М. Г. ВАЛЯШКО

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ

Под редакцией
акад. А. П. ВИНОГРАДОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1962

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

*Светлой памяти матери моей, Варвары Николаевны Валяшко и отца моего профессора, доктора медицины Георгия Авксентьевича Валяшко, человека величайшей скромности, высокой принципиальности, исключительной моральной чистоты и строгой объективной научной мысли, погибшего на своем посту служения человеку, учивших меня видеть своей основной целью служение Родине, а задачей науки отыскание объективной истины и обращение ее на благо человека.*

## ОТ РЕДАКТОРА

Книга профессора М. Г. Валяшко «Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей» значительно шире, чем это следует из ее названия. В ней излагаются на строгой физико-химической основе закономерности развития соляных и солеродных бассейнов и образования соляных месторождений в результате замирания озер и морей.

В кратком введении в книге развертывается богатейшая история изучения условий формирования соляных отложений. Исключительное место в них занимают русские исследования Н. С. Курнакова и его талантливых сотрудников, к которым принадлежит и сам автор книги.

Благодаря непосредственным и систематическим наблюдениям над многочисленными самосадочными соляными бассейнами в природных условиях, а с другой стороны, пользуясь физико-химическим методом построения диаграмм состояния сложных равновесных систем, удалось установить последовательность кристаллизации солей при испарении больших бассейнов морского типа. В результате был открыт так называемый «солнечный» путь кристаллизации солей из морской воды. М. Г. Валяшко не был в стороне от этих замечательных исследований. Он является активным участником этих славных исследований по физической химии геологических процессов. Вот почему изложение общих закономерностей в образовании солей, их метаморфизация, диагенез, появление аномалий в стратиграфии донных осадков дано в книге с исключительной полнотой и на оригинальном материале. Им открыто и изучено соотношение между объемами маточных рассолов и выкристаллизовавшихся из них солей, оказавшееся весьма существенным для понимания условий кристаллизации солей на последних стадиях сгущения морской воды и позволившее

рассмотреть этот процесс с точки зрения баланса масс и объемов.

Образованию калийных месторождений уделено наибольшее внимание. Приводится обширный материал практически по всем известным месторождениям Союза и многих зарубежных стран. Пользуясь «солнечной» диаграммой и учением о метаморфизации природных вод, приводится подробный анализ развития самосадочных бассейнов, которое приводило к формированию месторождений калийных солей в течение длительной жизни Земли.

Автор определяет геологические условия, необходимые для образования отложений солей калия, и считает одним из главных условий неравномерный прогиб территории солеотложения.

Несмотря на большой размер книги, благодаря многим диаграммам и рисункам она читается легко. Книга несомненно окажет влияние на методы поисков отложений калийных солей среди галитовых толщ, она скажется на дальнейшем развитии этой области знания и будет содействовать более широкому применению физической химии к исследованию природных процессов.

Поэтому следует рекомендовать ознакомиться с книгой прежде всего химикам, геологам и инженерам, имеющим отношение к поискам, разведке и эксплуатации соляных месторождений, а также всем, кто интересуется изучением природных процессов на физико-химической основе.

Книга явится также полезным учебным пособием при прохождении курсов геохимии и полезных ископаемых в университетах, геологоразведочных и горных институтах.

Приятно отметить, что книга М. Г. Валяшко выйдет в свет в дни, когда отмечается 100-летие со дня рождения его учителя Н. С. Курнакова.

*Академик А. П. Виноградов*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга закончена к весне 1957 г. К этому времени собрана и литература, приведенная в приложенном списке.

С 16 по 22 июня 1958 г. в Берлине состоялся Международный симпозиум, посвященный минералогии, геологии, химии и технологии минеральных солей океанического происхождения, созванный по инициативе руководителя Института по исследованию минеральных солей Германской академии наук в Берлине профессора доктора Ф. Серови. В этом симпозиуме приняли участие ученые и инженеры Германской Демократической Республики, Федеративной Республики Германии, Франции, Болгарии и большая группа советских ученых и инженеров и среди них автор.

На этом симпозиуме впервые за всю историю имели возможность обменяться мнениями и вступить в дискуссию представители двух наиболее крупных школ — старой немецкой и более молодой советской. У автора состоялась специальная дискуссия с профессором доктором Г. Борхертом, являющимся в настоящий момент наиболее крупным представителем немецкой школы. В дискуссии были затронуты главным образом вопросы генезиса и формирования месторождений солей вообще и калийных, в частности. К сожалению, эта дискуссия не была застенографирована и потому не вошла в Труды симпозиума, опубликованные во Freiberger Forschungshefte A123 в 1959 г. [479].

Некоторые далеко неполные и односторонние отклики на эту дискуссию имеются в книге Г. Борхерта «Океанические соляные месторождения», вышедшей в свет в 1959 г. [480]. В настоящей книге, уже давно находившейся в издательстве, автор благодаря любезности издательства постарался внести, где возможно, добавления и ответить на замечания своего уважаемого оппонента и разъяснить ошибочность его пред-

ставлений. Но сделать это можно было лишь в самом скромном объеме, и потому автор был вынужден ограничиться только наиболее важными моментами, имеющими принципиальное значение.

При изложении материала и для анализа ряда природных процессов нами широко использована химическая диаграмма в простейших ее видах. В книге не дается специальных пояснений и методологических указаний о том, как отразить при помощи диаграммы состав раствора или твердой фазы и как анализировать тот или иной процесс. Предполагается, что читатель знаком с этим.

Если возникает необходимость ближе познакомиться с химической диаграммой, то для первого ознакомления можно рекомендовать книгу М. М. Викторова «Графические расчеты в технологии минеральных веществ». Госхимиздат, 1954 г. Там же указана литература.

Очень хорошая и полезная книга В. В. Грушвицкого «Физико-химический анализ в галургии», ОНТИ, 1937 г. стала библиографической редкостью, но ее найти можно.

Автор считает своим приятным долгом выразить самую искреннюю благодарность редактору книги академику А. П. Виноградову за целый ряд весьма ценных замечаний, доценту Е. Г. Валяшко за большую помощь при подготовке рукописи к печати и научному сотруднику В. П. Ерехович за большой труд по обработке всего табличного материала и рисунков.

# ВВЕДЕНИЕ

Можно полагать, что представление о морском происхождении соли, обоснованное знакомством человека с соленостью морской воды, а для ряда народов и практикой получения соли из морской воды, восходит к самым истокам научного мышления человека. И тот факт, что солнце и соль у многих народов имеют близкие или даже одинаковые корни, говорит о том, что рождение соли тесно связывалось в сознании человека с солнечным испарением природных рассолов.

В отечественной научной литературе морское происхождение соляных месторождений отмечалось М. В. Ломоносовым [233]. Г. Бишоф [402] в своем курсе химической и физической геологии приводит множество доказательств в пользу этого утверждения и выдвигает теорию сгущения морской воды в участках, отгороженных песчаными косами, развитую позже К. Оксениусом в широко известную теорию барров *.

Первое количественное исследование процесса кристаллизации солей при испарении морской воды было проведено свыше 100 лет назад Г. Узильо [471]. Эта тщательно выполненная работа прочно вошла в науку, дав впервые объективный материал для суждения о порядке отложения солей в процессе сгущения морской воды, и показала, что выделение калийных солей происходит в последнюю стадию этого процесса.

Однако начало современного этапа развития представлений о формировании месторождений солей следует связать с работами Я. Г. Вант-Гоффа и его сотрудников, начатыми еще в Амстердаме, но получившими главное развитие после переезда Я. Г. Вант-Гоффа в Берлин в 1896 г.

---

* Мы здесь не касаемся представлений о вулканическом происхождении соляных месторождений, давно оставленных из-за их несостоятельности (см., напр., Ф. Лотце [446], стр. 176).

«Предполагая, а это очень вероятно, что образование естественных соляных месторождений зависит от испарения морской воды и имея в виду то обстоятельство, что в морской воде составные части содержатся по всей земле в относительно постоянном соотношении, мы можем, на основании сделанных определений, проследить процесс и изучить результат испарения морской воды, принимая во внимание ее главные составные части: хлористый натрий и сульфаты и хлориды магния и калия...». И далее: «В наших исследованиях морская вода представляет лишь особый случай (частный.— *М. В.*); из результатов предыдущего изучения можно установить теперь же порядок и характер выделяющихся продуктов для всех растворов, насыщенных хлористым натрием и содержащих любые количества калия и магния как в виде сульфатов, так и в виде хлоридов...» ([472, 78] — русский перевод, стр. 86).

В этих словах Я. Г. Вант-Гоффа лучше всего выражен его глубоко научный подход к изучению процессов солеотложения как к проявлению гетерогенных равновесий в системе, образованной компонентами морской воды. Трудно преувеличить значение этих классических исследований Я. Г. Вант-Гоффа, открывших новую эпоху в приложении физической химии к познанию геологических процессов.

Изучение диаграмм состояния сложных равновесных систем с целью получения точных представлений о качественной и количественной стороне превращений получило весьма широкое распространение. Этот путь и сейчас является одним из наиболее действенных объективных методов генетической минералогии и геохимии.

За очень короткий срок (12 лет) благодаря гению Я. Г. Вант-Гоффа, всегда умевшего найти в исследованиях главное направление, были получены основные данные, характеризующие равновесия в системе $Na$, $Mg$, $K$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$. Кроме того, были исследованы условия образования ряда кальциевых минералов при внесении иона кальция в растворы этой системы и ряд превращений боратов. Первоначально выбранная изотерма $+25°C$ оказалась недостаточной для объяснения парагенезисов соляных минералов, встреченных в месторождениях Германии, поэтому Я. Г. Вант-Гоффом и его сотрудниками была изучена также и изотерма $+83°C$ — температура, при которой в этой системе исчезает поле каинита, не обнаруженного в германских месторождениях в качестве главного породообразующего минерала.

На основании этих исследований была построена химическая диаграмма равновесий в системе, образованной главны-

ми компонентами морской воды (позже уточненная рядом исследователей), дающая точное представление о парагенетических соотношениях соляных минералов и об условиях, при которых они могли образоваться.

В применении к соляным месторождениям диаграмма Я. Г. Вант-Гоффа, вытекающие из нее парагенезисы соляных минералов и условия их образования послужили основой для всех дальнейших гипотез и теорий происхождения месторождений калийных солей.

Однако различный характер разрезов отдельных участков распространения цехштейновых солей в Германии, отсутствие первичного каинита, наличие парагенезисов сильвин-кизерит, отсутствие в ряде участков сульфатов магния, бо́льшее количество галита в отложениях калийных солей, чем то следует из состава соответствующих рассолов, и многие другие особенности реальных месторождений не укладывались в принятую схему прямого испарения морской воды. Необходимость объяснить происхождение реальных месторождений вызвала к жизни большое число гипотез, которые пытались привести в согласие геологический материал с физико-химическими требованиями.

Остановимся кратко на главнейших из них.

С. Аррениусом и Р. Лахманом [398] была предложена так называемая теория термометаморфизма, которая в дальнейшем была обоснована и развита Э. Иенекс, М. Розца и др. Согласно этой теории, сформированное месторождение могло опускаться на такие глубины, при которых его температура должна была повыситься до 80°С и больше. При таких температурах часть гидратов обезвоживалась, а образовавшиеся рассолы производили целый ряд превращений в первоначальном минералогическом составе месторождений. Перед последующим поднятием и связанным с этим охлаждением маточные рассолы оказывались отжатыми. Эта теория с теми или иными поправками принимается многими исследователями и в настоящее время (О. Круль, И. Д'Анс, Г. Борхерт и др.).

Г. Эвердингом [414] была выдвинута так называемая десцендентная теория, относившая большинство превращений за счет размывов и переотложений солей в процессе формирования. Так, по Эвердингу, хартзальц образовался из карналлита с кизеритом за счет разложения первого водой с образованием сильвина, а хлористый магний ушел в растворенном состоянии. Бессульфатные сильвиниты образовались за счет дальнейшего размыва хартзальца и различной скорости растворения сильвина и кизерита. В последнее время переотложе-

ние доказано для некоторых участков молодой пачки солей по содержанию в них брома [396].

Э. Фульда [418], считая незыблемым физико-химические данные об области существования отдельных минералов, ищет объяснений обнаруженным отличиям не в последующих превращениях, а в особых условиях, при которых происходило формирование этих отложений. Опираясь на данные Калесцинского, наблюдавшего нагревание рассолов озера Медве в Венгрии и выше 70°, он допускает существование таких температур в период садки солей в цехштейновом море, причем полагает, что в отдельных частях бассейна температура была различной.

Г. Борхерт [405, 406, 480] объяснял наблюдающиеся отличия в минералогических ассоциациях и их смене тем, что в природе процессы кристаллизации солей идут не в строго изотермических, а в политермических условиях. По мнению автора, всегда существует перепад температур от глубоких частей бассейна, где температура ниже, к мелким частям, где температура выше. В более холодных частях бассейна, по мнению Г. Борхерта, должны кристаллизоваться одни ассоциации минералов и в иной последовательности, чем в более теплой. Все эти выводы автор базирует на данных опытов, проведенных им в лаборатории по кристаллизации соляных растворов сложного состава в длинных (длиной до 70 *см*) неглубоких (4—5 *см*) ваннах, подогревающихся горелкой с одного края. На основании этих опытов автор приходит к выводу о заметном отличии положения полей кристаллизации отдельных минералов. Это, пожалуй, первая попытка среди немецкой школы отыскать какие-то специфические условия для природных процессов, отражающиеся на физико-химической сущности. В последнее время Г. Борхерт снова склоняется к большей роли вторичных процессов (см. ниже гл. VI) [407, 480].

Общим для всех этих гипотез является то, что они принимают за первоисточник солей океаническую воду, близкую к современному составу, а несогласия с физико-химическими данными в большинстве своем стремятся объяснить вторичными процессами термо-, динамо- или гидрометаморфизма или же особыми, трудно мыслимыми в таких масштабах, температурными условиями. Только в работах Е. Штурмфеля и И. Д'Анса, относящихся к 1943 и 1947 гг., и пожалуй, Г. Борхерта (1940 г.) впервые в немецкой литературе признается возможность потери иона $SO_4''$ водой бассейна, из которой впоследствии выделились соли [396, 405, 468]

Особняком стоит теория Иоганна Вальтера [77], также считавшего, что источником солей соляных месторождений является морская вода, которая первоначально засоляет твердые отложения, а уже затем, когда местность сделается бессточной пустыней, эти соли, собираясь во впадины, образуют месторождения.

Несколько иначе развивалась исследовательская мысль у нас в России. Первыми объектами, которые привлекли внимание исследователей, были не ископаемые месторождения солей, как на Западе, а соляные озера. Великие экспедиции Петербургской академии наук второй половины XVIII в., осуществленные академиками И. Лепехиным [219], С. Гмелиным [114], П. С. Палласом [269], И. Георги [423] и др., дали описания многих соляных озер Крыма, Поволжья, Заволжья, Закаспийских степей и Сибири. Эти работы, по выражению В. И. Вернадского [89, стр. 216], «открыли явление самосадочных озер, которое в сколько-нибудь близком масштабе не было доступно наблюдению в пределах тогдашнего западноевропейского культурного мира...».

В это время русскими академиками Т. Е. Ловицем и В. Г. Лаксманом * были впервые выявлены некоторые законы кристаллизации солей и открыто явление пресыщения [232] **.

При изучении соляных озер первоначально обращалось внимание только на состав твердых отложений, т. е. на то, что непосредственно интересовало промышленников. Однако очень скоро частые случаи неожиданной «порчи» соли, различное ее качество в эксплуатируемых соляных озерах, неодинаковые «урожаи» соли и многие другие явления привлекли внимание исследователей к рассолу, из которого выделяются эти соли.

---

* Г. Лаксман. О поведении солей в тепле и холоде в применении к соляному делу в Сибири. Рукопись Ц. Арх. АН СССР (по любезному сообщению Н. М. Раскина).

** Интересно отметить, что изучение египетских самосадочных содовых озер и образования в них соды дало творцу химической механики К. Л. Бертолле, занимавшемуся их изучением во время военной экспедиции Наполеона Бонапарта в Египте, наглядное подтверждение его мысли о том, что обменное разложение есть результат подвижного равновесия двух противоположно направленных реакций обмена [17]. К. Л. Бертолле и Г. Монжу была поручена организация научной части экспедиции, «чтобы оценить все выгоды, которые от этого... могли извлечь геология и искусство» (Андреосси. Мемуары. Перевод Г. И. Сливинской [5], стр. 323).

Уже Гебель [426] объяснял образование глауберовой соли в соляных озерах протекающей в рассолах реакцией обмена.

$$2NaCl + MgSO_4 \rightleftarrows MgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Этой же реакцией Г. Федченко [336], изучавший соляные озера Крыма и Заволжья, объяснял сложность состава находимых в них солей.

В 1880 г. появляются две замечательные работы Л. Першке [286] и А. Вернго [87], в которых независимо друг от друга авторы приходят к выводу о том, что различия в составе рапы лиманных озер Черноморского побережья вызваны воздействием на них вод суши.

К концу XIX в. вместе с интенсивным развитием промышленности в России увеличивается число работ по исследованию наших соляных озер. Появляются работы В. В. Марковникова, В. А. Алешицына, В. М. Гаркема, А. А. Бобятинского М. О. Лемпицкого, В. П. Аникина, Н. С. Курнакова, А. А. Лебединцева и др. [4, 6, 21, 103, 104, 105, 194, 195, 202, 216, 217, 218, 238, 239]. Из всех этих работ, давших новый большой фактический материал, наибольшее значение для дальнейших исследований имели работы А. А. Лебединцева и Н. С. Курнакова.

А. А. Лебединцев, изучавший залив Кара-Богаз-Гол, впервые доказал, что там осаждается не поваренная соль, как тогда считалось, а глауберова соль. Следует напомнить, что знаменитая теория барров К. Оксеиуса, сыгравшая очень большую роль в развитии представлений об условиях формирования месторождений солей океанического происхождения, основывалась на примере Кара-Богаза как залива, садящего поваренную соль, т. е. в те времена на ошибочных утверждениях.

Открытие садки глауберовой соли в Кара-Богазе привлекло внимание Н. С. Курнакова, который совместно с С. Ф. Жемчужным исследует равновесия в системе $NaCl—Na_2SO_4—H_2O$ и, сопоставляя полученные данные с составом карабогазских рассолов, приходит к выводу о том, что в прежних и современных отложениях Кара-Богаза глауберова соль выделялась и выделяется чистой, без примесей NaCl [195]. Это была первая работа, где для познания процессов, протекающих в соляных самосадочных водоемах, было предпринято исследование равновесий в соответствующей системе. В дальнейшем это исследование выросло в хорошо известную классическую работу тех же авторов по изучению равновесий в четверной взаимной водной системе.

$$2NaCl + MgSO_4 \rightleftarrows MgCl_2 + Na_2SO_4$$

и приложению полученных данных к анализу процессов осаждения солей в соляных озерах. Эта работа положила начало широкому развитию исследований по изучению солевых систем у нас на родине [202, 204, 213].

Второй работой, сыгравшей большую роль в определении наших современных представлений, была небольшая заметка Н. С. Курнакова в протоколах Минералогического общества [194], в которой им были обобщены наблюдения Л. Першке, А. Вериго и свои над изменением состава рассолов соляных озер морского происхождения. Н. С. Курнаков назвал процесс потери иона $SO_4''$ процессом метаморфизации и ввел для характеристики степени его развития коэффициент метаморфизации, носящей теперь его имя.

В 1916 г. Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным эти идеи были развиты. Было введено два класса соляных рассолов: первый и второй. Первый характеризовал состав озер морского происхождения, второй — предельный случай метаморфизации морских озер, когда исчезает $SO_4''$ и в растворе начинает появляться $CaCl_2$ [203]. Эти работы твердо закрепили в науке представления о направленном изменении состава рассолов соляных водоемов и вызвали целый ряд работ по изучению этого процесса.

Крупным событием явилось открытие в 1927—1928 гг. Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым отличного от намеченного Я. Г. Вант-Гоффом для морской воды порядка кристаллизации солей в бассейнах Сакского соляного промысла, питающегося водой Черного моря. В Саках полностью отсутствовал каинит, заменяясь карналлитом. Углубленное исследование этого явления упомянутыми авторами вместе с другими сотрудниками привело к установлению особой категории равновесий, характерных для развития процессов кристаллизации солей в природе, названных Н. С. Курнаковым «солнечными». Была построена особая диаграмма, характеризующая этот вид равновесий.

Широкое развитие исследований наших минеральных богатств, начавшееся в период индустриализации страны, захватило и соляные озера и месторождения Союза. В течение 15—20 лет было проведено большое число экспедиционных исследований, охвативших главные озерные районы нашей страны. Эти экспедиции открыли огромные запасы соляного сырья в соляных озерах, обогатили науку рядом новых весьма интересных наблюдений и значительно углуби-

ли наши знания о процессах развития озер и формирования в них соляных отложений. Эти работы связаны с именами Н. С. Курнакова, С. Ф. Жемчужного, Н. И. Подкопаева, Г. Г. Уразова, В. И. Николаева, С. А. Щукарева, А. Г. Бергмана, С. З. Макарова, А. Ф. Сагайдачного, Б. Л. Исаченко, Б. Л. Ронкина, А. И. Дзенс-Литовского, Е. С. Буркссра, А. В. Николаева, В. П. Радищева, П. Т. Данильченко, М. И. Равича, В. П. Ильинского, В. М. Филиппео, И. Н. Лепешкова, Д. И. Кузнецова, Н. П. Лужной, В. Г. Кузнецова, М. А. Клочко, Д. И. Сапирштейна, А. Д. Пельша, О. Д. Кашкарова, В. М. Букштейна, А. Б. Здановского, Д. И. Рябчикова, В. С. Егорова, Б. И. Степанова, П. Н. Палея, Я. Б. Блюмберга, Д. М. Корфа, Л. В. Еловской, В. В. Микицинского, Н. И. Висягина, Н. С. Спиро, О. М. Косман, С. А. Пастак, М. И. Кучина, Ф. Ф. Бадера, Е. В. Посохова, И. Б. Фейгельсона, Ю. П. Никольской и многих других.

Первое открытое в Союзе месторождение калийных солей не содержало сульфатов магния. Г. Г. Уразов в своей замечательной работе, посвященной порядку и условиям выделения солей в Соликамском месторождении [335], с несомненностью показал, что весь ход седиментации может быть объяснен кристаллизацией солей из растворов, отвечающих по составу четверной системе: $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cl'$, $H_2O$. Им же был вычислен ориентировочный состав воды бассейна, оказавшийся весьма близким к составу морской воды, из которой удален весь $SO_4''$.

Весьма интересна работа А. Е. Рыковскова [307], который, детально проанализировав все имеющиеся в литературе материалы о бессульфатности калийных месторождений, пришел к выводу о том, что бессульфатность связана с метаморфизацией морской воды — потерей ею иона $SO_4''$. Справедливость этой точки зрения для Верхнекамского месторождения была доказана проф. Ю. В. Морачевским в его детальном исследовании геохимии Верхнекамского месторождения методом анализа нерастворимых остатков солей [242]. Им же дана первая полная схема формирования этого месторождения [244, 245].

Не останавливаясь на изложении прочих теорий, сводка которых дана в книге А. А. Иванова [156], отметим только, что характерным для отечественных теорий образования месторождений калийных солей является широкое использование идей о направленном изменении химического состава рассолов соляных бассейнов под влиянием процесса метаморфизации — явления, установленного и изученного у нас

на Родине. Таким образом, отечественная научная мысль пошла здесь своим оригинальным путем.

Небезынтересно отметить, что исторически в создании представлений об условиях формирования соляных месторождений исследовательская мысль сперва опиралась на данные наблюдения этого процесса в природе. Работы Я. Г. Вант-Гоффа показали возможность рассмотрения этих процессов, как частных случаев гетерогенных равновесий, с помощью химической диаграммы, построенной по данным физико-химических экспериментов.

Однако дальнейшее более детальное изучение хода природных процессов кристаллизации солей, уже опираясь на точное физико-химическое знание, открыло особый характер равновесий, свойственный им. Химическая диаграмма, с помощью которой изучается кристаллизация солей в озерах, должна строиться на основе не только одного лабораторного эксперимента, а с обязательной корректировкой наблюдениями и определениями в природе, что значительно повышает точность наших знаний о ходе природных процессов. Это новое направление создано трудами наших отечественных ученых и в первую очередь академика Н. С. Курнакова.

В настоящей работе, исходя из представлений о соляном бассейне, как о равновесной физико-химической системе, существующей в условиях поверхности Земли, опираясь на опыт изучения современных соляных водоемов и процессов отложения солей в них и ископаемых соляных месторождений, выясняются те условия, которые необходимы для образования месторождений калийных солей. Материалом для составления настоящей работы послужили наблюдения автора при работах по изучению соляных озер Крыма (1928—1930, 1948 гг.), юга Украины (1948 г.), дельты Волги (1930 г.), Заволжья (1951—1952 гг.), Урало-Эмбенского района (1932, 1933, 1938 гг.), Северного Приаралья (1938 г.), плато Устюрт (1938 г.), Хорезма (1938 г.), юга Казахстана (1942—1943, 1952 гг.), Западной Сибири (1931—1932 гг.) и ископаемых месторождений, Верхнекамского (1930 г.), Урало-Эмбенского (1940—1948, 1956 гг.), Прикарпатских (1946—1953 гг.) и др.

Исследуя многочисленные соляные озера, автор стремился отыскать и выявить те общие факторы, которые играют определяющую роль в развитии соляных бассейнов и формировании в них соляных отложений. Некоторые из этих факторов требовали для своего уточнения проведения специаль-

ных исследований и затраты многих лет напряженного труда целого коллектива*.

К главнейшим вопросам, которые были подвергнуты специальному исследованию и вошли в настоящую работу, относятся:

1. Общие закономерности формирования химического состава соляных природных вод.

2. Уточнение представлений о процессе метаморфизации, изучение направления и хода этого процесса в водоемах с рассолами различного химического типа.

3. Рациональная классификация соляных бассейнов.

4. Уточнение метастабильных состояний, отвечающих ходу природных процессов кристаллизации калийных солей из морской воды.

5. Реальные условия, необходимые для выделения и сохранения кристаллизующихся солей в донной фазе.

6. Выяснение соотношений между объемами жидких и твердых фаз в процессе испарения рассолов и кристаллизации солей.

7. Изучение поведения отдельных ионов, в частности, калия, брома и др.

С 1942 г. автор занимался изучением геохимии ископаемых месторождений сперва Зауральских, а позже Предкарпатских и других отечественных месторождений калийных солей. Более близкое знакомство с ископаемыми месторождениями выдвинуло целый ряд новых вопросов, в разрешении которых очень большую пользу оказало знакомство с современными соляными озерами и знание метастабильных состояний, свойственных природным процессам. Это привело к мысли о целесообразности пересмотра существующих представлений об условиях, необходимых для образования отложений солей в геологическом прошлом.

---

* В этих работах принимал участие большой коллектив исследователей и прежде всего сотрудники геохимической лаборатории Института галургии, которой автор руководил с 1945 по 1957 г.

В разное время в работах принимали участие: Т. К. Айдаров, Т. В. Галаховская, Н. В. Грек, В. П. Ерехович, О. М. Косман, К. В. Кострюкова, Н. И. Луи, Т. В. Мандрыкина (Розенкевич), А. А. Нечаева, Г. К. Пельш, Е. М. Петрова, Т. Б. Поленова, А. И. Соколова, Е. Ф. Соловьева, В. Ф. Смачная, А. И. Спирягина, О. С. Татишева, Я. И. Тычино, Р. Э. Шлеймович и др. Всем перечисленным товарищам, чьи труды много содействовали успешному решению ряда вопросов, автор приносит самую искреннюю благодарность.

В соответствии с поставленной задачей в главе I излагаются данные об общих закономерностях формирования соляных вод, наиболее распространенных их видах и направлениях дальнейшего изменения их состава, когда они уже собраны в соляной бассейн. Отдельно рассматривается гидрохимия калия. Таким образом, в этой главе разбираются процессы, определяющие состав рапы бассейна в подготовительную стадию его развития.

Во второй главе на примере современных соляных озер рассматриваются закономерности развития самосадочного бассейна, происходящие в нем процессы и условия формирования соляных отложений.

Третья глава посвящена порядку кристаллизации солей при испарении морской воды, уточнению метастабильной диаграммы и выяснению с помощью предложенного автором графического метода хода процесса отложения солей при формировании калийных месторождений в прошлом Земли.

В четвертой главе выясняются объемные соотношения между жидкой и твердыми фазами в процессе сгущения морской воды и роль этих соотношений в формировании соляных отложений в современных и ископаемых соляных бассейнах.

Пятая глава излагает соображения об условиях образования месторождений калийных солей Предкарпатья, как они представляются на основании геохимического изучения этих месторождений.

В шестой главе разобраны условия, которые необходимы для образования месторождений калийно-магнезиальных солей, и дано их сопоставление с современными геологическими представлениями. Некоторое внимание уделено разбору процессов, приводящих отложившиеся на дне бассейна осадки к тому состоянию, в котором мы их находим в недрах, когда вскрываем месторождение, т. е. вопросам диагенеза и эпигенеза.

Автор надеется, что высказанные им соображения об условиях формирования месторождений калийно-магнезиальных солей учитывают по возможности все стороны явления, и поскольку они опираются в основных своих положениях на физико-химические закономерности, то являются достаточно объективными.

Некоторой гарантией того, что автору удалось избежать односторонности, является работа в коллективе специалистов солевиков разного профиля. Обмен мнениями и живое обсуждение отдельных идей и положений всегда позволяло вовремя избежать ошибок и упущений. Особенно ценным был для ав-

тора обмен мнениями с Ю. В. Морачевским, М. П. Фивегом, А. Д. Пельшем, А. И. Дзенс-Литовским и другими коллегами, которым автор искренне признателен за дружескую и деловую критику.

