Грибов). Результаты этих исследований позволяют сделать следующие заключения:

1) сырая глауконитовая порода является вполне пригодным материалом для производства тертых зеленых масляных красок;

2) отделение чистых глауконитов от песка и глинистых веществ является экономически нецелесообразным;

3) ввиду трудностей размола песка в глауконитовых породах, а также на основании сравнения чисел кроющей способности глауконитовых материалов необходимо отдать предпочтение глауконитовым глинам перед глауконитовыми песками;

4) обработка сырой глауконитовой породы заключается лишь в ее измельчении;

5) абсолютная величина кроющей способности, составляющая 65—80 г/м<sup>2</sup>, а также красивый интенсивно-зеленый цвет говорят о полной применимости смеси 80% глауконитовых материалов с 20% сухой светлой зелени завода «Краситель» (состоящей из смеси 15% крона, 1.5% милори, 65% тяжелого шпата и 18.5% охры) в качестве пигментов для масляных тертых красок;

6) абсолютная величина кроющей способности в 64 г/м<sup>2</sup> и красивый бледнозеленый цвет смеси 80% глауконитовых материалов с 20% сухого литопона (от веса сухих пигментов) также указывают на полную применимость таких смесей в качестве пигментов для масляных тертых красок.

Необходимо отметить, что сравнительная дешевизна глауконитовых красок, их стойкость по отношению к кислотам, щелочам и атмосферным влияниям, а также отсутствие ядовитых свойств, присущих другим зеленым краскам, гарантируют широкое применение их в народном хозяйстве, особенно при комплексном использовании глауконитовых пород, которое значительно удешевляет стоимость получаемой краски. Особенно необходимо отметить перспективы получения глауконитовых красок путем пептизации, позволяющей оставить нетронутыми механические подмеси в исходном материале. Вторым преимуществом этого метода является тонкая дисперсность получаемого продукта, что дает возможность получения и коллоидных суспензий.

## 2. Глауконит как смягчитель жестких вод

Из числа наиболее важных применений глауконита в народном хозяйстве следует отметить его использование в качестве смягчителя жестких вод.

В этом отношении глауконит заменяет различные естественные и искусственные смягчители и в продаже известен под названием «неопермутита».\*

Для сравнения приводим анализ глауконита (I) и неопермутита (II).\*\*

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ЭН <sub>2</sub> O	Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
I	50.43	6.25	20.84	следы	1.69	2.82	4.93	2.13	10.37	0.60
II	50.89	7.72	17.41	2.14	1.77	3.93	6.91	1.36	7.11	1.10

Смягчители жестких вод в системе народного хозяйства имеют крупное экономическое значение. Применение жестких вод при питании паровых котлов вызывает не только значительный перерасход тепла, но и быстрый износ котлов.\*\*\* В последние годы техника неуклонно идет в сторону применения все более и более высоких давлений, при которых требуются все менее и менее жесткие воды.

Имеет большое значение уничтожение или сильное снижение жесткости воды, применяемой для стирки белья (экономия мыла), при крашении тканей, в сахарной, пивоваренной, винокуренной, текстильной, клееварной, бумажной и крахмальной промышленности, при производстве искусственного волокна, при дублении и т. д. Таким образом, применение глауконита как смягчителя жестких вод может дать крупный экономический эффект, особенно при организации массового его применения такими мощными потребителями воды, как энергетические установки, железные дороги, мощные тракторные базы, городские водопроводные хозяйства и разнообразные промышленные предприятия с крупными паровыми установками.

Применение глауконита для целей водоумягчения основано на способности его к реакции катионного обмена. Реакции эти своеобразны в том отношении, что протекают между жидкой фазой и твердым телом, без перехода последнего в раствор.

Схема смягчения воды глауконитом заключается в следующем.

1. Глауконитовый песок, загруженный в фильтр, обрабатывается раствором поваренной соли, причем поглощенные щелочноземельные катионы глауконита замещаются натрием.

2. Через фильтр пропускается подлежащая смягчению жесткая вода; после отмывки остатков раствора NaCl фильтруемая вода начинает смягчаться, так как щелочноземельные катионы, обуславливающие жесткость воды, поглощаются глауконитом, отдающим в раствор катионы натрия.

Вначале вода смягчается практически до 0° жесткости (полное удаление Ca и Mg); после достижения некоторой насыщенности глауконита щелочноземельными катионами в фильтрате появляется и начинает нарастать жесткость.

С появлением следов остаточной жесткости смягчение прерывают и фильтр промывают раствором поваренной соли (регенерируют).

\* О технологии пермутитового водосмягчения, о результатах сравнительного изучения разных типов водосмягчителей (естественных и синтетических) и о калькуляции стоимости пермутитового и неопермутитового водосмягчения см. В. А. Астафьев (1934).

\*\* Анализ глауконита из мелового мергеля Лысой горы близ г. Саратова (анализ П. П. Пилюшенко). Анализ пермутита (импортного) произведен Е. М. Губаревой под наблюдением П. А. Кашиянского (в г. Новочеркасске). Микроскопическое исследование этого «неопермутита» и диагностирование его как глауконита было выполнено П. Н. Чирвинским.

\*\*\* При наличии накипей солей на стенках и трубах паровых котлов значительно понижается теплопроводность (что вызывает прогорание стенок); при наличии корки 1—3 мм коэффициент полезного действия соответственно падает на 8—17%.

3. После регенерации производится отмывка NaCl и следует новый период смягчения и т. д. Таким образом, раз загруженный глауконит работает длительное время (несколько лет), требуя только периодической регенерации для восстановления водосмягчающей способности.

Не все глаукониты могут быть использованы для целей водосмягчения. Основным недостатком, могущим сделать материал непригодным в качестве смягчителя, является склонность к пептизации и мелкодисперсность.

Явление пептизации глауконитов состоит в переходе некоторой части смягчителя в мелкодисперсное состояние после обработки раствором NaCl в процессе регенерации, причем продукты пептизации выносятся фильтрующей водой, окрашивая ее в зеленый цвет.

Если пептизация заканчивается ранее отмывки NaCl, то глауконит может быть использован как смягчитель, так как промывные воды пускаются в сток. Если же пептизация длится и после отмывки поваренной соли, то продукты пептизации делают смягченную воду непригодной для питания котлов, а, кроме того, интенсивная пептизация свидетельствует о быстрой изнашиваемости смягчителя.

Поэтому вопрос об использовании глауконита в качестве смягчителя должен разрешаться в первую очередь на основании результатов испытания его пептизируемости.

### 3. Глауконит как калийное удобрение

Опыты применения глауконита, содержащего до 7—8%  $K_2O$ , для целей удобрения без предварительной обработки впервые были поставлены П. А. Григорьевым в б. Рязанской губ. (В. Анзимиров, 1894). Затем ряд вегетационных опытов с глауконитовыми породами (песчаником) под руководством Д. Н. Прянишникова производился в 1911—1912 гг. С. И. Калинин и Ф. В. Чирковым в лаборатории Петровской, ныне Тимирязевской сельскохозяйственной академии.

Опыты посева некоторых культур на глауконитовых породах показали, что большая часть калия, содержащегося в глауконите, остается неувоенной растениями, несмотря на абсолютное повышение урожайности. Это обстоятельство побудило дать опытам с глауконитом иное направление — подвергнуть глауконит переработке с переводом содержащегося в нем калия в состояние, усвояемое растениями. Д. Н. Прянишниковым и И. И. Андреевым глауконит прокаливался в электрической печи при 600—620°. Прокаленный при этой температуре глауконит отдавал 10%-му раствору лимонной кислоты раз в десять больше калия, чем сырой глауконит. Максимум растворимости глауконита достигался при температуре печи в 700° (что соответствует температуре разложения самого глауконита, примерно при 600—620°). В состав вещества, перешедшего из сырого глауконита в лимоннокислый раствор, входило только 4.86%  $K_2O$ , в то время как из прокаленного при 700° — 29.21%  $K_2O$  (от общего количества).

Результаты опытов продолжительного выщелачивания прокаленного глауконита показали, что при продолжительном выщелачивании, которое, несомненно, будет иметь место в почве, большая часть калия перейдет в раствор и будет усваиваться растениями. Полученные в результате опытов по электромагнитному обогащению песков (Казиков и Вольфович, 1926) образцы при вегетационных опытах, носивших предварительный характер, показали, что при температуре обжига 600—700° наблюдалась действительно наибольшая усвояемость глауконита (Е. В. Бобко).

В 1935—1937 гг. вопросу исследования глауконита как непосредственного калийного удобрения уделял большое внимание Институт

северного зернового хозяйства и зерно-бобовых культур (Ф. Н. Доминиковский, 1936, 1937).

В США ряд глауконитовых месторождений со времени первой мировой войны разрабатывается исключительно с целью производства калийных удобрений. В последние же годы техническая мысль занята проблемами и комбинированного использования глауконитовых пород.

Один из применяемых способов основан на обработке глауконита серной кислотой при 80—90° с последующим нагревом до высоких температур. При этом способе, кроме калийных солей, употребляемых в качестве удобрения, получается ряд побочных промышленных продуктов (силикагель, глинозем, цемент, глаукосиль — отбеливающее вещество для очистки масел).

В Нью-Джерси (США) глауконит обрабатывается в течение одного часа при 250° известковым молоком при повышенном давлении. Получающийся едкий калий обрабатывается небольшим количеством азотной кислоты и переводится в  $KNO_3$ , или же калий, переходящий в раствор при первом процессе, подвергается упариванию до 90% КОН, из которого путем обменного разложения получают  $KCl$ ,  $K_2SO_4$  и другие соли калия.

По этому способу, предложенному Чартоном (H. W. Chareton) и Мидусом (T. S. Medous), в 1926 г. в Канаде, близ Брунсвика, Восточной калийной корпорацией (Eastern Potash Corporation) построен завод, вырабатывающий калий из глауконита.

Особо необходимо отметить факт концентрации бора в глауконитах (Пилипенко, 1934). В связи с недавно выяснившейся огромной ролью бора, как одного из питательных элементов для растений, это новое обстоятельство может значительно усилить агрономическую ценность глауконита.

#### 4. Глауконит как адсорбент (и силикагель)

Адсорбционные свойства глауконита впервые были исследованы П. А. Земятченским в 1917 г. и дали весьма благоприятные результаты. Адсорбционные свойства были исследованы по отношению к вазелиновому, сурепному и бобовому маслам, салолину, различным анилиновым красителям и т. д. Лучшие результаты были получены по отношению к последним (Земятченский, 1930).

Удачные опыты применения глауконитов как адсорбентов были проведены Грузинским отделением Института минерального сырья.

#### 5. Глауконит в стекольной промышленности

Интересы стекольной промышленности СССР настойчиво требуют решения вопроса о замене сравнительно дорогих химических продуктов в составе шихты стекла — соды и сульфата натрия — дешевыми природными щелочесодержащими минералами.

Опыты использования глауконитовых песков для целей стекловарения с благоприятными результатами были проведены в 1932 г. А. М. Розиним в Белорусской ССР. Стекло получилось темнозеленого цвета, пригодное для выработки бутылок, аптечной посуды, изоляторов, сортовой посуды, иллюминаторов, дверных ручек и других мелких изделий. Незначительный процент глинозема облегчает по сравнению с другими горными породами плавку; этому же способствует и раздробленность породы (песок), чем она тоже выгодно отличается от большинства других горных пород, используемых в стеклоизделиях. Рецепт, по которому составлялась шихта, следующей:

Глауконитового песка . . . . .	100 г
Мела (чистого, 96% окиси кальция) . . . . .	20 »
Соды . . . . .	18 »

Кроме того, добавлялось небольшое количество битого стекла для усиления плавки.

Содержание соды может быть значительно понижено (до 13 частей). Часть мела (1/8) может быть заменена доломитом (в этом случае стекло труднее растекловывается).

Заслуживают внимания удачные опыты применения глауконитовых песков для производства искусственного «базальтового литья».

## ЛИТЕРАТУРА

### Общая геологическая русская литература

Приводимый список работ исчерпывает всю опубликованную специальную русскую литературу по глаукониту по данным на 1 июля 1937 г. Что касается общей геологической литературы СССР, в которой даются указания о присутствии глауконитовых пород в тех или иных колонках, то, естественно, мы ее полностью не приводим.

Весьма полная библиографическая сводка общей геологической русской литературы (2060 номеров), расположенной по системам, дана в работе А. Д. Архангельского: Геологическое строение СССР, 1934 [вып. 1 (стр. 224) и 2 (стр. 427)].

Более углубленное внимание уделяется стратиграфии, палеогеографии, замерам мощностей глауконитовых пород при изучении фосфоритов. Эти исследования до 1918 г. опубликованы в особой серии «Трудов Комиссии Московского с.-х. института по исследованию фосфоритов», 1909—1918, т.т. 1—8.

С 1922 г. эти работы широко развернуты в Научном институте по удобрениям (НИУ):

Первая серия (монографическая) — «Фосфоритные руды СССР»:

- Т. 1. Московская обл. Тр. НИУ, 1925, вып. 24.
- Т. 2. Северо-Западный Казахстан. Тр. НИУ, 1930, вып. 72.
- Т. 3. Западная обл. Тр. НИУ, 1931, вып. 75.
- Т. 5. Северо-Западный Казахстан. Тр. НИУ, 1930, вып. 78.
- Т. 6. Мордовская авт. обл. Тр. НИУ, 1931, вып. 79.
- Т. 7. Северо-Западный Казахстан, Тр. НИУ, 1931, вып. 85.
- Т. 8. Чувашская АССР, Тр. НИУ, 1932, вып. 88.
- Т. 9. Верхняя Волга. Тр. НИУ, 1934, вып. 119.

Вторая серия (годовые обзоры — подробные рефераты работ) — «Агрономические руды СССР», под ред. А. В. Казакова:

- Обзор за 1927/1928 г. Тр. НИУ, 1930, вып. 68.
- Т. 1, ч. 1 (работы 1930 г.). 279 стр. Тр. НИУ, 1932, вып. 99.
- Т. 1, ч. 2 (работы 1930 г.). 255 стр. Тр. НИУ, 1932, вып. 100.
- Т. 2, ч. 1 (работы 1931 г.). Тр. НИУ, 1934, вып. 115.
- Т. 2, ч. 2 (работы 1931 г.). Тр. НИУ, 1934, вып. 116.
- Т. 3, ч. 1 (работы 1932 г.). Тр. НИУ, 1934, вып. 124.
- Т. 3, ч. 2 (работы 1932 г.). Тр. НИУ, 1934, вып. 125.

### Специальная литература по глаукониту

- Алейников Н. В. Докладная записка об организации производства глауконитовой краски. 1917. (Приложение к работе В. С. Малышевой, 1936).
- Андреев И. И. и Прянишников П. И. Исследования глауконита. Сообщ. о научно-техн. работах в Республике, 1920, вып. 2, 70.
- Анзимиров В. Глауконитовые пески как калийное удобрение. Докл. IX съезду ест. и врачей, 1894.
- Архангельская Н. А. Силурийские породы Ленинградской обл. Тр. Инст. геол. и мин., 1934, вып. 9.
- Архангельский А. Д. Результаты разведочных работ в окрестностях Лозовки Шигровского у. Гр. ОККМА, 1924, вып. 5.
- Архангельский В. Д. Петрографические и химические исследования русских фосфоритов. Сб.: Фосфориты СССР, изд. Геол. ком., 1927, 24.
- Асаткин Б. П. Нижнесилурийские образования. Тр. Ленингр. геол. треста, 1937, вып. 15, 16—37.
- Астафьев В. А. Пермутитовый способ водосмягчения. Журн. хим. пром., 1934, № 2, 50—52.
- Астафьев В. А. Технические показатели по умягчению вод на основе применения пермутитов. Мин. сырье, 1936, № 4, 49—52.