С глубокой признательностью вспоминает автор своего учителя академика Н. С. Курнакова, охватившего своей мыслью многие разделы современного естествознания. Им же заложены основы галургии как определенной отрасли научного знания. Автор считал своим долгом по мере сил развить идеи своего учителя.

ГЛАВА I

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД СОЛЯНЫХ БАССЕЙНОВ

## § 1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СОЛЯНЫХ ВОД И ИХ ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ

Образование соляных отложений совпадает с конечной стадией миграции солей на поверхности Земли в виде природных растворов или, как их чаще называют, природных вод. При изучении формирования химического состава соляных бассейнов нам, естественно, следует обращаться к природным водам и развитию их состава в процессе повышения общей минерализации.

Рассматривая воды как растворы природных соединений, мы легко убеждаемся, что их главными компонентами являются наиболее распространенные в земной коре катионогенные и анионогенные* элементы (см. табл. 1), дающие соединения, растворимые в той или иной степени. К таковым относятся:

анионогенные: Si, P, C, S, Cl;

катионогенные: (Fe), Ca, Mg, Na, K.

Растворимость соединений, образованных главными катионогенными элементами с главными анионогенными элементами, определяет устойчивость и возможность накопления в водах данной минерализации отдельных компонентов. Рис. 1 показывает относительную роль ионов $CO_3''$ и $Ca^{\cdot\cdot}$ в формировании солевого остатка природных вод различной манерализации. Здесь по оси абсцисс в логарифмическом масштабе отложена общая минерализация воды в *мг* растворенного вещества на *кг* раствора, а по оси ординат весовое процентное

---

* Эти термины введены нами при чтении курса геохимии солей в 1942 г.

Таблица 1

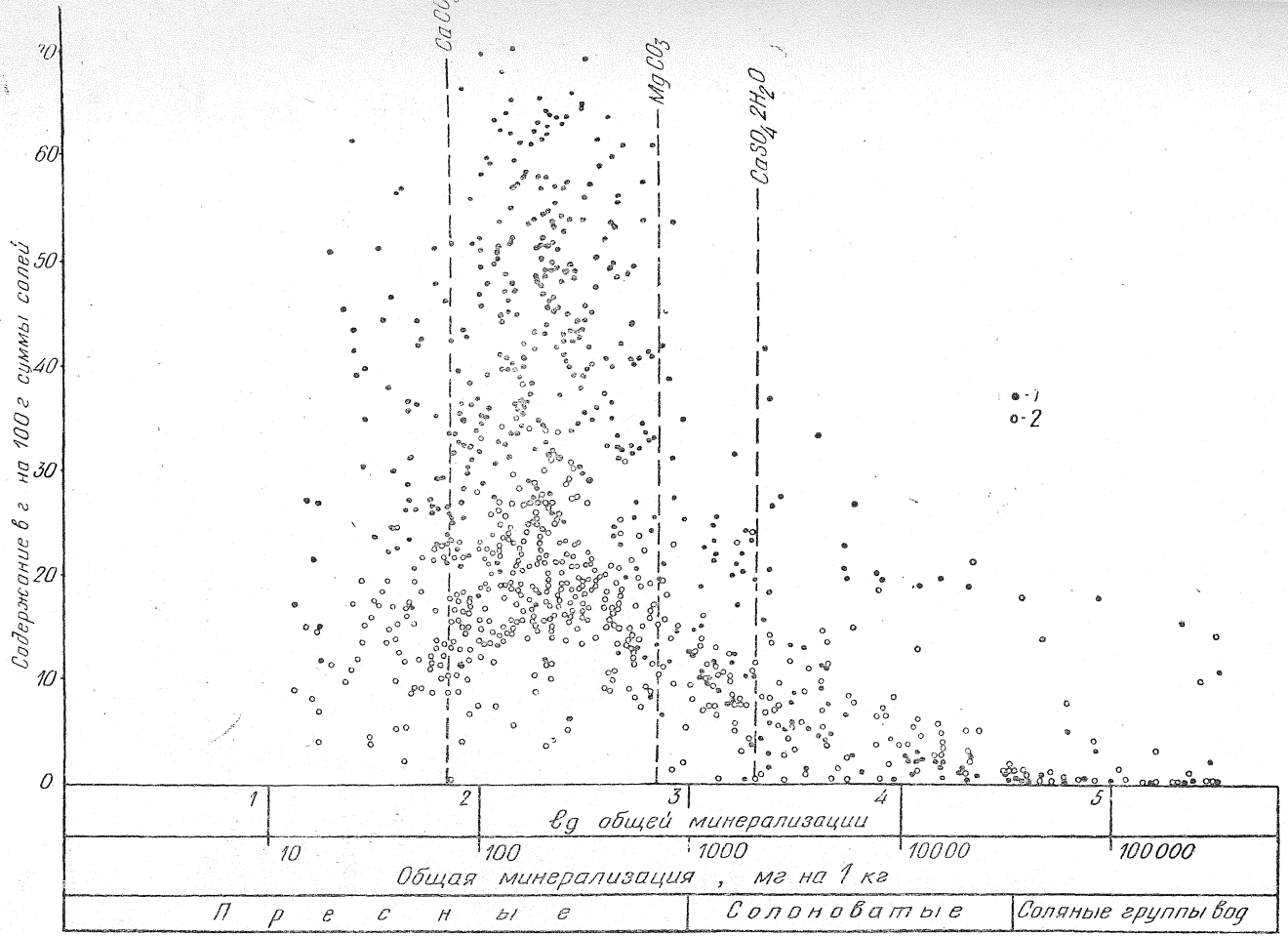
**Относительная распространенность анионогенных и катионогенных элементов в литосфере, выраженная в эквивалентах**

| | Декады | Анионогенные | Катионогенные |
|---|---|---|---|
| I | >10 | | Mg — 0,19; Ca — 0,16 |
| II | 1,0—10 | Si — 1,85 | Fe — 0,15; Na — 0,104 |
| III | 0,1—1,0 | | K — 0,06 |
| IV | $10^{-2}$—$10^{-1}$ | C — 0,06<br>P — 0,012 | Mn —0,036 |
| V | $10^{-3}$—$10^{-2}$ | S — 0,0062<br>Cl— 0,0056<br>F — 0,0042<br>N — 0,0028<br>B — 0,0014 | |
| VI | $10^{-4}$—$10^{-3}$ | | Sr — $8\cdot10^{-4}$; Li — $7{,}2\cdot10^{-4}$<br>Ba — $7\cdot10^{-4}$; Ni — $6{,}8\cdot10^{-4}$ |
| VII | $10^{-5}$—$10^{-4}$ | W — $7{,}6\cdot10^{-5}$<br>As — $2\cdot10^{-5}$<br>Br — $1{,}1\cdot10^{-5}$ | Zn — $6{,}1\cdot10^{-4}$; Cu — $3{,}1\cdot10^{-4}$<br>Rb — $9{,}5\cdot10^{-5}$<br>Co — $9{,}5\cdot10^{-5}$ |
| VIII | $10^{-6}$—$10^{-5}$ | | Pb — $1{,}2\cdot10^{-5}$ |
| IX | $10^{-7}$—$10^{-6}$ | J — $7{,}9\cdot10^{-7}$ | |

содержание ионов $CO_3''$ (точки) и $Ca^{\cdot\cdot}$ (кружочки) в солевом остатке воды. Как только общая минерализация воды достигает растворимости соединения, образованного ионом $CO_3''$ с наиболее распространенными катионогенными элементами $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ (вертикальные пунктирные линии), так при дальнейшем увеличении минерализации воды резко начинает снижаться роль данного иона в формировании солевого остатка. Это отчетливо можно проследить, строя подобного рода графики и нанося на них растворимость соответствующих соединений [56, 57, 58].

Увеличение минерализации природной воды не есть процесс случайный, могущий дать воду данной минерализации любого состава, а процесс закономерный. Повышение минерализации природной воды происходит за счет накопления в ней более растворимых соединений, образованных главными ионами. В процессе повышения минерализации воды отдельные главные компоненты оказываются различно устойчивыми, и их роль в формировании химического состава солевого остатка природных вод меняется.

Это можно наглядно показать, если нанести на один график средние обобщающие кривые относительного содержания


Содержание в г на 100 г суммы солей
0
10
20
30
40
50
60
70
$CaCO_3$
$MgCO_3$
$CaSO_4 2H_2O$
1
2
3
4
5
Ед общей минерализации
10
100
1000
10000
100000
Общая минерализация, мг на 1 кг
Пресные
Солоноватые
Соляные группы вод

ионов для вод различной минерализации (рис. 2 и 3). Здесь по оси абсцисс отложен логарифм минерализации в *мг* на *кг*, а по оси ординат процентное содержание в солевом остатке воды данного иона.

Как следует из рис. 2, где каждая кривая есть результат статистической обработки большого числа анализов природных вод самого различного происхождения, по мере повышения минерализации превалирующую роль последовательно играют $SiO_3''$, за ним $CO_3''$ ($HCO_3'$), затем $SO_4''$ и в наиболее минерализованных водах $Cl'$. Отсюда для главных анионогенных элементов можно установить следующий ряд повышения устойчивости в растворенном состоянии в природных водах:

P, Si, C, S, Cl [56, 57].

На рис. 3 представлен аналогично построенный график для главных катионогенных элементов Ca, Mg и Na (железо мы здесь не рассматриваем ввиду его крайне ограниченной миграционной способности на поверхности земли) [321, 325]. Как следует из этого графика, где обобщено большое число анализов природных вод, Ca и Na оспаривают первое место, тогда как Mg почти не меняет своей относительной роли с повышением минерализации. Наименее устойчивым является K, гидрохимию которого мы рассмотрим ниже (см. § 2).

Указанные закономерности справедливы для вод поверхности и большинства вод, пропитывающих осадочную толщу. Для вод гидротермальных и вулканических эти соотношения могут не сохраниться главным образом из-за резких отличий в температуре и давлении, сказывающихся на растворимости соединений, образованных главными ионами.

Если отбросить наименее устойчивые элементы P, Si и Fe, которые играют существенную роль в формировании солевого остатка только мало минерализованных вод, то химический состав природных вод более высоких минерализаций будет характеризоваться следующим элементарным составом: H, O, C, S, Cl, Ca, Mg, Na, K.

В состав вод эти элементы входят в форме определенных ионов, в виде которых и рационально выражать состав природных вод. Тогда состав природных вод будет характеризоваться восьмикомпонентной системой

$$CO_3'', HCO_3', SO_4''*, Cl', Ca^{\cdot\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, Na^{\cdot}, K^{\cdot}, H_2O.$$

---

* Может мигрировать также в виде ионов $HS'$ и $S''$, неустойчивых в поверхностных водах.

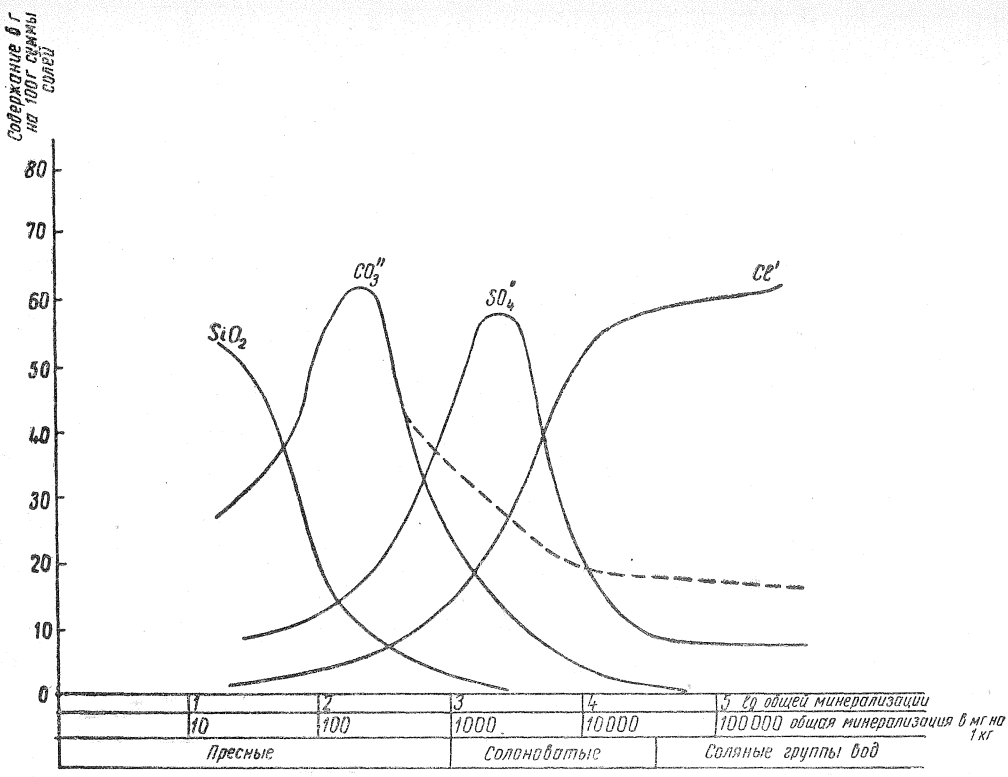



Рис. 2. Относительная роль главных анионов в формировании химического состава солевого остатка природных вод различной минерализации

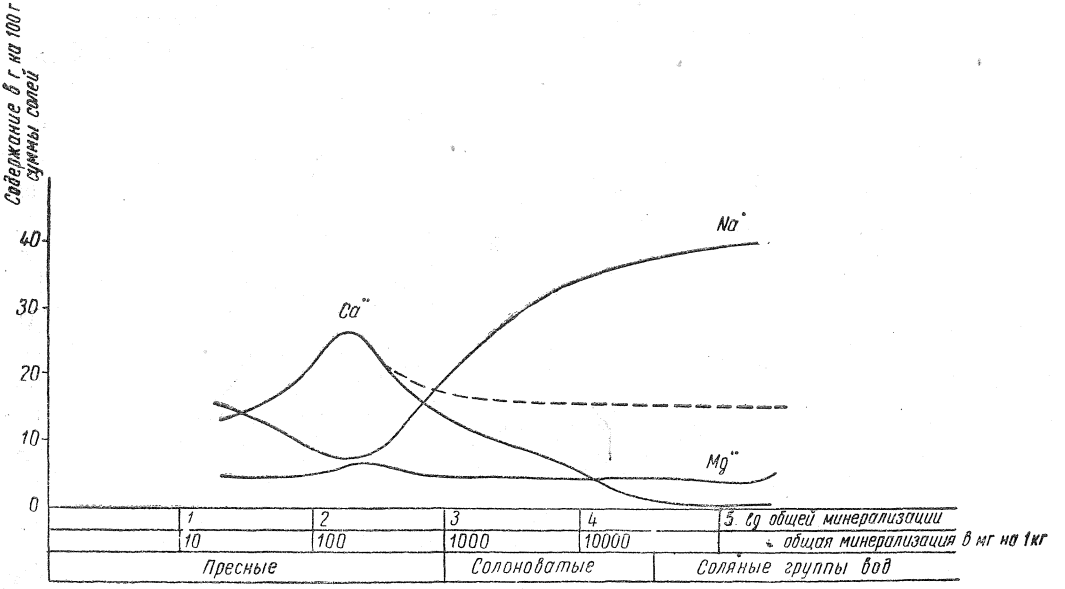



Рис. 3. Относительная роль главных катионов в формировании химического состава солевого остатка природных вод различной минерализации

Для столь сложных систем чрезвычайно затруднительно исследование происходящих в них процессов и их наглядное изображение. Естественно поэтому стремление внести возможные упрощения. В этом отношении сама природа, можно сказать, идет нам навстречу. Низкая растворимость карбонатов кальция, магния и сульфата кальция, при хорошей растворимости всех хлоридов, сульфатов натрия, магния, калия и карбонатов натрия и калия, создает благоприятные физико-химические предпосылки для выделения среди соляных вод* естественных химических типов.

В 1932 г. автор, развивая классификацию академика Н. С. Курнакова и исходя из данных о совместной растворимости, выделил три основных химических типа рассолов соляных озер: карбонатный, сульфатный и хлоридный [39, 40].

Охарактеризуем каждый из выделенных трех типов:

1. *Карбонатный, или содовый, тип.* Главными компонентами являются $CO_3''$, $HCO_3'$, $SO_4''$, $Cl'$, $Na^{\cdot}$ ($K^{\cdot}$). $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ в пределах растворимости их карбонатов. Коэффициент метаморфизации:

$$K_{\text{I}} = \frac{Na_2(K_2)\,CO_3 + Na(K)\,HCO_3}{Na_2(K_2)\,SO_4}.$$

2. *Сульфатный тип.* Главными компонентами являются $SO_4''$, $Cl'$, $Na^{\cdot}$ ($K^{\cdot}$), $Mg^{\cdot\cdot}$.

$CO_3''$ ($HCO_3'$) в пределах растворимости кальциевых и магниевых солей, $Ca^{\cdot\cdot}$ — в пределах растворимости карбоната, бикарбоната и сульфата.

Здесь можно различать два подтипа: сульфатнонатриевый, характеризующийся коэффициентом метаморфизации

$$K_{\text{II}} = \frac{Na_2(K_2)\,SO_4}{MgSO_4},$$

и сульфатномагниевый, для которого характерным коэффициентом будет так называемый коэффициент Н. С. Курнакова

$$K_{\text{мк}} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}.$$

3. *Хлоридный тип,* главными компонентами которого являются $Cl'$, $Na^{\cdot}$ ($K^{\cdot}$), $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$.

$CO_3''$ ($HCO_3'$) — в пределах растворимости кальциевых и магниевых солей.

---

* По степени минерализации мы различаем [42]: пресные воды с минерализацией до 1000 *мг/кг* (0,1%), солоноватые воды с минерализацией от 1000 до 35 000 *мг/кг* (0,1—3,5%) и соляные воды с минерализацией от 35 000 *мг/кг* и выше.

**Характерные признаки принадлежности воды к одному из главных химических типов [41, 52]** Таблица 2

| Химический тип | Подтип | При выражении анализа в эквивалентно ионной форме | | | | При выражении анализа в солевой форме | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_{n_1}=\frac{\Theta_{CO_3}''+\Theta_{HCO_3}'}{\Theta_{Ca}''+\Theta_{Mg}''}$ | $K_{n_2}=\frac{\Theta_{CO_3}''+\Theta_{HCO_3}'+\Theta_{SO_4}''}{\Theta_{Ca}''+\Theta_{Mg}''}$ | $K_{n_3}=\frac{\Theta_{CO_3}''+\Theta_{HCO_3}'+\Theta_{SO_4}''}{\Theta_{Ca}''}$ | $K_{n_4}=\frac{\Theta_{CO_3}''+\Theta_{HCO_3}'}{\Theta_{Ca}''}$ | $K_{I}=\frac{Na_2(K_2)CO_3+Na(K)HCO_3}{Na_2SO_4}$ | $K_{II}=\frac{Na_2SO_4}{MgSO_4}$ | $K_{мк}=\frac{MgSO_4}{MgCl_2}$ | $K_{III}=\frac{MgCl_2}{CaCl_2}$ |
| Карбонатный (содовый) | — | $>1$ | $\gg 1$ | $>1$ | $\gg 1$ | $n$ | $\infty$ | — | — |
| Сульфатный | Сульфатно-натриевый | $\leqslant 1$ | $>1$ | $\gg 1$ | $\leqslant 1$ | 0 | $n$ | $\infty$ | — |
| | Сульфатно-магниевый | $\ll 1$ | $\leqslant 1$ | $\gg 1$ | $\leqslant 1$ | — | 0 | $n$ | $\infty$ |
| Хлоридный | — | $\ll 1$ | $\ll 1$ | $\leqslant 1$ | $<1$ | | — | 0 | $n$ |

Примечание: $\Theta_{CO_3}''$ — обозначает содержание эквивалентов того иона, который указан в индексе,

$Na_2SO_4$ — весовое процентное содержание соли,

$n$ — число больше нуля и меньше бесконечности.

$SO_4''$ — в пределах растворимости кальциевой соли.

В табл. 2 даются характерные признаки принадлежности воды к одному из трех основных химических типов.

Дальнейшее изучение химического состава природных вод не только подтвердило рациональность такой классификации для вод соляных озер, но показало, что ею охватываются все соляные воды поверхности земли и ее осадочной толщи. Не подчиняются этой классификации только кислые воды, содержащие свободные соляную и серную кислоты. Такие воды, встречающиеся в вулканических источниках и кратерных озерах, малоустойчивы, и для их возникновения и существования необходимо сочетание ряда специальных условий. Этот вид минерализованных вод нельзя считать характерным для вод поверхности Земли.

Если обратиться к рисункам 2 и 3, на которых приведены обобщающие кривые, показывающие среднее содержание отдельных ионов, а следовательно, и их роль в формировании солевого остатка природных вод различной минерализации, то увидим, что для вод с минерализацией, большей 1000 *мг/кг*, линии, характеризующие роль ионов $CO_3''$ и $Ca^{\cdot\cdot}$, раздваиваются (на графиках помечено сплошной и пунктирной линиями). Раздвоение указывает на существование в природе таких условий, при которых поведение этих ионов изменяется и приводит к формированию вод различных химических типов.

Все точки, определяющие положение пунктирной линии для иона $CO_3''$ (рис. 2), относятся к водам, в которых присутствуют углекислые щелочи, т. е. к водам карбонатного или содового типа. Для иона $Ca^{\cdot\cdot}$ положение пунктирной ветви определяется составом вод, для которых характерно наличие хлористого кальция и почти полное отсутствие ионов $SO_4''$, т. е. для хлоридного типа. Сплошные линии как для $CO_3''$, так и для $Ca^{\cdot\cdot}$ относятся к водам сульфатного типа.

Таким образом, статистическая обработка данных химических анализов, характеризующих участие отдельных главных ионов в формировании солевого состава вод, указывает на образование в природе тех же трех химических типов вод: карбонатного, сульфатного и хлоридного.

Существование в природе этих трех типов вод вытекает и из закономерностей, установленных при изучении растворимости в сложных равновесных системах, образованных главными компонентами природных вод. Следовательно, предложенная ранее классификация для вод соляных озер является одновременно естественной классификацией для вод поверхности Земли и значительной части осадочной толщи.

Таблица 3*

**Главные химические типы вод, условия их устойчивости, распространение в недрах и на поверхности земли**

| | Химический тип воды | Карбонатный | Сульфатный | Хлоридный |
|---|---|---|---|---|
| Условия устойчивости | Подвижность иона $Ca^{++}$ | Ограниченная подвижность кальция | Нормальная для обычных (средних) условий поверхности земли подвижность кальция | Повышенная подвижность кальция |
| | Изменение климата, содействующее переходу одного химического типа вод в другой | Усыхание → ← Увлажнение | → Усыхание → ← Увлажнение ← | Увлажнение |
| Распространение | В недрах | Зона интенсивного водообмена при хорошей промытости<br>Участки с интенсивным развитием сульфатредуцирующих бактерий | Зона интенсивного водообмена<br>*Главный тип вод зоны затрудненного водообмена* | Нижние части зоны затрудненного водообмена<br>Зона весьма затрудненного водообмена (застойные воды недр) |
| | На поверхности земли | Область распространения полевошпатовых песков во всех климатических районах<br>Северная зона выщелачивания, например, северная граница каштановых почв при увлажняющемся климате (рассоление)<br>Иловые воды при развитии сульфатредуцирующих бактерий<br>Современные и древние аллювиальные долины в засушливых районах | Подавляющая часть вод суши<br>Мировой океан, его заливы и глубины<br>Прибрежные области океана всех климатических зон | Как представитель крайних степеней метаморфизации в сухом климате<br>При повышенном вносе в водоем глинистого вещества (в сухом климате)<br>Участки с активной связью с глубинными водами |
| | Примеры современных *соляных водоемов* | Оз. Сирлс и др. озера Калифорнии<br>Челябинские озера и др. содовые *озера северной границы озерного пояса СССР*<br>Михайловские озера (Западная Сибирь), Голопристанское озеро, озера в дельте Нила | Внутренние моря и озера: Каспийское, Аральское, Тениз-Нуринский, Большое Соляное *озеро* в штате Юта (США)<br>Озера: Сакское, Кара-Богаз-Гол, Сиваши, Ран у Кетча (Индия) | Перекопские озера Крыма<br>Оз. Кзыл-яр в Крыму<br>*Оз. Доссор, озера Апшеронского* полуострова, озеро Баскунчак |

Введение естественной классификации, как мы увидим в дальнейшем, облегчает анализ процессов, протекающих в соляных водоемах, и значительно упрощает применение химических диаграмм, так как позволяет оперировать четверными или, реже, пятерными системами.

Как следует из изложенного, естественный отбор ионов, устойчивых в природных водах, может пойти, в зависимости от условий, по трем разным путям и привести к формированию трех главных химических типов вод и соответственно трех типов соляных бассейнов. В табл. 3* сведены те условия, ко-

* Эта таблица заимствована из нашей работы [58], и здесь приводится с дополнением примерами современных соляных бассейнов. При составле-

торые благоприятствуют формированию каждого из этих типов вод, указаны области в недрах и на поверхности, где отдельные типы оказываются устойчивыми, и приведены примеры существующих в настоящее время соляных бассейнов.

Если обратиться к количественной стороне и рассмотреть массы природных вод, представленных каждым из трех основных типов, и их распространенность, то оказывается, что природные условия поверхности Земли неодинаково благоприятны для их образования. Это можно видеть хотя бы из следующего. Некоторым результирующим многочисленных процессов отбора ионов, характерных для поверхности Земли до образования соляных вод, является состав воды Мирового океана, принадлежащего к сульфатному типу. К этому же типу принадлежит большинство соляных озер, а также воды внутренних морей и больших соляных озер (Аральское, Каспийское, Тенгизы Казахстана, Балхаш, Большое Соляное озеро в США и многие другие). В осадочной толще Земли наиболее устойчивым оказывается хлоридный тип, характеризующий воды наиболее древних, наиболее длительных циклов миграции.

Для анализа условий формирования соляных месторождений прошлого весьма существенно решить вопрос о том, оставались ли условия благоприятными для формирования именно сульфатного типа вод на поверхности Земли во все прошлые геологические эпохи. Поскольку вода океана во все геологические эпохи являлась источником подавляющего большинства крупных соляных месторождений, этот вопрос тесно связан с изучением солевого состава вод Мирового океана в прошлом Земли (во всяком случае, начиная с палеозоя).

Выше было показано, что химический состав природных вод теснейшим образом связан с составом литосферы. А так как состав последней оставался тем же, то теми же должны были оставаться и главные компоненты природных вод.

С момента появления в атмосфере кислорода и развития жизни на Земле миграционная форма главных компонентов оставалась неизменной.

Состав воды океана всегда являлся некоторым средним результирующим, поэтому для него оставалось справедливым

нии этой таблицы, помимо собственных данных, учтены и использованы данные работ: О. А. Алекина [1, 2], А. Н. Бунеева [29, 31], П. П. Воронкова [101], К. К. Гедройца [106], А. В. Грабау [428], А. И. Дзенс-Литовского [129, 139], Н. К. Игнатовича [158, 159], О. Д. Кашкарова (1945), Ф. В. Кларка [410], В. А. Ковда [174, 175], П. Н. Палея [273], Б. Б. Полынова [293], Н. М. Страхова [322], В. А. Сулина [331], Н. В. Тагеевой [332], Н. И. Толстихина [333], С. А. Щукарева [372, 373].

положение, которое было отмечено выше, что с увеличением минерализации закономерно меняется и химический состав растворенных солей. Сохраняются более растворимые, более устойчивые в растворе ионы; наоборот, выпадают в твердую фазу менее устойчивые. Нет никаких оснований полагать, что эта закономерность была иной в прежние геологические эпохи, а отсюда следует вывод, что океан на протяжении длительной истории геологического времени (во всяком случае, с кембрия) принадлежал к сульфатному типу. Об этом говорят и такие факты, как нахождение гипсов в галогенных фациях кембрия, нахождение сульфатов магния в соляных отложениях Соляного Кряжа в Пакистане (относимого к кембрийскому возрасту), в отложениях пермского возраста и многие другие.

Таким образом, принадлежность океана к сульфатному типу за этот период геологической истории Земли не вызывает сомнений. Остается неясным вопрос о химическом составе вод океана: был ли он тем же, что и теперь, или соотношение компонентов было иным.

Сейчас мы можем с большой степенью достоверности утверждать, что соотношение между $Cl'$ и $Br'$ в океане было тем же, что и в современном. Об этом говорят значения бромхлорного коэффициента ископаемых соляных отложений [66, 92, 440].

Исходя из закономерностей миграции калия и его накопления в соляных водах, равно как и из состава ископаемых месторождений солей, следует, что отношение $Na^{\cdot}$: $K^{\cdot}$ в океане сохранялось приблизительно тем же. Натрий всегда резко превалировал над калием.

Содержание магния, мало меняющего свою относительную роль с увеличением минерализации, не должно было резко измениться. Несколько более спорен вопрос об относительном содержании сульфатов.

Сульфаты могли накопиться в океанической воде только после появления в атмосфере достаточного количества кислорода, что, видимо, произошло к началу палеозоя. В этот период и происходило постепенное накопление в водах океана $SO_4''$. Однако этот процесс не мог продолжаться непрерывно, как это трактует Л. К. Блинов [18]. Так как ион $SO_4''$ не обладает такой же устойчивостью, как $Cl'$, он в процессе длительной миграции легко извлекается из воды в виде гипса (распространенность кальция много больше распространенности серы) или же путем сульфатредукции. Повышение количества $SO_4''$ характерно лишь для коротких циклов миграции, поэтому прогрессивное увеличение содержания $SO_4''$ в водах океана

мало вероятно. Наоборот, весь имеющийся фактический материал по составу соляных отложений говорит нам о том, что ион $SO_4''$ является легко исчезающим ионом (об этом ниже), и правильнее всего, как нам кажется, считать его содержание в океане, начиная с палеозоя, близким к современному. Количество растворенного кальция и $CO_3''$ в водах океана к началу палеозоя, по-видимому, также успело приблизиться к современному.

Все это может свидетельствовать о том, что химический состав вод океана очень мало менялся с начала палеозоя.

К близким выводам пришел в 1921 г. Я. В. Самойлов, рассчитавший вероятный состав цехштейнового моря по мощности и составу отложений калийных солей в Стассфурте. По его данным, океан был также сульфатным, несколько более богат $Na^{\cdot}$ и $Cl'$ и беднее $Mg^{\cdot\cdot}$ и $K^{\cdot}$ [313].

Эволюции состава вод океана посвящено большое количество работ, на рассмотрении которых мы здесь останавливаться не можем, не отвлекаясь от нашей основной темы.

Резюмируя изложенное, можно сказать следующее:

1. Развитие природных вод на поверхности Земли приводит к образованию соляных водоемов трех химических типов карбонатного, сульфатного и хлоридного.

2. Наиболее благоприятны на поверхности Земли условия для образования сульфатного типа водоемов. К сульфатному типу относятся и воды океана. С этим же типом вод связано образование большинства крупных соляных месторождений.

3. Состав воды океана начиная с кембрия менялся относительно мало.

## § 2. ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ КАЛИЯ В ВОДАХ ЗЕМЛИ

Перед тем как перейти к рассмотрению закономерностей изменения химического состава вод соляных бассейнов, следует несколько слов сказать об условиях и особенностях накопления калия в водах поверхности Земли.

Хорошая растворимость соединений, образованных калием, с главными анионогенными элементами, близкие химические свойства K и Na, одинаковая распространенность (кларк Na 2, 64, а кларк K 2, 60) позволяют предполагать их одинаковую роль в формировании солевого состава природных вод. Однако, как показывают наблюдения, судьбы K и Na в геологической истории Земли и особенно в гипергенных процессах различны, иллюстрацией чего могут служить следующие данные, заимствованные из работы Б. Б. Полынова [293] (для

наглядности содержание K рассчитано по отношению к Na, принятому везде за 100).

| | Массивные породы | Речная вода | Океаническая вода |
|---|---|---|---|
| Na | 100 | 100 | 100 |
| K | 90 | 33 | 3 |

Отставание K от Na в речных водах объясняется Б. Б. Полыновым [293] различной подвижностью этих элементов в коре выветривания, что в свою очередь связано с более медленным разрушением и большей стойкостью первичных калийных минералов по сравнению с натриевыми, равно как и с тем, что калий быстрее образует в коре выветривания труднорастворимые соединения.

В. М. Гольдшмидт с сотрудниками, исследуя распространение щелочных металлов в различных породах и морской воде, приводит следующие данные:

| | Изверженные породы, % | Морская вода, % | Глинистые осадки, % |
|---|---|---|---|
| Li | 0,005 | 0,000007 | 0,005 |
| Na | 2 83 | 1,07 | 1.0 |
| K | 2,60 | 0,038 | 2 6 |
| Rb | 0,03 | 0,00002 | 0,04 |
| Cs | 0,001 | (0,0000002) | 0,001 |

и на основании их анализа приходит к выводу о том, «что элементы калий, рубидий, цезий, так же как и литий, в значительной части избегают морской воды, благодаря процессам адсорбции, которые удерживают в глинистых осадках калий и в еще более сильной степени редкие щелочные металлы» [116, стр. 191].

А. Е. Ферсман [342] считает характерным для гипергенной стадии миграции калия: а) адсорбцию его илами, глинами, почвами, из-за чего до океана доходит лишь 0,002 от калия, поступающего в цикл выветривания из первичных пород, б) накопление $K^{\cdot}$ вместе с $Mg^{\cdot\cdot}$ в осадочных рассолах.

А. В. Николаев [252] связывает потерю калия со своеобразным механизмом диффузионного рассеяния элементов, дающих легко растворимые в воде соединения и менее гидратированные, чем $Na^{\cdot}$ и $Cl'$, ионы, обладающие большей электрохимической подвижностью и большим коэффициентом диффузии. В связи с этим, по А. В. Николаеву, калий легче вытесняется в окружающие глинистые породы и труднее из них извлекается.

А. И. Дзенс-Литовский и Н. Н. Дзенс-Литовская также объясняют меньшую роль калия большей стойкостью его пер-

вичных и вторичных минералов в коре выветривания. Второй причиной указанные авторы считают радиоактивность калия, «в результате которой создается неполная обратимость круговых процессов миграции калия...» [139, стр. 8].

В. С. Соболев [316] считает, что вся особенность в экзогенной миграции калия связана с его избирательным поглощением силикатными коллоидами, характерными для поверхностных слоев земной коры.

В. И. Вернадский [88], анализируя роль живого вещества в земной коре, указывает, что оно концентрирует калий по отношению к гидросфере в $n \cdot 10$ раз.

Эту мысль дальше развил А. П. Виноградов. По его данным [90], отношение Na : K в литосфере 1 : 1, в морской воде 100 : 1, в живом веществе 1 : 10. Следовательно, живое вещество должно играть заметную роль в миграции калия. Если принять, что масса живого вещества, по А. П. Виноградову, равна $n \cdot 10^{14}$ *т*, среднее содержание в нем калия $3 \cdot 10^{-1}$% [90], то общая масса K в живом веществе определяется $3 \cdot 10^{11}$ *т*. Интересно сравнить это количество активного калия с тем его количеством, которое накоплено в гидросфере. Масса гидросферы равна приблизительно $1{,}4 \cdot 10^{18}$ *т* [90]; в ней содержится 0,04% калия, следовательно, общая масса K, растворенного в океане, составит $\frac{1{,}4 \cdot 10^{18} \cdot 0{,}04}{100} = 5{,}6 \cdot 10^{14}$ *т*. Таким образом, в живом веществе содержится $0{,}n$% всего калия гидросферы.

Если учесть большую активность живого вещества и быстрый обмен с окружающей средой, то становится ясной огромная роль живого вещества в миграции калия. Это особенно отчетливо видно из следующих данных, заимствованных нами из работ А. П. Виноградова [90, 94].

| | Литосфера, вес. % | Почва, вес. % | Живое вещество, вес. % | Гидросфера, вес. % |
|---|---|---|---|---|
| Na | 2,64 | 0,63 | 0,02 | 1,056 |
| K | 2,60 | 1,36 | 0,3 | 0,038 |

Судя по всем приведенным здесь данным, два фактора — повышенная адсорбция коллоидными минералами* и потребность в калии живого вещества — определяют поведение калия в зоне гипергенеза и не могут не сказаться на ходе его накопления в природных водах. Как можно было видеть на примере гидросферы, количество калия, доходящее до нее, во много раз меньше, чем натрия. Интересно проследить, каково

* В весьма интересной монографии Ф. В. Чухрова [360] этому вопросу почти не уделяется внимания.

поведение калия в водах различной минерализации. С этой целью автором совместно с В. П. Ерехович собран и обработан материал по содержанию калия в водах земной коры.

На рис. 4 по оси ординат отложено относительное содержание калия в 1000 *г* солевого остатка природных вод

$$K_К = \frac{К \cdot 1000}{\Sigma_{сол}},$$

а по оси абсцисс логарифм минерализации. Из графика следует, что в пресных водах наблюдаются относительно высокие содержания калия, причем тем более высокие, чем меньше минерализация. Так, например, в оз. Сен Готард (Швейцария) при минерализации 4,3 *мг/кг* калия содержится 15,97% ($K_К$= 159,7) от суммы солей в оз. Люцендро (Швейцария) — 12,95% ($K_К$= 129,5) при минерализации 6,8 *мг/кг*. В таких же альпийских озерах — в оз. Шампе 4,8% ($K_К$ = 48) при минерализации 26,9 *мг/кг*, а в оз. Дово 2,49% ($K_К$= 24,9) при минерализации 63,9 *мг/кг* [411]. Но и здесь отмечаются значительные колебания в содержании калия. Резкое снижение относительной роли калия в формировании химического состава природных вод начинается при достижении водами минерализации 600—1000 *мг/кг*. Весьма интересно, что такое падение относительного содержания калия при этих минерализациях отмечается как для поверхностных, так и для подземных вод. Для последних процессы адсорбции калия должны были играть бóльшую роль. Для вод поверхностных, видимо, эту роль выполняет живое вещество.

Начиная с минерализации 1000 *мг/кг*, относительное содержание калия снижается до 0,2—0,4% ($K_К$ = 2—4) и остается таким до того момента, пока не образуются рассолы, насыщенные хлористым натрием, и начнется его выделение в твердую фазу. С этого момента содержание калия начинает быстро возрастать и достигает 5—6% ($K_К$ = 50—60) к моменту начала кристаллизации калийных солей, после чего снова падает, и к эвтонической точке (конечной точке кристаллизации) содержание калия снижается снова до 0,2—0,4%.

Для большей наглядности на рис. 5 показано накопление калия в процессе сгущения воды океана, Каспийского моря и Индерского озера вплоть до эвтонической точки. На оси абсцисс этого графика отложен не логарифм минерализации, а сумма солей в процентах *. Уход калия в твердую фазу из раствора здесь связан с образованием и кристаллизацией твер-

---

* Этот график заимствован из нашей работы с Я. И. Тычино.

дых калийных минералов. Первое же снижение его относительного содержания в солевом остатке связано, видимо, с поименованными выше факторами (адсорбция, живое вещество и др.).

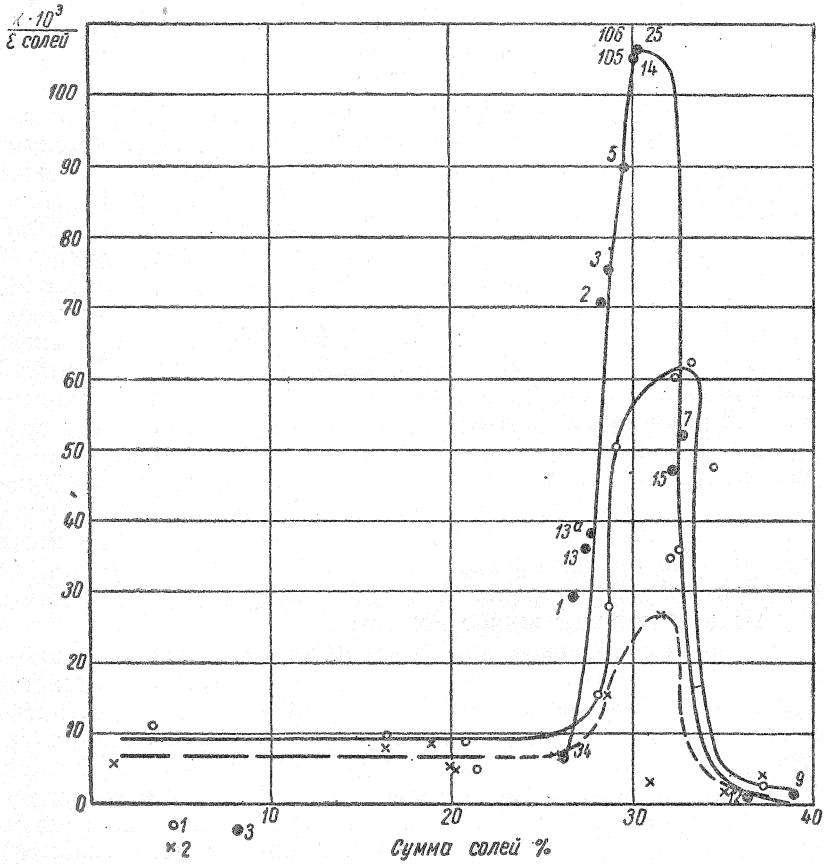



Рис. 5. Относительное содержание K в соляных водах — продуктах сгущения морской воды (*1*), воды Каспийского моря (*2*) и Индерского озера (*3*)

Примечательно также то, что калий начинает снижать свою роль в формировании химического состава природных вод как раз в тот момент, когда превалирующая роль кальция начинает падать, и эту роль получает натрий.

Однако положение точек относительного содержания ка-

лия для вод с минерализацией выше 1000 *мг/кг* дает довольно пеструю картину. Для того чтобы разобраться в закономерностях их распределения, рассмотрим роль калия в водах озер — поверхностных образованиях, имеющих некоторую массу воды определенного состава.

На графике рис. 6, построенном аналогично графику рис. 4, приведены данные по содержанию калия в озерах различной минерализации (в граммах на 1000 *г* сухого остатка — $K_К$). Как следует из этого графика, здесь так же, как и для всех прочих вод, наблюдается резкое снижение роли калия при повышении минерализации до 1000 *мг/кг*. Дальнейшее повышение минерализации не дает отчетливой картины в поведении калия, точки оказываются широко разбросанными. Значительная часть их показывает, что для большого числа озер значение $K_К$ не превышает 4—5. Для таких озер низкое значение $K_К$ сохраняется и при высоких минерализациях вплоть до начала садки NaCl, когда наступает некоторый подъем. Эти точки принадлежат в подавляющем большинстве озерам континентальным, питающимся водами, выщелачивающими окружающие породы и почвы.

Однако еще большое число точек располагается выше. Если посмотреть, каким озерам они принадлежат, то прежде всего вырисовывается группа озер, питающихся морской водой. $K_К$ для воды океана равен 11,06; для воды Черного моря — 11,6. Все озера морского происхождения имеют близкую к этой величине $K_К$ и образуют на графике определенную полосу точек с величиной $K_К$ от 10 до 17, выделяя группу более богатых калием озер.

Между этой группой озер с морским питанием и группой континентальных озер расположено значительное число точек. Эти точки принадлежат озерам смешанного питания или морского, но с активизацией одного из факторов, уводящих $K$ из раствора.

Наглядным примером образования этой группы озер могут служить озера Кзыл-Яр и Сакское — два одинакового происхождения лиманных озера, расположенных вблизи одно от другого на берегу Черного моря в Крыму.

Для оз. Сакского $K_К = \frac{K \cdot 10^3}{\Sigma сол.} = 15{,}0—17{,}4$, а для оз. Кзыл-Яр — 6,8—7,6 [201].

Оз. Кзыл-Яр расположено под большим обрывом, сложенным красными глинами, которые вносятся в него в большом количестве вешними водами и ветрами, что привело к потере рапой озера почти всего $SO_4''$. Временами озеро переходит даже в хлоридный тип, и в растворе появляется хлористый

кальций. Эти же глины, которые метаморфизовали (об этом процессе см. ниже) рапу озера; адсорбировали и калий, выведя его тем самым из раствора.

Вторым примером может служить оз. Донузлав, расположенное на западном берегу Крымского полуострова. Озеро вытянуто в длину на 30 *км* перпендикулярно к линии берега. Максимальная ширина озера 4 *км*. Озеро питается водой Черного моря, просачивающейся через пересыпь, а также путем поверхностных прорывов и втоков морской воды в озеро. В северную часть озера, наиболее удаленную от моря, втекают пресные подземные воды, опресняющие некоторые участки озера [123, 201]. Если для воды оз. Донузлав характерна величина $K_К = 11{,}67$, то для опресненной его части $K_К = 5{,}15$, т. е. заметно ниже.

Но этими тремя группами не исчерпываются все озера по характеру накопления в их водах калия. Имеются еще озера, точки содержания калия в которых на графике располагаются еще выше. Это озера, питающиеся водами, которые выщелачивают первичные породы или собирают продукты вулканической деятельности. К этой группе, наиболее богатой калием, принадлежат воды многих калифорнийских озер, в том числе оз. Сирлс, из которого, как известно, добываются калийные соли.

К этой же группе наиболее богатых калием озер относятся и озера, питающиеся водами, размывающими отложения калийных солей: у нас Индерское озеро с $K_К = 30{,}8$ и ряд озер Урало-Эмбенского района (оз. Искине и др.), в Палестине — Мертвое море $K_К = 17{,}35$.

Разобранный материал позволяет наметить некоторые общие черты в гидрохимии калия.

Калий благодаря отмеченной способности адсорбироваться коллоидными силикатами и поглощаться живым веществом не является устойчивым компонентом природных вод, несмотря на ряд благоприятных к тому предпосылок.

Степень минерализации воды может служить косвенным указателем на длительность ее существования*. Как мы видели, время, которое требуется для накопления 500—1000 *мг/кг* растворенных веществ, оказывается уже достаточным для того, чтобы главная часть калия была извлечена из раствора.

При выщелачивании первичных пород калия вымывается относительно больше, и если такие воды успевают обособить-

* Если воды не размывают ранее образованные соляные отложения или не выщелачивают засоленные породы.

ся, собраться в водоем — озеро, то такой водоем будет содержать относительно большее количество калия.

Наиболее интенсивно извлекается калий при миграции в ручьях, реках, грунтовых и подземных водах. В озерах и морях также происходит дальнейшее поглощение калия, но более медленно. Чем больше масса водоема, чем интенсивнее он питается водами, содержащими калий, тем выше в нем относительное содержание калия.

Анализ распространения калия в рассолах соляных озер Советского Союза, проведенный автором еще в 1938 г., показал, что для большинства соляных озер содержание калия меньше, чем в морской воде. Это свидетельствует о том, что извлечение калия продолжается и в соляных озерах. Относительно более богаты калием озера, которые непрерывно пополняют его запасы, поэтому повышенное содержание калия может служить поисковым признаком на источник калия, однако в каждом отдельном случае необходимо анализировать, что это за источник.

Из всего приведенного и разобранного здесь материала мы можем сделать следующие выводы.

1. Калий не является устойчивым компонентом природных вод и относительно легко из них извлекается. Калий играет подчиненную роль в формировании химического состава природных вод Земли, гораздо более низкую, чем ему соответствует по его распространенности и растворимости его главных соединений.

2. Скопления значительных масс соляных вод, относительно богатых калием, можно ждать:

а) в бассейнах, интенсивно питающихся морской водой, особенно в сухом климате, где идет быстрое повышение минерализации;

б) в бассейнах (озерах), собирающих воды, выщелачивающие кристаллические породы или собирающие продукты вулканической деятельности;

в) в бассейнах, питающихся водами, растворяющими ранее образованные месторождения калийных солей.

В этих водоемах при благоприятных климатических условиях можно ждать кристаллизации калийных солей и образования их отложений. Однако, как показывает анализ большого фактического материала, отложения калийных солей, дающие затем промышленные месторождения, образуются при испарении воды бассейнов, питающихся морской водой. В отдельных случаях, как отложения второй стадии, и в третьей группе бассейнов.

В озерах и бассейнах, питающихся водами выщелачивания осадочных пород, маловероятно образование сколько-нибудь значительных отложений солей калия.

## § 3. МЕТАМОРФИЗАЦИЯ ВОД СОЛЯНЫХ БАССЕЙНОВ

В первых двух параграфах были разобраны общие закономерности изменения химического состава природных вод в процессе их формирования и особенности в поведении калия. Следующая задача состоит в том, чтобы рассмотреть вопрос о характере и закономерностях изменения химического состава уже сформированного поверхностного соляного водоема, обладающего какой-то массой воды данного состава. Впервые отчетливо этот вопрос был поставлен в конце прошлого века сразу несколькими исследователями у нас на Родине.

Л. Першке [286], описывая соляные озера Черноморского побережья, имеющие одинаковое происхождение, объяснял различие в составе их рассолов взаимодействием последних с солями кальция, вносимыми питающими водами.

Более глубоко исследовал этот вопрос А. А. Вериго [87], изучавший состав рапы Куяльницкого и Хаджибейского лиманов около Одессы с целью получения из них глауберовой соли. Оба эти лимана морского происхождения не обнаружили в составе рапы никаких других сульфатов, кроме $CaSO_4$. Такое резкое снижение содержания $SO_4''$ А. А. Вериго объяснил взаимодействием со втекающими водами суши с образованием $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Для проверки и доказательства справедливости этой точки зрения им были поставлены специальные опыты и изучены продукты взаимодействия одних вод с другими.

В 1896 г. Н. С. Курнаков [194] объяснил этими процессами появление бессульфатных соляных озер в Крыму и назвал процесс потери ионов $SO_4''$ процессом метаморфизации. В 1916 г. им же и С. Ф. Жемчужным [203] была экспериментально показана потеря сульфат-ионов рапой Керлеутского озера при обработке ее раствором бикарбоната кальция. В осадке при этом был обнаружен $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $CaSO_4$.

Это взаимодействие связывалось с реакциями:

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

и далее после потери $SO_4''$:

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Эти реакции объясняли не только исчезновение иона $SO_4''$, но и появление в растворе $CaCl_2$.

Указанная работа окончательно закрепила в науке представление о метаморфизации соляных вод и обусловила широкое применение этого понятия при исследовании соляных озер и природных вод.

В начале 20-х гг. появляются работы, привлекающие к объяснению процессов метаморфизации идеи К. К. Гедройца о катионном обмене [298]. Это толкование процесса получило широкое развитие в работах С. А. Щукарева, создавшего коллоидно-химическую теорию соляных озер [372], а позже А. Н. Бунеева [29] и др.

Как уже отмечалось, в 1932 г. М. Г. Валяшко, рассматривая химический состав рассолов соляных озер в развитие идей Н. С. Курнакова, выделяет три основных химических типа рассола: карбонатный, сульфатный и хлоридный, устанавливает между ними генетическую связь и возможность перехода одного типа в другой под влиянием процессов метаморфизации [39]. Позже (1935—1939 гг.) тем же автором предложено различать прямой и обратный ход метаморфизации (прямой — от карбонатного через сульфатный к хлоридному, обратный — от хлоридного к карбонатному, также через сульфатный).

В конце 20-х гг. и особенно в 30-е гг. появляется ряд работ, привлекающих для объяснения процессов метаморфизации биогенные факторы (Исаченко [165], Сагайдачный [311, 312], Пельш [274, 275] и др.). В результате всех этих исследований первоначальные представления о метаморфизации как о процессе потери $SO_4''$ рассолами океанического происхождения были значительно расширены, оказались разнообразными и пути ее осуществления в природе.

В настоящее время под процессами метаморфизации мы понимаем *такое необратимое или труднообратимое изменение химического состава природных вод (рассола), которое вызывается их взаимодействием с веществом окружающей среды или воздействием живых организмов.*

Если процесс метаморфизации идет так, что происходит потеря сперва наименее устойчивых анионов, а затем более устойчивых (например, сначала теряются ионы $CO_3''$ и $HCO_3'$, а затем $SO_4''$), то такое направление мы называем прямым или метаморфизацией 1-го рода. Благоприятным для этого направления процесса является увеличение сухости климата, общей минерализации рассола, повышение миграционной способности кальция, увеличение глубины залегания, времени пребывания в недрах и уменьшение подвижности подземных и грунтовых вод (табл. 3).

Процесс метаморфизации, обогащающий воду все менее и менее устойчивыми в природных водах компонентами (например, сперва $SO_4''$, а затем $HCO_3'$ и $CO_3''$ с соответствующим изменением катионного состава), мы называем процессом обратной метаморфизации или метаморфизаций 2-го рода.

Развитию этого направления процесса благоприятствует увлажнение климата, понижение общей минерализации (обводнение), понижение подвижности Ca, увеличение подвижности вод (см. табл. 3). Суть изложенного процесса можно изобразить схемой:

$$\text{Карбонатный тип} \underset{\text{Увлажнение}}{\overset{\text{Усыхание}}{\rightleftharpoons}} \text{Сульфатный тип} \rightleftharpoons \text{Хлоридный тип}$$

Здесь стрелки слева направо указывают прямой путь метаморфизации, справа налево — обратный.

Поскольку калийные месторождения образуются из морской воды в процессе ее сгущения в условиях сухого климата, то для познания условий формирования этих месторождений наибольший интерес представляет рассмотрение процесса метаморфизации сульфатных вод в прямом направлении.

Сульфатные воды характеризуются следующим составом:

$$Na^{\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, K^{\cdot}, (Ca^{\cdot\cdot}), SO_4'', Cl', (CO_3'' \text{ и } HCO_3'), H_2O.$$

При рассмотрении хода кристаллизации легкорастворимых солей мы опускаем поставленные в скобках ионы $Ca^{\cdot\cdot}$ $CO_3''$ и $HCO_3'$, так как они не влияют на ход кристаллизации этих солей. Достигнув насыщения на первых стадиях концентрирования благодаря низкой растворимости соединений, ими образованных ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$, $2H_2O$), раствор остается насыщенным по отношению к этим ионам. Попадающие извне ионы (например, с водами суши) будут выпадать в осадок в виде $CaCO_3$ или в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в зависимости от состава и концентрации раствора. При выпадении в осадок в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ион $Ca^{\cdot\cdot}$ будет уводить из раствора и ион $SO_4''$. При систематическом вносе все новых порций иона $Ca^{\cdot\cdot}$ в сульфатный раствор, насыщенный гипсом, содержание $SO_4''$ в растворе может быть резко снижено. Внос $Ca^{\cdot\cdot}$ осуществляется в растворенном состоянии водами суши или морской водой в виде поглощенного катиона с глинистым материалом, вносимым ветром или водой, и, наконец, поступает в виде взвеси $CaCO_3$.

Уже первыми опытами А. А. Вериго [87], а затем Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного [203] была показана возможность

обессульфачивания этим путем рассолов морского происхождения и намечена схема реакции. Реакции взаимодействия карбонатов кальция с сульфатом магния (реакция Гайдингера) и с хлоридом магния (реакция Мариньяка) привлекли внимание многих исследователей, но, несмотря на неоднократные попытки их экспериментального изучения, долго не приводили к определенным результатам. Только в результате исследования О. К. Янатьевой впервые получен четкий ответ на условия протекания реакции Гайдингера [384]. Но и в работе этого автора, давшего диаграмму взаимной системы $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $CO_3''$, $SO_4''$, $H_2O$ при различных давлениях $CO_2$, не освещен вопрос хода реакции при взаимодействии ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ с растворами сульфатной системы.

Еще в 1946 г. нами было предпринято специальное экспериментальное исследование взаимодействия ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ вначале с насыщенными растворами карбонатных, сульфатных и хлоридных рассолов, а затем с разбавленными рассолами карбонатного и сульфатного типов, а также взаимодействия иона магния с насыщенными рассолами карбонатного типа *.

При лабораторных исследованиях мы стремились воспроизвести обстановку протекания процесса метаморфизации в природных соляных водоемах, применительно к которым ставились опыты. В соляные водоемы ион кальция вносится главным образом вешними водами или морской водой. Возникающее при этом разбавление ликвидируется усиленным испарением в летние месяцы. Мы воспроизводили такой «годичный цикл» изменения концентрации в течение 1—2 суток, добавляя к определенному объему насыщенного рассола (обычно около 500 *мл*) небольшой объем насыщенного раствора $Ca(HCO_3)_2$ (при метаморфизации растворов сульфатного и хлоридного типов) или разбавленных растворов $CaSO_4$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ и $MgCl_2$. Последующим изотермическим испарением при +25° до первоначального объема раствор приводился к исходной концентрации. Такая обработка повторялась столько раз, сколько было необходимо для получения в осадке достаточного для исследования количества образующейся при этом взаимодействии твердой фазы, названной нами в отличие от периодической постоянной твердой фазой **. За изменением

* Эти работы проведены автором в сотрудничестве с Т. В. Галаховской, А. А. Нечаевой, Г. К. Пельш и Е. М. Петровой в геохимической лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института галургии в период 1946—1952 гг. [54, 62, 69, 70, 71, 284, 290]. Взаимодействие твердого $CaCO_3$ с растворами сульфатного типа было выполнено в нашей лаборатории докторантом О. А. Грабовской под руководством автора [121].

** О целесообразности введения этого термина см. следующую главу.

состава твердой фазы следили, периодически просматривая ее под микроскопом. Работа велась в специальной изотермической комнате (+25°) с автоматической регулировкой температуры при непрерывном перемешивании раствора (800 *об/мин*) (рис. 7). Длительность одного опыта продолжалась 200—400 суток.

По окончании опыта раствор и твердая фаза разделялись и анализировались, а фазовый состав осадка определялся под микроскопом иммерсионным методом. Относительно большая

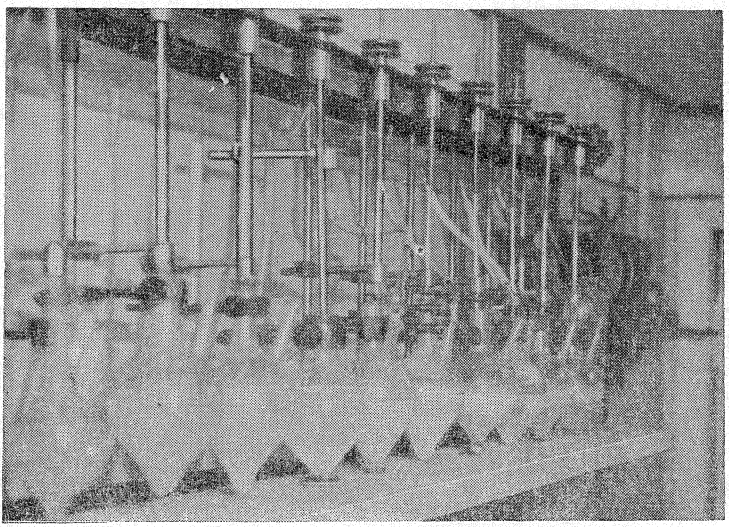


Рис. 7. Общий вид установки в изотермической камере

масса взятого раствора при сравнительно небольшой массе $Ca(HCO_3)_2$, внесенного за весь опыт (200—300 разбавлений), позволяла добиваться очень небольшого смещения фигуративной точки исходного раствора на диаграмме.

Таким способом в наших опытах изучалось взаимодействие $Ca(HCO_3)_2$ с раствором сульфатного типа определенного состава. Это дало возможность, рационально выбирая состав исходных рассолов, выяснить ход реакции и определить состав и природу выделяющихся постоянных твердых фаз для любых составов растворов при минимальной затрате времени и труда.

Мы не можем подробно излагать здесь всех данных этого многолетнего исследования, отсылая интересующихся к ори-

гинальным работам (см. выше), и лишь сделаем важные для дальнейших построений выводы.