- Берлинг Н. И. Мелкие организмы нижнего силура балтийско-ладожского глинта. Изв. Общ. горных инж., 1903.
- Берлинг Н. И. Отчет о поездке на месторождение глауконитовой глины в окр. с. Копорье. Тр. Ком. сырья Комитета военно-техн. помощи, 1916, вып. 3.
- Брюйер М. А. и Семенов Н. А. Физико-химические свойства фосфоритов и возможность селективной флотации. Тр. Научн. инст. по удобр. и инсектофунг., 1936, вып. 134.
- Бузык А. Минеральное сырье на Волге (Казань—Астрахань) для цементной, керамической и гоначарной промышленности. Саратов, 1927, 19.
- Бушинский Г. И. Отчет о литологических исследованиях, произведенных в Кузнецком каменноугольном бассейне в 1931 г. Агроном. руды СССР, 1934, 2, ч. 2, 159.
- Бушинский Г. И. Петрография и некоторые вопросы генезиса вятских фосфоритов. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, нов. сер., 1936, 44.
- Бушинский Г. И. Петрография и некоторые вопросы генезиса егорьевских фосфоритов Московской области. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, сер. геол., 1937, 15, 438—472.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. 1927, 136, 137, 315.
- Воронков Н. С. О применении глауконитовой зеленой краски в довоенное время. Мат. Ком. по изуч. ест.-произв. сил Акад. Наук, 1930, № 81, 99—100.
- Гинзбург И. И. Карта-справочник природных красящих материалов Волынской губ. Масштаб 1 : 630 000. Объяснительная записка. Комитет военно-техн. помощи объедин. научн. и техн. организ., Ком. сырья и хим. мат., 1917, 1—30.
- Глауконит для очистки питательной воды теплосиловых установок. Наука и техн., 1934, № 12, 10—11.
- Глинка К. Д. 1. К вопросу о происхождении глауконита (предварительное сообщение). Тр. СПб. общ. ест., 1896, 37, вып. 1, прот. засед. за 1895 г. № 8, 24.
- Глинка К. Д. 2. Глауконит, его происхождение, химический состав и характер выветривания. СПб., 1896, 1—114.
- Горизонтов Б. И. Химическое обследование глауконитовых песчаников и глауконитовых фосфоритов Чув. АССР и вегетационные опыты с ними. Казань, Татиздат, 1931.
- Горский И. И. Геологический очерк Кизеловского района. Л., изд. Всесоюз. Геол.-разв. объедин., 1932.
- Григорьев П. А. Новые залежи минеральных удобрений. Журн. Русск. физ.-хим. общ., 1882, 14, 310, 323.
- Гуляева А. Л. [Галлихер. Геология глауконита]. Реф. Нефт. хоз., 1936, № 2, 63.
- Дзенисюк Н. Ф. Глауконитовые пароды БССР і їх магчымая скарыстанне у прамысловасці і сельскай гаспадарцы. Менск, вид. Акад. Навук БССР, 1936.
- Доминиковский Ф. Н. 1. Что такое глауконит и как его использовать в сельском и промышленном хозяйстве. Техн.-коллект. промысл. хоз., 1936, № 6, 9—11.
- Доминиковский Ф. Н. 2. Использование местных удобрений минерального происхождения. Бюлл. Всесоюз. Акад. сел.-хоз. наук им. Ленина, 1936, № 10, 9—10.
- Доминиковский Ф. Н. Глауконитовые пески как местное удобрение. Сельсо, сер. агронома. М., изд. НКЗ СССР, 1937.
- Думитрашко Н. В. Родовище глауконитовых песків у басейнах рр. Ушиц, Данілівки й Калюса на Кам'яничині. Мат. до вивчен. агроном. руд України, 1930, вив. 6/2, 41—55.
- Дуров С. А. Умягчение воды глауконитом. Тр. Инст. водоснабж. и санитарн. техн., Ростов, 1932.
- Желонкин Д. А. Гекстура глауконитов и их пептизируемость. Мат. ЦНИГРИ, Отд. геохим., 1938, сб. 4, 38—44.
- Земляченский П. А. Некоторые замечания о глауконите. Тр. СПб. общ. ест., Отд. геол. и мин., 1895, 13, 53—60.
- Земляченский П. А. Исследование разных фракций глауконитового глинистого песка из окрестностей Копорья Ленинградской области в отношении адсорбционной способности и других свойств. Мат. Ком. по изуч. ест.-произв. сил Акад. Наук, 1930, № 81, 86—96.
- Затурский В. Л. Геология глауконита. Новости нефт. геол., 1936, № 2.
- Зонов Н. Т. Геологическое строение б. Егорьевского у. Московской губ. Тр. Моск. геол.-разв. упр., 1932, вып. 2.
- Зонов Н. Т. Материалы по геологии фосфоритовых отложений Кавказа. Агроном. руды СССР, 1934, 2, ч. 2, 74.
- Казakov А. В. К вопросу о термохимической обработке глауконитовых песков в целях повышения их умягчительных свойств. Санитарн. техн., 1934, № 8, 44—45.
- Казakov А. В. 1. Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. I. Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  в полях низких концентраций (синтез трех-

- кальциевого фосфата и гидроксилпатита). Тр. Научн. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1937, вып. 139, 1—74. Реф.: Chem. Sbl., 1938, 2, 3522.
- К а з а к о в А. В. 2. Фосфоритные фации и генезис фосфоритов. В кн.: Геологические исследования агрономических руд СССР. К XVII сессии Международного геологического конгресса. М.—Л., ОНТИ, Главн. ред. горно-топл. и геол.-разв. лит., 1937, 100—119.
- К а з а к о в А. В. 1. Литология и процессы выветривания фосфатной колонки Егорьевской группы месторождений. Тр. Научн. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1938, вып. 140, 128—166.
- К а з а к о в А. В. 2. Фосфоритные фации и генезис природных фосфатов. Сов. геол., 1938, 6, 33—47, 161—163.
- К а з а к о в А. В. Фосфатные фации. I. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений. Тр. Научн. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1939, вып. 145, 1—108.
- К а з а к о в А. В. и А н д р и а н о в К. С. Методика термического анализа. В кн.: Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1936, т. 2, 833—858.
- К а з а к о в А. В. и В о л ь ф к о в и ч С. И. Электромагнитное обогащение глауконитовых песков и переводение содержащегося в них калия в усвояемое растениями соединение. Сообщения о научно-техн. работах в Республике, 1926, вып. 21, 19—20.
- К а з а к о в А. В. и И с а к о в Е. Н. Хлорирующий обжиг глауконита и фосфоритов. Журн. хим. пром., 1936, № 13, 780—784.
- К а л и н к и н С. И. Опыты с калийными материалами в 1911 г. Сб.: Из результатов вегетативных опытов и лабораторных работ, под ред. Д. Н. Прянишникова, 1914.
- К а р п и н с к и й Ю. П. 1. Очерк геологического строения и полезных ископаемых Чучковского района. Сб.: Геология и полезные ископаемые районов Московской обл., кн. 7. М.—Л.—Новосибирск, 1934, 100—110.
- К а р п и н с к и й Ю. П. 2. Очерк геологического строения и полезных ископаемых Шацкого района. Сб.: Геология и полезные ископаемые районов Московской обл., кн. 7. М.—Л.—Новосибирск, 1934, 111—123.
- К и р е е в А. А. Минерально-сырьевые ресурсы Саратовского края. За недра Волго-Прикаспия, Саратов, 1936, № 5, 7—40.
- К о л ь б и н с к а я В. В. Предварительный отчет 2-й Крымской геологической партии летом 1930 г. Вісн. Горно-геол. Відд. Україн. філ. НУ, 1931, вып. 1, 21.
- К о м п а н ь о н и И. Глауконит. Минеральные ресурсы Грузии. ССР Тифлис, 1933, 119—122.
- К о с т ы л е в а Е. Е. Глауконит. Нерудные ископаемые, т. 1. Л., изд. Ком. по изуч. ест.-произв. сил Акад. Наук, 1926, 257—266.
- К о с т ы л е в а Е. Е. Глауконит. Нерудные ископаемые, т. 4. Л., изд. Ком. по изуч. ест.-произв. сил Акад. Наук, 1929.
- К о т л я р Н. Н. О способе обогащения глауконитовых глин. Горн. журн., 1927, № 2, 99—100.
- К р е с т о в н и к о в В. Н. К познанию девонских отложений Воронежской и юго-восточной части Орловской губ. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, Отд. геол., 1925, 3, 287.
- К р е с т о в н и к о в В. и Т е р е н т ь е в а К. Материалы к изучению литологии девонских отложений Подмосковского бассейна. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, Отд. геол., 1933, 11.
- К р и в о х а т с к и й С. П. Глауконит в Азово-Черноморском крае. Геол. на фронте индустр., 1935, № 8, 3—7.
- К р и в о х а т с к и й С. П. Глауконит в Азово-Черноморском крае (окончание). Геол. на фронте индустр., 1935, № 9, 7—12.
- К р о т о в Б. П. Геологические исследования в Алапаевском округе на Урале. Изв. Геол. ком., 1929, 48, № 2.
- К р ы ж а н о в с к и й В. И. Новая зеленая краска. Бюлл. Осведом.-статистич. бюро при Хим. отд. Комитета военно-техн. помощи объединен. научн. и техн. организаций, Пгр., 1917, № 5, 167.
- Л и б р о в и ч Л. С. Изв. Геол. ком., 1925, 44, № 5.
- Л и б р о в и ч Л. С. К геологии южной части Башкирского Урала, Тр. Всесоюзн. Геол.-разв. объедин., 1932, вып. 144.
- Л и л е е И. С. Действие растворов соды различных концентраций и дистиллированной воды на осаждение глауконитовой глины. Мат. Ком. по изуч. ест.-произв. сил. Акад. Наук, 1930, № 81, 97—98.
- Л и х а р е в а М. Глауконит. Сб.: Сырьевые и топливные ресурсы Ленинградской обл. Ленхимсектор, 1932, 12—16.
- Л и х а р е в а М. Глауконит. Полезные ископаемые Ленинградской обл. и Карельской АССР, ч. 1, 1933, 305—307.
- М а л ы ш е в а В. С. Глауконит. Химико-технический справочник, т. 1, ч. 2. Л., Хим.-техн. изд., 1923, 25.

- М а л ы ш е в а В. С. Глауконит и глауконитовые породы Европейской части СССР. Мат. Ком. по изуч. ест.-произв. сил Акад. Наук, 1930, № 81, 100.
- М і к е й І. Я. Главконіт, його застосування й поширення. Науково-техн. вісн., 1934, № 1.
- М і к е й І. Я. Про деякі хемічні і фізико-хемічні властивості главконітів околиць Дніпропетровського. Україн. хем. журн., 1935, 10, кн. 2.
- М и к е й А. Я. К вопросу о химической природе и строении глауконита. В кн.: Акад. В. И. Вернадскому к 50-летию научн. и педаг. деят., т. 2. М.—Л., 1936, 813—826.
- М и к е й І. Я. и Б р о д ь с к а І. Я. Про дилітометрию природных силикатов. Украин. хим. журн., 1935, 10, 66—77.
- М и р о п о л ь с к и й Л. М. Фосфориты в Цивильском и Ядринском уу. Чувашской республики. Мат. Ком. по изуч. ест.-произв. сил Акад. Наук, 1928, № 70.
- М и р о п о л ь с к и й Л. М. Полезные ископаемые северо-восточной части Чувашской республики. Чувашская республика, сб. 1. Предварительные итоги работ Чувашской экспедиции Акад. Наук СССР по исследованиям 1927 г. Мат. Ком. экспед. иссл. Акад. Наук, 1929, вып. 10, 15—83, с картой.
- Н и к у л и н П. О. О достоинстве кашпирского глауконита как водоумягчителя. Горюч. сланцы, 1934, № 6, 10—11.
- Н и к у л и н П. О. Кашпирский глауконитовый песчаник как водоумягчитель. Горюч. сланцы, 1935, № 1, 24—29; № 2, 31—34.
- Н о и н с к и й М. Э. Геологическое строение и полезные ископаемые. Географическое описание Татарской республики. Сб. статей под ред. В. Н. Вишневого, ч. 1. Казань, 1922, 13—57.
- О б у х о в с к и й Н. Глауконитовый песчаник Средне-Волжского края. Горюч. сланцы, 1934, № 3, 1—4.
- П и л и п е н к о П. П. Глауконит с горы Лысой у Саратова. Учен. зап. Саратов. Гос. унив., 1926, 5, вып. 2, 255—265.
- П и л и п е н к о П. П. Литий в глауконитах. Мин. сырье, 1927, № 7—8, 437—446.
- П и л и п е н к о П. П. К геохимии лития. Изв. Ассос. научно-иссл. инст. при Физ.-мат. фак. I Моск. гос. унив., 1928, 1, вып. 3—4, 304—323.
- П и л и п е н к о П. П. О совместном нахождении лития и бора в глауконите. Учен. зап. Саратов. Гос. унив., 1934, 12, вып. 1.
- П и л и п е н к о П. П. К вопросу о структуре и химическом составе глауконита. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, Отд. геол., 1935, 13, № 1, 155—171.
- П л о т н и к о в Н. И. Опыты с глауконитовой глиной. (Изыскание способа получения минеральной краски). Мат. Ком. по изуч. ест.-произв. сил Акад. Наук, 1930, № 81, 49—57.
- П о л ы н о в Б. Б. Работы Комиссии по защитным краскам по использованию кембрийской глины и глауконита. Тр. Военно-хим. ком. при Отд. Хим.-физ. общ., 1917, № 3.
- П о п о в Л. Б. Деякі підсумки геологічного видчування агрономічних руд України. Бюлл. постійної Ком. ВУАН для вивчен. продукційних сил України. Київ, 1929, № 1.
- П о п о в Л. Б. Основні підсумки геологічного вивчення агрономічних руд України. Мат. для вивчен. агрономічних руд України. Центр. агрохим. лабор. Наркомзема. Киев, 1930, вып. 6, 5—18.
- П о р ш н я к о в Г. М. О полезных ископаемых Трубчевского края. Отд. оттиск., Трубчевск. 1928, 1—10.
- П р и к а ш и к о в П. Смягчение жестких вод глауконитом. Мелиорация и торф, 1932, № 6, 41—43.
- П р о х о р о в Ф. Е. и М а м е т А. П. Основные выводы по эксплуатации советских Глауконитов. Изв. Всесоюз. Тепло-техн. инст., 1935, № 4, 22—31.
- П у с т о в а л о в Л. В. Генезис липецких и тульских железных руд. Тр. Всесоюз. Геол.-разв. объед., 1933, вып. 285, стр. 69, 366, 375.
- П у с т о в а л о в Л. В. Сынтульское месторождение железных руд и фосфатов. Тр. Моск. геол.-гидро-геодез. тр., 1934, вып. 5.
- Р е з н и ч е н к о В. В горах и кручах района Каневской дислокации. (Геологический путеводитель). Киев, 1926.
- Р о ж д е с т в е н с к и й Т. Г. Вода і калій у главконітових пясках Канівського і Подольського районів. Мат. до вивчен. агроном. руд України. Київ, 1930, вип. 6, 2, 56—65.
- Р о з и н А. М. Использование глауконитовых песков, песчаников и мергелей для приготовления стекла и других литых масс. Керамика и стекло, 1929, № 11.
- Р ы к о в с к о в А. Е. Глауконит как смягчитель воды. Сб. изобретений и технических усовершенствований. Л.—М., изд. ЦНИГРИ, 1937, 12—15.
- Р ы к о в с к о в А. Е. и Н а с е л е н к о Н. П. Глауконит как смягчитель жестких вод. Л.—М., 1932, 23.
- Р ы к о в с к о в А. Е. и Н а с е л е н к о Н. П. Влияние солей натрия на смягчение жестких вод глауконитом. Мат. ЦНИГРИ, сер. геохим., 1937, сб. 1, 61—76.
- Р ы к о в с к о в А. Е. и Н а с е л е н к о Н. П. 1. Исследование процесса регенерации глауконита. Мат. ЦНИГРИ, сер. геохим., 1938, сб. 4, 3—27.