Как показало наше исследование, главной реакцией, по которой идет взаимодействие бикарбоната кальция с растворами сульфатной системы, является реакция обменного разложения с сульфатами магния:

$$Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + Mg(HCO_3)_2.$$

Эта реакция сопровождается гидратацией $CaSO_4$ с образованием гипса:

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

и гидролизом бикарбоната магния:

$$Mg(HCO_3)_2 + H_2O \rightarrow xMg(OH)_2 \cdot MgCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

При этом гипс, а затем и основные карбонаты магния выпадают в осадок. Эта реакция суммарно может быть изображена следующим уравнением:

$$Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightleftarrows \underset{\underset{\downarrow}{CaSO_4 \cdot 2H_2O}}{CaSO_4} + \underset{\underset{\downarrow}{xMg(OH)_2 \cdot yMgCO_3 \cdot zH_2O.}}{Mg(HCO_3)_2} \qquad (1)$$

Ход этой реакции, как показали наши опыты, определяется содержанием $MgSO_4$ в растворе. При небольших содержаниях $MgSO_4$ в растворе эта реакция практически совсем не происходит, а идет только разложение бикарбоната кальция с образованием кальцита:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O. \qquad (2)$$

По мере увеличения содержания $MgSO_4$ сперва начинает кристаллизоваться гипс, а затем уже основные карбонаты магния. К этому моменту $CaCO_3$ из донной фазы практически начисто исчезает, что видно из рис. 8.

Для графического изображения полученных результатов мы воспользовались проекцией изотермы +25° системы $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$ на плоскость составов *. Сюда же наноси-

---

* Для построения диаграммы этой системы здесь и везде дальше взяты данные работы А. Д. Пельша [283].

При рассмотрении процессов метаморфизации, равно как и начальных стадий кристаллизации легкорастворимых солей из растворов сульфатного типа, можно и удобно пользоваться диаграммой четвертной системы $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$, т. е. не принимая во внимание $K^{\cdot}$, количество которо-

лись области существования постоянных минералов. Этот способ изображения дает наглядное представление о природе постоянных минералов, образующихся в любых рассолах сульфатного типа (рис. 9).

Как следует из этой диаграммы, вся поверхность насыщенных растворов системы разбивается на три области*: а) область, примыкающую к сторонам $NaCl—Na_2SO_4$ и $NaCl—MgCl_2$, где реакция (1) не получает достаточного развития. Здесь доминирующей является реакция (2) — образования и осаждения карбоната кальция;

б) область, где реакция (1) проявляется кристаллизацией гипса, но кальцит сохраняется в донной фазе;

в) третья область, где реакция (2) окончательно подавлена и превалирует реакция (1).

В донной фазе обнаруживаются гипс и основные карбонаты магния. Эта область примыкает к вершине $MgSO_4$ и занимает главную часть диаграммы.

---

го относительно невелико и его обычно пересчитывают на эквивалент Na и суммируют.

Вышеуказанный метод изображения пятерной системы с учетом указанного приема упрощения предложен А. Д. Пельшем [281] в развитие идей В. П. Радищева [302, 303, 304].

* Значения рациональных индексов, необходимых для построения линий $BB_1$ и $CC_1$ диаграммы рис. 9.

| Кривая $BB_1$ | | Кривая $CC_1$ | |
|---|---|---|---|
| $SO_4''$ | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | $Mg^{\cdot\cdot}$ |
| 100 | 2,6 | 100 | 21 |
| 90 | 2,6 | 90 | 21 |
| 70 | 2,6 | 70 | 21 |
| 50 | 2,6 | 50 | 21 |
| 30 | 2,85 | 30 | 21 |
| 20 | 3,31 | 21 | 21 |
| 10 | 5,8 | 20 | 21,5 |
| 7,4 | 7,4 | 10 | 28,4 |
| 5,04 | 10,0 | 8,8 | 30 |
| 3,3 | 20,0 | 5,15 | 40 |
| 2,2 | 30,0 | 4,45 | 50 |
| 1,7 | 50,0 | 3,4 | 70 |
| 0,82 | 70,0 | 2,6 | 90 |
| 0,60 | 90,0 | 2,35 | 100 |
| 0,55 | 100,0 | — | — |

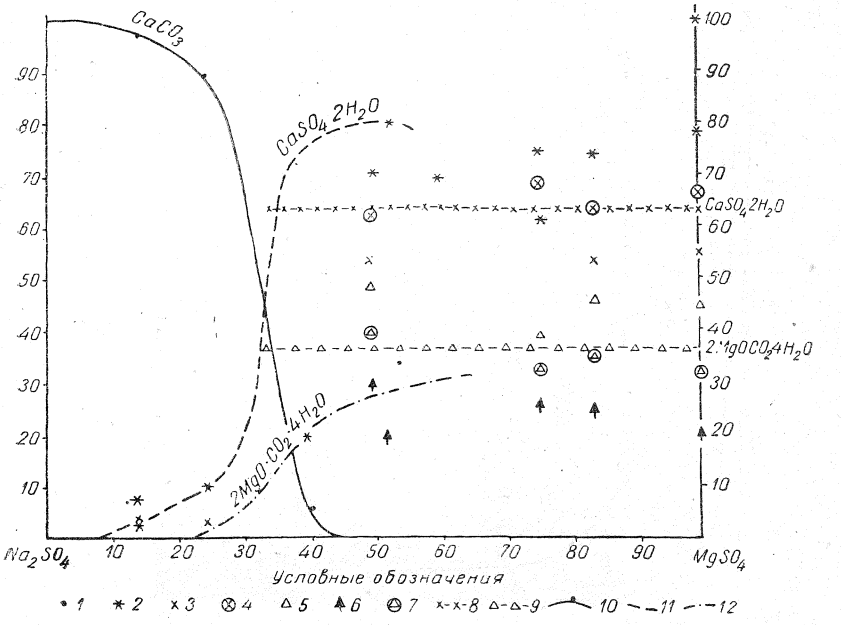



Рис. 8. График состава постоянных твердых фаз, образующихся при метаморфизации насыщенных растворов системы $Na_2SO_4 — MgSO_4 — H_2O$:

*1* — содержание кальцита в осадке постоянных твердых фаз, вес. %; *2* — содержание гипса в осадке постоянных твердых фаз; *3*—содержание гипса в осадке постоянных твердых фаз, вес. % при длительной метаморфизации; *4* — содержание гипса в осадке постоянных твердых фаз, вес. % (усредненные данные); *5*—содержание основных карбонатов магния в осадке постоянных твердых фаз, вес. %; *6* — содержание основных карбонатов магния в осадке постоянных твердых фаз, вес. % при длительной метаморфизации; *7* — содержание основных карбонатов магния в осадке постоянных твердых фаз, вес. % (усредненные данные); *8* — теоретическое содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; *9*—теоретическое содержание $2MgO \cdot CO_2 \cdot 4H_2O$; *10*—ход накопления $CaCO_3$ в осадке постоянных твердых фаз; *11*—ход накопления $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в осадке постоянных твердых фаз; *12* — ход накопления основных карбонатов магния в осадке постоянных твердых фаз

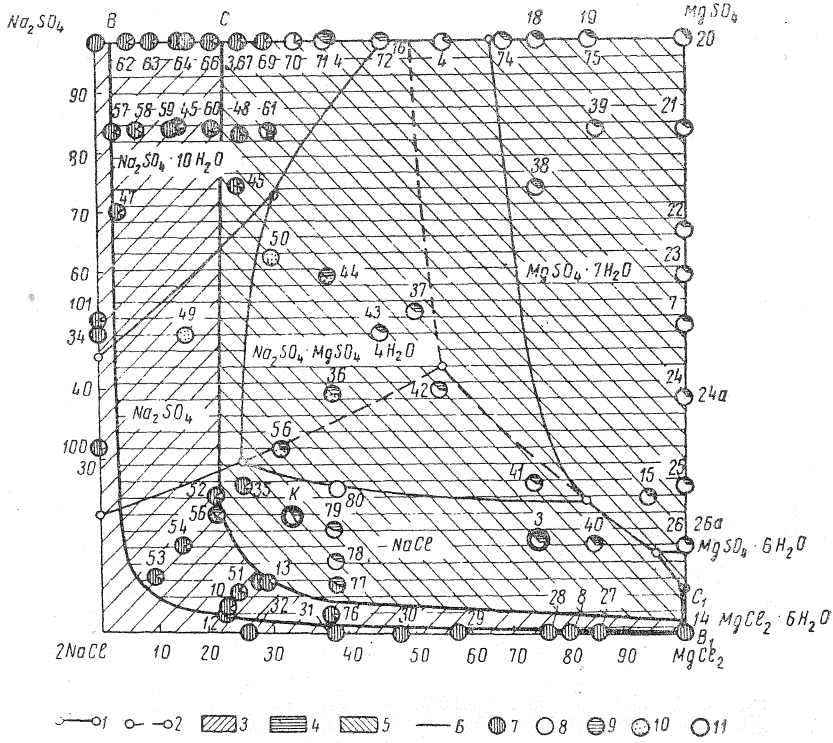



Рис. 9. Распределение областей кристаллизации главнейших постоянных твердых фаз по изотерме +25° системы $Na_2SO_4 + MgCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + MgSO_4$:

*1*—граница полей кристаллизации периодических минералов; *2*—граница метастабильных полей кристаллизации периодических минералов; *3*—поле кристаллизации кальцита; *4*—поле кристаллизации гипса; *5*—поле кристаллизации основных карбонатов магния; *6*—граница полей кристаллизации постоянных твердых фаз. Состав фаз: *7*—кальцит; *8*—гипс; *9*—основные карбонаты магния; *10*—глауберит; *11*—доломит

На рис. 10 представлено сечение той же системы по диагональному разрезу $MgSO_4$—NaCl. Здесь верхняя линия изображает насыщенные рассолы, а нижняя — чистую воду. Как

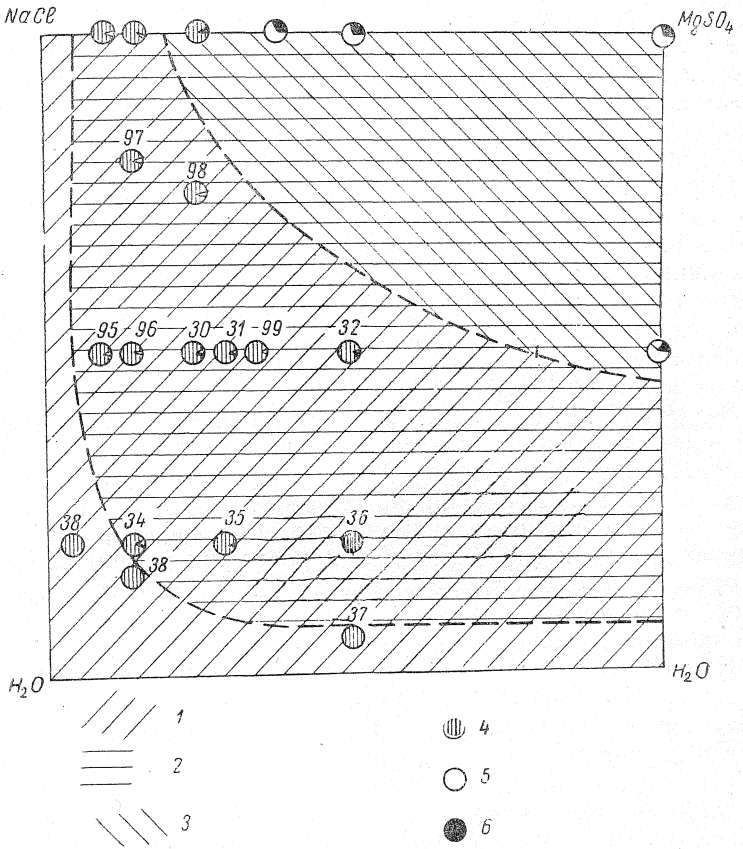



Рис. 10. Области кристаллизации постоянных твердых фаз в разбавленных растворах системы NaCl — $MgSO_4$ — $H_2O$:

*1*—кальцит; *2*—гипс; *3*—основные карбонаты магния; *4*—кальцит; *5*—гипс; *6*—основные карбонаты магния

мы видим, по мере разбавления реакция (1) все больше и больше замедляется, и в разбавленных растворах также имеются три области, характеризующие различные степени развития реакции (1). На рис. 11 представлена вертикальная про-

екция изотермы +25° по методу Левенгерца, которая дает наглядное представление о расположении всех трех областей существования постоянных минералов в растворах сульфатной системы.

Таким образом, как показали наши экспериментальные исследования, метаморфизация рассолов сульфатного типа в прямом направлении происходит так, что в процессе метаморфизации теряется не только $SO_4''$, но и эквивалентное ему количество $Mg^{..}$, т. е. происходит как бы потеря всей молекулы $MgSO_4$ *.

Справедливость именно такого хода процесса подтверждается целым рядом фактов. Перечислим некоторые из них.

Сравнение состава донных осадков постоянных минералов различных соляных озер сульфатного типа находится в полном соответствии с построенной нами диаграммой. Напомним факт нахождения в осадках Кара-Богаз-Гола так называемого белого ила, состоящего из смеси гипса с карбонатами магния (Селиванов [315]).

В табл. 4 представлены результаты анализов солянокислой вытяжки из иловых отложений или нерастворимых в воде остатков из различных соляных озер Советского Союза и индексы для нанесения фигуративных точек состава рапы этих озер на химическую диаграмму. Рис. 12 воспроизводит полученную диаграмму распределения постоянных минералов, на которую нанесены фигуративные точки состава рассолов соляных озер, приведенных в табл. 4. Как видно из сопоставления таблицы и диаграммы, данные совпадают.

Интересно отметить, что ряд исследователей (Данильченко и Равич [124], Ильинский [160] и др.) показали, что щелочность концентрированных рассолов морского происхождения вызывается не бикарбонатом кальция, а основными карбонатами магния. На той же диаграмме нанесены точки, для которых, по данным упомянутых авторов, щелочность обусловливается основными карбонатами магния (на рис. 12 точки *7—10*). Как видно из диаграммы, эти точки лежат в области осаждения именно карбонатов магния.

Н. М. Страхов, занимаясь исследованием условий образования карбонатных осадков в современных водоемах, пришел к тому же заключению, что и мы из анализа эксперименталь-

* В области диаграммы (рис. 16), примыкающей к полю тенардита, получает развитие реакция (4). В этом случае уводится двойное количество $SO_4''$ против магния [70], но эта реакция в водоемах морского типа получает ограниченное развитие и более характерна для метаморфизации рассолов континентальных морей, в частности залива Кара-Богаз-Гол.

ных данных о первоначальном выделении гипса, о нарастании щелочности и уже последующем выделении основных карбонатов магния [322].

Доказательством правильности нашей диаграммы является и наблюдение В. А. Вахрамеевой [85], изучавшей донные от-

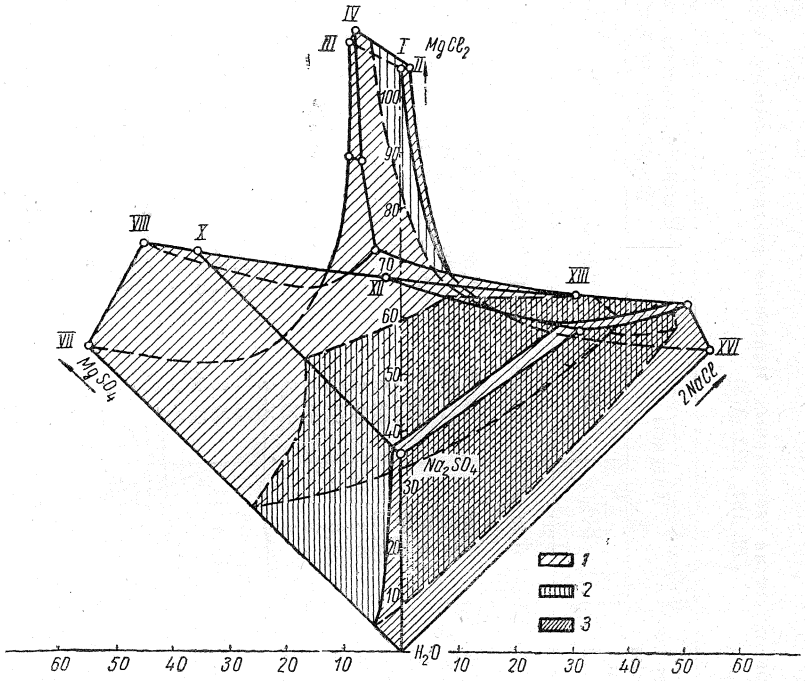



Рис. 11. Область выделения постоянных твердых фаз в рассолах сульфатного типа:

*1*—область кристаллизации основных карбонатов магния и гипса; *2*—область кристаллизации гипса и кальцита; *3*—область кристаллизации кальцита

ложения Кара-Богаз-Гола и обнаружившей значительные участки, где арагонитовое вещество ракушек оказалось полностью замещенным гипсом. Здесь же были обнаружены и карбонаты магния. На рис. 13, *а* и *б* приведена фотография такого участка.

Установленный нами ход реакции согласуется и с исследованиями О. К. Янатьевой системы $Ca^{··}$, $Mg^{··}$, $CO_3''$, $SO_4''$, $H_2O$ [381—384].

Таблица 4

**Минерализация и индексы рассолов и состав постоянных минералов различных соляных озер и морей [70, 161, 322, 377]**

| № п/п | Название моря, озера | Минерализация рапы, вес. % | Индексы | | Состав постоянных минералов (солянокислая вытяжка) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $SO_4''$ | $Mg^{++}$ | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 1. | Черное море | 1,87 | 6,35 | 17,46 | 14,11—58,7 | 0,0—1,2 | Нет |
| | Озера: | | | | | | |
| 2. | Мойнакское | 9,64 | 7,84 | 20,20 | 19,35 | 0,8 | — |
| 3. | Сасык-Сиваш | 9,37 | 7,29 | 21,96 | 53,76 | 0,23 | 0,56 |
| 4. | Саки | 10,50 | 8,41 | 29,09 | 5,9—7,4 | 0,2—0,3 | 3,0—16,4 |
| 5. | —„— | 27,61 | 8,65 | 37,6 | — | — | — |
| 6. | —„— | 29,43 | 16,25 | 64,0 | — | — | — |
| 7. | —„— | 31,78 | 20,2 | 81,5 | — | — | — |
| 9. | —„— | 32,32 | 22,8 | 87,3 | — | — | — |
| 8. | —„— | 35,18 | 11,9 | 94,5 | — | — | — |
| 10. | —„— | 36,73 | 10,4 | 99,5 | — | — | — |
| 11. | Улу-Кук-тибис | 5,28 | 5,1 | 39,6 | 1,6 | 0 | 0,09 |
| 12. | Каспийское море | 1.03 | 24,63 | 31,19 | 19,2—20,6 | 0 | 0 |
| 13. | Кара-Богаз-Гол | 27,90 | 19,4 | 32,8 | 17,5—1,3 | 0,9—12,5 | 0,6—53,3 |
| 14. | Озера: Куули | 28,41 | 21,41 | 55,98 | 19,5 | 0,14 | 14,9 |
| 15. | Малиновское | 29,30 | 23,5 | 79,8 | 4,8 | 1,9 | 13,6 |
| 16. | Эльтон | 28,36 | 15,8 | 75,34 | 1,1—4,9 | 8,1—9,1 | 15,5—18,2 |
| 17. | Боша | 32,7 | 42,5 | 31,7 | 2,2 | 3,7 | 10,6 |
| 18. | Тайгонур | 26,8 | 10,5 | 62,0 | 2,1—4,4 | 1,5—3,3 | 1,1—2,1 |
| 19. | Жаман-Туз (вост. часть) | 26,4 | 10,5 | 22,8 | 1,08 | 0,3 | 0,3 |
| 20. | То же (центр. часть) | 25,7 | 7,0 | 41,5 | 1,75 | 0,6 | 2,04 |
| 21. | № 35 | 28,0 | 11,4 | 82,9 | 2,1—5,4 | 1,3—3,3 | 1,4—17,3 |
| 22. | № 41 | 34,3 | 17,7 | 69,7 | 3,7 | 3,2 | 0,3 |

Помимо основной реакции (1), по которой идет взаимодействие, в небольшой степени очень медленно протекает и реакция (3), которую Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный считали главной в процессе прямой метаморфизации рассолов сульфатного типа:

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 + H_2O. \quad (3)$$

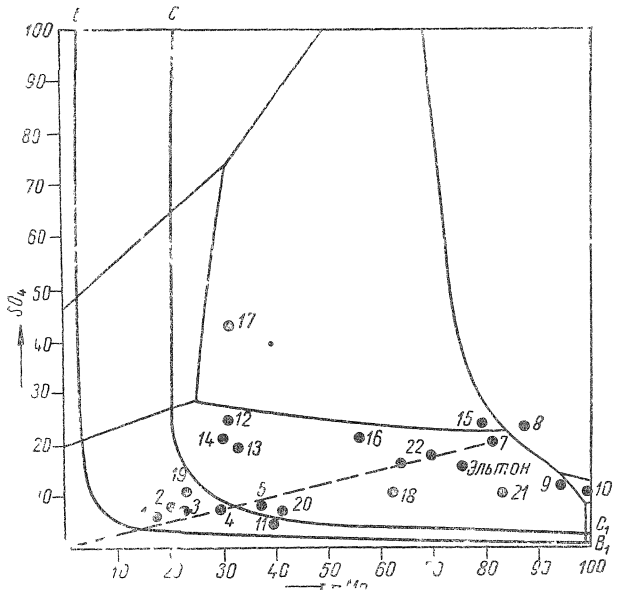


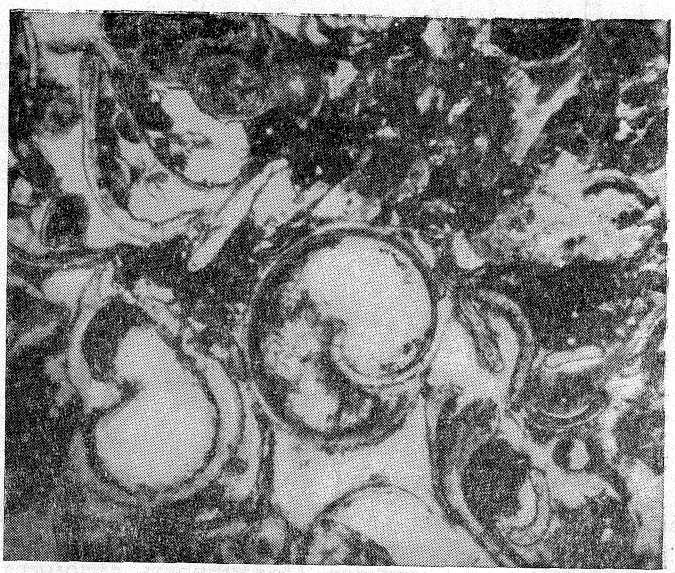

Рис. 12 Области кристаллизации постоянных минералов в насыщенных растворах сульфатной системы с нанесением фигуративных точек состава *рассолов соляных озер, состав гипсово-карбонатной* части иловых отложений которых представлен в табл 4. Пунктиром показан луч кристаллизации галита из рапы оз Саки

Продуктом этой реакции должен быть доломит. В наших исследованиях отдельные ромбовидные кристаллы доломита обнаруживались в ряде опытов. Подлинность доломита устанавливалась кристаллооптическим анализом специалистами В. Б. Татарским и В. Н. Дубининой *. По нашим данным, реакция эта протекает в весьма ограниченных размерах, и усло-

* Пользуюсь случаем еще раз выразить им свою признательность



*а*



*б*

Рис. 13. Фотография карбонатно-гипсовой породы из донных отложений Кара-Богаз-Гола:
*а* — загипсованный участок с обломками хорошо сохранившихся раковин, арагонитовое вещество которых замещено гипсом; *б* — микрофотография шлифа этой породы. (Из материалов В. А. Вахрамеевой, 1955)

вия для ее развития неблагоприятны. Об этом же говорят исследования О. К. Янатьевой, показавшей, что доломит прекрасно образуется при давлениях $CO_2$, близких к атмосферному, а в наших опытах, как и в природных водоемах, где раствор находится в равновесии с обычной атмосферой, условия для образования доломита малоблагоприятны.

На рис. 14 приведена область диаграммы, где наблюдается образование доломита.

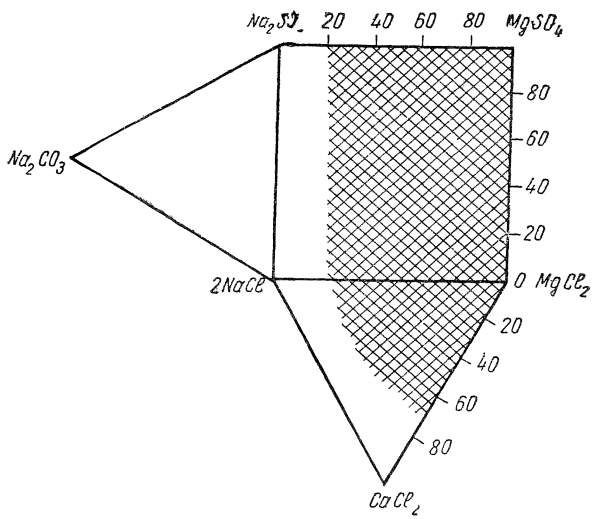
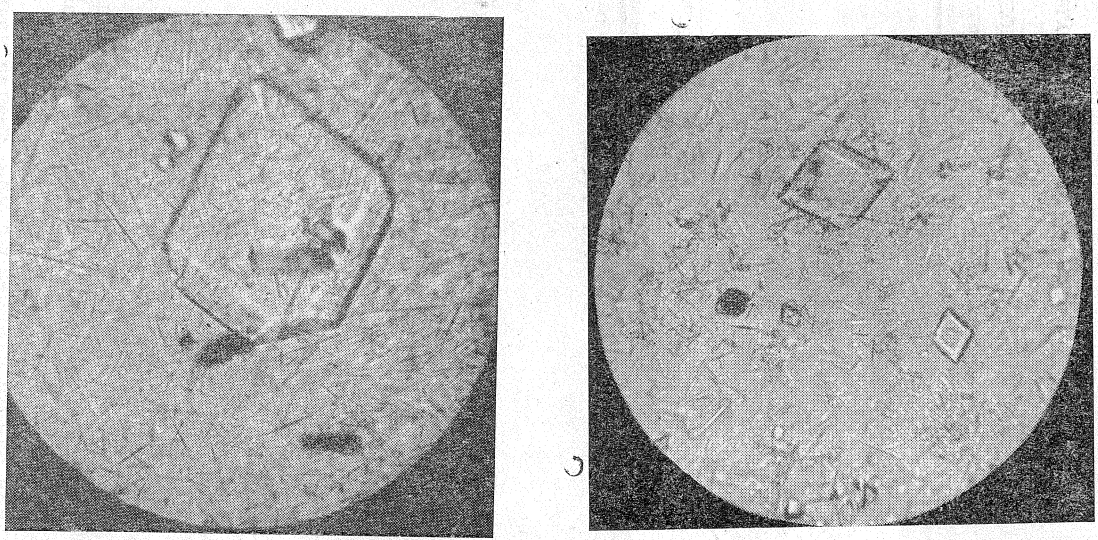



Рис 14 Область образования доломита в насыщенных растворах сульфатного и хлоридного типов рассолов

Следует упомянуть еще об одной побочной реакции в области диаграммы, примыкающей к стороне NaCl—$Na_2SO_4$, захватывающей поле тенардита. В этих богатых сульфатом натрия растворах образуется глауберит:

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 + MgSO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot Na_2SO_4 + Mg(HCO_3)_2. \quad (4)$$

Сначала выделяется так называемая «крупитчатая масса» — метастабильная форма глауберита или, как ее называют еще, натрий-сингенит [223]. Это обычно тонкоигольчатые кристаллы, с трудом различимые в микроскоп. Соотношение



а б

Рис. 15. Микрофотографии крупитчатой массы метастабильной формы глауберита (иголки) и глауберита (крупные ромбы), в который постепенно переходят метастабильный глауберит (увел. в 280 раз):

а) оз. Кар-Ягач-Мояк; б) опыт № 55

Na Ca в них непостоянно В состав входит и вода. В процессе озерного диагенеза эта «крупитчатая масса» постепенно переходит в глауберит

Образование нормального глауберита из крупитчатой массы хорошо видно на рис 15, где приведены две микрофотографии одна природной крупитчатой массы из оз. Кар-Ягач-Мо-

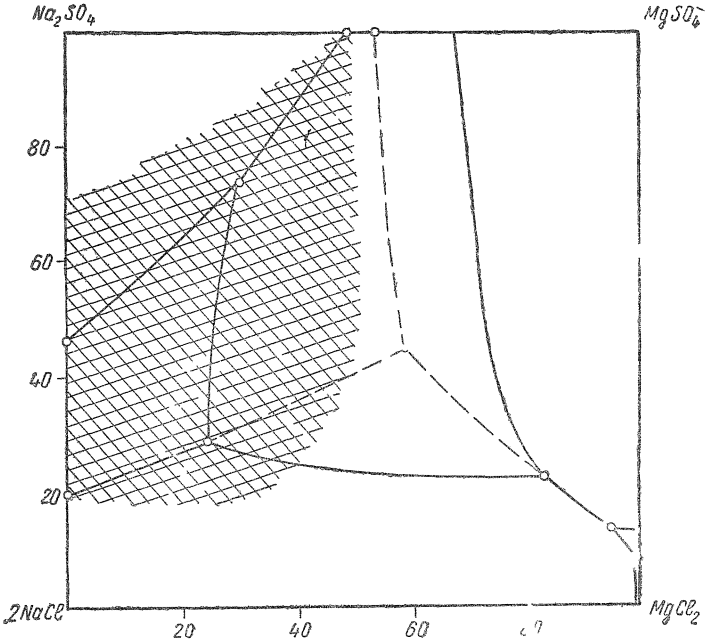



Рис 16 Область образования глауберита при метаморфизации насыщенных рассолов сульфатного типа

як, обследованного нами в 1938 г., вторая — препарата, полученного в опытах по изучению метаморфизации. Обращает на себя внимание почти полная тождественность На рис. 16 представлена диаграмма сульфатной системы, на которой выделена область образования глауберита при метаморфизации насыщенных рассолов

Образование крупитчатой массы — явление, широко распространенное в соляных озерах юго востока Союза, отмечено многими авторами [38, 223, 371] Впервые она описана М. Г. Валяшко и Д. И. Кузнецовым в оз Кара Ботан Урало-Эмбенского района в 1932 г. [38].

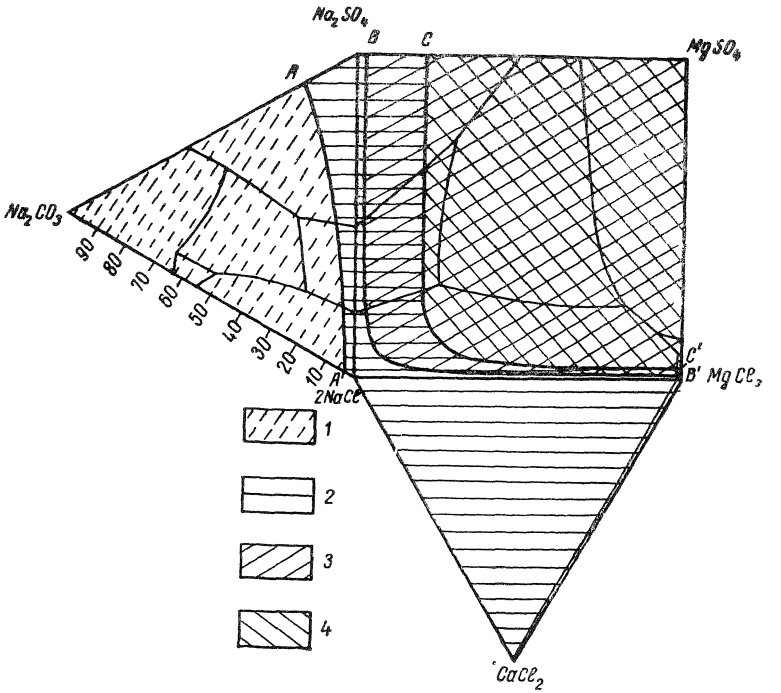



Рис 17 Сводная диаграмма областей кристаллизации постоянных твердых фаз в насыщенных растворах карбонатного и хлоридного типов

*A*—$A_1$ — переходная линия гейлюссит, кальцит, *B*—$B_1$ — границы совместной кристаллизации кальцит, гипс,

*C*—$C_1$ — границы полного вытеснения кальцита основными карбонатами магния в присутствии гипса

*1*—область кристаллизации гейлюссита, *2*—область кристаллизации кальцита, *3*—область кристаллизации гипса, *4*—область кристаллизации основных карбонатов магния

Нахождение в осадках соляных озер тех же минералов, что были получены нами в лаборатории, частично в той же форме, позволяет считать, что в наших опытах удалось воспроизвести главные определяющие факторы хода этих реакций.

Не останавливаясь на дальнейшем изложении результатов экспериментальных исследований, приведем только сводную диаграмму распределения постоянных минералов, образующихся при метаморфизации по прямому пути всех трех химических типов рассолов (рис. 17).

Как следует из рассмотрения этой диаграммы, при взаимодействии ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ с раствором карбонатной системы образуются два минерала: гейлюссит в области, примыкающей к вершине $Na_2CO_3$ и занимающей большую часть диаграммы, и кальцит, расположенный вдоль стороны $NaCl—Na_2SO_4$.

В хлоридных растворах превалирует кальцит, выпадающий в осадок с небольшим содержанием магния. В ограниченной степени здесь имеет место и образование доломита (см. рис. 14).

Процесс метаморфизации рассолов мелкодисперсным материалом, вносимым водами и ветром, схематически может быть изображен следующей схемой:

$$Na_2SO_4 + Ca^{\cdot\cdot} \text{ (поглощающий комплекс)} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CaSO_4 + Na_2 \text{ (поглощающий комплекс)}$$

$$Mg_2SO_4 + Ca^{\cdot\cdot} \text{ (поглощающий комплекс)} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CaSO_4 + Mg^{\cdot\cdot} \text{ (поглощающий комплекс).}$$

Выделяющийся при этом в раствор ион $Ca^{\cdot\cdot}$ ведет к осаждению гипса и исчезновению из раствора ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $SO_4''$. Этот путь метаморфизации пока что систематически, в том смысле, как это сделано нами для процессов метаморфизации растворами, не исследован.

Для выяснения вопроса о роли каждой из этих реакций нам приходится обратиться к рассуждениям общего характера и данным отдельных опытов.

Как хорошо известно, обмен ионами между раствором и глинистым веществом, способным к катионному обмену, подчиняется уравнению [268]:

$$\frac{G_1^{1/z_1}}{G^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} \cdot \qquad \text{(A)}$$

Активность может быть заменена : $a_1 = f_1 \cdot C_1$ — концентра-

цией. Если же принять, что $K\frac{f_1}{f_2}=K'$, то уравнение (А) будет выглядеть так:

$$\frac{G_1^{1/z_1}}{G_2^{1/z_2}}=K'\frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}}. \qquad (В)$$

Выше, разбирая изменение роли отдельных катионов в растворе с увеличением минерализации, мы констатировали, что магний мало меняет свое относительное содержание (см. рис. 3), но зато $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Na^{\cdot}$ оспаривают ведущее положение. Если в водах слабоминерализованных превалирует $Ca^{\cdot\cdot}$, то в водах соляных, как правило, превалирует $Na^{\cdot}$. Заметно снижается и относительная роль $K^{\cdot}$ с минерализацией.

Уже из анализа хода этих кривых можно предположить, что коллоидные осадки суши, промываемые большей частью маломинерализованными водами, будут обогащены $Ca^{\cdot\cdot}$ и, попадая в морскую воду или более концентрированные рассолы морского типа, будут энергично обменивать ион $Ca^{\cdot\cdot}$ на натрий раствора. Магний же не должен принимать большого участия в этом процессе.

Весьма интересны и показательны опыты, поставленные А. Н. Бунеевым. Им бралась морская вода и глина с Воробьевых гор, обладающая емкостью поглощения 30 *мг-экв* на 100 *г* с преобладанием в поглощающем комплексе $Ca^{\cdot\cdot}$. Глина небольшими порциями вносилась в определенный объем морской воды или рассола, взбалтывалась, и ей давалось спокойно осесть. После осветления отбиралась проба рассола на анализ. Затем добавлялась свежая порция глины, и опыт повторялся. В табл. 5 представлены результаты этих опытов, заимствованные из работы А. Н. Бунеева [30].

Как следует из этих опытов, метаморфизация глинистым веществом прежде всего сказывается на содержании $Na^{\cdot}$, которое отчетливо и неуклонно падает. Содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ заметно возрастает. Очень резко снижается содержание иона $K^{\cdot}$. Магний очень мало меняет свое содержание и в этом опыте несколько растет, обмениваясь на $Na^{\cdot}$ или $K^{\cdot}$. Содержание хлора остается неизменным. Содержание $HCO_3'$ доходит до насыщения $CaCO_3$ и после этого не меняется. Содержание $SO_4''$ сперва остается неизменным, так как не достигнуто насыщение гипсом, но как только последнее достигается, сейчас же начинается неуклонное падение содержания иона $SO_4''$. В рассоле снижение содержания $SO_4''$ начинается сразу же. В последнем случае после внесения первых порций глины была заметна кристаллизация гипса на стенках и дне сосуда. Инте-

Таблица 5

**Изменение состава искусственной морской воды и морского рассола (20°Be′) при осаждении в ней пресноводной глины. По А. Н. Бунееву [30]**

| Раствор | Морская вода | 1-я проба | 2-я проба | 3-я проба | 4-я проба | Исходный рассол (20°Be′)200 *г* | После обработки глиной |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Количество осажденной глины | 0 | 20,0% | 34,8% | 15,9% | 38 *мл* 3-й пробы + 30 *г* глины | | после внесения |
| В литре раствора найдено: | | | | | | | |
| $K^{\cdot}$ | 0,448 | 0,307 | 0,151 | Не обнаружено | Не обнаружено | 2,603 | 1,237 |
| $Na^{\cdot}$ | 10,795 | 9,970 | 9,385 | 7,531 | 6,841 | 72,899 | 52,257 |
| $Ca^{\cdot\cdot}$ | 0,374 | 0,972 | 1,723 | 3,117 | 3,667 | 0,937 | 3,735 |
| $Mg^{\cdot\cdot}$ | 1,255 | 1,346 | 1,243 | 1,354 | 1,311 | 9,200 | 9,812 |
| $Cl'$ | 19,432 | 19,432 | 19,432 | 19,432 | 19,432 | 132,290 | 121,980 |
| $SO_4''$ | 2,574 | 2,453 | 2,457 | 2,156 | 1,860 | 14,519 | 3,292 |
| $HCO_3'$ | 0,065 | 0,092 | 0,060 | 0,091 | 0,092 | — | — |
| $Br'$ | — | — | — | — | — | 0,512 | 0,469 |

ресно отметить, что внесение глины не сказалось на величине бромхлорного коэффициента.

В опытах Н. В. Тагеевой при метаморфизации рассолов пресноводным илом наблюдалась та же картина [332]. Это дает нам основание считать, что при метаморфизации глинистым веществом за счет реакций катионного обмена извлекается главным образом $Na^{\cdot}$, а в рассол поступает $Ca^{\cdot\cdot}$, осаждающийся или в виде $CaCO_3$, если раствор находится в его области кристаллизации, либо $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, если достигнуто насыщение раствора гипсом. В последнем случае будет наблюдаться метаморфизация в прямом направлении.

Несколько слов о роли каждого из разобранных процессов в метаморфизации рассолов природных водоемов. Н. М. Страховым [324] установлено очень полезное и наглядное правило, гласящее, что скорость накопления осадков в бассейне прямо пропорциональна водосборной площади данного бассейна $B$ и обратно пропорциональна его площади $L$. Отношение $B/L$ в той или иной степени характеризует скорость накопления осадков и интенсивность питания данного водоема. Нам кажется, что и интенсивность процесса метаморфизации в общем виде в первом приближении может быть определена этим же правилом Н. М. Страхова.

Для решения вопроса о роли растворенных и взвешенных веществ можно воспользоваться данными, сведенными в той же работе. По Н. М. Страхову, соотношение растворенных ($c$), взвешенных ($b$) и влекомых ($a$) веществ в реках выражается следующим отношением $a : b : c = 0{,}35 : 3{,}5 : 1$. Нас интересует взвешенный материал. Влекомый, как наиболее крупный, не может в сколько-нибудь значительной степени принимать участие в метаморфизации. Взвешенный материал в 3,5 раза по весу превышает растворенный. Но если учесть активную действующую массу, то это отношение изменится. Для речных вод содержание $Ca(HCO_3)_2$ составляет 65—70% сухого остатка. Среднюю обменную способность взвеси, несомой реками, если ее всю считать способной к обмену, можно принять 25—30 *мг-экв* на 100 *г* взвеси. На $Ca^{\cdot\cdot}$ в аридных областях приходится обычно около 80% поглощенных оснований, что составит 500 *мг* на 100 *г* или 0,5%.

Перемножая приведенные выше цифры стока, получим следующее отношение активных масс $b_a : c_a = 0{,}00175 : 0{,}70$. Отсюда следует, что растворенное вещество играет в процессах метаморфизации воды соляных бассейнов, как правило, главную роль. Мы здесь, правда, не учли, что некоторая доля взвеси приходится на карбонат кальция. Но взвешенный кар-

бонат кальция, если и будет вступать в реакцию с раствором, то очень медленно и по той же схеме, что и $Ca(HCO_3)_2$:

$$CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + MgSO_3$$

с образованием гипса и основных карбонатов магния.

Все наши рассуждения не учитывали возможности эолового вноса терригенного материала, который также может вступать во взаимодействие с рапой бассейна и менять ее химический состав. Ветром могут вноситься глинистые вещества, органические остатки, твердые карбонаты и легкорастворимые соли, как это можно видеть из следующего анализа пыли, (вес. %), собранной со льда в 1950 г. в Северном Каспии (по С. В. Бруевичу [26]):

| | | |
|---|---|---|
| Карбонаты | | — 14,2% |
| В том числе: | $MgCO_3$ | — 1,86 |
| | $CaCO_3$ | — 12,3 |
| Глинистое вещество | | — 39,7 |
| Растворимые соли | | — 46,7 |
| В том числе: | NaCl | — 2,65 |
| | $MgSO_4$ | — 2,76 |
| | $Na_2SO_4$ | — 40,7 |

Для того чтобы составить первое представление о роли эолового фактора, воспользуемся весьма интересными данными С. В. Бруевича [25, 26] о соотношении эоловых и талассогенных (хемогенных) осадков в донных отложениях Кара-Богаз-Гола.

Расчет произведен автором из сопоставления среднего содержания карбонатов в иловых отложениях залива со средним их содержанием и отношением к глинистому веществу (нерастворимый в HCl остаток) в эоловом материале. Количество талассогенных карбонатов, выделившихся из внесенной в залив каспийской воды, рассчитано по объему последней. В течение года на 1 $м^2$ дна залива осаждается, по подсчетам С. В. Бруевича, 200 $г$ условного карбоната кальция (весь карбонат пересчитан на $CaCO_3$—$CaCO_3$ талас.).

Из сопоставления составов иловых отложений и эолового материала найдено, что эоловое глинистое вещество равно $0{,}260 \cdot CaCO_3$ талас. Отсюда, на 1 $м^2$ площади залива ежегодно должно осаждаться 52 $г$ глинистого вещества эолового происхождения. Далеко не весь этот материал способен к ионному обмену. Хотя у нас нет данных о его емкости поглощения, но можно себе представить исходя из его гранулометрического состава, что она не должна быть особенно высокой.

По приведенным С. В. Бруевичем данным, эоловый осадок,

собранный М. В. Федосовым в 1950 г. на льду Северного Каспия, имел следующий гранулометрический состав (вес. %):

| | |
|---|---|
| 0,1 *мм* | — следы |
| 0,1—0,05 » | — 19,6 |
| 0,05—0,01 » | — 42,0 |
| 0,01—0,001 » | — 21,7 |
| < 0,001 » | — 16,7 |

Мелкой фракции здесь не так много. Даже если сопоставить общее количество глинистого вещества с химически осажденным карбонатом ($CaCO_3$ таласс.), то становится явной гораздо большая активность именно растворенных агентов. Отсюда следует, что роль эолового терригенного материала в метаморфизации вод соляных бассейнов оказывается не столь значительной. Цифры, полученные С. В. Бруевичем, надо рассматривать как средние. По данным того же автора, в отдельных случаях количество вносимого в бассейн за одну бурю эолового материала может превышать рассчитанное годовое количество. Так, в апреле 1950 г. в течение нескольких дней в районе дельты Волги выпало 115 *г/м*$^2$ эоловых осадков, что в пересчете на глинистое вещество дает 56 *г/м*$^2$. Такие вносы сразу больших масс эолового материала, несомненно, имели место и в тот период, когда формировались толщи иловых отложений, анализы которых приняты С. В. Бруевичем в его расчетах. Следовательно, они учтены рассчитанной цифрой. Для нас представляет большой интерес именно эта средняя цифра.

В этих рассуждениях мы не касались растворимых солей, привносимых в бассейн эоловым путем, чему за последнее время уделяется большое внимание рядом исследователей (Блинов [19], Дзенс-Литовский [134], Посохов [294] и др.). Не углубляясь в анализ этого вопроса, далеко не изученного с количественной стороны, попробуем также приблизительно оценить его роль в процессе метаморфизации воды соляного бассейна.

Из приведенного анализа состава эолового материала следует, что растворимые соли в нем составляют около 50%, причем это количество равно количеству глинистого материала. Отсюда получается, что годовой внос растворимых солей на 1 *м*$^2$ площади бассейна составляет 50 *г*. На каждый квадратный метр поверхности и на каждый метр слоя воды в бассейне приходится от 35 000 до 350 000 *г* растворенных солей, в зависимости от концентрации. Если принять даже минимальную концентрацию морской воды, т. е. 35 000, то эоловый внос будет составлять 0,0014 от имеющегося уже в бассейне запаса солей на каждый метр слоя рапы. Как следует из этих цифр,

количественная роль «эоловых» солей не столь значительна и может сказываться на составе водоема весьма медленно. Некоторая часть солей будет в это же время и выноситься.

Преобладание в составе солей сульфата натрия говорит о том, что эоловый вынос солей происходит главным образом с поверхности солончаков и сухих озер и много меньше с поверхности рассолов. Внос сульфата натрия в соляной водоем с рапой сульфатного типа будет задерживать метаморфизацию в прямом направлении и, наоборот, ускорять обратную метаморфизацию.

Мы разобрали здесь основные направления процессов взаимодействия соляных вод бассейна сульфатного типа с веществом окружающей среды, вносимым в него втекающими водами и ветром, подробнее остановились на разборе прямого пути метаморфизации, поскольку это направление метаморфизации более вероятно ожидать в бассейне прогрессирующей солености.

Обратный путь метаморфизации изучен, к сожалению, очень мало. Судя по ряду данных, этот процесс широко распространен в северных районах нашего озерного пояса [41, 54, 58, 118, 322], где, видимо, с ним связано появление так называемого углемагниевого типа соляных озер, выделенного Н. М. Страховым [322].

Мы совершенно не касались биогенных факторов. На первых стадиях развития соляного водоема, пока активность жизни не подавлена высокой концентрацией солей, воздействие жизни весьма активно. С увеличением минерализации выживают только галофильные формы организмов, а общее число их сокращается.

По данным Ю. В. Первольфа [285], в образовании ила соляных озер принимает участие следующий илообразующий материал: а) геологический (продукты размыва берегов); б) физико-химический (гипс-кальцит, выделяющиеся из рапы) и в) биогенный. Количество последнего и соотношение отдельных составляющих в иловых отложениях дают возможность косвенно судить о развитии жизни в водоемах различной минерализации. Так, например, в иловых осадках Мойнакского озера (8—9° Be′) превалирует биогенный (продукты жизнедеятельности рачков) и геологический материалы. В Сакском (10—18° Be′) проявляются все три фактора, а в озерах Старом и Красном (26—30° Be′) преобладает физико-химический и отчасти геологический материал. Жизнь в этих водоемах с концентрированной рапой оказывается подавленной.

В водоемах высокой минерализации особое значение при-

обретает жизнедеятельность анаэробных сульфатредуцирующих бактерий, развивающихся в иловых отложениях озер. Эти микроорганизмы при благоприятных условиях могут, как показано, например, А. Д. Пельшем [275], выполнить очень большую работу по изменению химического состава рапы. Фактически их деятельность сказывается больше и прежде всего на составе иловой рапы, а затем уже распространяется на весь водоем. По подсчетам С. А. Щукарева, для Сакского озера биохимическое восстановление сульфатов заметно сказывается на величине коэффициента метаморфизации [375].

Таким образом, деятельность микроорганизмов также необходимо учитывать при анализе условий формирования химического состава рапы соляных водоемов. Однако нельзя согласиться с теми авторами, которые склонны приписывать этому процессу определяющую роль в обессульфачивании вод соляных бассейнов.

Г. Борхерт принимает развитые в СССР представления о метаморфизации, но считает ее происходящей только биохимическим путем [480]. Хорошо известно, что сульфатредукция не может происходить в аэробной среде и поэтому она не может захватывать всю толщу рассола. Главное развитие эти процессы получают в иловых отложениях и могут захватывать толщу рассола только при условии отсутствия в ней свободного кислорода. Последнее возможно в тех случаях, когда в водоеме создаются два слоя рассола — более концентрированного и плотного внизу и менее концентрированного и менее плотного на поверхности. В этих случаях появляются два самостоятельных цикла циркуляции, нижний слой оказывается изолированным от атмосферы и в нем создаются анаэробные условия. Такое явление имеет место в Черном море; в мелких соляных озерах нам удалось наблюдать на оз. Кок-Чага в Хорезме в 1938 г. [15]. Всегда нижний слой оказывается зараженным сероводородом. Однако процесс сульфатредукции далеко развиться не может из-за токсичности накапливающегося в растворе $H_2S$, подавляющего процесс сульфатредукции [274, 275]. Кроме того, существование двух слоев рассола — явление периодическое, не могущее играть основную роль в снижении содержания иона $SO_4''$ в воде соляных бассейнов. А снижение это, судя по многим данным, в ряде случаев приводило к почти полному переводу рассолов в хлоридный тип.

О том, что основную роль, вопреки мнению Г. Борхерта [480, стр. 13], играл процесс химического осаждения $SO_4''$, говорит также и состав гипсово (ангидридово) карбонатных толщ и количество $CaSO_4$ в соляных разрезах.

Как следует из изложенного, сформированная в процессе миграции и собранная в водоеме масса минерализованной воды продолжает менять свой химический состав под влиянием процессов метаморфизации, направление и течение которых определяется составом данного рассола, составом окружающих пород и почв и климатическими условиями.

Скорость процессов метаморфизации, как правило, относительно невелика и зависит от целого ряда обстоятельств и прежде всего от интенсивности питания данного водоема (величина $\frac{B}{L}$), от степени различия в составе соляного водоема и питающих вод и других факторов. О скорости этих процессов можно судить по накоплению на дне отложений постоянных минералов. Обычно мощность этих осадков измеряется в год от десятых долей *мм* до нескольких *мм* [25, 85, 157, 285, 368]. Отсюда очень медленное изменение состава соляного водоема в подготовительный период.

Если сравнить состав рапы Кара-Богаз-Гола до начала выделения в нем галита с составом воды Каспийского моря, то рапа Кара-Богазского залива оказывается заметно обедненной $SO_4''$ [204]:

| $K_{мк} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$ | Каспийское море | Кара-Богаз-Гол |
|---|---|---|
| | 4,55 | 1,53 |

За все время, пока нам известен состав рапы залива, и до 1939 г., когда началась садка галита, состав рапы практически не изменился (подробно об этом см. следующую главу).

Как только начинается накопление на дне бассейна легкорастворимых солей, так сейчас же наступает столь интенсивное изменение состава его рассолов, что процессы метаморфизации отходят на второй план.

Таким образом, процессы метаморфизации играют существенную роль в формировании химического состава рапы соляных бассейнов в подготовительную стадию, до начала кристаллизации легкорастворимых минералов. При формировании соляных бассейнов прошлых геологических эпох эти процессы также играли выдающуюся роль, и без их учета невозможно понять образования ряда соляных месторождений.

## § 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление состава литосферы с составом природных вод показало, что главными компонентами последних являются наиболее распространенные катионогенные и анионогенные элементы литосферы. Изучение роли отдельных катионогенных и анионогенных элементов в формировании природных

вод различной минерализации показало, что здесь их роль теснейшим образом связана с растворимостью соединений, образованных главными ионами. Процесс минерализации природных вод при рассмотрении его в широком плане оказывается процессом, подчиненным определенным закономерностям. Минерализация вод осуществляется за счет накопления в растворе наиболее растворимых соединений главных анионо-и катионогенных элементов. При этом, однако, в зависимости от условий, развитие химического состава природных вод может пойти по трем направлениям, в результате чего образуются три основных химических типа соляных вод: карбонатный, сульфатный и хлоридный. Условия поверхности Земли наиболее благоприятны для образования сульфатного типа вод, к которому принадлежат и воды океана. С этим типом вод связано образование большинства крупных месторождений солей.

Иными словами, образование соляных вод есть процесс отбора наиболее устойчивых в растворенном состоянии компонентов, который, как мы могли убедиться, подчинен определенным закономерностям. Понимание закономерностей значительно облегчает познание последних стадий развития одной из разновидностей природных вод, с которой связано образование соляных месторождений, позволяя разработать рациональный физико-химический метод анализа этого явления.

Особый интерес представляет поведение калия в этом процессе, поскольку нас интересует образование месторождений калийных солей, а миграция калия отличается некоторыми особенностями. Роль калия в формировании состава природных вод не отвечает ни его распространенности, ни растворимости его соединений с главными анионогенными элементами. Эти отклонения связаны с повышенной способностью к адсорбции калия коллоидными силикатами поверхности Земли, а также потребностью в калии живого вещества. Это приводит к тому, что в процессе миграции он извлекается из природных вод и уже в гидросфере играет подчиненную роль.

Обработка большого фактического материала позволила установить условия, благоприятные для накопления калия в природных водах и соляных бассейнах. Таковыми являются соляные бассейны, непрерывно пополняющие свои запасы притоком: а) морской воды, б) вод, выщелачивающих первичные кристаллические породы или собирающих продукты вулканической деятельности, и в) вод, размывающих ранее отложенные месторождения калийных солей. Крупнейшие месторождения калийных солей оказываются связанными с водами, питающимися морской водой.

В связи с этим необходимо было рассмотреть закономерности дальнейшего изменения состава сульфатных вод после образования соляного бассейна под влиянием взаимодействия с веществом окружающей среды.

Специальное изучение этого вопроса показало, что это изменение может, в зависимости от условий, пойти по двум направлениям — дальнейшей потери наименее устойчивых в растворенном состоянии анионов (с соответствующим изменением катионного состава) и, наоборот, обогащения ими. Первое направление мы назвали прямым путем метаморфизации, а второе — обратным.

Для интересующего нас случая формирования соляных отложений наиболее вероятен прямой путь, в связи с чем было поставлено специальное экспериментальное изучение хода этого процесса для вод карбонатного, сульфатного и хлоридного типов. В результате этого исследования установлено, что главным процессом метаморфизации для сульфатных вод является следующий:

$$MgSO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows \underset{\downarrow}{Mg(HCO_3)_2} + \underset{\downarrow}{CaSO_4}$$

$$\underline{xMg(OH)_2 \cdot yMgCO_3 \cdot zH_2O} \qquad \underline{CaSO_4 \cdot 2H_2O},$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

уводящий из раствора и $Mg^{\cdot\cdot}$ и $SO_4''$.

Одновременно может теряться и $Na^{\cdot}$ и $SO_4''$ по схеме:

$$Na_2SO_{4р} + Ca^{\cdot\cdot}(ПК)_{гв} \rightleftarrows \underset{\downarrow}{CaSO_{4р}} + Na^{\cdot}_2(ПК)_{тв}$$

$$\underline{CaSO_4 \cdot 2H_2O},$$

$$\downarrow$$

если на раствор действует глинистое вещество.

Разобрана роль отдельных факторов, влияющих на развитие этих процессов. Отмечено, что процесс метаморфизации — процесс весьма медленный. Его роль в изменении состава воды соляного бассейна будет зависеть от того, насколько быстро увеличивается общая минерализация. Чем медленнее это происходит, тем больше сказывается метаморфизация на составе воды соляного водоема.

Таким образом, содержащийся в этой главе материал вскрывает процессы, формирующие состав рапы соляного бассейна при его развитии до начала кристаллизации легкорастворимых — периодических минералов. Разобранная стадия развития может быть названа подготовительной. От нее зависит ход дальнейшего процесса кристаллизации солей.

ГЛАВА II

# САМОСАДОЧНЫЙ СОЛЯНОЙ БАССЕЙН И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В НЕМ

## § 5. САМОСАДОЧНЫЙ СОЛЯНОЙ БАССЕЙН И ПРОТЕКАЮЩИЕ В НЕМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

При развитии соляного бассейна в сухом климате и обычном в этих условиях интенсивном испарении создается дефицитный баланс воды (испарение превышает приток) и минерализация воды такого бассейна от года к году повышается. При этом наступает момент, когда вода бассейна, которую теперь более уместно называть рапой, достигает насыщения одной из легко растворимых солей и начинается выделение этой соли в осадок.

С этого момента начинается новая стадия жизни — стадия самосадочного бассейна, познать закономерности развития которой невозможно без учета процессов кристаллизации, растворения и превращения солей. Эти процессы являются теперь доминирующими, и их рассмотрению посвящается настоящая глава.

Здесь мы остановимся только на тех из них, понимание которых необходимо для уяснения условий формирования соляных отложений и которые мало или совершенно не освещены в литературе. К таковым относятся: а) циклические и периодические процессы осаждения легкорастворимых солей; б) общее направление развития состава рапы самосадочного бассейна; в) условия, необходимые для сохранения выпавших соляных осадков и образования на дне водоемов соляных отложений; г) классификация соляных минералов, определяющая место их образования и их участие в диагенетических процессах.

Соляной бассейн нами рассматривается как равновесная

водно-солевая система, существующая в конкретных условиях поверхности Земли. Перемена во внешних условиях будет вызывать в этой подвижной системе те или иные изменения. В предыдущей главе мы познакомились с процессами взаимодействия рапы соляного бассейна с веществами, попадающими в нее из окружающих пород. Это наиболее постоянный фактор, поскольку состав пород в данный геологический период остается практически неизменным.

Не все внешние факторы остаются постоянными. Резким и частым колебаниям подвергаются метеорологические и климатические условия. Эти колебания также будут вызывать в соляном бассейне ряд процессов, которые условимся называть *циклическими*, если они вызываются изменениями метеорологических условий в течение года, и *периодическими*, если они вызваны многолетними направленными изменениями климата [40]. В самосадочную стадию жизни соляного бассейна эти два вида процессов играют определяющую роль.