- Рыковсков А. Е. и Населенко Н. П. 2. Особенности Н-пермутитового способа смягчения. Мат. ЦНИГРИ, сер. геохим., 1938, сб. 4, 28—37.
- Рыковсков А. Е., Населенко Н. П. и Морозов А. Н. Исследование процесса смягчения жестких вод по принципу катионного обмена. Мат. ЦНИГРИ, сер. геохим., 1937, сб. 1, 40—60.
- Савич-Заблочкий К. Н. Петрографическое исследование фосфоритов горы Кременец (окр. г. Изюм, Донбасс). Зап. Мин. общ., 1927, 37—52.
- Самойлов Я. В. Об источниках калиевых солей в России. Изв. Моск. отд. Геол. ком., 1919, ч. 1, 31—44.
- Справочник по полезным ископаемым Северо-Кавказского края. Под ред. Д. П. Сердюченко и П. Н. Чирвинского. Ростов н/Дону, Уполнаркомтяжпром и Сев.-Кавк. геол.-разв. трест, 1933.
- Средневолжское отделение Научно-исследовательского института геологии и минералогии. Научно-иссл. инст. тяжелой промышленности, под общ. ред. А. А. Армад. М.—Л., ОНТИ, 1935, 660—663.
- Танатар И. И. Месторождения полезных ископаемых Днепропетровья. М.—Л., 1931.
- Турлей Г. Ф. Полезные ископаемые бассейна р. С. Донца. Сб.: Геологический очерк бассейна р. Донца, Харьков — Киев, Украин. научно-техн. изд., 1936, 146—194.
- Тутковский П. А. Карта-справочник строительных материалов на западном фронте. Листы 30 и 31 (Мозырь, Киев, Тараша). Пгр., Комитет военно-техн. помощи объединен. научн. и техн. организаций. Комиссия сырья и хим. материалов, 1916, 1—19.
- Умягчение вод при помощи глауконита. Соц. наука и техн., 1937, № 6, 103—104.
- Уфлянд Ц. И. Разведанные месторождения фосфоритов Московской обл. Тр. Научн. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1938, вып. 140.
- Федоров Е. С. и Никитин В. В. Минералы Богословского горного округа. Ежег. по геол. и мин. России, 1899, 3, вып. 7—8, отд. 1, 79—103. [Марганцевые глаукониты].
- Ферсман А. Е. Материалы к исследованию и систематике водных магнезиальных силикатов. Тр. Геол. музея Акад. Наук, 1913, вып. 6, 238.
- Ферсман А. Е. Краткий отчет о поездке на месторождения природной зеленой краски в Петергофском уезде. Тр. Ком. сырья и хим. материалов Комитета военно-техн. помощи объединен. научн. и технич. организаций, 1916, вып. 1 и 3.
- Ферсман А. Е. 1. Проблема нерудных ископаемых. Мат. по хим. народн. хоз. СССР, М., 1929, вып. 2, 3—105.
- Ферсман А. Е. 2. Проблемы избыточного минерального сырья. Сб. статей, посвященных проблемам химизации. Мат. по хим. народн. хоз. СССР, М., 1929, вып. 4, 74—78.
- Фришенфельд Г. Э. Геолого-поисковые работы на фосфориты по р. Мархе (басс. р. Вилюя) Якутской АССР. Агроном. руды СССР, 1932, 1, ч. 2, 218. См. также его статью в Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, Отд. геол., 1932, 10, № 1, 155.
- Хандросс Л. М. 1. Глаукониты в лакокрасочной промышленности. За лакокрас. индустр., 1932, № 3.
- Хандросс Л. М. 2. Надо использовать местные глаукониты. На фронте индустр., 1932, № 5—6.
- Хандросс Л. М. К использованию глауконитовых пород Ленобласти в стекольном производстве. На фронте индустр., 1934, № 1—2, 78.
- Харин А. Н. и др. Изменение состава и свойств вятских глауконитов после эксплуатации в производственных условиях. Журн. прикл. хим., 1937, № 7, 1223.
- Харин А. Н., Протасов П. Н. и Деев И. Т. О возможности получения Н-пермутитов из глауконитовых песков. Журн. прикл. хим., 1937, 10, № 10—11, 1871—1878.
- Хитаров Н. И. Глауконит и связанные с ним задачи. Л.—М., 1932, 23.
- Хитаров Н. И. О природе непермутита. Мат. ЦНИГРИ, сер. общ., 1936, сб. 1, 80—86.
- Хотинский М. Отчет комиссии по производству разведок глауконитовой глины. Труды Ком. сырья и хим. материалов Комитета военно-технич. помощи объединен. научн. и технич. организаций, 1916, вып. 4.
- Хохряков Ал. Обеспечить советскую промышленность своими цеолитами. Наука и техн., 1934, № 14, 4—5.
- Черных В. В. Минералогическая характеристика слюды и их парагенезис в месторождениях СССР. Слюды СССР. Л.—М., Гл. ред. геол.-разв. и геодез. лит., 1937, 7—32.
- Чернышев Ф. Н. Историческая геология. Девон. 1925.
- Чирков Ф. В. Опыты с источниками  $K_2O$  в 1912 г. Сб.: Из результатов вегетативных опытов и лабораторных работ, под ред. Д. Н. Прянишникова, 1914.
- Шапиро Н. К. К вопросу о постройке глауконитовой фабрики на Верхне-Камских фосфоритных рудниках. Журн. хим. пром., 1934, № 12, 23—25.

- Ш и х о в А. Н. Лабораторные опыты применения зеленого глауконитового пигмента в малярном и краско-маскировочном деле. Сообщ. о научно-техн. работах в Республике, 1920, март—апрель, 125—126.
- Ш т у к е н б е р г А. А. 1. Полезные ископаемые и минеральные источники. Мат. по райониров. и организац. Средне-Волжской обл. М., 1925, вып. 2, 81—94, 216—227.
- Ш т у к е н б е р г А. А. 2. Полезные ископаемые Пензенской губ. Перепечатано из журн. «Природа и хозяйство Пензенского края», Пенза, 1925, 3—62.
- Я н ш и н А. Л., Б е з р у к о в П. Л. и Ф о к и н А. Г. Геология и полезные ископаемые мезозойских и третичных отложений южного Урала. Тр. Научно-иссл. инст. по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, 1934, вып. 125; Агрон. руды СССР, 1934, 3, ч. 2, 50—60.
- A l l a n R. S. Fossil mollusca from the Waihao greensands. Trans. Proc. New Zeal. Inst., Wellington, 1926, 56, 338—346; Реф.: N. Jb. Min., 1927, 1, 68.
- A l l e n V. T. A study of Missouri glauconite. Amer. Min., 1937, 22, № 12, 1180—1183.
- A n d r é e K. Die Diagenese der Sedimente. Geol. Rdsch., 1911, 2, 73.
- A n d r é e K. Moderne Sedimentpetrographie, ihre Stellung innerhalb der Geologie, sowie ihre Methoden und Ziele. Geol. Rdsch., 1915, 5, 463.
- A n d r é e K. Ueber Sedimentbildung am Meereshoden. Geol. Rdsch., 1916, 7, 301; 1917, 8, 36.
- A n d r é e K. Geologie des Meeresbodens. 1920. [Подробная библиография по глауко- ниту]. Реф.: Geol. Rdsch., 1921, 11, 235.
- A s h l e y G. H. Notes on the greensand deposits of the Eastern United States. Bull. U. S. Geol. Surv., 1918, № 660, 36.
- A u b e l K. La genèse des gîtes de fer sédimentaires. Revue génér. sci. pures et appl., Paris, 1927, 38, № 1, 14—22. [Обзор всевозможных случаев генезиса осадочных железных руд и глауконита].
- A t a n a s i u J. Glauconite rock. C. R. Inst. Geol. Roumanie, 1933, 19, 26—35. Реф.: Chem. Abstr., 1934, 28, 6093.
- B e h r e n d F. u. B e r g G. Chemische Geologie. Stuttgart, 1927. [Вопросы генезиса глауко- нита].
- B e n t z A. Tertiär und deluvium in westfälisch-holländische Grenzgebiet. Zs. dtsh. geol. Ges., 1930, 82, H. 5, 291—317. Реф.: N. Jb. Min., 1931, 3, 61—63.
- B e r g G. Die Entstehung der sedimentären Eisenerze. Geol. Rdsch., 1924, 15, 97—110.
- B e r g q u i s t S. G. The occurrence of glauconite in the Hermannsville formation of Alger county, Michigan. Pap. Michigan Acad. Soc. Arts a. Lett., 1930, 12, 231—237. Реф.: N. Jb. Min., 1930, 2, 784.
- B e r z K. C. Petrographisch-stratigraphische Studien im Oberschwabischen Molasse- gebiet. Jahresh. d. Vereine f. Vaterland. Naturk. in Württemberg, 1915, 71, (Diss., Tübingen).
- B e r z K. C. Untersuchungen über Glaukonit. Jahresh. u. Mitt. d. Oberrh. geol. Vereins, 1921, 10, 74. Реф.: N. Jb. Min., 1923, 2, 207—208.
- B e r z K. C. Ueber Magnet Eisen in marinen Ablagerungen. Cbl. Min., 1922, 569—577.
- B e r z K. C. Ueber die Natur und Bildungsweise der marinen Eisensilikate insbesondere der chamositischen Substanzen. Fortschr. Geol. Palaeont., 1926, H. 2. Реф.: N. Jb. Min., 1928, 2, 30—31.
- B e s h o r e n B. Cenoman und Turon der Gegend von Unna und Werlin, Westfalen. N. Jb. Min., 1927, Abt. B, BV. 58, 1—49. [Библиография 20 названий].
- B o s w e l l P. G. The source of the constituents of the lower greensand and other aptian sediments. Rep. Brit. Ass. Leeds, 1927, 323—324.
- B o u r c a r t J. Presence of large crocodilian in the glauconite of miocene molasse of El Kansera, Maroccan Rif, and its stratigraphic significance. C. R., Acad. Sci. Paris, 1932, 195, 666—668. [Богатые глауконитом известняковые молассы — аналоги фосфатной формации Марокко].
- B r a n s b y E. R. Some minerals of the lower greensand beds of the Ashford district, Kent. Journ. South Eastern Agr. Coll., 1932, № 30, 111—117. Анн.: Chem. Abstr. 1932, 26, 5882.
- B r e d d i n H. Mitteloligocäner Septarienton und «oberoligocäner Meersand» als alters- gleiche Ablagerungen im Niederrheingebiet. Cbl. Min., 1931, Abt. B., 116—136. [Библиография 8 названий].
- B r o w n H. J. Minor structures in the lower greensand of Western Kent and Eastern Surrey. Geol. Mag., 1925, 62, 439—451.
- B u r t F. A. Glauconite and foraminiferal shells. Science, 1931, 74, 457—458.
- B u s i k A. Ueber den Stand der Erforschung des Unteren Wolgagebietes. Zs. prakt. Geol., 1929, 65—72.
- C a l d e r o n e t C h a v e s. Contribuciones al estudio de la Glauconita. Ann. Soc. Espan. Hist. Nat., 1894, 23.
- C a s p a r y W. Contributions to the chemistry of submarine glauconite. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1909, 30, 367; 1910, 30.
- C a y e u x L. Note sur la glauconite. Ann. Soc. Géol. Nord, 1892, 20, 380.

- C a y e u x L. Contributions à l'étude micrographique des terrains sédimentaires. Ann. Soc. Géol. Nord, 1897, 26, 170.
- C a y e u x L. Genèse d'un minéral de fer par décomposition de glauconie. C. R. Acad. Sci. Paris. 1906, 142, 895—897.
- C a y e u x L. Introduction à l'étude des roches sédimentaires. Paris, 1916.
- C a y e u x L. Nouvelles données sur la glauconie tirées de l'étude des formations crétacées traversées par le Puits d'Harchies (Belgique). Soc. Géol. Belge. Livre jubilaire 1874—1924. Liège, 1924, 63—82. [Вопросы генезиса глауконита].
- C a y e u x L. Les manières d'être de la glauconite en milieu calcaire. C. R. Acad. Sci. Paris, 1932, 195, № 23, 1061—1062. [Анализы и микроскопия сеноманских глауконитовых известняков].
- C h a v e s. Contributiones a la sintesis de los silicates ferferos por via humida. Ann. Soc. Espan. Hist. Nat., 1895, 24, Actas, 157.
- C h e m i c a l A g e, 1920, 24, 97.
- C l a r k e F. The composition of glauconite and greenalite. Monogr. U. S. Geol. Surv., 1903, 43, 243.
- C l a r k e F. The data of geochemistry. Bull. U. S. Geol. Surv., 1908, № 330, 439.
- C l a r k e F. Data of geochemistry. 5th ed. Bull. U. S. Geol. Surv., 1924, № 770, 133—134, 139—141, 516, 522, 582, 584.
- C o l l e t L. W. Les dépôts marins. Encyclopédie scientifique publiée sous la direction du Dr. Toulouse. Paris, 1908.
- C o l l e t L. W. Bull. du IX Congrès de Géographie. Genève, 1910.
- C o l l e t L. W. et L e e G. W. Les concrétions phosphatées de l'Agulhas Bank avec une note sur la glauconie qu'elles contiennent. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1905, 25, 10.
- C o l l e t L. W. et L e e G. W. Recherches sur la glauconie. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1906, 26, № 4, 225.
- C o l l e t L. W. et L e e G. W. Sur la composition chimique de la glauconie. C. R. Acad. Sci. Paris, 1906, 142, 999.
- C o o k G. H. Geology of New Jersey. 1868, 461.
- C o o k e C. W. a. S t e p h e n s o n L. W. The eocene age of the supposed late upper cretaceous greensand marls of New Jersey. Journ. Geol., 1928, 36, 139—148.
- C u s h m a n J. A. a. T h o m a s N. K. Abundant foraminifera of the East Texas greensands. Journ. Palaeont., 1929, 3, 176—184.
- D e C u v e s, Bull. Roy. Acad. Sci. Cordoba, 1922, № 1, 55.
- D a m m e r B. u. T i e t z e O. Die nutzbaren Mineralien, mit Ausnahme der Erze und Kohlen. 2. Aufl. Stuttgart, 1928, Bd. 2.
- D a n g e a r d L. Glauconie actuelle dans la zone néritique. C. R. Acad. Sci. Paris, 1926, 183, 1346—1348.
- D o e l t e r C., Handbuch der Mineralchemie, Bd. 3, Th. 3. 1921, 315—351.
- D r e x l e r. Steinzerstörung und Steinschutz am Regensburger Dom. Denkmalpflege u. Heimatschutz, 1929, 31, 43—45. Реф.: N. Jb. Min., 1931, 2, 589—590.
- D r y d e n A. L. Glauconite in fossil foraminiferal shells. Science, 1931, 74, 17.
- E c o n o m i c s t u d y o f u t i l i z a t i o n o f g r e e n s a n d, Eng. Min. Journ., New York, 1928, 125, № 17, 693.
- E h r e n b e r g C. G. Beitrag zur Kenntniss der unterseeischen Agulhas Bank etc. Monatsber. Akad. Wiss. Berlin, 1863.
- E m e r i c k R. H. Glauconite in water softening. Power, 1927, 66, 401, Анн.: Chem. Abstr., 1927, 21, 3997.
- E x t r a c t i o n o f p o t a s h a n d o t h e r v a l u a b l e p r o d u c t s f r o m g r e e n s a n d s. Journ. Franklin Inst., 1929, 207, 112.
- F e l d t m a n n F. R. The glauconite deposits at Gingin, South-West division. Ann. Progr. Rep. Geol. Surv. Western Australia. Perth, 1934, 6—8.
- F e r m o r L. L. Note on the constitution of glauconite and celadonite. Rec. Geol. Surv. India, 1925, 58, 330—337.
- F l i e g e K. Ueber Sedimentationszyklen in der Rheinisch-Westfälischen oberen Kreide, mit vergleichenden Betrachtungen über die englische obere Kreide. Cbl. Min., 1928, 342—356. [Библиография 12 названий].
- F r a p s G. S. Fertilizing value of greensand. Texas Agr. Stat., 1931, Bull. 428, 5—25. Анн.: Chem. Abstr., 1932, 26, 2270.
- F r y d l e n d e r J. H. Der Grünsand und seine Anwendung. Rev. Produits Chim. Actual. Sci. Réunion., 1934, 37, 193—197, 225—227.
- G a l l i h e r E. W. 1. Glauconite genesis. Bull. Geol. Soc. Amer., 1935, 46, № 9, 1351—1356.
- G a l l i h e r E. W. 2. Geology of glauconite. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 1935, № 1, 1569—1600. Реф.: Гуляев А. Нефт. хоз., 1936, № 2, 63.
- G e v e r s T. W. Der Muschelkalk am Nordwestrande der Bömischen Masse. N. Jb. Min., 56, Abt. B, 349—436. [Библиография 75 названий].
- G i l d e r s l e e v e B. Some stades in the disintegration of glauconite. Amer. Min.,