Подчиненность режима поверхностных водоемов климатическим колебаниям в самые последние годы еще раз рассмотрена А. В. Шнитниковым [365, 366, 367]. Его работы посвящены чрезвычайно интересной области связи изменений климата и вызываемых ими процессов на поверхности Земли с периодическими колебаниями солнечной активности*. Для жизни озер и интересующих нас процессов отложения солей наибольшее значение имеют внутривековые колебания, для которых А. В. Шнитниковым выведена эмпирическая формула зависимости изменения уровня воды в озере $\Delta H$ (в метрах) от коэффициентов активности летних $\gamma_n'$ и зимних $\gamma_n''$ атмосферных осадков за данный период времени и продолжительности этих периодов $\delta'$ и $\delta''$ (в десятилетиях)

$$\pm \Delta H = 0{,}17\,(\gamma_n'\delta' + \gamma_n''\delta'') - \Delta E,$$

* Здесь следует также вспомнить более ранние работы Б. В. Шостаковича, посвященные анализу ритмичности иловых отложений в Сакском озере и сравнению их с другими явлениями и солнечной активностью [368], и работы А. И. Дзенс-Литовского [128]. Дальнейшее развитие этого направления исследований представляет исключительный интерес для познания геохимии поверхностных процессов и особенно процессов солеотложения. Соляные месторождения, если они не нарушены последующими тектоническими движениями, сохраняют на протяжении миллионов лет свое строение и представляют летопись колебаний климата в прошлом Земли. В начале сороковых годов В. А. Вахрамеевой и М. П. Фивегом детально описаны и зарисованы напластования солей, вскрытые обширными горными выработками Соликамского (и отчасти Березниковского) рудника. Этот исключительный материал может и должен послужить для изучения закономерностей колебаний климата и солнечной активности в геологическом прошлом, как это сделано Г. Рихтером-Бернбургом на материале германских месторождений [455].

где $\Delta E$ — суммарное отклонение годового испарения от нормы в метрах.

На рис. 18 мы воспроизводим график А. В. Шнитникова, наглядно демонстрирующий связь между уровнем озер, летними и зимними осадками, а также периодичность этого явления.

Восходящие отрезки кривой указывают на серии влажных, а нисходящие — засушливых лет. В соответствии с этим будут направляться и процессы в соляных бассейнах. В качестве примера можно привести оз. Анж-Булат в Западной Сибири,

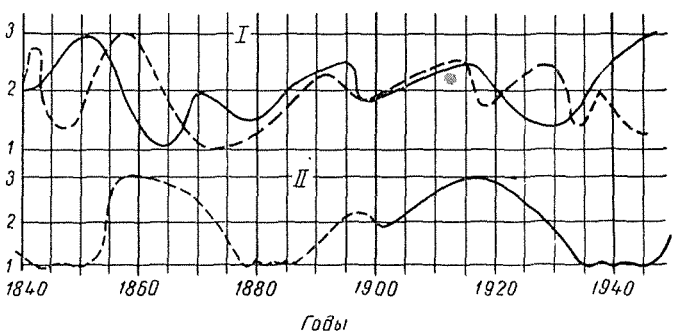



Рис. 18. Атмосферные осадки по Барнаулу и уровень степных озер (по А. В. Шнитникову [366]):

*I*— осадки: *1*— низкие; *2*— средние; *3*— высокие. Прерывистой линией изображены зимние, сплошной — летние. *II*— уровень озер: *1*— низкий; *2*— средний; *3*— высокий. Прерывистой линией показан установленный уровень, сплошной линией — наблюденный

которое на нашей памяти из озера с большим слоем рапы превратилось в период засушливых тридцатых годов в высохшее озеро с толстой коркой солей, а затем наступившее увлажнение в сороковых годах снова вернуло озеро в исходное состояние.

В 1925 г. оз. Анж-Булат имело слой рапы 1,65 *м*. В 1932 г. оно было обследовано А. Б. Здановским, Д. И. Рябчиковым, И. И. Корниловым и автором. В озере рапы было максимум 0,5 *м*. На дне лежал слой мирабилита [149, 234]. В 1940 г. озеро посетили А. И. Дзенс-Литовский и Б. В. Яснопольский. По описанию последнего, оно оказалось совершенно сухим. Дно озера было покрыто отложениями, состоящими из галита, тенардита и ила. Уровень рапы находился ниже уровня соли на 8—10 *см* [392]. В 1947 г., по свидетельству А. И. Дзенс-Литов-

ского, оз. Анж-Булат снова было заполнено рапой, и все отложения солей растворились.

Изменения состояния оз. Анж-Булат являются типичным примером периодических процессов при относительно быстрых и отчетливо выраженных колебаниях климата. Познать эти процессы можно только путем систематических многолетних наблюдений динамики изменений сравнением состояния озера в одинаковые времена года. Последнее совершенно необходимо, так как в течение года состояние самосадочного бассейна сильно изменяется под влиянием колебаний метеорологических условий.

Впервые идея физико-химического исследования процессов кристаллизации и растворения солей в годичном цикле была выдвинута и осуществлена Н. С. Курнаковым при исследовании им Перекопских озер в 1925—1926 гг. [196]. Эта работа повлекла за собой целый ряд аналогичных исследований. С. А. Щукаревым и С. А. Пастак [376] в 1926—1927 гг. проводится изучение годичного цикла Сакского озера. В 1927 г. Н. С. Курнаковым и Б. Л. Ронкиным [212] организуется изучение годичного цикла Кара-Богазского залива*. В 1927—1928 гг. В. П. Радищевым [300] изучается годичный цикл оз. Эльтон. С этого времени изучение годичных циклов соляных озер становится обязательным при сколько-нибудь их детальном изучении.

В настоящее время изучены циклы многих озер, подробнее всего озер Кучук, Эльтон и Кара-Богаз-Гол. Из обобщающих работ можно назвать лишь работу Н. С. Курнакова и М. Г. Валяшко, доложенную на 1-й Конференции по физико-химическому анализу в 1933 г. [200].

Остановимся на рассмотрении годичного цикла соляных озер Перекопской группы, изученных в свое время акад. Н. С. Курнаковым при участии автора настоящей работы.

Озера Старое и Красное принадлежат к хлоридному типу, и равновесия в них отвечают процессам в системе $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cl'$, $H_2O$. Как было показано В. Н. Бекетовым (неопубликованные данные), $CaCl_2$ вызывает близкое к $MgCl_2$ эквивалентное понижение растворимости NaCl. Отсюда, пересчитав $CaCl_2$ на эквивалентное ему количество $MgCl_2$, упростим систему до тройной: $MgCl_2 — NaCl — H_2O$, что облегчает рассмотрение и делает его более наглядным. Температурный коэффициент растворимости галита весьма невелик, что

---

* Данные этих наблюдений обработаны Н. С. Курнаковым и автором.

без особых погрешностей позволяет рассматривать процесс, пользуясь одной изотермой + 25°.

В табл. 6 и 7 приведены данные по изменению состава рассолов в озерах Старом и Красном, а на рис. 19*а* и 19*б* дано графическое изображение процесса. Из рассмотрения этих диаграмм следует, что физико-химический годичный цикл самосадочного озера начинается весной постепенным повышением концентрации рапы, причем фигуративная точка состава рапы движется вдоль прямой, соединяющей ее с вершиной воды, постепенно удаляясь от последней, поскольку идет испарение. Это продолжается до того момента, пока фигуративная точка состава рапы не выйдет на линию насыщения первой солью, каковой в данном случае будет галит. С этого момента начинается кристаллизация галита, и фигуративная точка состава рапы перемещается по линии насыщения галитом по направлению к эвтонике, которую достигает только в особо засушливые годы. Таковыми были 1923, 1924 и 1930 гг., когда фигуративная точка состава рапы достигала эвтоники и наблюдалась кристаллизация бишофита. Особенно обильной была садка бишофита в начале августа 1930 г., когда на оз. Старом Крымхимсольтрестом, по нашему предложению, был произведен опытный сбор озерного хлористого магния в количестве свыше 100 барабанов.

Первыми осенними дождями поверхностная рапа разбавляется и начинается обратное растворение выпавшей за лето новосадки галита (бишофит растворяется при очень небольшом увлажнении).

Фигуративная точка состава рассола озера в осенне-зимний период, двигаясь в обратном направлении, все время находится в области ненасыщенных растворов. Разбавление опережает растворение, несмотря на небольшой слой рапы — всего 20—30 *см* (на оз. Старом — до 40—45 *см*). Фигуративная точка на диаграмме описывает петлю, названную Н. С. Курнаковым петлей гистерезиса растворения [196]. К весне вся выпавшая соль успевает раствориться, и фигуративная точка возвращается в исходное положение. Такой цикл можно назвать обратимым. При обратимых циклах не происходит накопления на дне отложений солей.

Однако весьма нередко наблюдаются необратимые циклы, когда фигуративная точка состава рассола не возвращается в исходное положение, а смещается ежегодно в одном направлении. В качестве примера такого цикла приведем годичные циклы Кара-Богаз-Гола за время с 1927 по 1938 г., заимствовав данные из коллективной сводной работы с нашим участи-

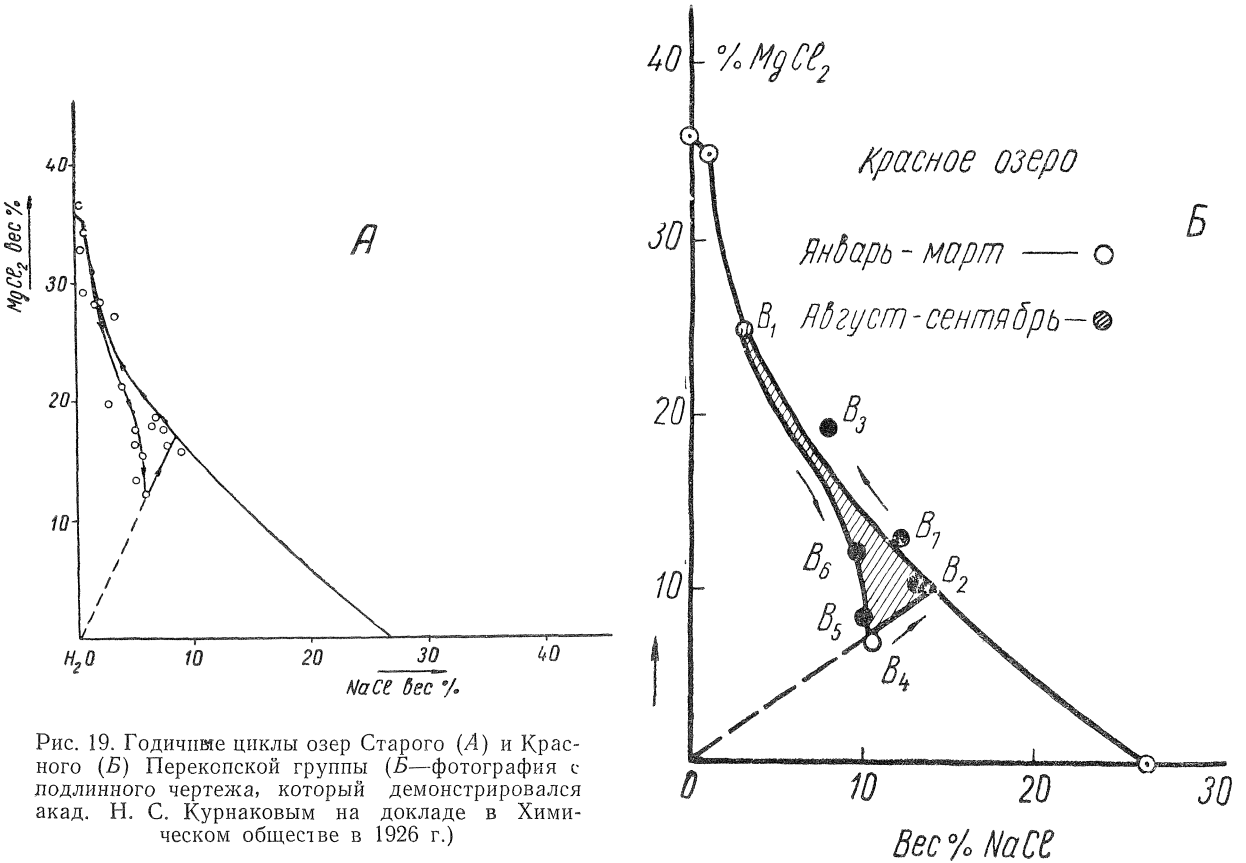



Рис. 19. Годичные циклы озер Старого (*А*) и Красного (*Б*) Перекопской группы (*Б*—фотография с подлинного чертежа, который демонстрировался акад. Н. С. Курнаковым на докладе в Химическом обществе в 1926 г.)

Таблица 6

**Химический состав рапы оз. Старого Перекопской группы (по неопубликованным данным Н. С. Курнакова и М. Г. Валяшко)**

| Дата | Плотность, $\frac{г}{см^3}$ | вес. % | | | | | Количество $MgCl_2$, эквивалентное количеству $CaCl_2$, вес. % | Суммарное количество $MgCl_2$, вес. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CaSO_4$ | $CaCl_2$ | $MgCl_2$ | NaCl | Сумма солей | | |
| 1875 г. . . . . | | | 2,08 | 13,56 | 5,85 | 21,52 | 1,78 | 15,34 |
| 1880 г. . . . . | | | 1,91 | 15,85 | 5,02 | 22,84 | 1,64 | 17,49 |
| Август 1895 г. . . . | | | 3,61 | 24,01 | 3,39 | 31,05 | 3,10 | 27,11 |
| Лето 1912 г. . . . . | | | 3,79 | 16,38 | 2,75 | 23,12 | 3,25 | 19,63 |
| Январь 1916 г. . . . | | | 2,21 | 14,16 | 4,98 | 21,49 | 1,90 | 16,06 |
| Июль 1916 г. . . . . | | | 3,44 | 25,16 | 1,77 | 30,42 | 2,95 | 28,11 |
| Сентябрь 1923 г. . . | 1,335 | | 2,99 | 31,63 | 0,90 | 35,53 | 2,57 | 34,20 |
| Сентябрь 1924 г. . . | 1,321 | | 4,19 | 29,26 | 0,66 | 34,08 | 3,59 | 32,85 |
| 22/I—1925 г. . . . . | 1,219 | 0,02 | 2,39 | 16,01 | 6,51 | 24,93 | 2,00 | 18,01 |
| 15/II—1925 г. . . . . | 1,213 | 0,05 | 2,25 | 15,69 | 7,48 | 25,45 | 1,93 | 17,62 |
| 15/III—1925 г. . . . | 1,215 | 0,081 | 1,54 | 15,83 | 8,35 | 25,86 | 1,32 | 17,15 |
| 2/IV—1925 г. . . . . | 1,206 | 0,10 | 2,74 | 13,86 | 7,88 | 24,65 | 2,35 | 16,21 |
| 13/VII—1925 г. . . . | 1,227 | 0,10 | 4,26 | 17,71 | 3,83 | 26,02 | 3,65 | 21,36 |
| 19/VII—1925 г. . . . | 1,225 | 0,07 | 2,46 | 16,56 | 6,79 | 26,02 | 2,11 | 18,67 |
| 28/XI—1925 г. . . . | 1,211 | 0,09 | 2,43 | 13,62 | 9,03 | 25,17 | 2,09 | 15,76 |
| 16/XII—1925 г. . . . | 1,1797 | 0,11 | 2,56 | 12,63 | 6,26 | 21,69 | 2,90 | 15,55 |
| 20/II—1926 г. . . . . | 1,154 | 0,20 | 1,69 | 10,73 | 6,03 | 18,88 | 1,45 | 12,18 |
| 28/IV—1926 г. . . . | 1,157 | 0,18 | 1,75 | 11,69 | 5,23 | 18,94 | 1,50 | 13,19 |
| 15/IX—1926 г. . . . | 1,281 | 0,03 | 3.79 | 25,89 | 0,74 | 30,69 | 3,25 | 29,14 |
| 10/VIII—1930 г. . . . | 1,363 | Следы | 5,13 | 32,26 | 0,41 | 37,80 | 4,40 | 36,66 |

Таблица 7

**Химический состав рапы оз. Красного Перекопской группы (по неопубликованным данным Н. С. Курнакова и М. Г. Валяшко)**

| Дата | Плотность, $г/см^3$ | вес. % | | | | | Количество $MgCl_2$, эквивалентное количеству $CaCl_2$, вес. % | Всего $MgCl_2$, вес. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CaSO_4$ | $CaCl_2$ | $MgCl_2$ | NaCl | Σ солей | | |
| 1874 г. | | | 2,69 | 9,31 | 9,83 | 21,83 | 2,31 | 12,0 |
| 1880 г. | | | 1,93 | 6,08 | 10,58 | 19,57 | 1,66 | 8,01 |
| Август 1895 г. | | | 6,20 | 18,56 | 3,87 | 28,70 | 5,32 | 24,76 |
| Лето 1912 г. | | | 2,63 | 7,47 | 13,75 | 24,05 | 2,26 | 10,1 |
| Январь 1916 г. | | | 1,83 | 5,28 | 10,99 | 18,35 | 1,57 | 7,11 |
| Июль 1916 г. | | | 4,88 | 14,28 | 7,84 | 27,07 | 4,2 | 19,16 |
| 13/VII—1925 | 1,209 | 0,14 | 4,18 | 8,72 | 12,54 | 25,74 | 3,59 | 12,31 |
| 28/XI—1925 | 1,201 | 0,09 | 2,16 | 5,43 | 18,10 | 25,98 | 1,86 | 7,29 |
| 16/XII—1925 | 1,130 | 0,20 | 1,19 | 3,45 | 12,10 | 17,07 | 1,02 | 4,47 |
| 20/II—1926 | 1,114 | 0,23 | 1,22 | 3,40 | 10,12 | 14,98 | 1,05 | 4,45 |
| 28/IV—1926 | 1,118 | 0,40 | 0,94 | 3,83 | 10,77 | 15,95 | 0,81 | 4,64 |
| 15/IX—1926 | 1,239 | 0,18 | 5,01 | 15,36 | 6,07 | 27,36 | 4,31 | 19,67 |
| 31/VII—1930 | 1,3218 | 0,06 | 7,06 | 26,16 | 0,29 | 34,5 | 6,92 | 34,08 |
| 9/VIII—1930 | 1,380 | — | 9,74 | 28,67 | 0,59 | 39,00 | 8,36 | 37,03 |

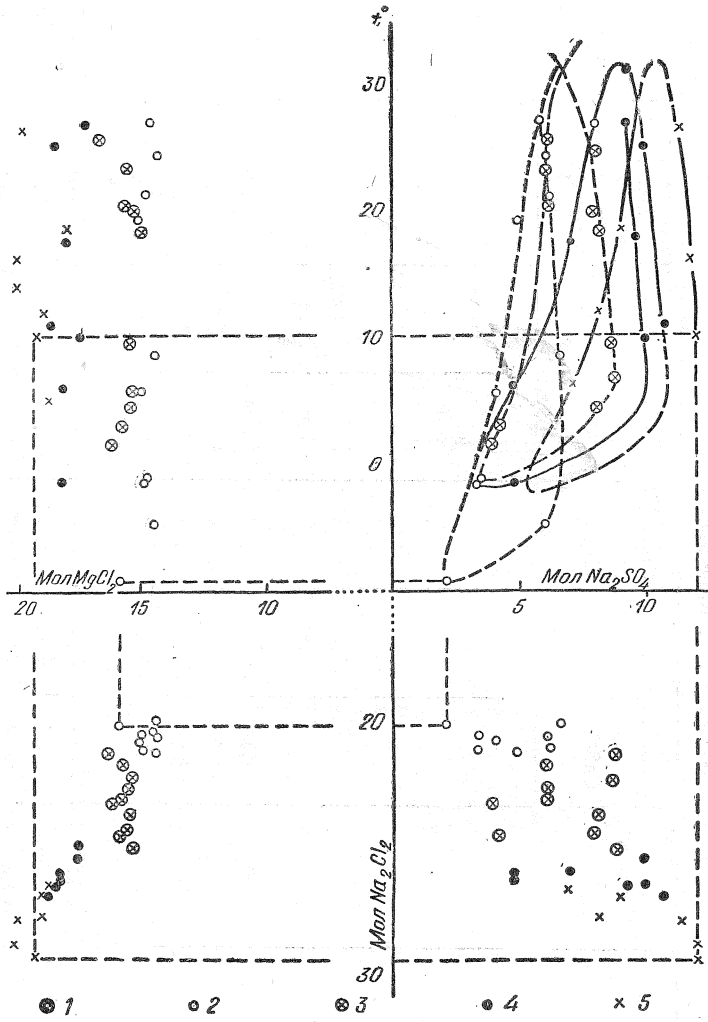



Рис. 20. Годичные циклы изменения концентрации солей в заливе Кара-Богаз-Гол [212]:

*1*—1927—1928 гг.; *2*—1929—1930 гг.; *3*—1934—1935 гг.; *4*—1936—1937 гг.; *5* — 1938 г.

ем [212]. На рис. 20 нанесен годичный цикл изменения состава рапы по методу тетрад. Наиболее наглядное представление о ходе процесса дает квадрант температура — содержание $Na_2SO_4$. На рисунке не нанесена граница насыщения мирабилитом, в виде которого выпадает в осадок $Na_2SO_4$, тем не менее отчетливо видно, как ежегодно с падением температуры начинается обеднение раствора сульфатом натрия и фигуративная точка состава рассола приближается к началу координат. С потеплением происходит отчетливо видное обогащение $Na_2SO_4$, однако фигуративная точка обратно в исходное положение не возвращается, постепенно перемещаясь на диаграмме в одном направлении в течение рассматриваемых 10 лет. Это перемещение указывает на постепенное повышение содержания $Na_2SO_4$ в рапе залива. Увеличивается содержание и $MgCl_2$ и NaCl, как это видно по направленному перемещению точек в соответствующих квадрантах. Такое увеличение содержания всех компонентов в растворе, несмотря на ежегодное осаждение одного из них, говорит о систематическом повышении общей минерализации рапы залива.

Интенсивное повышение минерализации рапы залива привело к тому, что летом 1939 г. в заливе началась садка галита, продолжающаяся по настоящее время. С этого момента направленное изменение состава рапы залива сделалось еще более заметным.

До начала кристаллизации галита садка мирабилита была обратимой, что отчетливо можно видеть из перемещения фигуративной точки состава рапы залива, если рассматривать его на диаграмме солевого состава, где исключена вода, как это сделано на рис. 21. Выпавший зимой мирабилит летом полностью растворяется. Направленность изменения состава рапы залива Кара-Богаз-Гол до 1939 г. была связана с постепенным повышением ее общей минерализации. Аналогичный простой цикл выделения мирабилита наблюдается в течение ряда лет и в оз. Кучук, в Западной Сибири [27].

Н. С. Курнаковым и М. Г. Валяшко было предложено: те циклы, при которых выделение соли осуществляется за счет испарения, называть *изотермическими* (например, циклы озер Старого и Красного), а те циклы, в которых определяющим является изменение растворимости с температурой,— *политермическими* (озера Кучук, Кара-Богаз-Гол)*

---

* Г. Борхерт [480] различает «термофильные» соли, растворимость которых с увеличением температуры падает или остается практически постоянной, и «криофильные», для которых растворимость с увеличением температуры возрастает.

Если же летом наблюдается выделение галита, а зимой мирабилита или эпсомита, то такие циклы названы с м е ш а н н ы м и.

Так, например, с момента, когда в заливе Кара-Богаз-Гол началась летняя кристаллизация галита, цикл сделался смешанным и процессы значительно усложнились.

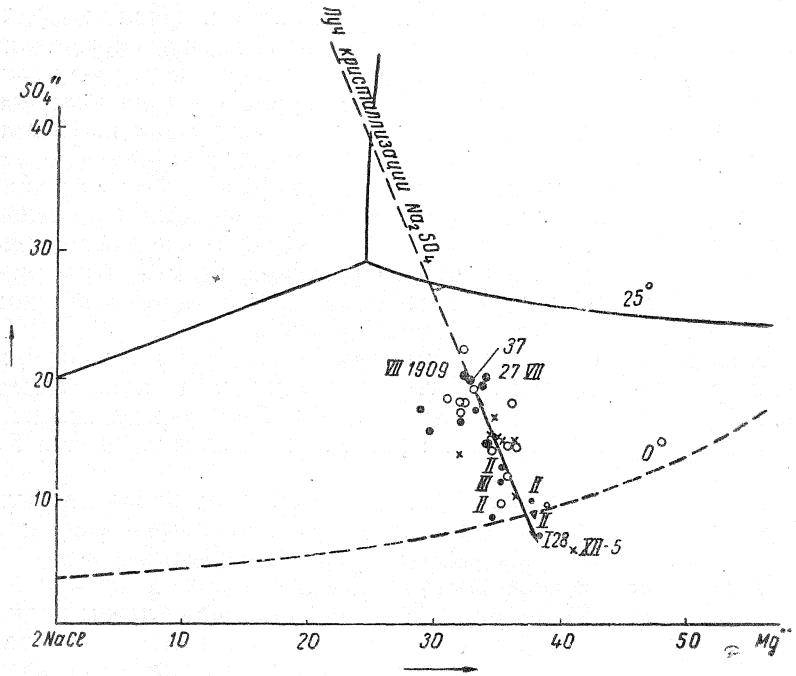



Рис. 21. Годичный цикл изменения химического состава рапы залива Кара-Богаз-Гол в период 1927—1938 гг. [212]

Выпавший зимой мирабилит с наступлением теплого времени начинает переходить в раствор, образуя на дне вследствие недостаточного перемешивания растворы, обогащенные сульфатом натрия. В это же время на поверхности рапа достигает насыщения галитом. Тяжелые, насыщенные галитом растворы и кристаллики галита тонут, встречаясь с растворами, обогащенными сульфатом натрия, переводят фигуративную точку придонной, а затем межкристальной рапы в область кристаллизации тенардита. На дне между отложениями гали-

та кристаллизуется тенардит. Эти сложные физико-химические процессы, протекающие в начальные стадии образования пласта галита, разобраны А. Д. Пельшем [280].

Следующей по порядку выделения солью в заливе Кара-Богаз-Гол является астраханит, садка которого отмечена

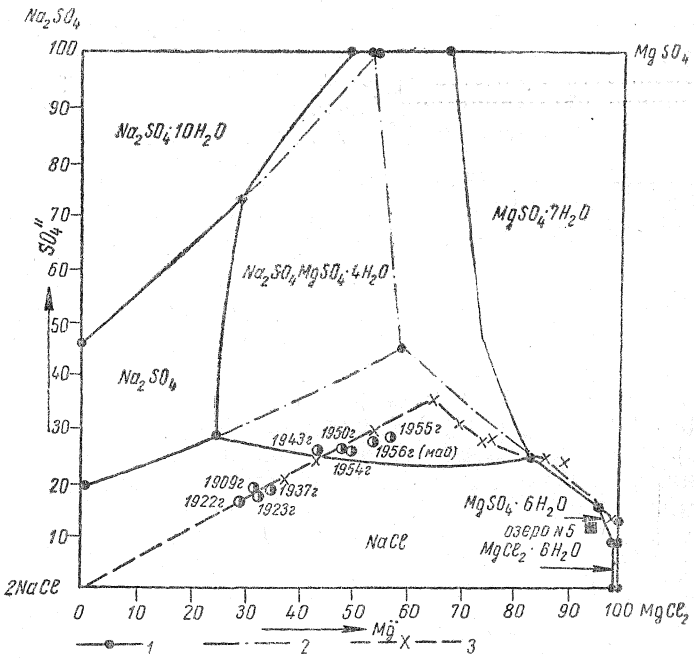



Рис. 22. Перемещение фигуративной точки состава рапы залива Кара-Богаз-Гол за последние 35 лет, по данным различных авторов:

*1*—граница полей кристаллизации (стабильных) при 25° С;
*2*—граница полей кристаллизации (метастабильных) при 25° С;
*3* — путь кристаллизации рапы Кара-Богаз-Гола при 25° С

впервые в 1944 г. А. Д. Пельшем [280]. На рис. 22 показано перемещение фигуративной точки состава рапы залива за последние 46 лет. Как можно видеть, состав рапы залива с момента начала кристаллизации галита изменялся исключительно интенсивно и за 10—15 лет фигуративная точка переместилась в поле кристаллизации астраханита.

За первые пять лет (1938—1943 гг.), по данным А. Д. Пельша [280], мощность образовавшихся отложений галита в заливе превышала 26 *см*, что составляет больше 5 *см* чистого годового прироста. Столь интенсивное извлечение одного из компонентов рапы, естественно, приводит к быстрому изменению ее состава.

Весьма существенно то обстоятельство, что это изменение состава вполне закономерно и может быть заранее определено по химической диаграмме (см. ниже).

Зависимость процесса кристаллизации солей от ритмично меняющихся климатических факторов должна сказываться на строении толщ отложений солей, которые должны иметь ритмичный характер. Действительно, соляные отложения в современных озерах, равно как и ископаемые, очень часто имеют слоистое строение. Слоистость характерна для отложений галита (не все разности), каинита (не все разности) и других солей, кристаллизующихся при испарении.

Слоистость обнаруживается с трудом в отложениях мирабилита, выделяющегося при охлаждении. Это связано с тем, что охлаждение захватывает, как правило, значительную, если не всю толщу поверхностной рапы, причем сразу выпадают большие массы солей. При потеплении начинается постепенное растворение соли. Кроме того, ветрами и вызванными ими волнениями рыхлая масса соли перемещается по дну озера, а местами и выбрасывается на берег. Оба эти процесса обновляют поверхность осадка и не позволяют образоваться четкой ее границе.

Летом 1939 г. нами проводились опыты по испарению рапы оз. Индерского в бассейнах на берегу озера. Первым минералом, выделявшимся при испарении, был галит, при дальнейшем концентрировании к нему присоединялся сильвин, переходивший при еще более глубоком сгущении в карналлит. Характерно, что в период садки сильвина днем шла кристаллизация галита, а сильвин кристаллизовался ночью при понижении температуры. Таким образом, здесь наблюдалась уже суточная ритмичность в отложении солей.

Следовательно, в соляных отложениях должна наблюдаться, и действительно наблюдается, ритмичность, обусловленная суточными, сезонными и многолетними колебаниями в метеорологических и климатических условиях. Ритмичность эта на структуре соляных отложений сказывается по-разному и оставляет различные отпечатки, что мы увидим из более детального знакомства с процессами формирования отложений солей в современных соляных водоемах (см. § 8).