- 1932, 17, № 3, 98—103. [Типы осадочных пород, содержащих глауконит; сопутствующие минералы, физические свойства].
- Gill J. E. Origin of the gunflint iron-bearing formation. *Econ. Geol.*, 1927, 22, 687—728.
- Gill J. E. General character, mode of occurrence and origin of glauconite. *Journ. Washington. Acad. Sci.*, 1919, 9.
- Goldmann M. L. Basal glauconite and phosphate beds. *Science*, 1922, 56, № 1441, 171.
- Goldschmidt V. M. og Johnson E. Glimmermineralernes betydning som kalikilde for planterne. *Norges Geol. Undersök.*, 1922, № 198, 89. Statens riastofkomite publikation, № 8.
- Groth P. u. Mileitner K. *Mineralogische Tabellen*. 1921.
- Grüner J. W. The origin of sedimentary iron formation of the Mesabi Range. *Econ. Geol.*, 1922, 17, 417.
- Grüner J. W. The structural relations of glauconite and mica. *Amer. Min.*, 1935, 20, № 10, 699—714.
- Gümbel C. W. Ueber die Natur und Bildungsweise des Glaukonits. *Sitzber. Bayer. Akad. Wiss., Math.-Phys. Kl.*, München, 1886, 16, 417—419.
- Gümbel C. W. Ueber die Grünerde von Monte Baldo. *Sitzber. Bayer. Akad. Wiss., Math.-Phys. Kl.*, München, 1896, 26, 545.
- Hadding A. The pre-quatertiary sedimentary rocks of Sweden, pt. 4. Glauconite and glauconite rocks. London, 1932, № 51, 1—75.
- Hager D. S. Factors affecting the colour of sedimentary rocks. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.*, 1928, 12, 901, *Ann.: Chem. Abstr.*, 1930, 1603.
- Hallimond A. On glauconite from the greensand near Lewes, Sussex; the constitution of glauconite. *Min. Mag.*, 1920, 19, 330—333.
- Hallimond A. The Constitution of glauconite. *Nature*, 1926, № 2943, 117, 453.
- Hanna M. A. Separation of fossils and other light materials by means of heavy liquids. *Econ. Geol.*, 1927, 22, 14—16.
- Hansen L. Om glauconites sedimentering med saerlig Henblik paa, Korustrrelsen. *Medd. Dansk Geol. Förening, Kjobenhavn*, 1937, 9, H. 2, 248—252.
- Harrasowitz H. Marines Oligocän am Harzrande. *Cbl. Min.*, 1932, Abt. B, 339—341. [Библиография 7 названий].
- Heim A. Ueber submarine Denudation und chemische Sedimente. *Geol. Rdsch.*, 1924, 15, 1—47.
- Heim A. Stratigraphische Kondensation. *Eclog. geol. Helv.*, 1934, 27, № 2, 372—383; *Rev. Geol.*, 1935, 15, 92.
- Hanise A. Treatise on metamorphism. *Monogr. U. S. Geol. Surv.*, 1904, № 47. [Метаморфизм пород в широком понимании].
- Holzner J. Vorläufiges über den chemischen Aufbau der Tonmineralien und entsprechender Silikate dreiwertiger und zweiwertiger Metalle. *Chem. d. Erde*, 1935, 9, H. 4, 465—485.
- Hümmel K. Ueber die Entstehungsweise von marinen Eisenoolithen und Roteisensteinen. *Metall u. Erz*, 1921, 18, 577—579.
- Hümmel K. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (submarine Gesteinszersetzung). *Geol. Rdsch.*, 1923, 13, 40—81, 97—136.
- Hungerford C. Greensand water softening zeolites. *Water Work a. Sewerage*, 1931, 73, 255—257.
- Jacob Ch. La structure géologique de l'Indo-Chine française. *C. R. Congr. Géol. Intern.* 1922. Liège, 1925, 1123—1133. *N. Jb. Min.*, 1926, Abt. B, 2, 74.
- Johnson M. E. The mineral industry of New Jersey. *Rep. Dep. Conserv. Develop. State New Jersey*, 1932—1935, *Bull.* № 37, 40, 41, 42, 85.
- Kahrs E. Zur palaeogeographie der Oberkreide in Rheinland-Westfalen. *N. Jb. Min.*, 1927, Abt. B., 58, 627—686. [Библиография 14 названий].
- Kamioni-Zakrzewska M. O glauconicie z margli kreidowych okolicy Zurawna. *Arch. Min.*, Warszawa, 1937, 13, 9—19.
- Kano S. Glauconite in Karafuto. *Journ. Fuel Soc. Japan*, 1928, № 8, May, 65—68. *Peф.: Chem. Cbl.*, 1929, 2, 849.
- Kiderlen H. Zur Kenntniss der süddeutschen Molassen. *Cbl. Min.*, 1928, Abt. B, 601—607.
- Kriegsheim H. a. Vaughan W. Improving glauconite for use in softening water. *U. S. Pat.* 1, 1930, May 6, 3306.
- Lacroix A. *Minéralogie de la France*, v. 1. Paris, 1893, 406.
- Lambert A. Treating greensand and other materials containing potassium. *Chem. Abstr.*, 1931, 25, 25—30.
- Lamplugh G. W. Gault and lower greensand near Leighton Buzzard. *Geol. Mag.*, 1920, 57, 234—237.
- Lamplugh G. W. On the junction of gault and lower greensand near Leighton Buzzard (Bedfordshire). *Quart. Journ. Geol. Soc.*, London, 1922, 78, 1—80.

- Larsen u. Steiger. Thuringit von Colorado. Journ. Washing. Acad. Sci., 1917, 7, 7—11. Peф.: N. Jb. Min., 1920, 1, 269.
- Latiu V. Contributions à l'étude pétrogénétique et microscopique des sables de diverses formations et horizon imbibes de petrol. Ann. Mines Roumanie, Bukarest, 1928, № 1, Peф.: N. Jb. Min., 1928, 2, 580—581.
- Leith a. Mead. Metamorphic geology. N. Y., 1915.
- Liebknecht O. Improving the base exchanging properties of glauconite. U. S. Pat. I 787 008, Dec. 1930, Chem. Abstr., 1931, 25, 759.
- Lilley E. Economic geology of mineral deposits. N. Y., 1936, 811.
- Linck G. Ueber den Chemismus der tonigen Sedimente. Geol. Rdsch., 1913, 4, 293.
- Löschner W. Ueber das geologische Alter der Grünsände am Kassenberg bei Mühlheim (Ruhr). Cbl. Min., 1928, Abt. B, 357—358.
- Mac-Carthy G. R. Colours produced by iron in minerals and the sediments. Amer. Journ. Sci., ser. 5, 1926, 12, 16—36. Peф.: N. Jb. Min., 1927, Abt. A, 25—26.
- Madorsky S. L. Volatilization of potash from potassium aluminium silicates. Ind. Eng. Chem., 1932, 24, 233—237.
- Maegdefrau E. Glimmerige Mineralien als Tonsubstanzen. Zs. Krist., 1938, 98, H. 1, 31—59.
- Magnée J. L'existence de gres glauconifères à la base du Kundelungen des Marungu (Tanganjica-Moero) et ses consequences paléogéographiques. Soc. Géol. Belg. Publ. Rel. Congo Belge, Reg. vois. Année 1935—1936, Fasc. 1. Liege, 1936, 1—18.
- Malkowski St. Przyczynok do charakterystyki piaskow i glin glaukonitowych polnanej Polski Posiedz. Noak. Panstw. Inst. Geol., Warszawa, 1937, № 48, 56—57.
- Mansfield G. R. The physical and chemical character of New Jersey greensand. Econ. Geol., 1920, 15, 547—566.
- Mansfield G. R. Potash in the greensands of New Jersey. Bull. U. S. Geol. Surv., 1922, № 27.
- Mauritz B. Die Eruptivgesteine des Tatra-Cebirges (Nugarn). N. Jb. Min., 1928, Abt. B, BB. 57, 334.
- Merill G. The non-metallic minerals. 1910, 420.
- Milon J. Présence de la glauconie dans les faluns vindobonensis de Bretagne. C. R. Acad. Sci. Paris, 1926, 183, 1043—1044.
- Milon J. Nouveaux gisements de faluns à Plouasne (Cotes-du-Nord) et présence de la glauconie dans les faluns de Bretagne. Bull. Soc. Géol. Min. Bretagne, 1927, 6, 262—264.
- Milon J. Présence de la glauconie dans les sables pliocènes de Bretagne. C. R. Acad. Sci. Paris, 1929, 189, 1004—1005. Анн.: Chem. Abstr., 1930, 390.
- Murray J. On the annual range of temperature in the surface waters of the ocean and its relations to the other oceanographical problems. Geogr. Journ., 1898, 12, 113.
- Murray J. a. Irvine R. On silica and siliceous remains of organisms in modern seas. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1891, 23.
- Murray J. a. Irvine R. Deep-sea deposits. Report on the scientific results of the voyage of «Challenger» 1873—1876, London, 1891.
- Murray J. a. Irvine R. On the chemical changes which take place in the composition of sea water associated with blue muds of the floor of the ocean. Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1895, 37, 490.
- Murray J. a. Lee. The depths and marine deposits of the Pacific. Mem. Mus. Compar. Zool. at Harward-College, 1909, 37, 167.
- Murray J. a. Philippi E. Die Grundproben der deutschen Tiefsee-Expedition. Wissensch. Ergebn. d. Deutsch. Tiefsee-Exped. (Valdivia-Werk). Jena, 1898, 10, 1908, 20, 43, 175.
- Murray J. a. Renard A. Deep-sea deposits. Report on the scientific results of the voyage of «Challenger» 1873—1876. London, 1891.
- Murray-Hjort. The depths of the ocean. London, 1912.
- Needham C. E. Ripley greensands of Mississippi. Pan-Amer. Geol., 1928, 50, 117—120.
- Niggli P. Glaukonit. Zs. Kryst., 1923, 57, 434—439.
- Philippi E. Probleme der Schichtung und Schichtbildung am Boden der heutigen Meere. Zs. dtsh. geol. Ges., 1908, 60. [Влияние климатических факторов на процессы разложения минералов на дне моря].
- Pratje O. Die Geologie auf der Deutschen Atlantischen Expedition. Geol. Rdsch., 1926, 17, 108—112.
- Premik J. Warstwy glaukonitowe i kordatowe w Wieluniu i Lipiu. Sprawozd. Polsk. Inst. Geol., 1924, 2, zes. 3—4, 359—373.
- Reiss. Beobachtungen über Schichtenfolge und Gesteinsausbildungen in der frankischen unteren und mittleren Trias. Geogr. Jahresber., 1909, 22, 194. [Разложение на дне моря терригенных минералов с образованием гелевидных продуктов].
- Reiss O. M. Nummulitenschichten in Grüneuer Bogen. Geogr. Jahresber., 1926, 39, 22—24. Peф.: N. Jb. Min., 1927, Abt. B, 2, 86—87.
- Riedel L. Die Deckgebirgsprofile der Schächte Zollverein II und Barbara. Glückauf, 1928, № 11. Peф.: N. Jb. Min., 1930, 3, 625.

- Rode K. Der Lomnitzkamm im Habelschwerdter Gebirge. Bau und Oberflächengestalt. N. Jb. Min., 1927, Abt. B, BB. 56, 482—524. [Библиография 47 названий].
- Ross C. S. The optical properties and chemical compositions of glauconite. Proc. U. S. Nat. Mus., 1926, 69, № 2. Реф.: N. Jb. Min., 1927, Abt. A, 255—257.
- Rüger. Palaeogeographische Untersuchungen im Baltischen Kämbrium unter Berücksichtigung Schwedens. Ein Beitrag zur Palaeogeographie des Baltischen Schildes und Fennoskandias. Cbl. Min., 1923, 141—155.
- Sahlbom N. Analysen von schwedischen Glaukoniten. Bull. Geol. Inst. Upsala, 1916, 15, 211.
- Schneider H. A study of glauconite. With chemical analyses by Th. B. Brighton. Journ. Geol., 1927, 35, 289—310. [Физические, химические и оптические свойства глауконита. Анализы. Вопросы генезиса].
- Schneiderhöhn E. Ueber die Umbildung von Tonerdesilikaten unter dem Einfluss von Salzlösungen bei Temperaturen bis 200°. N. Jb. Min., 1916, BB. 40, 163—228.
- Scupin H. Beiträge zur Geologie der ostbaltische Länder. Cbl. Min., 1927, Abt. B, 297—302.
- Shreve R. Action of lime on greensand. Ind. Eng. Chem., 1921, 33, 693—695.
- Shreve R. Greensand bibliography to 1930 (annotated) with a chapter on zeolite water softeners. Washington, U. S. Bureau of mines, 1930. Bull. № 328. [Исчерпывающая аннотированная библиографическая сводка литературы до 1930 г. Есть специальная глава по цеолитному водосмягчению].
- Singer. Ueber künstliche Zeolithe und ihre konstitutionellen Zusammenhänge mit anderen Silikaten. Diss. Berlin, Techn. Hochschule, 1910.
- Skeen J. R. Greensand as a source of potassium for green plants. Amer. Journ. Bot., 1925, 12, 607—616; Physiol. Abstr., 1926, 11, 244. Анн.: Chem. Abstr., 1927, 21, 2954.
- Smulikowsky K. O lgauconite (Sur la glauconie). Lwow, Kosmos, 1924, 49, 502—554. [Исследование глауконитовых песков].
- Smulikowsky K. Skolite, un nouveau mineral du groupe de glauconie. Arch. Min. Towarz. Nauk. Warsz., 1936, 12, 144—180.
- Stimpson E. S. Glauconite, its distribution and uses. Chem. Eng. Min. Rev., 1934, 26, 301—303. Реф.: Мин. сырье, 1935, № 2.
- Stone R. W. Roofing granules industry in southeastern Pennsylvania. Rock Prod., 1928, 31, № 25, 26—31.
- Stremme H. Die roten und grünen Farben einiger toniger und tonartiger Sediments. N. Jb. Min., 1920, Abt. A, BB. 58, 918—920.
- Takahashi J. a. Yagi T. Peculiar mudgrains and their relation to the origin of glauconite. Econ. Geol., 1929, 24, № 8, 838—852.
- Thelen J. R. Potash from New Jersey greensand. Preliminary report. U. S. Bureau of mines, 1929, Bull. № 2910.
- Thomson J. A. Marine phosphatic horizons in the tertiary limestones and greensands of South Canterbury and North Otago, and brachiopod evidence as to their age. New Zeal. Journ. Sci., 1926, 8, 143—160.
- Tilipescu M. G. Recherches géologiques entre la vallee du Teleajen et la vallee de la Doftana (district de Prahova). Ann. Inst. Geol. Roman., Bucuresti, 1936, 18, 542—648.
- Turrentiene J. W., Wittaker C. M. a. Fox E. J. Potash from greensand (glauconite). Ind. Eng. Chem., 1925, 17, № 11, 1177—1181.
- Twenhofel W. N. The greensands of Wisconsin. Econ. Geol., 1936, 31, № 5, 472—487. Реф.: Geol. Cbl., 1937, 60, 377.
- Tyler P. M. Greensand. U. S. Bureau of mines, 1934, May, Inform. Circ. № 6782.
- Tyler P. M. Monor nonmetals: graphite, greensand, kyanite, mineral wool, monazite, olivine, strontium minerals and vermiculite. Min. Yearb., 1935. Washington, U. S. Bureau of mines, 1935, 1213—1236; 1936, 1057—1073.
- V. C. L'emploi des glauconie comme amendement. Le phosphate et les engrais chimique. 1932.
- Voigt E. Marines Oligocän am Harzrande bei Thale. Cbl. Min., 1932, Abt. B, 195—201. [Библиография 12 названий].
- Washington H. S. Ifalden leveite lavas as a source of potash. Met. Chem. Eng., 1918, 18, 71.
- White H. J. The geology of the country near Brighton and Worthing. Mem. Geol. Soc. Engl. a. Wales. Explanat. of sheets 318 a. 333. London, 1924. Реф.: N. Jb. Min., 1926, Abt. B, 139—140.
- Whittaker W. a. Fox E. J. Potash from greensand. II. Adsorption from the vapor phase by glauconite. Ind. Eng. Chem., 1927, 19, 467—469.
- Wiegner G. Zum Basenaustausch in der Ackererde. Zs. Landwirtschaft., 1912, 56, 3.
- Wilkins O. Die tertiäre Fauna der Cockburn-Insel (West-Antarktika). Further geological results of the Swedish antarctic expedition 1901—1903 under the direct.

- of Dr. Otto Nordenskjöld. Ed. by T. Odhner. Stockholm, 1924. Реф.: N. Jb. Min., 1927, Abt. B, 1, 61.
- Wohlstadt R. Die atlantischen Grundproben der Forschungsreise «Pfanet» am 1906. Jahresber. d. Niedersächs. Geol. Ver., Hannover, 1927, 82—104. Реф.: N. Jb. Min., 1927, Abt. B, 2, 320—321.
- Zöllner P. Der Grünsandstein von Soest und seine Verwitterung. Zs. prakt. Geol., 1927, 35, 7—13.
- Zöllner P. Der Grünsandstein von Rüthen. Steinbruch und Sandgrube, 1928, 27, 691—693. Реф.: N. Jb. Min., 1929, 2, 556.

Некоторая дополнительная литература (после 1938 г.)

- Антипов-Каратаев И. Н. и Седлецкий И. Д. О составе коллоидно-дисперсных минералов и обменной способности глауконита Саратова. Докл. Акад. Наук СССР, 1943, 33, № 3.
- Горбунова Л. И. Глаукониты юрских и нижнемеловых отложений центральной части Русской платформы. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 114, геол. сер. (№ 40).
- Казачков А. В. и Исаков Е. Н. Глауконит Егорьевского месторождения фосфоритов. Зап. Мин. общ., 2 сер., 1940, 69, вып. 1, 28—40.
- Матерова Е. А. Обмен катионов на глауконите. Учен. зап. Ленингр. Гос. унив., сер. хим., 1945, вып. 7.
- Махнин В. А. К минералогии глауконитов олигоценовых отложений Украинского кристаллического массива. Мин. сборн. Львовск. Гос. унив., 1951, вып. 5.
- Пилипенко П. П. и Лизунов Н. В. Спектроскопические исследования состава глауконитов. Тр. Моск. геол.-разв. инст., 1940, 20.
- Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1 и 2. М., Гостоптехиздат, 1940.
- Рабинович С. Д. и Ренгартен Н. В. Материалы по геологии и минералогии глауконитовых месторождений Ново-Лялинского района. Зап. Мин. общ., 2 сер., 1944, вып. 1.
- Формозова Л. Н. Глауконитовые пески урочища Кызыл-сай. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1949, вып. 112, геол. сер. (№ 38).
- Юсупова С. М. К характеристике глауконита. Почвоведение, 1946, № 3.
- Harvey C. O. Some notes on the calculation of molecular formula for glauconite. Amer. Min., 1943, № 9—10.
- Hendricks St. B. a. Ross C. S. Chemical composition and genesis of glauconite. Amer. Min., 1941, 26, № 12.
- Sabatier G. Recherches sur la glauconite. Bull. Soc. franç. min., 1949, 72, № 10—12, 475—542.



## Современные методы предварительной подготовки пород, задачи и области их применения

Конечное состояние породы перед гидравлической классификацией	Метод предварительной подготовки осадочных пород	Задачи и области применения метода
<p style="text-align: center;">I</p> <p>Агрегатное (структурное).</p>	<p style="text-align: center;">I</p> <p>1. Только размачивание естественных комков грунта (породы) в воде и «купание» в воде на ситах. *</p> <p>2. Метод Осборна.</p>	<p style="text-align: center;">I</p> <p>1. Для установления макро- и микроструктуры почв, грунтов, донных осадков современных водоемов.</p> <p>2. Для определения фильтрационной способности грунтов, испарения, теплоты смачивания, объемного веса, водопропускности. Метод применяется в мелдиорации, гидротехнике, дорожном деле.</p> <p>3. Для определения механической прочности (пахота, экскавация и др.).</p>
<p style="text-align: center;">II</p> <p>Микроагрегатное (полудисперсное).</p>	<p style="text-align: center;">II</p> <p>«Интернациональный метод В в почвоведении». Тип обычного анализа по Сабанину и др. Замачивание, кипячение и растирание мягким резиновым пестиком. Химическая обработка не применяется.</p>	<p style="text-align: center;">II</p> <p>1. Для определения физических свойств пород (грунтов): а) максимальной молекулярной влагоемкости; б) пластичности, усадки, набухания, липкости, капиллярной влагоемкости и др.</p> <p>2. Применяется как обычный метод в почвоведении.</p> <p>3. Является распространенным методом («механический анализ») анализа осадочных пород, однако без должного критического обоснования.</p> <p>4. Применяется при строительстве промышленных и гидротехнических сооружений.</p>
<p style="text-align: center;">III</p> <p>Дисперсное (с распадом на элементарные, первичные частицы).</p>	<p style="text-align: center;">III</p> <p>«Интернациональный метод А в почвоведении»:</p> <p>а) растворение хемогенного цемента породы (карбонаты, фосфаты, частично гидрокислы железа и пр.) в 0.05 N HCl при комнатной температуре;</p> <p>б) отмывка от электролитов;</p> <p>в) пептизация породы. * *</p>	<p style="text-align: center;">III</p> <p>1. Применяется в почвоведении.</p> <p>2. Применяется на производстве для гранулометрического контроля продуктов размола, химических осадков, суспензий.</p> <p>3. Применяется в литологии для определения первичной дисперсности породы, для фациального анализа и классификации осадочных пород.</p>

\* В случае присутствия в породе более 2% органических веществ — применение пергидроля.

\*\* В случае присутствия в породе более 2% органического вещества — применение пергидроля.

Конечное состояние породы перед гидравлической классификацией	Метод предварительной подготовки осадочных пород	Задачи и области применения метода
<p style="text-align: center;">IV</p> <p>Освобожденное от всех минеральных компонентов за исключением кварца (для гранулометрического анализа «по кварцу»), как основному терригенному материалу).</p>	<p style="text-align: center;">IV</p> <p>Метод А. В. Казакова: а) кипячение в дистиллированной воде; * б) обработка царской водкой; в) отмывка от кислоты; г) обработка 2%-м раствором NaOH.</p>	<p style="text-align: center;">IV</p> <p>Применяется в генетической литологии: а) для циклового анализа (построения циклограмм, эпейрограмм корреляции, немых толщ); б) для определения гидродинамических условий седиментации (глубина бассейна, расстояние от береговой линии и т. п.); в) для определения взаимосвязи терригенных и хемогенных компонентов осадков (закономерности дифференциации, фациальный анализ).</p>

пой геологии и почвоведении, следует различать четыре конечных состояния породы перед гидравлической классификацией:

- 1) агрегатное (структурное);
- 2) микроагрегатное (полудисперсное);
- 3) дисперсное (с распадом на элементарные, первичные частицы);
- 4) освобожденное от всех минеральных компонентов (для гранулометрического анализа «по кварцу» как основному терригенному материалу).

Детали методов предварительной подготовки пород, задачи и области применения этих методов сведены в табл. 1.

Из табл. 1 ясно, что различным поставленным литологом задачам соответствуют свои методы подготовки осадочной породы к «механическому анализу». Один какой-либо прием подготовки породы к гранулометрическому анализу (будь то метод Сабанина, Осборна и т. д.) не в состоянии ответить на все разнообразие запросов современной литологии.

В частности, такие проблемы, как фациальный анализ, классификация и цикловой анализ осадочных толщ, вообще не могут быть решены на базе полудисперсного анализа (метод Сабанина, Осборна и др.).

## 2. Технические приемы и аппаратное оформление собственно гранулометрического анализа

Технические приемы и аппаратное оформление собственно гранулометрического анализа систематизированы в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 технических методов гранулометрического анализа для целей литологии осадочных пород (со сбором классов) рекомендуются:

- а) для классов  $+0.10$  мм — ситовые анализы;
- б) для классов  $-0.10+0.002$  мм — метод осаждения в спокойной воде (желательно автоматическое перемешивание и автоматический одновременный слив);
- в) для предколлоидных (от 2 до  $0.2 \mu$ ) и коллоидных ( $-0.2+0.05$  и  $-0.05 \mu$ ) классов рекомендуется центрифуга Мошева.

\* Для глины — нередко применение пергидроля.

**Схема технических приемов и аппаратурного оформления собственно  
гранулометрического анализа**

Принцип	Аппаратурное оформление	Примечание
I. Ситовые анализы.	1. Сита с пробивными круглыми отверстиями, до размеров 0.50 и 0.25 мм. 2. Для более тонких классов — плетеные сита с квадратными отверстиями. 3. Автомат типа Roiar.	
II. Воздушные сепараторы.		Применяется на производстве и в лабораторной практике.
III. Гидравлическая классификация.		
A. Гидравлическая классификация со сбором классов:		
1) седиментация в спокойной воде;	1. Стаканы-цилиндры с сифонным сливом (Сабанин, Вильямс и др.). 2. То же — автоматы (Голубев и др.). 3. Сосуды-цилиндры с боковым сливом (Кноп, Лютин и др.).	
2) седиментация в движущейся струе воды.	1. Тип гидравлических классификаторов: а) с боковым (горизонтальным) движением воды (суспензии); классификаторы Эванса и др.; б) то же с восходящей струей воды; конусы Алленса и др.; аппарат Шене и др. лабораторного типа; в) то же — комбинация восходящего и бокового движения суспензий; классификаторы Ричардса и др. 2. Центрифуги-классификаторы; центрифуги Шариле, Мошева и др.	Применяется обычно на производстве, но не в лабораторной практике.  Применяются на производстве. Имеют ограниченное применение. Применяются исключительно на производстве.
	3. Механические классификаторы; классификатор Дорра и др.	В настоящее время имеет исключительно важное значение для лабораторного исследования предколлоидных и коллоидных классов (разделение и сбор природных и технических продуктов); имеются большие перспективы использования этого типа центрифуг («сепараторов») также на производстве. Широко применяются только на производстве.

Принцип	Аппаратурное оформление	Примечание
<p>Б. Гидравлическая классификация суспензия без сбора классов («крипые распределения» на седиментометрах):</p> <p>1) пипеточный метод;</p> <p>2) ареометрический метод;</p> <p>3) гидростатический метод;</p> <p>4) фотонейлометрический метод (принцип «мутномера»);</p> <p>5) весовые седиментометры; поплавокный.</p>	<p>1. Весы Мора-Вестфэля.</p> <p>2. Весы типа Свенодена.</p> <p>3. Пружинные весы типа Джолли и весы с кварцево-стеклянной нитью коромыслом.</p>	<p>Применяется для классификации частиц диаметром меньше 0.05 мм.</p>

Для получения лишь кривой распределения классов (без сбора вещества остальных классов) рекомендуются седиментометры типа весов Джолли (Н. Фигуровский), гидростатический седиментометр типа Вигнера-Ребиндера и пипеточный метод Робинсона.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕДИМЕНТАЦИИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В СПОКОЙНОЙ ВОДЕ

Основой седиментометрического анализа является закон Стокса, по которому падающее в какой-либо жидкости тело шарообразной формы приобретает постоянную скорость, пропорциональную квадрату его радиуса. Это положение теоретически выведено Стоксом из уравнения гидродинамики: сила сопротивления движущейся в вязкой среде шарообразной частицы равна:

$$W = 6\pi\eta rv,$$

где  $W$  — сила сопротивления;  $r$  — радиус частицы, в см;  $\eta$  — коэффициент вязкости среды;  $v$  — скорость движения, в см/сек.<sup>-1</sup>.

Преобразовав эту формулу применительно к условиям оседания твердых частиц в спокойной жидкости под влиянием силы тяжести, Стокс и вывел известное уравнение скорости седиментации для шарообразных твердых частиц:

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{(\delta_1 - \delta)}{\eta} \cdot g = 0.2223 r^2 \frac{\delta_1 - \delta}{\eta} \cdot g,$$

где  $\delta_1$  — удельный вес материала шара;  $\delta$  — удельный вес жидкости;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Подставляя в эту формулу значение  $g$  для Москвы (981.52 см/сек.<sup>2</sup>) и вводя вместо величин радиусов соответствующие диаметры  $d$  шаровидных частиц в миллиметрах, получаем уравнение скорости оседания:

$$v_{\text{см/сек.}} = 0.5453 d^2 \frac{\delta_1 - \delta}{\eta}.$$

Уравнение Стокса справедливо для широкого диапазона размеров частиц. Оно во всяком случае пригодно для частиц диаметром от 0.1 до 0.001 мм. Заметные отклонения обнаруживают частицы диаметром более 0.1 мм и частицы диаметром меньше 0.0001 мм, для которых заметно броуновское движение.

Так как формула Стокса выведена для условий нестесненного падения твердых частиц шаровидной формы, а фактически при седиментометрическом анализе имеет место стесненное падение частиц суспензий самой разнообразной формы, обычно в среде более вязкой по сравнению с чистой водой; то поэтому необходимо в уравнение Стокса ввести соответствующие коррективы, а для этого хотя бы вкратце разобрать главнейшие факторы реальных условий, влияющие на осаждение полидисперсных суспензий.

1. Частицы минеральных компонентов осадочных пород (и технических продуктов дробления, осаждения и т. п.) не имеют, конечно, правильной сферической формы и обладают различными удельными весами. Вследствие этого при седиментометрическом анализе, строго говоря, мы определяем не истинные размеры (диаметры) частиц, а группируем осадочные породы по классам их «гидравлических диаметров» или по скоростям оседания.

При фациальном гранулометрическом анализе осадочных пород субквального происхождения такая «гидравлическая классификация» или классификация по скоростям оседания представляет принципиально даже больший генетический интерес по сравнению с классификацией по истинному размеру зерен, так как она ближе отвечает природным процессам гидравлической сортировки осадочных пород по крупности зерен.

2. Исследованиями Куннингема, Факсена и др. установлены закономерности влияния стенок сосуда на процесс седиментации.

Т а б л и ц а 3

Проценты объемов цилиндра, в котором частицы подвержены влиянию стенок

Диаметр цилиндра в см	0.6	1	2	4	10	20	40	100
% объема	56	36	19	10	4	2	1	0.4

В табл. 3 вычислены проценты объемов цилиндра (или содержащейся в нем суспензии) различных диаметров, в пределах которых сказывается влияние стенок.

При седиментометрии надо предпочесть широкие цилиндры узким трубкам и вести анализ в сравнимых, одинаковых условиях.

Необходимые справочные таблицы приводятся в приложениях.

### III. МЕТОД ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТЕРРИГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД «ПО КВАРЦУ»

З а д а ч е й метода гранулометрического анализа по кварцу является получение гранулометрической характеристики терригенных компонентов осадочных пород (собственно классический материал — кварц и другие зерна минералов изверженных и кристаллических пород класса +0.001 мм, освобожденных от хомогенных составляющих).

Ц е л ь — фациальный анализ условий седиментации и формирования осадочных пород.

К хомогенным компонентам осадочных пород, растворимым в кислотах, относятся: карбонаты Са, Mg, Fe, фосфаты, гидроокислы Al и Fe, пирит, органическое вещество, растворимые соли, водные алюмоферри-силикаты (глауконит, серицит и другие «минералы глин»), гипс, ангидрид и др.

## 1. Подготовка породы к гранулометрическому анализу

1. Измельчение проб. В подавляющем большинстве случаев глины, алевроиты, известняки и мергели имеют зерна кварца размером не более 1 мм; для этого типа пород измельчение можно вести до 2 мм.

Для грубых цементированных пород (железистые песчаники, песчаные фосфориты и т. п.) в ряде случаев следует измельчение вести до 3 мм.

Для естественно «сыпучих пород» (кварцевые и глауконитовые пески, алевроиты, гравийные осадки) предварительного измельчения, естественно, не требуется.

Измельчение ведется в фарфоровой или металлической ступке пестиком (ударно, без растирания), с частым отсеиванием дробленого продукта через контрольное сито (2 или 3 мм) во избежание резкого переизмельчения самих кварцевых зерен.

2. Навеска средней пробы. Размер навески определяется характером породы (выходом «нерастворимого остатка» класса  $+0.01$  мм). Желательно иметь собранного «кварца» крупнее 0.01 мм не менее 3—5 г. Например:

Пески чистые . . . . .	5—10 г
Пески глауконитовые . . . . .	10—15 г
Глины песчаные . . . . .	15—20 г
Глины карбонатные типа подмо- сковного оксфорда . . . . .	по 50 г
и т. д.	

Точность взвешивания  $\pm 0.001$  г. Порода берется воздушно-сухая.

3. Дезинтеграция породы (кипячение в дистиллированной воде). Специально поставленные опыты показали, что если вышеуказанную грубо измельченную породу обрабатывать непосредственно царской водкой, то выделяющаяся от разложения водных алюмоферрисиликатов кремнекислота цементирует кусочки породы, что затрудняет дальнейшее растворение хомогенных компонентов. Вследствие этого породу до обработки царской водкой желательно максимально диспергировать (без механического растирания).

Это достаточно хорошо достигается для большинства рыхлых пород кипячением в дистиллированной воде в течение 30 минут при отношении Т : Ж = 1 : 5. Для этой цели удобны стеклянные конические колбы емкостью 250 мл с обратным холодильником (стеклянной трубкой).

Следует отметить, что для некоторых глин, содержащих значительное количество органического вещества, последнее служит в них своеобразным цементом, и в этих случаях операция кипячения в воде не приводит к достаточному диспергированию; в этом случае приходится прибегать к обработке проб перекисью водорода ( $H_2O_2$ ).