## § 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ СОСТАВА РАПЫ САМОСАДОЧНОГО БАССЕЙНА

Залив Кара-Богаз-Гол — наиболее крупный соляной самосадочный бассейн, в котором в настоящее время происходит формирование отложений солей. Изучение физико-химических годичных циклов залива позволяет сделать ряд очень важных выводов, касающихся закономерностей изменения состава рапы самосадочного бассейна в процессе формирования соляных отложений и методики их изучения.

При анализе протекавших в заливе до 1939 г. годичных циклов выяснилось, что направленное вдоль оси концентраций перемещение фигуративной точки состава рассола осуществлялось только в летнее время. В период осени, зимы и весны состав рапы испытывал значительные изменения, но обратимые. Направленное изменение состава рассолов связано с интенсивным испарением в летний период, не компенсирующимся притоком каспийской воды из-за резкого снижения уровня Каспийского моря в эти годы [212].

После начала садки галита, обусловленной главным образом летним испарением, направленное изменение состава рапы залива становится еще более резким. Зимнее выделение мирабилита и в этот период носит обратимый характер. С появлением в 1944 г. в осадке астраханита характер процесса остался тем же, т. е. летняя садка солей больше всего сказывалась на направленном изменении состава рапы залива, несмотря на то что в осенне-зимнее время в заливе также наблюдалась кристаллизация сперва мирабилита, а в последние годы и эпсомита.

Формирование соляных отложений в самосадочном соляном бассейне возможно только в том случае, когда рапой бассейна систематически теряется растворитель — вода, причем потеря эта, вызываемая испарением, не компенсируется притоком вод, питающих бассейн. Следовательно, именно летом, когда испарение наиболее интенсивно, происходит наиболее резкое направленное изменение состава рапы самосадочного бассейна. Разбор этих как будто само собой разумеющихся фактов позволяет обосновать метод анализа процессов развития самосадочного водоема с помощью химической диаграммы.

Процессы летней кристаллизации солей в аридном климате принято считать происходящими при температуре + 25°С, близкой к среднесуточной температуре испарительного периода (апрель — октябрь).

По изотермической диаграмме + 25° можно проследить и

направление изменения состава рапы в процессе кристаллизации солей и определить порядок их выделения. Так, для залива Кара-Богаз-Гол по изотермической диаграмме определяется следующий порядок кристаллизации: галит, астраханит, эпсомит, гексагидрит, бишофит. Действительно, в 1939 г. в заливе начал кристаллизоваться галит, к нему в 1944 г. присоединился астраханит, а в 1950 г. — эпсомит. В летнее время отмечена садка гексагидрита [20, 28, 130, 280].

Таким образом, изотермическая диаграмма не учитывает выделявшегося ежегодно мирабилита, но этот минерал, как известно, в отложениях солей залива не сохраняется.

Для рапы оз. Эльтон по изотермической диаграмме (+ 25°) определяется следующий порядок кристаллизации: галит, эпсомит, гексагидрит, бишофит. Все перечисленные минералы именно в такой последовательности осаждаются в озере.

Сравнение действительного состава рапы соляного бассейна в процессе кристаллизации солей с определяемым по химической диаграмме показывает в ряде случаев довольно значительные отклонения, обусловленные, как показывают наблюдения, метастабильными состояниями, свойственными кристаллизации солей в природных условиях.

Для того чтобы учесть хотя бы частично возможные здесь метастабильные состояния, было осуществлено большое число исследований порядка кристаллизации и изменения состава природных рассолов при их изотермическом испарении в лаборатории. Разными исследователями изучено испарение при + 25° (реже + 30°) морской воды [161, 162], рассолов озер морского происхождения, воды залива Кара-Богаз-Гол [257], воды Аральского моря [224, 267], озер: Индерского [46, 65, 206. 224, 267], Искине, Кучук и Кулундинского [119, 380], Б. Яровое го [379], Анж-Булат [398], Эбейты [379] и др. [299].

Не имея возможности останавливаться на разборе этих исследований, отметим только, что они показали возможность учесть действительно наблюдающиеся в природе метастабильные состояния и тем самым скорректировать данные, получаемые по изотерме + 25° соответствующей системы.

В 1934—1935 гг. Г. Борхертом [480] в Германии были поставлены опыты по изучению процесса испарения растворов морской системы в динамико-политермических условиях. Раствор помещался в ванну длиной 70 *см* и высотой 4 *см*, подогревавшуюся газовой горелкой с одного конца, тогда как второй конец оставался холодным. В этих условиях автору удалось наблюдать кристаллизацию разных минералов в различных частях ванны. В холодных частях ванны кристаллизова-

лись так называемые «криофильные» минералы, в горячих «термофильные» (см. примечание на стр. 81).

По данным автора, в таких условиях области существования отдельных минералов оказываются как в температурном интервале, так и интервале составов и концентраций растворов значительно расширенными. В последние годы Г. Толлертом начато систематическое изучение таких равновесий и сделана попытка термодинамического их обоснования [470]. В связи с этим следует вспомнить также опыты В. Д. Горбунова [119] поставленные в 1935 г. на Кулундинской соляной станции, в которых он производил испарение рапы оз. Кучук в лаборатории, точно воспроизводя суточный ход температур в самом оз. Кучук. Интересно заметить, что В. Д. Горбуновым получен при этом метастабильный характер равновесий.

В описанных опытах Г. Борхерта, судя по всему, имели место метастабильные равновесия. Очень большие перепады температур при очень высоких их верхних пределах, мало вероятных в природных условиях, и недостаточная их физико-химическая обработка не позволяют считать их точно отражающими природный процесс кристаллизации солей.

Метастабильными состояниями, наблюдающимися при испарении морской воды, мы специально займемся в следующей главе. Здесь же отметим, что исследование изотермического испарения природных рассолов в лаборатории и сравнение полученных данных с природными показало, что изотермическая диаграмма + 25°, если она учитывает метастабильные состояния, может с достаточной степенью приближения служить для определения порядка кристаллизации солей, накапливающихся в донных отложениях, и общего направления изменения состава рассолов самосадочного бассейна в процессе накопления в нем кристаллизующихся солей (рис. 23).

Следует отметить, что некоторые авторы пытались построить специальные «озерные» диаграммы, которые учитывали бы реальные условия протекания процессов в природе. Наиболее интересна в этом направлении работа О. Д. Кашкарова, [171], который строит свои диаграммы, пользуясь не только данными определения растворимости, но и составом рассолов соляных озер отдельно для летнего и зимнего периодов. В результате получается диаграмма, где линиям совместной кристаллизации отвечают области. Для летней диаграммы эти области располагаются в общем вблизи линий совместной кристаллизации изотермы + 25° (рис. 24).

Не вдаваясь в критический анализ такой диаграммы, отметим только, что, с нашей точки зрения, удобнее пользоваться

изотермической диаграммой + 25° с нанесенными на нее метастабильными полями. Сравнение положения точек, отвечающих озерным равновесиям, с такой диаграммой дает наглядное представление об особенностях природных процессов.

А. Г. Бергманом и И. Б. Фейгельсоном [338] была сделана

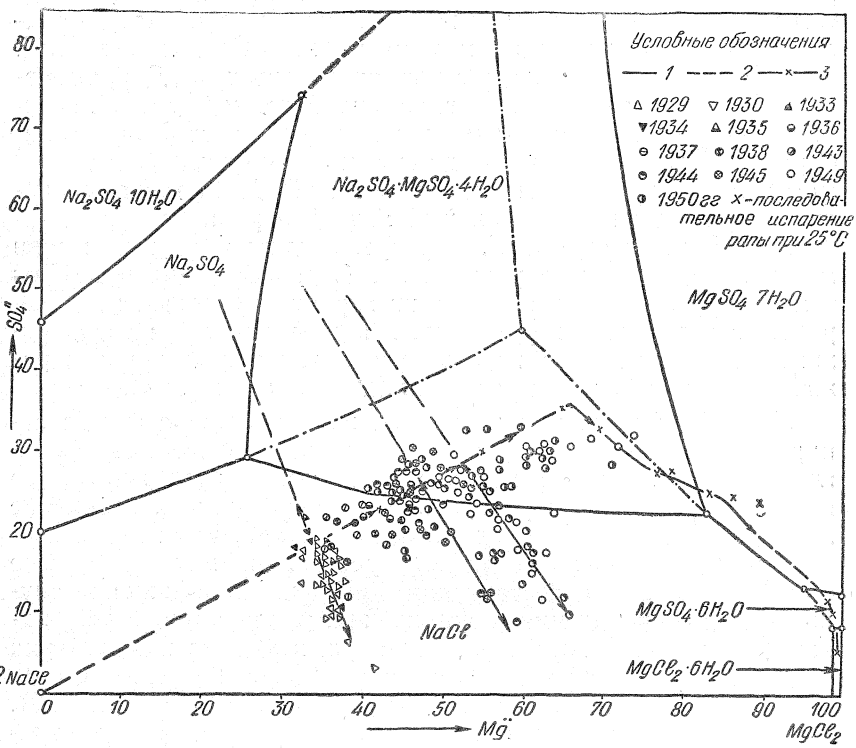



Рис. 23. Изменение состава рапы Кара-Богаз-Гола в результате циклических и периодических процессов по данным многолетних исследований: *1*—граница полей кристаллизации (стабильных) при 25°С; *2*—граница полей кристаллизации (метастабильных) при 25°С; *3*—путь кристаллизации рапы Кара-Богаз-Гола

попытка анализа процессов кристаллизации солей в озере Эльтон с помощью ряда отдельных изотерм, полученных политермическим методом.

В связи с изложенным, представляется исключительно важным для возможности анализа процессов кристаллизации солей в самосадочных водоемах правильно выбрать равновесную

систему и притом наиболее простую, которая характеризовала бы ход кристаллизации периодических минералов в соляном бассейне.

Выше, говоря об основных типах вод, были выделены главные компоненты, которыми однозначно определяется состав и

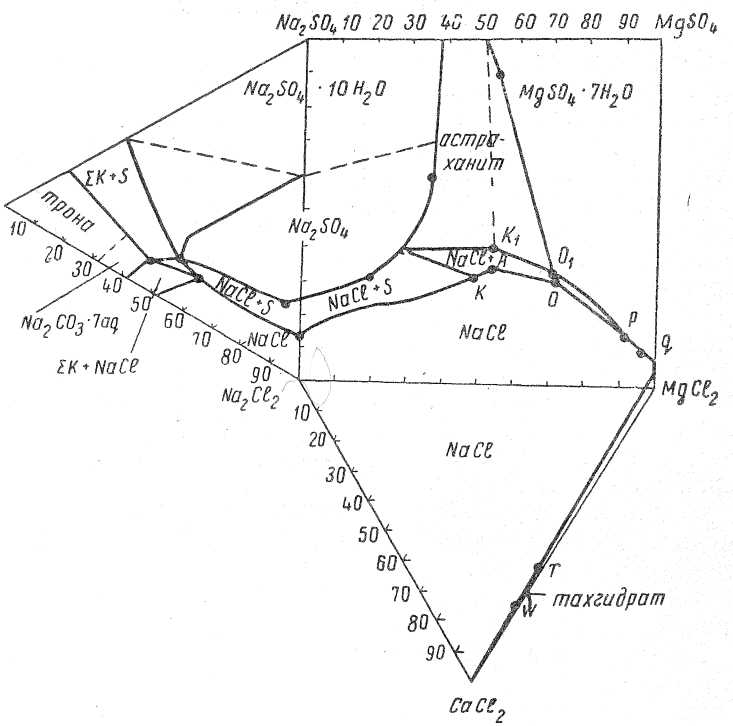



Рис. 24. Летняя диаграмма озерных равновесий по О. Д. Кашкарову.

$S$ — сульфаты натрия: $Na_2SO_4$ и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; $\Sigma K$ — карбонаты натрия: $Na_2CO_3 \cdot 10aq$, $Na_2CO_3 \cdot 7aq$ и т. д.; $A$ — астраханит

физико-химические свойства растворов данного типа (см. § 1). Ими же определяется та равновесная система, которая может отобразить процессы в водоеме данного типа.

Для карбонатного типа рассолов такой системой будет:

$$Na^{\cdot}, (K^{\cdot}), CO_3'', (HCO_3'), SO_4'', Cl', H_2O.$$

Для сульфатного типа рассолов:

$$Na^{\cdot}, (K^{\cdot}), Mg^{\cdot\cdot}, SO_4'', Cl', H_2O.$$

Для хлоридного типа рассолов определяющей системой будет:

$$Na^{\cdot}, (K^{\cdot}), Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}, Cl', H_2O.$$

Скобками отмечены те компоненты, без включения которых можно познать основные направления развития самосадочного бассейна, но которые необходимо принимать во внимание, когда исследуются последние стадии испарения и изучается вся гамма выделяющихся периодических минералов.

Следует помнить, что в природных условиях все растворы карбонатного типа насыщены карбонатом кальция и магния, не влияющими на ход кристаллизации более растворимых минералов.

Растворы сульфатного типа также насыщены карбонатами кальция или магния, а также в значительной своей части и гипсом. Растворы хлоридного типа насыщены карбонатами кальция, магния и гипсом. Эти малорастворимые соединения хотя иногда и вступают, как мы видели, во взаимодействие с раствором, однако на ходе кристаллизации периодических минералов не сказываются.

В отличие от легкорастворимых солей, названных в свое время Б. К. Поленовым п е р и о д и ч е с к и м и, минералы, по отношению к которым соляные растворы самосадочных водоемов все время насыщены, мы назвали п о с т о я н н ы м и минералами.

При изучении процессов образования периодических минералов можно присутствия постоянных минералов не учитывать и тем самым упростить систему, ограничившись четверной, максимум пятерной. Чем проще система, тем легче и полнее можно ее изучить и тем нагляднее изобразить.

По этому пути и шла исследовательская мысль на протяжении последних 60 лет, начиная с классических работ Я. Г. Вант-Гоффа. У нас в России равновесные системы начали изучаться Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным почти одновременно с Я. Г. Вант-Гоффом в связи с сенсационным открытием в 1897 г. экспедицией Н. И. Андрусова, И. Б. Шпиндлера и А. А. Лебединцева кристаллизации в Кара-Богазе глауберовой соли [217].

Система, отвечающая равновесиям в озерах сульфатного типа, у нас в СССР детально изучалась Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным, Н. К. Воскресенской, М. А. Опыхтиной,

О. К. Янатьевой, Е. Ф. Соловьевой и др., в последние годы особенно подробно А. Д. Пельшем.

Политермическим методом от температур замерзания и до $+40°$ эта система изучалась А. Г. Бергманом и Н. П. Лужной с рядом сотрудников Института прикладной химии [16]. За рубежом эту систему изучали Я. Г. Вант-Гофф, В. Мейергоффер, В. Блесдейль, С. Такегами и др *.

С 20-х гг., когда было привлечено внимание к получению соды из содовых озер Западной Сибири, начата [208] большая систематическая работа по изучению равновесий в карбонатных системах (Н. С. Курнаков, С. З. Макаров, О. М. Косман, В. В. Букина, Н. М. Ваксберг, М. Г. Валяшко и др.). В последнее время эти исследования развиты Г. С. Седельниковым с сотрудниками. В США в связи с эксплуатацией оз. Сирлс И. Е. Типлом детально изучена карбонатная система с добавлением боратов и фосфатов.

Система $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca''$, $Cl'$, $H_2O$ изучалась Я. Г. Вант-Гоффом и Лихтенштейном и более детально у нас в СССР — академиком Н. С. Курнаковым, А. В. Николаевым и М. Г. Валяшко, а политермическим методом — Н. П. Лужной с И. П. Верещагиной.

Обратимся к рассмотрению изотерм $+25°$ систем, отвечающих кристаллизации солей в карбонатных, сульфатных и хлоридных рассолах. При изучении процессов развития самосадочных водоемов карбонатного типа можно пользоваться диаграммой системы $Na^{\cdot}$, $CO_3''$, $HCO_3'$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$; $HCO_3'$ нельзя считать независимым компонентом, поскольку все рассолы поверхностных водоемов находятся в равновесии с атмосферой, парциальное давление $CO_2$ в которой невелико и постоянно и, следовательно, равновесие $CO_{2\,газ} \rightleftarrows CO_{2\,раст} \rightleftarrows HCO_3' \rightleftarrows CO_3''$ будет определяться для данного состава воды температурными факторами. Это дает возможность еще больше упростить систему и свести ее при первом рассмотрении к четверной: $Na^{\cdot}$, $CO_3''$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$. Изотерма $+25°$ этой системы в проекции Иенеке на плоскость составов дана на рис. 25.

Для анализа процессов развития самосадочных бассейнов сульфатного типа таковой будет взаимная система: $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$, изотерма $+25°$ которой также в проекции на плоскость составов, по Иенеке, изображена на рис. 26.

* Сводка имеющихся на 1950 г. данных по растворимости как этой, так и других систем, необходимых при анализе процессов кристаллизации в соляных бассейнах всех трех типов, дана в «Справочнике по растворимости солевых систем», составленном А. Б. Здановским, Е. И. Ляховской и Р. Э. Шлеймович [148].

Наконец, отображение процессов развития самосадочных водоемов хлоридного типа дает система $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cl'$, $H_2O$, изотерма + 25° которой изображена на рис. 27.

Внутри каждой диаграммы стрелками указаны пути кристаллизации — изменение состава рассолов при испарении и выделении одной или нескольких солей или при превращении одной твердой фазы в другую.

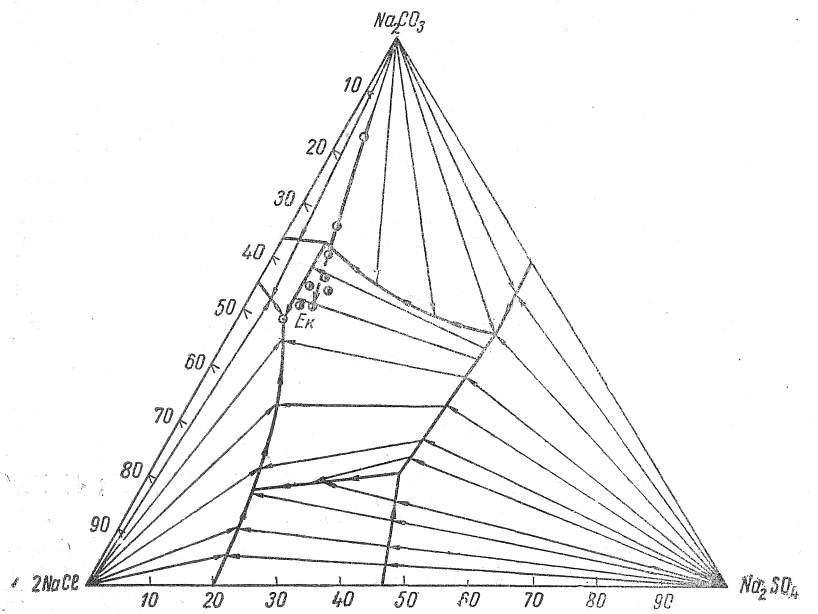



Рис. 25. Изотерма +25° системы $Na^{\cdot}$, $CO_3''$, $(HCO_3')$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$ в проекции на плоскость составов с нанесением пути кристаллизации солей из рассола оз. Танатар. $E_к$ — эвтоническая точка. Стрелки указывают изменение состава рассолов в процессе изотермического испарения и кристаллизации солей

Направление этих изменений таково, что состав раствора данного химического типа уводится от сторон внутрь диаграммы, причем все составы стремятся в итоге прийти к одной, для каждой системы своей, точке конечной кристаллизации, названной Н. С. Курнаковым эвтонической. Пределом, к которому будут стремиться при кристаллизации солей составы рассолов самосадочных бассейнов карбонатного типа, будет

состав точки $E_k$ (рис. 25); для бассейнов сульфатного типа предельным составом будет состав точки $E_c$ (рис. 26); для хлоридного — состав точки $E_x$ (рис. 27).

Эта общая закономерность хорошо подтверждается наблюдениями за изменениями химического состава рапы само-

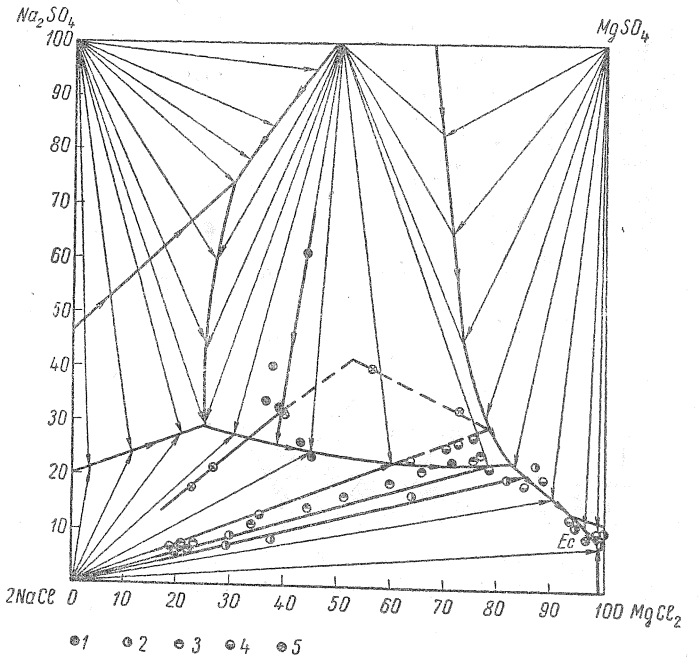



Рис. 26. Изотерма + 25° системы Na⁺, Mg⁺⁺, $SO_4''$, Cl′, $H_2O$ в проекции на плоскости составов с нанесением путей кристаллизации солей из рассолов соляных озер сульфатного типа. $E_c$ — эвтоническая точка. Стрелками показано изменение состава рассолов в процессе изотермического испарения и кристаллизации солей: *1*—река Асса и озера ее системы; *2*—оз. Саки; *3*—оз. Сасык-Сиваш; *4*—залив Северный Сиваш; *5*—испарение летней рапы оз. Кучук

садочных водоемов в процессе накопления соляных отложений. Это мы видели на примере залива Кара-Богаз-Гол, состав рапы которого все больше приближается к эвтонической точке. Для некоторых других самосадочных бассейнов это показано на тех же рисунках 25, 26 и 27.

Как следует из рассмотрения рисунков 25, 26 и 27, треу-

гольные диаграммы карбонатной и хлоридной систем имеют по одной общей стороне с квадратной сульфатной системы. У первой $NaCl—Na_2SO_4$, у второй — $NaCl—MgCl_2$. Если сложить указанные изотермы общими сторонами, как это сделано на рис. 28, то получится объединенный график всех трех типов

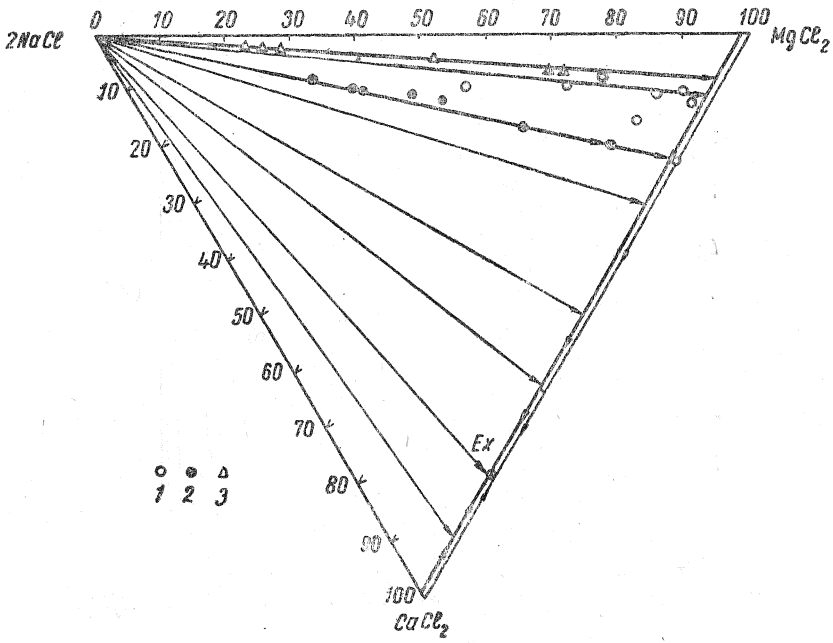



Рис. 27. Изотерма +25° системы $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cl'$, $H_2O$ в проекции на плоскость составов с нанесением путей кристаллизации солей из рассолов хлоридного типа: *1*—оз. Старое; *2*—оз. Красное и *3*—оз. Киятское. $E_x$—эвтоническая точка. Стрелки указывают изменение состава рассолов в процессе изотермического испарения и кристаллизации солей

вод. Этот метод одновременного изображения выделенных нами трех основных химических типов соляных вод на одном графике предложен впервые О. Д. Кашкаровым и назван им «основной системой природных поверхностных вод». Действительно, с помощью этого объединенного графика можно изобразить состав рассолов и вод любого из трех основных типов.

Рассмотрение этого графика делает совершенно очевидным тот факт, что в процессе кристаллизации легкораствори-

мых солей — периодических минералов, состав растворов уводится каждый внутрь своей диаграммы и никогда не может повести к переходу через пограничные линии $NaCl — Na_2SO_4$ и $NaCl — MgCl_2$. Следовательно, циклические и периодические процессы могут только перемещать состав рассола данного типа внутри своей диаграммы и никогда не могут перевести его в другой химический тип. Эта закономерность еще раз под-

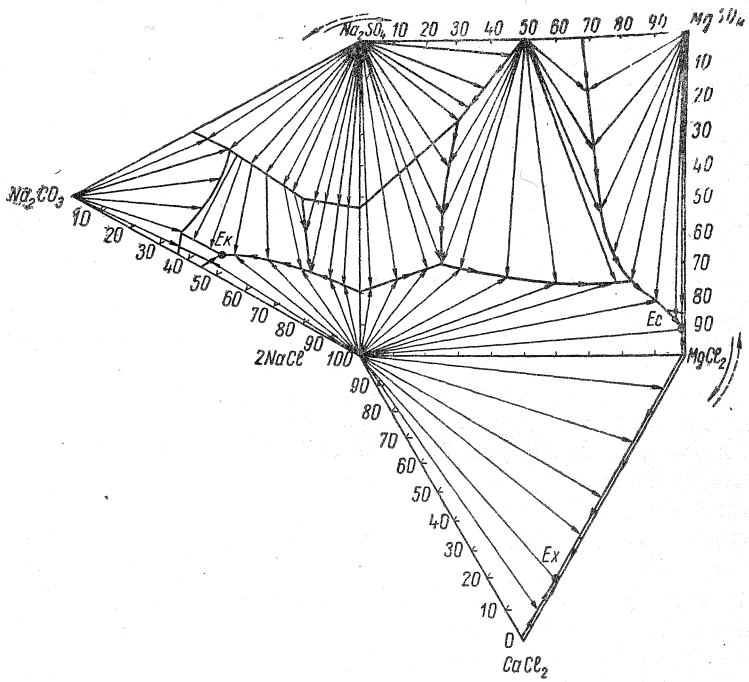



Рис. 28. Объединенная диаграмма трех основных химических типов вод. Стрелки внутри диаграммы — пути кристаллизации рассолов. Стрелки вне диаграммы: сплошная — направление прямой метаморфизации, пунктирная — обратной

черкивает, что выделенные три основных химических типа соляных вод являются действительно естественными типами. Переход природных растворов из одного основного химического типа в другой может происходить, но, как указывалось выше, только под влиянием процессов метаморфизации (см. § 3).

Следовательно, в соляных бассейнах мы должны различать по крайней мере две категории — два вида физико-химических процессов. На это обращалось внимание в 1930 г. С. А. Щукаревым и Т. А. Толмачевой. «В настоящее время, в особенности после работ Вант-Гоффа, никто не сомневается в правильности основной мысли Бертоллэ и в том, что разнообразные и часто сложные явления, происходящие в солевых рассолах при изменении температуры или концентрации, следует трактовать с точки зрения учения о гетерогенных равновесиях и обратимых процессах двойного солевого обмена, но существует целый ряд наблюдений и твердо установленных фактов, которые говорят о том, что, кроме обратимых процессов, в соляных озерах идут еще какие-то, на первый взгляд необратимые, медленные вековые изменения, ведущие не к простому перераспределению ионов между твердой и жидкой фазами, но к постепенной метаморфизации раствора, к коренной и избирательной смене некоторых основных ингредиентов солевой массы озера» [372, стр. 777].

Таким образом, следует различать два вида процессов:

**1. Процессы циклические и периодические** [40, 196], которые вызываются изменениями во внешних условиях и связаны со сложными процессами обмена между компонентами раствора под влиянием изменения общей его концентрации или изменений температуры. Эти процессы не могут изменить химического типа рассола, хотя очень быстро и направленно меняют его состав. Они в большинстве своем легко обратимы. С этой категорией процессов связано образование соляных отложений.

**2. Процессы постоянные [40, 54] или метаморфизации,** которые обусловлены взаимодействием рапы бассейна с веществом окружающей среды или воздействием живых организмов. Эти процессы медленно, односторонне и необратимо меняют состав рапы соляного бассейна и могут в итоге перевести состав рассола из одного химического типа в другой.

К сожалению, еще далеко не все исследователи отдают себе ясный отчет в принципиальном отличии этих видов процессов и всякое изменение состава рапы именуют метаморфизацией. Так, например, В. М. Букштейн, М. Ю. Гаркави и Н. С. Гаркави [28], описывая процессы кристаллизации солей в заливе Кара-Богаз-Гол и вызванное этим резкое изменение состава рассолов, называют их метаморфизацией рапы, тогда как здесь, очевидно, имеют место типичные периодические процессы.