4. Обработка породы царской водкой. К полученной водной суспензии при взбалтывании приливается крепкая, 37%-я, соляная кислота из расчета образования вместе с водой суспензии 20% HCl.

В процессе кипячения в сосуды добавляется химически чистая вода до первоначального уровня (или процесс ведется с обратным холодильником), и поэтому концентрация HCl при кипячении не изменяется.

Пробы кипятят в HCl в течение 10 минут, после чего пять раз порциями по 5 см<sup>3</sup> прибавляют крепкую азотную кислоту через каждые 10 мин. Добавочно пробы кипятят 1 час, в общей сложности — 2 часа. Этого времени достаточно для растворения железистого цемента, глауконита и др. Добавление азотной кислоты порциями производится для предотвращения бурной реакции и преждевременного выделения не прореагировавшего хлора.

Процесс обработки царской водкой производится под тягой, в фарфоровых стаканах или конических колбах.

Расчет объема добавляемой кислоты ведется из соотношения Т : Ж = 1 : 10. Расчет этот приведен в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Расчет объема добавляемой кислоты

Навеска породы в г	Дистиллированная вода для кипячения Т : Ж = 1 : 5 в мл	«37% HCl * дымящаяся» в мл	HNO <sub>3</sub> крепкая в мл	Емкость колбы (сосуда) для разложения в куб. мм
10	50	60	25 (5 раз по 5 мл)	250
15	75	90	35 (7 раз по 5 мл)	500
20	100	120	50 (5 раз по 10 мл)	500
50	250	300	125 (5 раз по 25 мл)	1000

Для наших целей гранулометрического анализа нет необходимости для данной операции применять химически чистую соляную и азотную кислоты; процесс можно вести на технических кислотах, не содержащих, конечно, взвешенных частиц, могущих загрязнить получаемые классы.

Одновременно обрабатывается 8 проб (в соответствии с 8-штативным аппаратом для отмучивания).

5. Отмывка нерастворимого остатка от кислоты и солей. Полученный от растворения в царской водке нерастворимый остаток переносится на фильтр подходящего размера, на котором производится с помощью горячей дистиллированной воды отмывка от кислоты и солей. Контроль фильтрата на хлор-ионы производится посредством азотнокислого серебра.

Примечание. Если в процессе отмывки фильтрат начинает мутнеть, то это указывает на начавшийся процесс пептизации породы и отмывку на этой стадии следует прекратить. Фильтры простые. (Для этой операции всегда держится в запасе на электроплитке горячая вода).

6. Обработка промытого остатка едким натром. Операция имеет целью растворить образовавшиеся в процессе обработки царской водкой гели и золи кремнекислоты, а также частично удалить органическое вещество (главным образом перевести в коллоидный раствор гуминовые кислоты и их аналоги).

Промытый нерастворимый остаток после стекания жидкости смывается с фильтра посредством холодного 5%-го раствора NaOH (из промывалки) в сосуд для растворения (стакан или колба). Затем полученная масса кипятится в течение 30 минут и по охлаждению непосредственно поступает на гранулометрический анализ (в первую очередь — отмучивание шламовых частиц — 0.01 мм).

\* Из расчета получения в среднем 20% HCl при Т : Ж = 1 : 10.

На 10-граммовую исходную навеску достаточно 100 мл 5%-го раствора NaOH. Полученная щелочная суспензия обычно имеет темнубурый (до черного) цвет от перешедшего в раствор органического вещества (большей частью гуматы натрия).

**Примечание.** Наши опыты показали, что нет необходимости перед гранулометрическим анализом производить отмывку полученной суспензии от щелочи, так как последняя отмывается в самом процессе отмучивания (при соответствующих поправках на время слива) и, кроме того, отмывка щелочной суспензии на фильтре осуществляется очень медленно.

## 2. Опыт гранулометрического анализа «по кварцу»

1. Отмучивание класса  $-0.01$  мм. Процесс отмучивания классов  $-0.01$  мм и  $-0.05+0.01$  мм производится на специально сконструированном нами 8-сифонном приборе.

Отмучивание шлама  $-0.01$  мм может свободно вести один лаборант одновременно на восьми пробах.

Порядок работы следующий:

а) перенос охлажденной до комнатной температуры щелочной суспензии в банки для отмучивания и заполнение банок дистиллированной водой до метки на уровне 8 см от дна;

б) взмучивание суспензии посредством резиновой лопатки;

в) отстой в течение времени, определяемого по табл. 5; вместо обычных часов можно пользоваться песочными;

г) слив суспензии  $-0.01$  мм путем опускания в жидкость на определенную глубину автоматически сливающих сифонов;

д) поднятие сифонов после слива и повторение цикла операций; указанные операции повторяют до полного отмучивания («просветления»).

Шлам  $-0.01$  мм не собирается, а время от времени производится микроскопический контроль для определения максимальных размеров сливаемых частиц.

Таблица 5

Продолжительность отстаивания и высота слива для частиц  $-0.01$  мм  
(для  $t = 17^\circ \text{C}$ )

Высота слива суспензии	Объем слива в %	Длительность отстоя	Число сливов	Вода	Примечание
От 2 до 8 см от дна $h = 6$ см	75	20'	4	Дистиллированная	Слив главной массы шлама
		18'	4	То же	
		15'23"	До окончания анализа	Простая	

**Примечания.** 1. Последняя цифра длительности отстоя в 15'23" взята по А. М. Васильеву. 2. Общее количество сливов варьирует в зависимости от глинистости пород от 25 до 40. 3. При употреблении для отмучивания 0.5-литровых стеклянных банок объем каждого слива равен  $400 \times 0.75$ , т. е. 300 мл; расход дистиллированной воды на первые 8 сливов для каждого образца равен 2.4 л.

Как видно из табл. 5, первые 8 сливов были проведены на дистиллированной воде; в эти сливы практически ушла вся щелочь и все тонкие шламы (частицы  $-0.001$  мм). После этого отмучивание велось на простой воде, так как опасность коагуляции тонких шламов была устранена и они уже были выведены из суспензии.

В табл. 6 приведены расчетные данные уменьшения концентрации NaOH в щелочной суспензии и тонких шламов каждого слива.

Ввиду того что величина вязкости воды есть функция температуры, то каждой температуре воды (суспензии) соответствует свое время (продолжительность) отстоя (табл. 7).

Таблица 6

Примерный расчет уменьшения концентрации NaOH (и коллоидных частиц  $-0.01$  мм) в щелочной суспензии (5% NaOH) после каждого слива  
Объемный % слива ( $6 : 8 \cdot 100 = 75\%$ )

Слив	Концентрация NaOH		
	%	г/л	мл/л
1	5	50	—
2	1.25	12.5	—
3	0.312	3.12	—
4	0.078	0.78	780
5	0.0195	0.195	195
6	0.00487	0.0487	48.7
7	—	—	12.2
8	—	—	3.05

Таблица 7

Продолжительность отстоя обесшлавленной суспензии для частиц  $-0.01$  мм при высоте сливаемого столба 6 см

Температура °C	Длительность отстоя	Температура °C	Длительность отстоя
8	19'21"	15	16'17"
9	18'49"	16	15'49"
10	18'19"	17	15'23"
11	17'51"	18	14'59"
12	17'20"	19	14'37"
13	16'52"	25	14'15"
14	16'25"		

вается в фарфоровую чашку, освобождается декантацией от избытка водопроводной воды, промывается декантацией несколько раз дестилли-

2. Отмучивание класса  $-0.05 + 0.01$  мм (тонкий алевроит). Порядок работы в основном такой же, как и для класса  $-0.01$ . Имеются лишь некоторые отличия:

а) работу можно вести на водопроводной, отстаившейся в комнате, воде;

б) по окончании отмучивания класс  $-0.05 + 0.01$  мм смывается в фарфоровую чашку; избыток воды сливается декантацией.

Остаток несколько раз промывается дистиллированной водой с помощью декантации. Сушка производится при  $105^\circ$ . Остаток взвешивается.

Длительность отстаивания, естественно, иная (табл. 8).

Один лаборант одновременно может работать на двух сифонах.

3. Ситовой анализ класса  $+0.05$  мм. Оставшийся в стакане после отмучивания осадок с частицами класса  $+0.05$  мм сли-

Таблица 8

Продолжительность отстаивания и высота слива класса  $-0.05 + 0.01$  мм (Для  $t = 17^\circ$  C)

Высота слива суспензии см	Длительность	Число сливов	Вода
От 2 до 8 см от дна $h = 6$ см (около 75% объема)	37"	Ориентировочно 25—30 сливов до конца отмучивания	Водопроводная

рованной водой, сушится, взвешивается и поступает на сухой рассев через набор металлических сит с отверстиями: 0.10; 0.25; 0.50; 1.0 мм.

После отсева каждый полученный класс отдельно взвешивается и упаковывается в бумажные конвертики с соответствующей надписью.



4. Микроскопический контроль. Каждый полученный класс просматривается под биноклем (или микроскопом), и затем определяется чистота терригенных минералов (кварц, полевые шпаты и т. п.) от «загрязнений» хемогенными компонентами (недоразложенный глауконит, железистые образования и т. п.). В наших опытах с мезозойскими осадками Подмосковной котловины чистота «кварца» для класса  $+0.1$  мм обычно была 100%; для классов  $-0.05$   $+0.01$  мм (алеврита) — большей частью 95%. Обычно эти данные устанавливаются опытным наблюдателем «на глаз» под микроскопом.

Микроскопический контроль классов обязателен; он позволяет судить о минералогической чистоте полученных терригенных компонентов и о правильности процента отмучивания (размеры зерен).

5. Вычисление процентов и составление таблиц. Полученный цифровой материал разписывается в отчетную таблицу, рекомендуемая форма которой приведена в табл. 9.

#### IV. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ПО ФАЦИАЛЬНЫМ ТИПАМ

##### 1. Выходы классов в процентах и их минеральный состав

В табл. 10 и 11 и на рис. 1 и 2 приведены результаты гранулометрического анализа 57 образцов пород, сгруппированных в 7 фациальных типов.

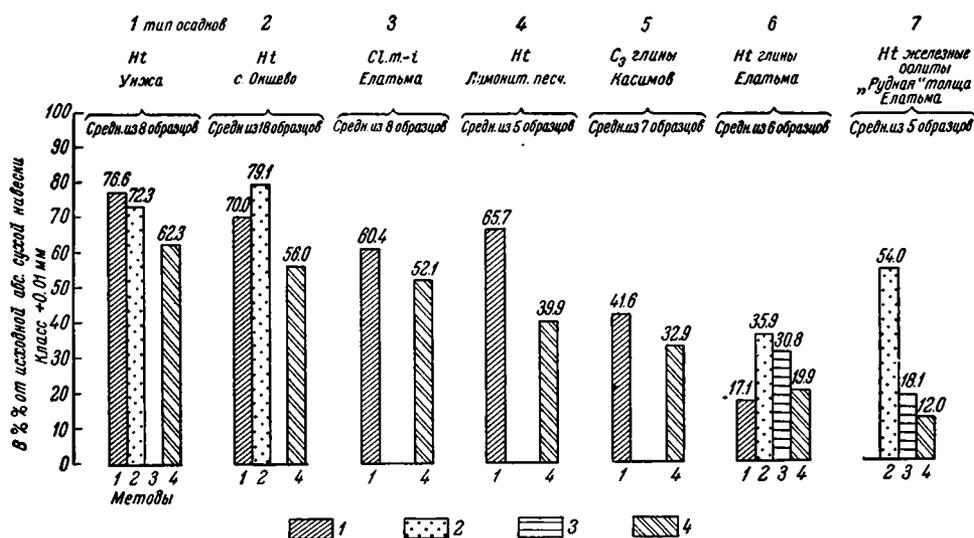


Рис. 1. Сравнительная диаграмма процентных выходов класса  $+0.01$  мм в мезозойских осадках окских колонок по различным методам гранулометрического анализа:

1 — по Сабанину; 2 — с применением 3% HCl на холоду и последующей пептизацией посредством обработки NaCl по Гедройцу; 3 — кипячение в течение 1 часа в царской водке и последующая обработка 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 4 — кипячение в течение 2 часов в царской водке с последующей обработкой 5% NaOH; метод «по кварцу».

Породы были нами собраны в 1944 г. из окских разрезов Касимов-Елатомского левобережья р. Оки. Сюда вошли литологические разновидности осадков гетерива, келловей и касимовских глин верхнего карбона.



В первую очередь мы даем средние проценты выхода (от абс. сухой навески) класса  $+0.01$  мм по типам пород.

В табл. 11 приведена минералогическая характеристика классов:  $0.5-0.25$ ;  $0.25-0.10$ ;  $0.10-0.05$ ;  $0.05-0.01$  мм, отображающая результаты влияния примененного метода «подготовки породы» на суммарный эффект гранулометрического анализа.

Из данных, приведенных в табл. 10 и 11, могут быть сделаны следующие выводы.

1. В большинстве случаев результаты гранулометрического анализа по Сабанину («полудисперсный» метод) дают завышенные выходы классов  $+0.01$  мм за счет загрязнения «кварца» хемогенными минералами (табл. 11).

2. Особенно высокое загрязнение «кварца» имеет место при работе без растирания мягким резиновым пестиком агрегатов (каковой прием обязателен по Сабанину), даже при предварительной обработке пробы 3.5% соляной кислоты при комнатной температуре, дальнейшей отмывке хлор-иона на фильтре и пептизации с помощью NaCl (по Гедройцу). С этой точки зрения применяемый в ряде институтов (в частности Океанографическом) метод Осборна по существу является агрегатно-структурным (табл. 1).

3. Применение 1-часового кипячения породы с царской водкой (Т : Ж = 1 : 10), отмывка от хлор-иона и последующая обработка 10%-м раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (кипячение 30 мин.) хотя и дают более чистый «кварц» но все же без полного разложения зерен глауконита, опал-цемента и т. п.

4. Примененное нами более резкое растворение хемогенных минералов (2—3-часовое кипячение с царской водкой, с последующей обработкой 2—5% NaOH) дает идеально чистый «кварц», освобожденный от хемогенных образований и пригодный для «циклового гранулометрического анализа», при условии проведения все же микроскопического контроля чистоты кварца.

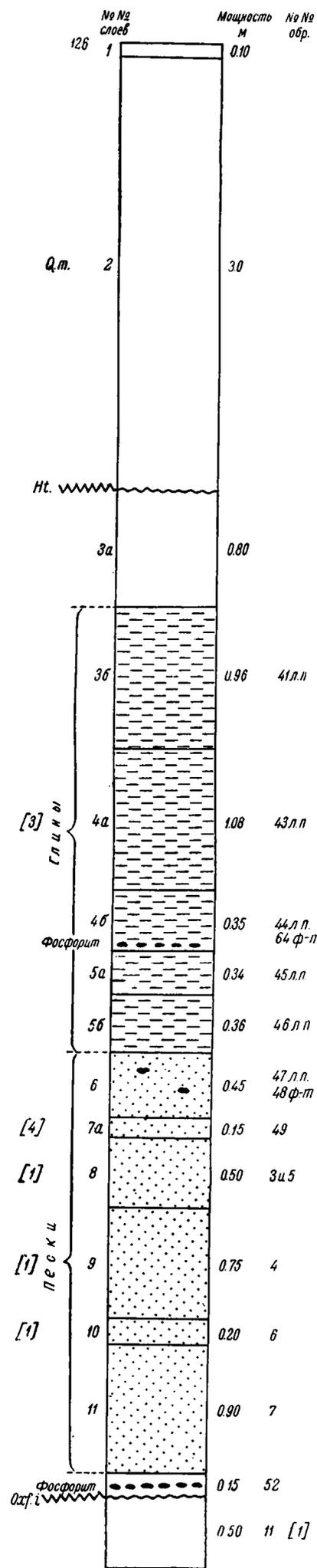
## 2. Сравнительные циклограммы по фациально-различным колонкам

Имеющийся в нашем распоряжении материал позволяет сравнить различные методы гранулометрического анализа, главным образом в отношении подготовки осадочных пород к анализу, исходя из рассмотрения колонок циклов различных типов осадочных пород. Приведем несколько примеров.

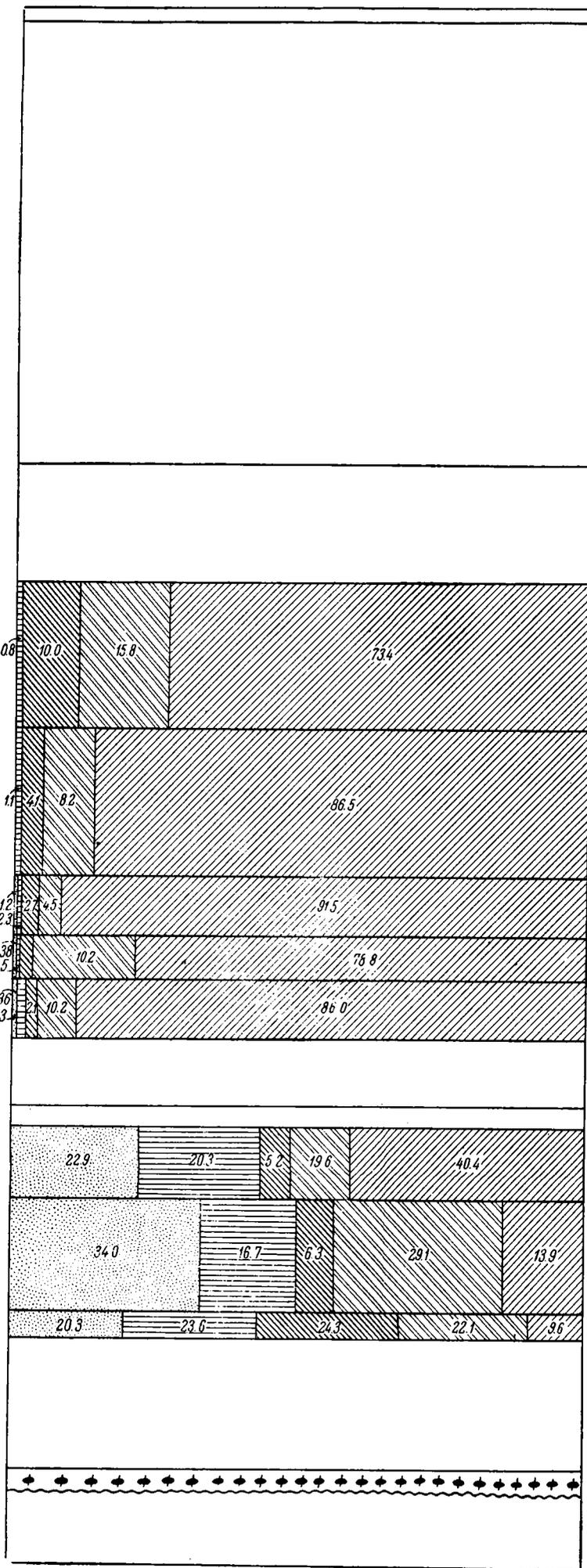
*Пример 1.* Осадки готерива г. Елатьмы (рис. 2). Циклограммы «по кварцу» класс  $+0.01$  мм (правая колонка) дает значительно более четкую и закономерную картину развития цикла осадконакопления, чем левая колонка «по Сабанину».

Особенно резко бросается в глаза различие в гранулометрическом облике низов готерива (слои 8, 9, 10), представленного в главной своей массе хемогенными железисто-оолитовыми осадками. Соотношение (в процентах) классов песчаных и алевритовых частиц в левой и правой колонках резко различно. Хемогенные компоненты, отображенные в левой гранулометрической колонке («по Сабанину»), вуалируют и искажают истинное соотношение частиц по крупности (гидравлический модуль) в момент седиментации терригенных частиц пород, т. е. вуалируют начальную стадию генетической (гидродинамической — в первую очередь) обстановки формирования осадка.

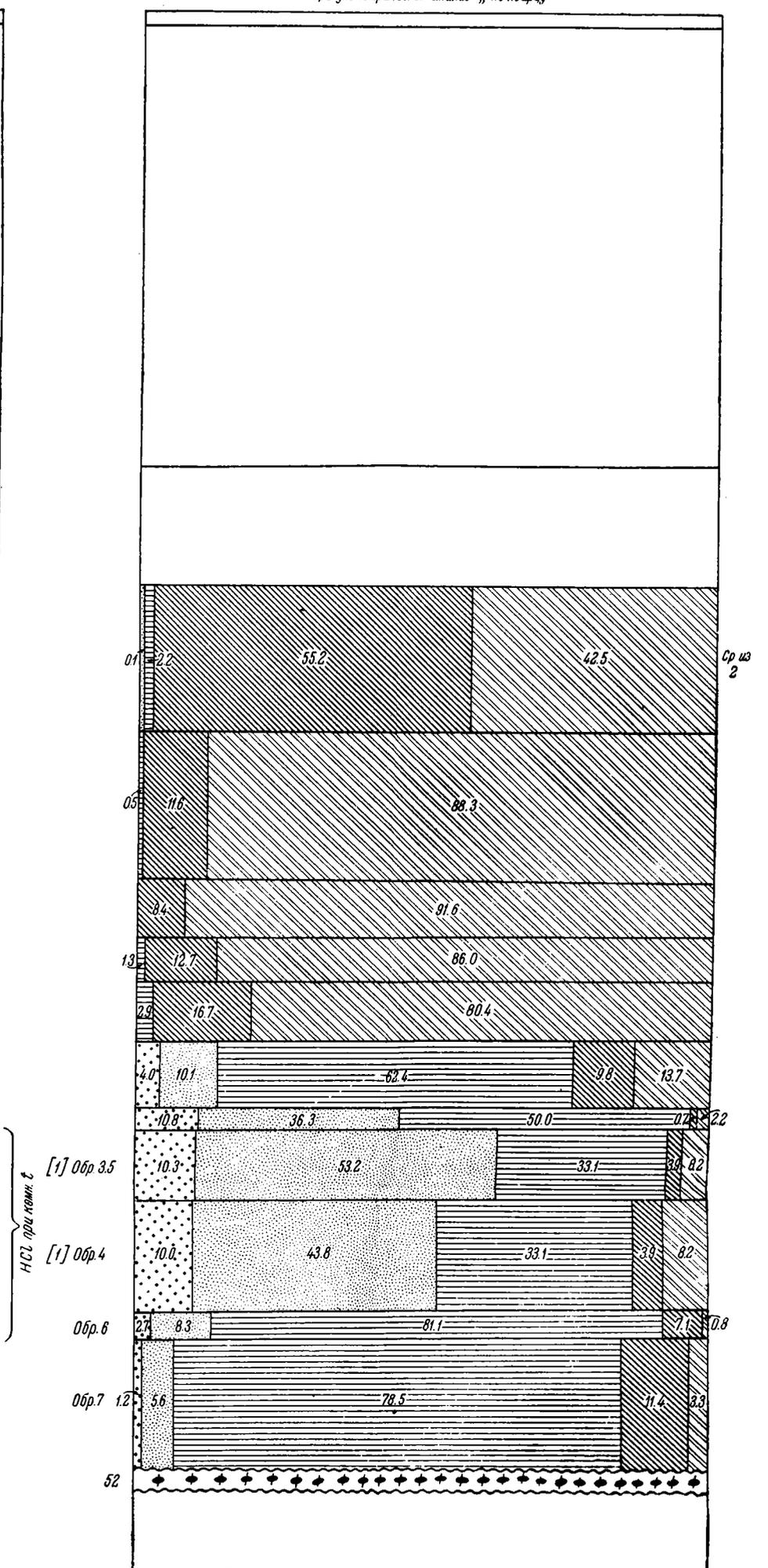
*Пример 2.* Колонка осадков Н т. — R j a s. — A q.; д. В а т р е н и ц ы в о к р е с т н о с т я х г. Е л а т ь м ы (рис. 3). Изучен-



Гранулометрический анализ по Сабанину



Гранулометрический анализ „по кварцу“



>1.0   
  1.0-0.5   
  0.5-0.25   
  0.25-0.10   
  0.10-0.05   
  0.05-0.01   
 55.2 Выход класса 6%

Рис. 2. Сравнительная гранулометрическая циклограмма осадков Ст<sup>III</sup><sub>1</sub> г. Елатьмы.  
 При анализе по методу Сабанина слоев 8 — 10 применена 3½% -ая HCl.

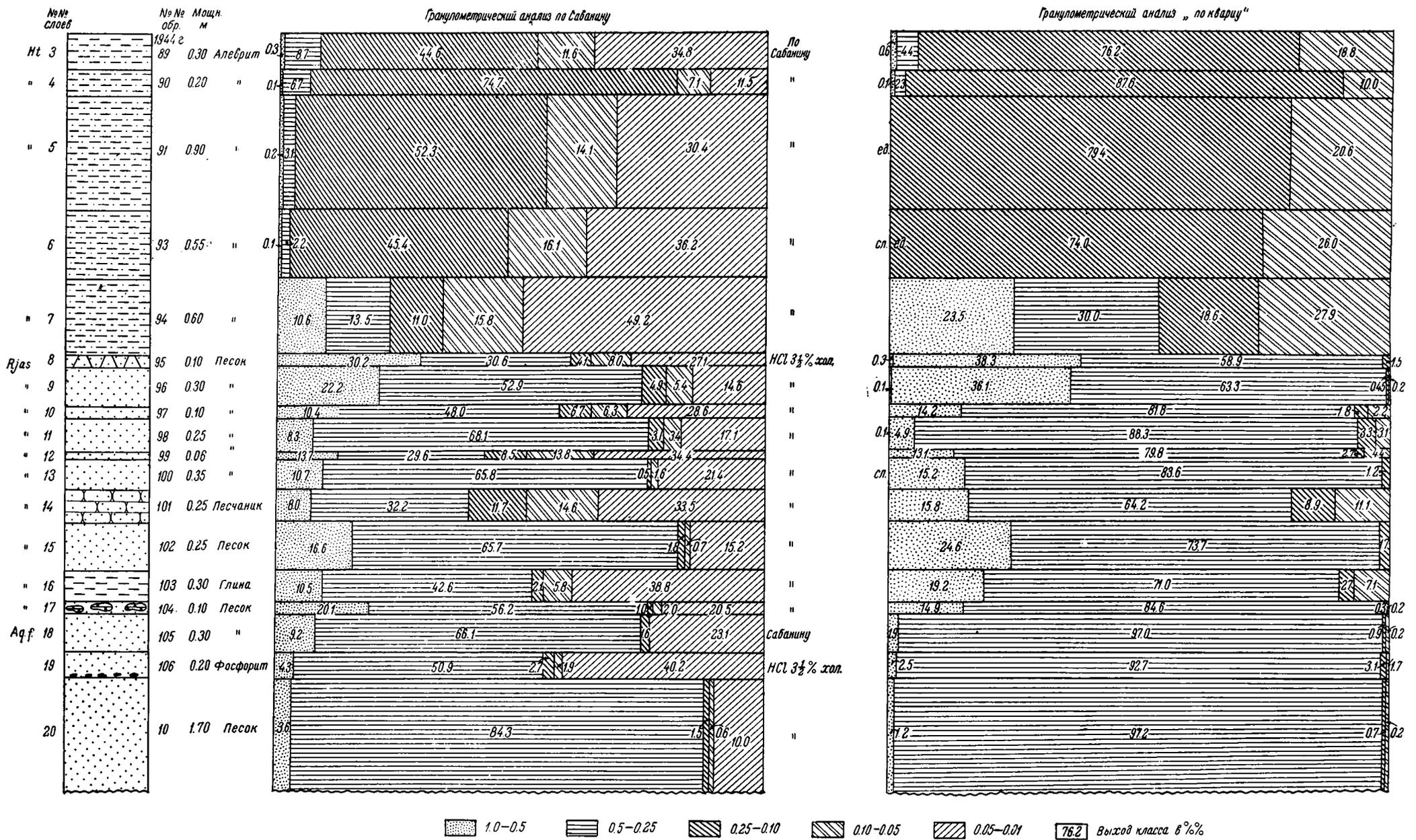


Рис. 3. Сравнительные циклограммы Ht.—Rjas.—Aq. f. осадков с. Ватреницы (окрестности г. Елатьмы).

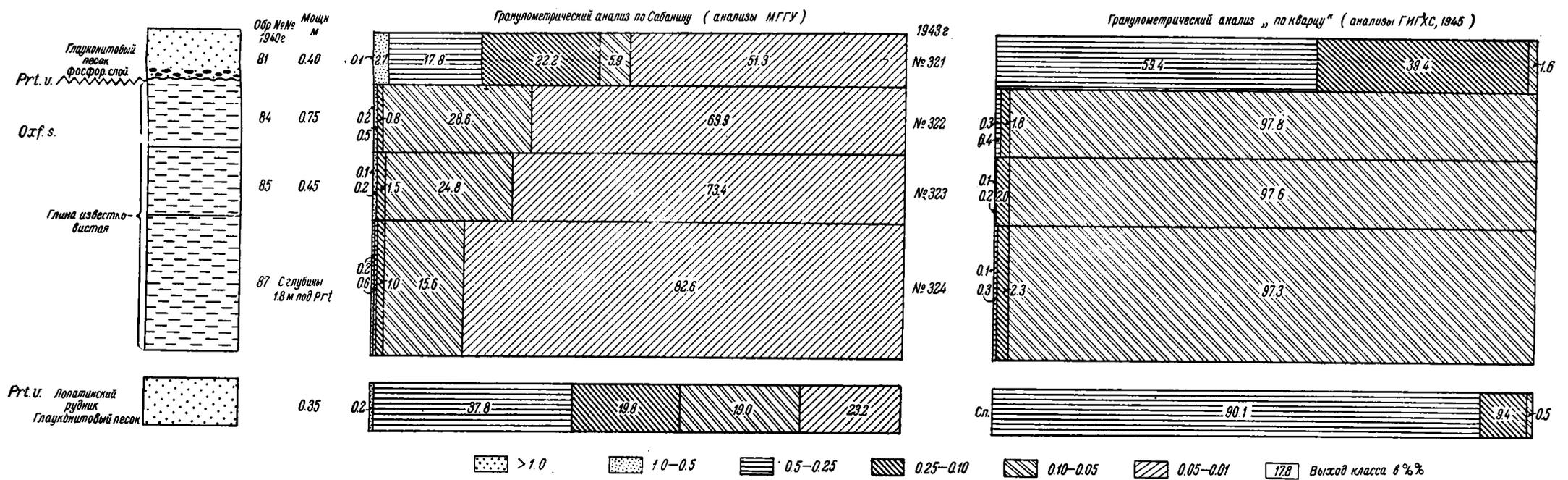


Рис. 4. Сравнительные циклограммы осадков Pt.v. и Oxf. s. у д. Новоселок на р. Оке в окрестностях г. Рязани и Лопатинского рудника Егорьевской группы фосфоритных месторождений.

ная нами колонка разбита на 20 прослоев в их естественной последовательности.

Слои 3—7 (Ht) представлены глинистыми алевритами, бескарбонатными, немymi.

Слои 8—17 представляют собою толщу мелкозернистых песков с пятью ожелезненными (от 20 до 40%  $Fe_2O_3$ ) прослоями, фаунистически охарактеризованными. Слабо выражены реликты бурого глауконита и следы начальной стадии развития железистых оолитов.

Нижние резко отграниченные слои 18—20 представляют собой чистые, хорошо отсортированные мелкозернистые кварцевые пески со следами глауконита и редко рассеянными конкрециями шаровой формы (диам. 5—7 см) песчаных кварцево-слабо-глауконитовых фосфоритов (около 10%  $P_2O_5$ ).

Выводы по сравнительному гранулометрическому анализу.

1. Гранулометрический облик слоев 3—7 левой колонки («по Сабанину») завуалирован примесью классов —0.01 мм. В класс мелкозернистого песка слоя 3 перешло много хомогенных минералов. Гранулометрический облик «по кварцу» более четок и закономерен в развитии цикла.

2. Ожелезненные прослои 8—17 Rjas.-серии слоев вообще не могли быть анализированы по методу Сабанина; пришлось для децементации породы предварительно обрабатывать ее 3.5% HCl при комнатной температуре. Однако и в этом случае гранулометрическая картина левой колонки получилась очень пестрой — как бы чередование более глинистых (ожелезненные прослои) и более песчаных прослоев; можно было бы говорить о «ритмичности» осадконакопления.

Истинная природа начального гранулометрического облика толщи ярко вскрывается в правой колонке гранулометрического состава «по кварцу». Ожелезненные прослои №№ 8, 10, 12, 14, 17 гранулометрически совершенно идентичны вмещающим их рыхлым прослоям песков слоев 9, 11, 13, 15, 16. Вся толща представляет собою мелкозернистые пески, прослоями хомогенно зацементированные лимонитом.

3. Слои Aq. f. 18—20 также гораздо ярче и яснее гранулометрически отображаются на правой колонке «по кварцу». Повышенный процент среднезернистого песка левой колонки обусловлен хомогенной примесью (лимонит, остатки глауконита и др.).

Типична толща хорошо отсортированных мелкозернистых песков («резун»).

*Пример 3.* Колонка Pgt. v. — Oxf. s.; д. Новоселки на р. Оке в окрестностях г. Рязани (рис. 4). Гранулометрический облик португальского глауконитового песка совершенно искажен в левой колонке («по Сабанину»). Если даже отбросить «вуаль пелита», то соотношение класса песка и алеврита здесь искажено за счет примеси глауконита. Из правой колонки «по кварцу» видно отсутствие в породе среднезернистого песка, большее развитие мелкозернистого песка (до 59.4%), почти полное исчезновение тонкого алеврита (всего 1.6%). Порода должна быть названа — мелкозернистый песок (59.4%), крупноалевитистый (39.0%), хорошо отсортированный.

Еще более искажен, пожалуй, гранулометрический облик тонких известковистых глин верхнего оксфорда, подстилающих горизонт Pgt. Сравнение левой и правой колонок говорит само за себя.

*Пример 4.* Глауконитово-глинистый песок Pgt. v. Лопатинского фосфоритного рудника (рис. 4). Подобно португальскому Новоселок, и здесь распределение глауконита по классам в методе Сабанина дает искаженную картину гранулометрического облика терригенных компонентов породы, которая «по квар-

цу» является мелкозернистым песком (90.1%), крупноалевритистым (9.4%).

Таким образом, из этих беглых примеров достаточно ясно видно значение гранулометрического анализа «по кварцу» в вопросах генетической петрографии, корреляции слоев и циклов, классификации типов осадочных пород.

Приложение 1

Скорость растворения кварца в 5%-м водном растворе NaOH при 100°С

При обработке «нерастворимого остатка» посредством 30-минутного кипячения с 5%-м раствором NaOH всегда вставал вопрос, не растворяются ли при этом в заметной степени сами кварцевые зерна? Для ответа на этот вопрос было поставлено специальное исследование по изучению кинетики растворения чистых кварцевых зерен в водном растворе 5% NaOH (препарат Кальбаума) при 100°С и при отношении Т : Ж = 1 : 100.

В качестве объекта был взят хорошо окатанный, весьма однородный мелкозернистый «стекольный» белый кварцевый песок антского возраста с Ленинских гор г. Москвы. Образец был тщательно промыт царской водкой при 0.5 час. кипячении и отмыт от кислоты; выделена была небольшая примесь белой гидрослюдки. На стандартных ситах Тайлора был заготовлен узкий класс — 150 + 200 меш. Под микроскопом посредством окулярного микрометра определены максимальные размеры кварцевых зерен в 0.110 мм, минимальные — в 0.080 мм; средний расчетный размер 0.095 мм.

Поверхность шарового зерна с диаметром 0.095 мм  $\pi d_2$  равна 0.02835 мм<sup>2</sup>; объем  $\frac{\pi d^3}{6} = 0.0004489$  мм<sup>3</sup>; вес 0.0004489 × 2.65 = 0.001189 мг. В одном грамме содержится 840 592 зерна с поверхностью 840592 × 0.02835 = 22813 мм<sup>2</sup>.

Растворение 1 г навески кварцевых зерен в 5% NaOH проводилось в платиновой чашке, при помешивании платиновым шпателем, при температуре 100° в продолжение 0.5 часа, 1 часа, 2 и 4 часов. Т : Ж = 1 : 100. «Отсечка» продолжительности растворения производилась путем помешивания навески кварцевых зерен в предварительно нагретый до 100° раствор щелочи; конец опыта засекался по нескольким вариантам:

а) быстрое разбавление холодной водой, перевод массы в парафинированную мерную колбу и отфильтровка части раствора для анализа (парафинированные воронки, пипетки и колбы);

б) быстрая нейтрализация массы определенным объемом соляной кислоты (прекращение растворяющего действия щелочи) и обычные дальнейшие аналитические манипуляции.

Контрольные опыты показали, что существенных различий по определению выходов SiO<sub>2</sub> в раствор между этими вариантами не оказалось.

Определение перешедшей в раствор SiO<sub>2</sub> проводилось как обычным весовым методом, так и колориметрически (молибдатный метод).

Результаты опытов сведены в нижеследующей таблице.

Продолжительность растворения в 5% NaOH при 100°С	Количество SiO <sub>2</sub> , перешедшего в раствор из навески 1 г кварца				Средняя толщина растворенной оболочки кварцевых зерен в микронах
	г	мм <sup>3</sup>	мм <sup>3</sup>	мм <sup>3</sup>	
0.5 час.	0.0053	ср. 0.0054	0.0055	2.00 *	0.087 **
1 »	0.0080	ср. 0.0079	0.0077	2.91	0.126
2 »	0.0154	ср. 0.0153	0.0152	5.77	0.251
4 »	0.0225	ср. 0.0212	0.0200	8.00	0.348

Таким образом скорость растворения кварца в 5% NaOH при 100°С оказалась величиной очень малой («радиальная» скорость 0.13 м/час.) и ощутимой лишь для кол-

\*  $\frac{0.0054 \text{ г}}{2.65 \text{ г/см}^3} = 0.002 \text{ см}^3$  или 2 мм<sup>3</sup> (2.65—уд. в. кварца).

\*\*  $\frac{2.00 \text{ мм}^3}{22813 \text{ мм}^2} = 0.000087 \text{ мм}$  или 0.087 микрон, и т. д.

лоидных частиц кварца. Для наших целей «гранулометрического анализа по кварцу» применение 0.5 часового кипячения нерастворимого в царской водке остатка с 5%-м раствором NaOH вполне допустимо и не влечет за собой сколько-нибудь ощутимого уменьшения алевритовых зерен кварца.

Приложение 2

Плотность воды по данным Тессина, Шилла и Марека  
(При 4° С равна 1.000000)

°С	Плотность воды	Десятые доли градусов								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
10	0.999731	722	713	704	695	686	676	667	657	647
11	637	627	617	606	596	585	574	563	552	541
12	530	518	507	495	483	471	459	447	435	422
13	410	377	384	371	358	345	332	318	305	291
14	277	263	249	235	221	206	192	177	162	147
15	132	117	102	087	071	056	040	024	008	992 *
16	0.998976	960	943	927	910	893	876	859	842	825
17	808	790	772	755	737	719	701	683	664	646
18	628	609	590	571	552	533	514	495	476	456
19	437	417	397	377	357	337	317	296	276	255
20	235	214	193	172	151	131	109	087	066	044
21	023	001	979 *	957 *	935 *	913 *	890 *	868 *	846 *	823 *
22	0.997800	778	755	732	709	685	662	639	615	592
23	568	544	520	496	472	448	424	399	375	350
24	326	301	276	251	226	201	176	150	125	099
25	073	048	022	996 *	970 *	943 *	917 *	891 *	864 *	838 *
26	0.996811	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Приложение 3

Вязкость воды  $\eta$  при различных температурах  
( $\eta_0$ —вязкость при 17° С)

°С	Вязкость $\eta$	$\eta/\eta_0$	°С	Вязкость $\eta$	$\eta/\eta_0$
8	0.01387	1.258	17	0.01088	1.000
9	0.01348	1.223	18	0.01061	0.975
10	0.01310	1.190	19	0.01035	0.951
11	0.01274	1.160	20	0.01010	0.928
12	0.01240	1.126	21	0.00986	0.906
13	0.01207	1.096	22	0.00963	0.885
14	0.01175	1.065	23	0.00941	0.865
15	0.01142	1.058	24	0.00918	0.845
16	0.01116	1.027	25	0.00899	0.826

\* Цифры, для которых следует брать первые три знака из следующей строки, соответствующей температуре на 1° С выше.

Скорость падения кварцевого шара в чистой воде по формуле Стокса  
(Уд. в. 2.65)

Диам. в мм	°С	v мм/сек.	Время падения		Диам. в мм	°С	v мм/сек.	Время падения	
			для 6 см	для 10 см				для 6 см	для 10 см
0.050	10	2.068	29"		0.002	10	0.00331	5 ч. 2'7" (18127")	8 ч. 23'31"
	11								
	12								
	13								
	14								
	15								
	16								
0.010	10	0.0827	14'33"	24'17"	0.001	10	0.000827		
	11								
	12								
	13								
	14								
	15								
	16								
0.005	10	0.0207	12'05" (725.5")	20'10" (1210")		10			
	11								
	12								
	13								
	14								
	15								
	16								
	17		58'11"	1 ч. 36'56"		17			
	17		48'20" (2900")	80'31" (4831")		17			

Приложение 5

Практическая скорость стесненного падения песчинок  
в чистой воде

Продукты тонкого дробления или природные зерна терригенных минералов осадочных пород (кварца и т. п.) не имеют, конечно, идеальной шаровой формы, что обуславливает их более медленное оседание по сравнению с ранее указанным по теоретической формуле Стокса (см. приложение 4). Поэтому на основе опытных данных А. М. Васильевым в 1936 г. в теоретическую формулу Стокса вводится поправочный коэффициент для условий одновременного падения многих кварцевых песчинок угловатой формы в чистой воде:

$$v = 0.17642 \cdot r^2 \frac{\delta_1 - \delta}{\eta} \cdot g.$$

Это уравнение после подстановки значений  $g=981.52$  см/сек. (для Москвы) приобретает вид:

$$v_{\text{см/сек.}} = 0.4329 d^2 \frac{\delta_1 - \delta}{\eta},$$

где  $d$  — средний диаметр кварцевых песчинок в мм.

В нижеследующей таблице сведены расчетные данные по этой формуле.

**Практическая скорость стесненного падения кварцевых песчинок угловатой формы в чистой воде**

(По формуле Стокса с поправочным коэффициентом А. М. Васильева, равным 0.17642)

Диам. в мм	°С	v мм/сек.	Время падения		Диам. в мм	°С	v мм/сек.	Время падения	
			для 6 см	для 10 см				для 6 см	для 10 см
0.050	10	1.6207	44'	61'7"	0.002	10	0.002593	8 ч. 04'20"	
	11		43'			11			
	12		41'7"			12			
	13		40'5"			13			
	14		39'4"			14			
	15		39'1"			15			
	16		38'0"			16			
17	37'	17	6 ч. 25'00" (3851")	10 ч. 41'40"					
0.010	10	0.06483	18'19"	25'40" (1540")	0.001	10	0.000648	25 ч. 40'	
	11		17'51"			11			
	12		17'20"			12			
	13		16'52"			13			
	14		16'25"			14			
	15		16'17"			15			
	16		15'49"			16			
17	15'24" (924")	17	42 ч. 44'40"						
0.005	10	0.01621	1 ч. 13'18"		.	10			
	11		1 ч. 01'36" (3696")	1 ч. 42'40" (6160")		11			
	12					12			
	13					13			
	14					14			
	15					15			
	16					16			
17	17								

Примечания. 1. Вязкость воды от 15 до 25° С взята по Гану, а от 8 до 14° — по Мизе. 2. Множитель равен  $\frac{\delta_1 - \delta}{149.77}$ , для уд. в. 2.65 при  $t = 17^\circ \text{С}$  при  $10^\circ = 125.8$ .

3. Коэффициент  $\frac{149.77}{125.8} = 1.190$ .

*Приложение 6*

**Практическая скорость падения грунтовых частиц в глинистой суспензии**

Расчет скорости стесненного падения угловатых частиц в суспензии производится по той же формуле Стокса с поправочным коэффициентом:

$$v = 0.17642 \cdot r^2 \frac{\delta_1 - \delta_2}{\eta_s} \cdot g,$$

по при этом берутся новые значения:  $\delta_s$  — плотность глинистой суспензии;  $\eta_s$  — вязкость данной глинистой суспензии.

Эти расчеты имеют существенное значение для определения времени отстаивания первых 4—8 сливов, при которых в суспензии еще много глинистых частиц, вызывающих повышенное значение  $\delta_s$  и повышенную вязкость  $\eta_s$ , присутствуют пламы и при нашем методе гранулометрического анализа «по кварцу» — также щелочи.

При первых стадиях отмучивания такой глинисто-щелочной суспензии песчинки падают относительно медленно и требуют большего времени оседания; лишь после

слева главной массы шламов и щелочи можно переходить к расчету по формуле Стокса. Этим объясняется то обстоятельство, что нами предложено ввести в систему гидравлической классификации более длительный отстой для первых 4 «густых» сливов и нормальный — для последующих, более осветленных.

Приводим расчетную таблицу скоростей падения грунтовых частиц в глинистой суспензии для температуры около 17° С при принятых  $\delta_s=2.70$ ,  $\delta_p=1$  и  $\eta_p=0.012$  (по А. М. Васильеву).

Скорости падения по А. М. Васильеву

d мм	v мм/сек.	d мм	v мм/сек.	d мм	v мм/сек.
0.10	6.13	0.05	1.532	0.008	0.0392
0.09	4.97	0.04	0.981	0.005	0.0153
0.08	3.92	0.03	0.552	0.003	0.0055
0.07	3.00	0.02	0.245	0.002	0.0025
0.06	2.21	0.01	0.061	0.001	0.000613

Температурные поправки по Пуазейлю (Poiseuille)

°С	ТП	°С	ТП	°С	ТП	°С	ТП
10.0	1.36	14.0	1.52	18.0	1.68	22.0	1.84
10.5	1.38	14.5	1.54	18.5	1.70	22.5	1.86
11.0	1.40	15.0	1.56	19.0	1.72	23.0	1.88
11.5	1.42	15.5	1.58	19.5	1.74	24.0	1.92
12.0	1.44	16.0	1.60	20.0	1.76	25.0	1.96
12.5	1.46	16.5	1.62	20.5	1.78	26.0	2.00
13.0	1.48	17.0	1.64	21.0	1.80	27.0	2.04
13.5	1.50	17.5	1.66	21.5	1.82	28.0	2.08

Критическое рассмотрение вышеприведенной таблицы А. М. Васильева приводит нас к выводу об условности пользования этими цифрами для практики.

Принятые для расчета величины уд. веса глинистой суспензии за единицу ( $\delta_p=1$ ), конечно, неверны, так как начальная плотность глинистой суспензии выше единицы (зависит от навески Т : Ж) и непрерывно меняется (уменьшается) по мере отмучивания шламов. В связи с этим находится и вязкость (взята  $\eta=0.012$ ), которая также зависит от принятого Т : Ж, концентрации щелочи, растворенных кремнекислоты и органических веществ и которая также по мере отмучивания уменьшается.

Для обоснования минимальной необходимой продолжительности отстаивания первых 4—6 сливов шламовой суспензии и предотвращения уноса в «густой» слив интересующих нас классов необходима постановка небольшой специальной и экспериментальной работы с микроскопическим контролем «по кварцу».

Переменными факторами исследования должны быть:

1) густота суспензии (Т : Ж) для отмучивания (с определением плотности и вязкости);

2) фациальные типы пород;

3) температура.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Александр Васильевич Казаков (Биографический очерк) . . . . .	3
Печатные труды А. В. Казакова . . . . .	7
А. В. Казаков, М. М. Тихомирова, В. И. Плотникова. Система карбонатных равновесий (доломит, магнезит) . . . . .	13
А. В. Казаков, М. М. Тихомирова, В. И. Плотникова. Система $FeO-CO_2-H_2O$ и выводы о парагенезе сидеритов и фосфоритов . . . . .	59
А. В. Казаков, Е. И. Соколова, А. З. Вайнштейн. Системы равновесий гидроокисей и окисей железа в растворах его хлорных и серноокислых солей . . . . .	72
А. В. Казаков. Глаукоцит . . . . .	93
А. В. Казаков. Гранулометрический анализ осадочных пород «по кварцу» . . . . .	143

*Утверждено к печати  
Институтом геологических наук  
Академии Наук СССР*

\*

Редактор издательства *Я. А. Бройтман*  
Технический редактор *Р. С. Певзнер*  
Корректоры *Н. Г. Гилинская* и  
*Е. Я. Лапкинъ*

\*

РИСО № 33а—28В. Подп. к печати 23/IV 1957 г.  
М-01829. Бумага 70×108<sub>16</sub>. Бум. л. 5<sup>1/2</sup>.  
Печ. л. 14.04. Уч.-изд. л. 16.08 + 2 вкл.  
(0.58 уч.-изд. л.). Тираж 2700. Заказ № 914.  
Цена 11 р. 45 к.

---

1-я тип. Изд. АН СССР, Ленинград.  
В-34, 9-я линия, дом 12.