Нельзя согласиться и с О. Д. Кашкаровым, который, не

различая причин изменения состава рассолов, всякий трудно-обратимый процесс называет процессом метаморфизации*. В своей монографии, посвященной теории соляного озера, он

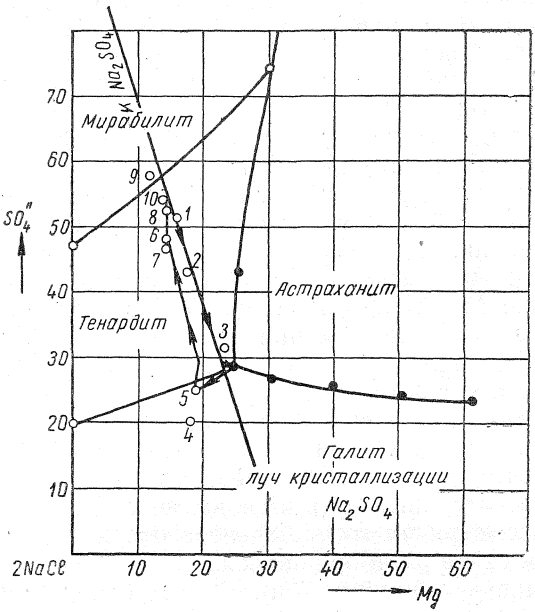



Рис. 29. Изменение химического состава летней рапы оз. Анж-Булат с 1932 по 1952 г. (по данным разных авторов):

Точка *1*—VII 1932 г.
» *2*—VIII 1933 г.
» *3*—VI 1945 г.
» *4*—IX 1946 г.
» *5*—VIII 1947 г.
» *6*—VIII 1948 г.
» *7*—VII 1949 г.
» *8*—VIII 1950 г.
» *9*—VIII 1951 г.
» *10*—VII 1952 г.

В 1940 г. в Анж-Булат был обнаружен слой тенардита и галита. Озеро все высохло

пишет: «Посмотрим, какие процессы могут привести к необратимым изменениям в солевом составе рапы. Здесь прежде всего следует упомянуть о процессе садки солей в тех случаях,

* О. Д. Кашкаров. Теория соляного озера. Монография (рукопись).

когда последние почему-то не могут подвергаться обратному растворению...» и дальше рассматривает три случая:

«...а) часть рапы стекает в другой водоем и поэтому оставшаяся рапа не может растворить всей ранее выпавшей соли;

б) выпавшая соль покрывается осадками, препятствующими растворению;

в) выпавшая соль не может раствориться вследствие большой глубины водоема».

Все три вида процессов, о которых говорит О. Д. Кашкаров, — процессы кристаллизации легкорастворимых солей и никогда не могут перевести состав рапы данного водоема в другой химический тип, а следовательно, не будут процессами метаморфизации.

Выше мы приводили в качестве примера периодических процессов оз. Анж-Булат в Западной Сибири (см. § 6). Озеро наблюдалось на протяжении последних 25 лет. За этот период оно успело высохнуть, отложить соли, затем снова обводниться и растворить выпавшие соли. На рис. 29 на диаграмму нанесены составы летних рассолов за период с 1932 по 1952 г. (с некоторыми пропусками). Как можно видеть, фигуративная точка состава рапы озера проделала на диаграмме довольно значительный путь и снова вернулась в исходное положение, несмотря на то что в озере отложились тенардит и галит, затем снова растворившиеся.

Изменение состояния оз. Анж-Булат является характерным примером изменений под влиянием периодических процессов. Они достаточно быстры, но при благоприятном сочетании условий легко обратимы.

## § 7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ В САМОСАДОЧНЫХ СОЛЯНЫХ БАССЕЙНАХ

Выше, при разборе годичных циклов, мы видели, что выделение какой-либо соли в осадок начинается с того момента, когда, выражаясь языком химической диаграммы, фигуративная точка состава рапы выходит на поверхность или выходит в объем кристаллизации какой-либо соли. Или, говоря проще, когда рапа бассейна достигает насыщения данной солью. Однако этого еще не достаточно для того, чтобы выделившаяся соль осталась не растворенной в данном годичном цикле и послужила началом соляных отложений на дне бассейна. Для выяснения условий, при которых может начаться образование донных отложений солей, придется проследить за тем, как формируется соляной самосадочный бассейн.

Процесс постепенного образования из пресного водоема сперва солоноватого, а затем соляного сопровождается накоплением на дне озерного ила, образующегося из оседающих на дно минеральных частичек почвы и окружающих пород, вносимых в озеро ветрами и водами, остатков отмирающих организмов, живущих в воде бассейна, а также из выделяющихся химических осадков. Ежегодно происходит отложение небольшого слоя ила, измеряемого несколькими миллиметрами. Этот ил пропитан водой той минерализации, при которой он осаждался. Правда, как показано А. Д. Пельшем, отмирающие и минерализующиеся организмы в таких пресных озерах, как озера Карелии, повышают несколько минерализацию илового раствора. Иловый раствор по минерализации оказывается выше, чем покрывающая ил пресная озерная вода [278].

Если развитие бассейна происходит в сухом климате и минерализация его воды постепенно повышается, то и иловые прослои, осаждающиеся позже, должны содержать все более и более минерализованную воду. Спрашивается, остается ли постоянной минерализация воды ранее выделившихся иловых прослоев или она меняется. Судя по целому ряду признаков, более минерализованная вода с большим удельным весом постепенно вытесняет менее минерализованную воду с меньшим удельным весом и постепенно заменяет ее в иловых отложениях. Однако процесс этот не быстрый, и при развитии бассейна в сухом климате минерализация воды, пропитывающей иловые отложения, будет отставать от максимальной в годичном цикле минерализации поверхностной воды бассейна *. Примером такого интенсивно развивающегося на наших глазах соляного бассейна является тот же Кара-Богаз-Гол.

Как можно видеть из табл. 8, минерализация рапы, пропитывающей иловые отложения, в общем отстает от минерализации поверхностной рапы, хотя в данном случае и немного.

Такое соотношение, когда минерализация иловой рапы отстает от максимальных значений минерализации поверхностной рапы и когда иловая рапа стремится к максимальной концентрации поверхностной как к пределу, следует считать нормальным и характерным для постепенно осолоняющегося бассейна.

Иная картина наблюдается в тех случаях, когда бассейн

* Принято различать поверхностную рапу, покрывающую все донные отложения бассейна и отделяющую их от атмосферы, и донную — капельно-жидкую рапу, пропитывающую донные отложения бассейна. Последняя называется иногда межкристальной рапой, если заполняет пространство между кристаллами соли, и иловой рапой, когда пропитывает иловые отложения.

Таблица 8

**Концентрации поверхностной рапы и илового раствора в Кара-Богаз-Голе в сентябре 1950 г. по данным экспедиции ИОНХ АН СССР**

| Станция, № | 0 | 1 | 5 | 15 | 17 | 21 | 38 | 41 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Глубина отбора поверхностной рапы в *м* | 2,90 | 4,05 | 3,50 | 1,0 | 2,70 | 3,95 | 3,10 | 2,10 |
| Концентрация поверхностной рапы, вес % | 25,66 | 28,97 | 29,66 | 29,66 | 27,78 | 29,52 | 30,33 | 30,66 |
| Концентрация иловой рапы, вес. % | 25,37 | 28,77 | 30,26 | 28,99 | 21,94 | 30,55 | 25,99 | 29,75 |

опресняется. В этом случае минерализация поверхностной воды в бассейне будет постепенно падать, а вместе с этим уменьшается и ее плотность. В какой-то момент иловая рапа окажется более минерализованной и, следовательно, более плотной, чем поверхностная. Разбавление пропитывающей иловые отложения рапы будет происходить чрезвычайно медленно за счет диффузии, поскольку необходимое для этого движение растворов различной плотности не совпадает с направлением гравитационного поля.

В качестве иллюстрации можно привести следующий факт. В 1896 г. Сакское озеро было соединено канавой с морем, и с тех пор в западной части озера поддерживается концентрация рапы 12—16° Be′. Донный же рассол оказывается гораздо более минерализованным. Как известно, в иловых отложениях оз. Сакского обнаружен пласт галита [127].

Роль донной рапы в жизни соляного водоема весьма значительна и не может не учитываться. Это становится очевидным, если учесть распределение запасов солей между поверхностной и донной рапой у сравнительно многоводных озер. В качестве примера приведем распределение запасов солей в озерах морского происхождения, расположенных на западном берегу Крымского полуострова: Сакского, Сасык-Сивашского, Джарылгачского и Карлавского (табл. 9).

Как следует из приведенных данных, запасы солей в донной рапе в несколько раз превышают запасы солей в поверхностной, несмотря на то что слой последней в Сакском озере 0,5 *м*, а в озерах Сасык-Сиваш и Джарылгачском — больше

метра. При таком распределении запасов солей донная рапа должна играть немалую роль в жизни соляного бассейна.

Состав и концентрация донной рапы, как показало наше исследование, определяют возможность образования на дне озера отложений солей. В табл. 10 и на рис. 30 сопоставлены составы и концентрации донной рапы с наличием в озере отложений галита. Как следует из приведенных данных, ново-

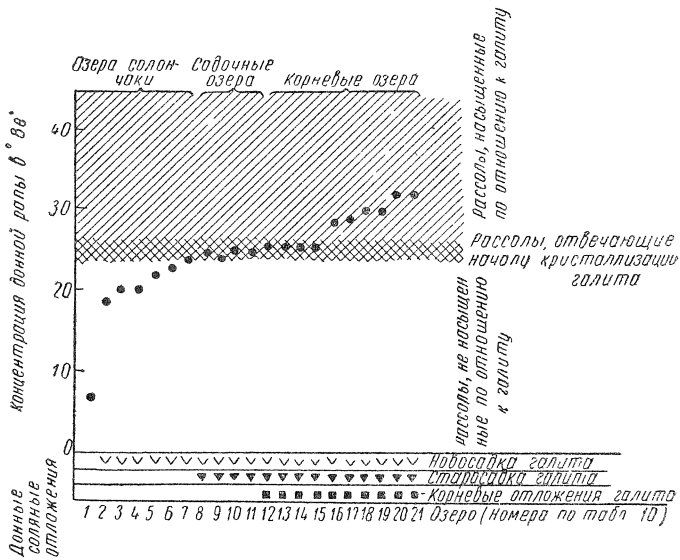



Рис. 30. Нахождение в самосадочных соляных озерах отложений отдельных разностей галита в зависимости от насыщения донной рапы галитом

садка галита, выпавшего летом, растворяется зимой, и цикл является обратимым до того момента, пока донная рапа не приблизится по своей концентрации и составу к насыщению галитом. Когда донная рапа оказывается насыщенной по отношению к галиту, в озере появляются устойчиво существующие его отложения (старосадка, корневые отложения).

Отсюда следует вывод, что одним из условий, необходимых для накопления на дне бассейна устойчиво существующих отложений солей, является достижение насыщения данной солью не только поверхностной, но и донной рапы, пропитывающей верхние слои иловых отложений. Эта зависимость особенно отчетлива для солей, кристаллизующихся при испарении.

Таблица 9

**Распределение запасов солей между поверхностной и иловой рапой по данным экспедиции ЦНИГРИ и АН СССР [201]**

| Наименование озера | Запасы солей, % | | |
|---|---|---|---|
| | в поверхностной рапе | в донной рапе | всего |
| Сакское | 13,8 | 86,2 | 100,0 |
| Сасык-Сиваш | 35,9 | 64,1 | 100,0 |
| Джарылгач | 17,3 | 82,7 | 100,0 |
| Карлавское | 24,5 | 75,5 | 100,0 |

Сохранение в донных отложениях солей, кристаллизующихся в зимнее время при охлаждении рапы, зависит от скорости прогрева придонных слоев рапы в летние месяцы. Ско-

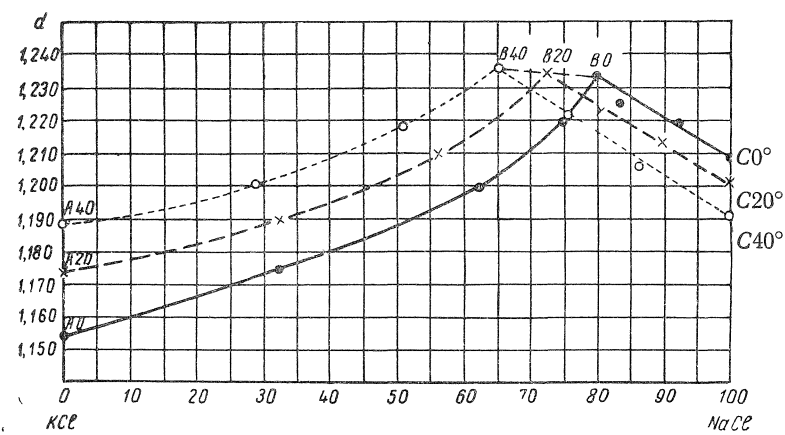



Рис. 31. Плотности насыщенных растворов системы KCl — NaCl — $H_2O$ при температурах 0°, 20 и 40°, по данным Е. Корнека и Г. Кромбаха [412]

рость прогрева будет определяться глубиной поверхностной рапы и площадью бассейна, от которых зависит возможность механического перемешивания, а также соотношения плотностей теплых и холодных насыщенных растворов, от которых зависит возможность конвекционного обмена с поверхностью.

Рассмотрим, как изменяются плотности насыщенных рас-

солов в системе KCl—NaCl—$H_2O$ для трех изотерм 0°, 20° и 40°С. На каждой изотерме (рис. 31) $AB$ — кривая плотностей насыщенных растворов KCl; $BC$ — кривая плотностей насыщенных растворов NaCl; $B$ — эвтоническая точка.

Растворы, насыщенные KCl, оказываются более плотными при более высокой температуре, чем при более низкой: кривая $A_{40}B_{40}$ на диаграмме располагается выше кривой $A_{20}B_{20}$, а последняя выше $A_0B_0$.

Обратная картина наблюдается для растворов этой системы, насыщенных NaCl. Кривая $B_0C_0$ располагается выше кривой $B_{20}C_{20}$, а последняя выше кривой $B_{40}C_{40}$. Здесь более плотными оказываются наиболее холодные растворы. В природных условиях это приводит к тому, что на дне бассейнов, кристаллизующих галит, в тех случаях, когда температура не может быть выровнена волнением, происходит накопление холодных растворов.

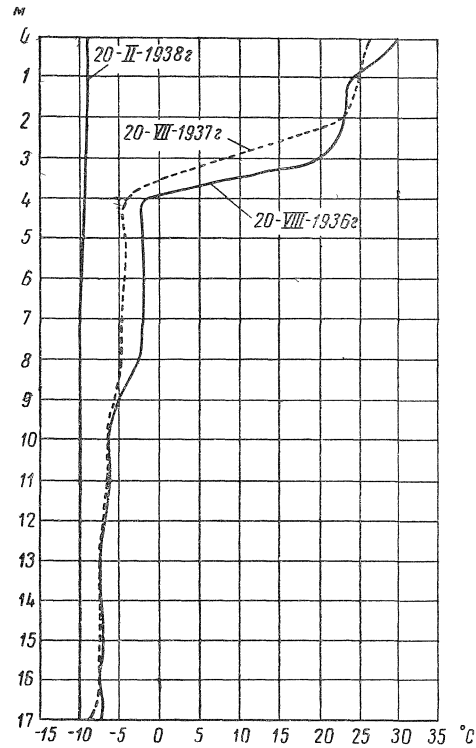



Рис 32 Зимняя и летняя кривые изменений температур по глубине в озере Развал, по данным А И Дзенс-Литовского [132]

Прекрасным примером может служить оз. Развал в Илецке, изученное и описанное А. И. Дзенс-Литовским [132]. По его данным, начиная с глубины 4 *м*, устойчиво сохраняется отрицательная температура в придонных слоях — 7—8°С (рис. 32, 33). На дне озера обнаружены отложения гидрогалита ($NaCl \cdot 2H_2O$) — минерала, существующего в системе NaCl—$H_2O$ при температурах ниже +0,15° С, а в более сложной системе при еще более низких температурах [148, 164, 190].

Как видно из графика рис. 32, зимой вся толща рапы оз. Развал имеет одинаковую низкую температуру. За летние

Таблица 10

## Сопоставление состава и концентрации донной рапы с развитием отложений галита в соляных озерах

| № озера (см. рис 30) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Районы | Урало-Эмбенский | | | | | | | | | | | | | | Астраханская степь | Урало-Эмбенский | | | Астраханская степь | |
| Названия озер | Гентяк-сор | Узак-Бай | Бурсай | Тюлегень | Мундаккор | Сосай | Камчал | Дос-Але I | Кузбак-Туз | Мотай-сор | Чокпар-Туз | Ушкемпир | Дос-Але II | Индерское | Новонайденное | Ак-Кыз | Северный Карабатан | Тора-Туз | Малое Бассинское | Большое Бассинское |
| Дата | 8/III 1933 г. | 31/VIII 1933 г. | 14/VIII 1933 г. | 15/VIII 1933 г. | 7/VIII 1933 г. | 23/VIII 1933 г. | 30/VIII 1933 г. | 28/VIII 1933 г. | 28/VIII 1933 г. | 11/VIII 1933 г. | 19/VIII 1933 г. | 20/VIII 1933 г. | 20/VIII 1933 г. | 1/V 1933 г. | 15/IX 1930 г. | 15/IX 1930 г. | 22/X 1932 г. | 30/X 1932 г. | 14/IX 1930 г. | 14/IX 1930 г. |
| Поверхностная рапа и ее концентрация | Отдельными лужами 20°,0 Be′ | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет | Тонкий слой до 1 *см* | нет | нет | нет | нет | Местами 25,°8 Be′ | На половине площади озера 25,°8 Be′ | Смачивает новосадку | Слоем 6,8 *см* 26,°5 Be′ | Смачивает новосадку | Слой до 12 *см* 25°. Be′ | Слой 4—5 *см* 26,°3 Be′ |
| Средняя концентрация донной рапы, $t$ | 7,0 | 18,5 | 20,0 | 20,0 | 22,0 | 23,0 | 24,0 | 24,5 | 24,0 | 25,0 | 25,0 | 25,6 | 25,6 | 25,6 | 25,8 | 28,4 | 29,0 | 30,0 | 30,1 | 32,0 |
| Новосадка галита | нет | Отдельные редкие кристаллы | Отдельные кристаллы на коре гипса | Тонкий рыхлый слой | Рыхлый слой в неск. *мм* | Рыхлый слой до 5 *мм* | Отдельные кристаллы, чистами пласт. | Слой 2 *см* | Слой *см* | 2 слоя: верхний рыхлый, нижний плотный | Плотный слой до 3,5 *см* | Плотный слой до 2,5 *см* | Слои крупных кристаллов до 3 *см* | Слой до 6—7 *см* | Слой до 1,5 *см* | Плотный слой около 3 *см* | Слой до 3,5 *см* | Слой 3 *см* | Слой 3 *см* | Слой до 3 *см* |
| Старосадка галита | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет | Два слоя | Несколько отдельных слоев | Плотный слой 2 *см* | Несколько слоев общей мощностью около 10 *см* | Несколько слоев 5 *см* | Несколько слоев | Много слоев со следами перекристаллизации | Много слоев частично со следами перекристаллизации | Несколько слоев 2 *см* | Рыхлые отдельные слои | Несколько слоев | Много слоев со следами (частично) перекристаллизации | Отдельные слои под новосадкой |
| Корневые отложения галита | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет | Отдельные оплывшие кристаллы | нет | нет | нет | Отдельные кристаллы, друзы и пласты | Отдельные кристаллы, друзы и пласты | Мелкая и крупная гранатка | Отдельные кристаллы на старосадке | Отдельные кристаллы | Отдельные друзы в нижних частях | Отдельные кристаллы | Отдельные пласты | Отдельные кристаллы, ниже—сплошной слой |
| Отложения других солей | Гипс, отдельные включения в иле | Гипс, отдельные включения в иле | Гипс, корки на поверхности и отдельные кристаллы в иле | Гипс, пропластками в иле | Гипс, включения в иле | Гипс, включения в иле | Гипс, включения в иле | — | — | Гипс, включения в глине | — | Эпсомит в новосадке | Астраханит в корневых отложениях галита | Гипс с гранатков | Горькие соли пропластками | Эпсомит в корневых отложениях | Глауберит, основная составная часть донных отложений | Эпсомит с корневым галитом | Астраханит, эпсомит с корневым галитом | Не обнаружены |

месяцы успевают прогреться до положительных температур только верхние слои толщиной 3—4 *м*. Небольшие размеры оз. Развал (280 × 300 *м*) при сравнительно большой глубине (до 17,1 *м*) создают условия, при которых механическое перемешивание ветром не может затронуть всей толщи рассола.

Вторым примером может служить оз. Индерское. Межкристальная (донная) рапа этого озера на глубине 30 *м* име-

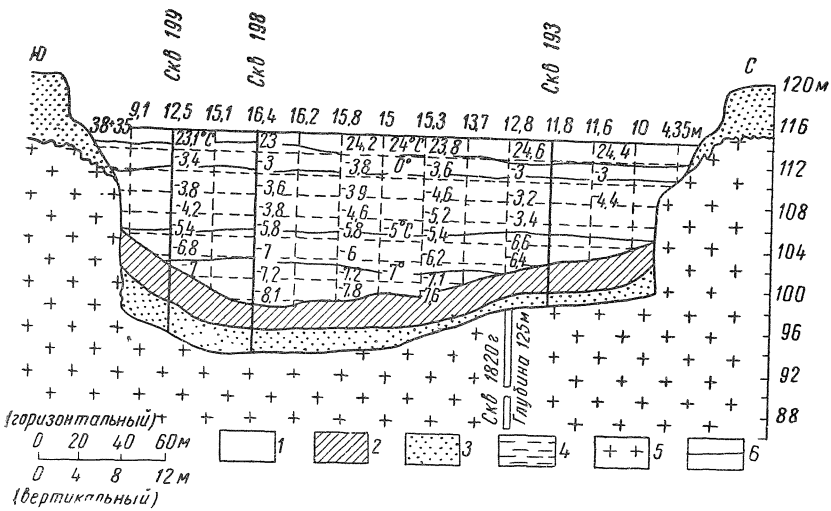



Рис. 33. Разрез через оз. Развал по створу 1, по А. И. Дзенс-Литовскому [132]:

*1*—рапа; *2*—отложения гидрогалита ($NaCl \cdot 2H_2O$); *3*—пески и супеси; *4*—пески илистые; *5*—соль каменная; *6*—изотермы +24°, 0°, —5°, —7° на 1/VIII—1937 г.

ет, по нашим с Я. И. Тычино определениям, круглый год температуру —1,8°С [53]. Отрицательные температуры известны также и на дне других озер, кристаллизующих галит.

Иными будут условия при кристаллизации сильвина. Испарение в весеннее и летнее время воды с поверхности рассолов, выделивших сильвин, приведет к повышению их концентрации, а вместе с этим и их плотности. Как только плотность верхних слоев станет больше, чем нижележащих холодных слоев, начнется конвекционное движение, интенсивно перемешивающее, а следовательно, и прогревающее придонную рапу.

Аналогичные явления будут наблюдаться и для бассейнов, садящих мирабилит, так как изменение плотности растворов,

насыщенных мирабилитом, с изменением температуры такое же, как и у растворов, насыщенных сильвином. В заливе Кара-Богаз-Гол садка мирабилита имела обратимый характер, но стоило только начать кристаллизоваться галиту, как цикл сделался сейчас же необратимым.

Выше мы говорили о постепенной смене рассола, пропитывающего донные иловые отложения. Это же касается и рассолов, пропитывающих солевые отложения, образовавшиеся на дне озера. В процессе такой смены может случиться, что выпавшие ранее твердые фазы окажутся не равновесными с новым составом рассола и будут взаимодействовать с ними, постепенно превращаясь в равновесные. Скорость такого превращения из неравновесной в равновесную твердую фазу будет определяться целым рядом обстоятельств, из которых главнейшие: величина кристаллов (удельная поверхность) неравновесной твердой фазы, соотношение объемов и масс осадка и пропитывающего рассола и возможность большей или меньшей циркуляции последнего. Новая равновесная твердая фаза может выделяться как на месте растворенной, так и в ином месте.

В качестве примера можно привести оз. Туз-Куль в Джамбульской области, изученное нами в 1942—1943 гг. [68]. Как видно из рис. 34, где изображен продольный разрез озера, донные отложения в восточной части представлены мирабилитом, астраханитом и галитом. В западной ча-

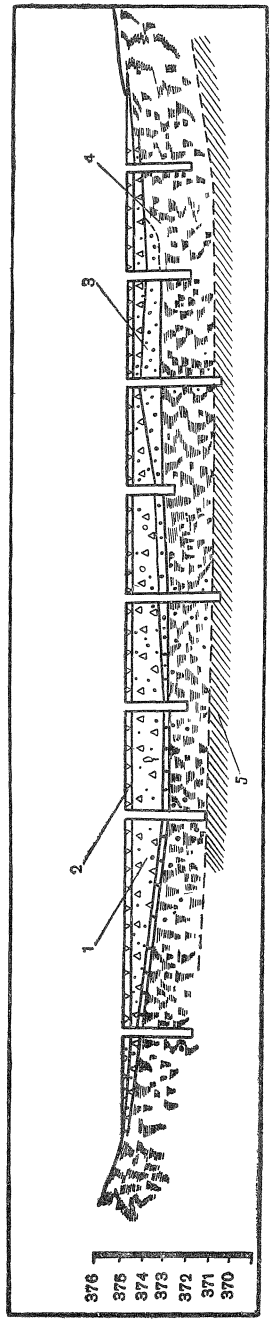



Рис. 34. Продольный разрез через оз. Туз-Куль [68]:
*1*—новосадка и старосадка галита; *2*—астраханит (старосадка и корневой); *3*—мирабилит; *4*—ил с гипсом; *5*—коренная порода

сти озера в донных отложениях мирабилита почти нет Питание озера идет с востока, куда вливаются менее концентрированные рассолы. Выделившийся первым мирабилит уже неравновесен на протяжении большей части года с рассолами, насыщенными галитом и астраханитом, и там, где нет потока менее концентрированных рассолов, уже полностью заместился равновесной фазой — астраханитом

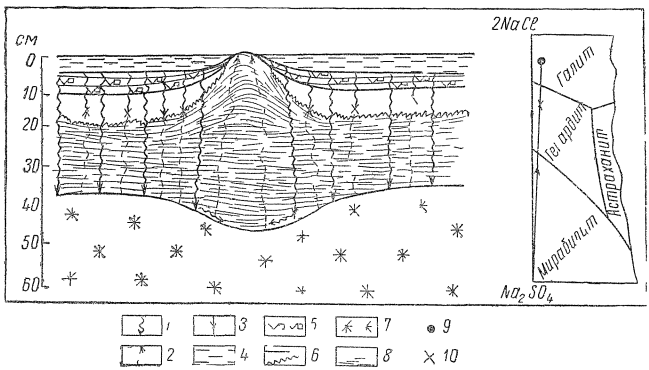



Рис 35 Схема образования тенардита в оз Кочковом, по Е Д Китанову с добавлением химической диаграммы, на которой нанесен состав поверхностной и донной рапы в области образования тенардита

*1*—путь движения поверхностной рапы, *2*—путь движения донной рапы, образующейся при плавлении мирабилита, *3* — места смешения двух потоков с выделением тенардита, *4*—поверхностная рапа, *5*—галит, *6*—тенардит, *7*—мирабилит, *8*—ил, *9*—фигуративная точка состава поверхностной рапы, *10*—фигуративная точка состава донной рапы в области выделения тенардита

Еще более интересный и очевидный пример превращения неравновесной фазы в равновесную наблюдается в Соляноозерной степи. Это явление подробно изучено Е. Д. Китановым в 1949 г. *.

В донных отложениях ряда озер имеется линза мирабилита, залегающая на некоторой глубине в иле. Ряд засушливых лет привел к усиленному концентрированию поверхностных рассолов и к садке галита Насыщенные галитом тяжелые рассолы, проникая в ил, расплавляют мирабилит. Образующиеся при этом менее плотные рассолы, богатые $Na_2SO_4$, под-

* Опубликовано А Ф Горбовым без ссылки на действительного автора [117]

нимаются кверху, и в ряде мест удается обнаружить восходящие струйки — родники таких рассолов. На своем пути кверху эти рассолы встречаются с опускающимися рассолами, насыщенными NaCl, и, взаимодействуя с ними, кристаллизуют тенардит. Схема этого процесса представлена на рис. 35. Как мы видим, тенардит кристаллизуется в иловых отложениях между слоем галита и пластом мирабилита. О том, что суть процесса именно такова, говорит и сама структура тенардитовых отложений.

Как видно из фотографии рис. 36, тенардитовый пласт из оз. Кочковое состоит из друз кристаллов тенардита, имеющих вытянутую линейную форму. Внутри они пронизаны дырами цилиндрического сечения с гладкими краями, по которым происходит движение рассолов. Такая вытянутость друз отражает симметрию потока — линейного движения — и полностью согласуется с высказанной точкой зрения на условия образования тенардита.

Подобных примеров замещения одного минерала другим в донных отложениях соляных озер можно было бы привести много.

Для сохранения в донных отложениях выделившейся соли важна также ее способность к взаимодействию с закономерно развивающимся рассолом. Химическая диаграмма и здесь оказывается полезной и позволяет рационально классифицировать соляные минералы. Разберем для примера порядок кристаллизации той же карабогазской рапы (см. рис. 23).

Как мы уже знаем, первой твердой фазой будет галит, затем к нему присоединяется астраханит, который при дальнейшем концентрировании сменяется эпсомитом, а последний — гексагидритом (сакиитом). Галит же продолжает кристаллизоваться вплоть до самой эвтонической точки.

Рассмотрение этого примера показывает, что выпадающие соляные минералы неодинаково относятся к изменяющему составу рапы и могут быть разделены на две группы: эвтонических или конечных минералов и промежуточных минералов:

1) *эвтонические или конечные минералы*, т. е. минералы, не взаимодействующие с нормально развивающимися в процессе кристаллизации солей маточными растворами и сохраняющиеся вплоть до эвтоники. Весьма интересно, что в самосадочных бассейнах всех трех основных химических типов — карбонатном, сульфатном и хлоридном к этой группе эвтонических минералов относится галит;

2) *промежуточные минералы*, которые взаимодействуют с нормально развивающимися в процессе кристаллизации солей

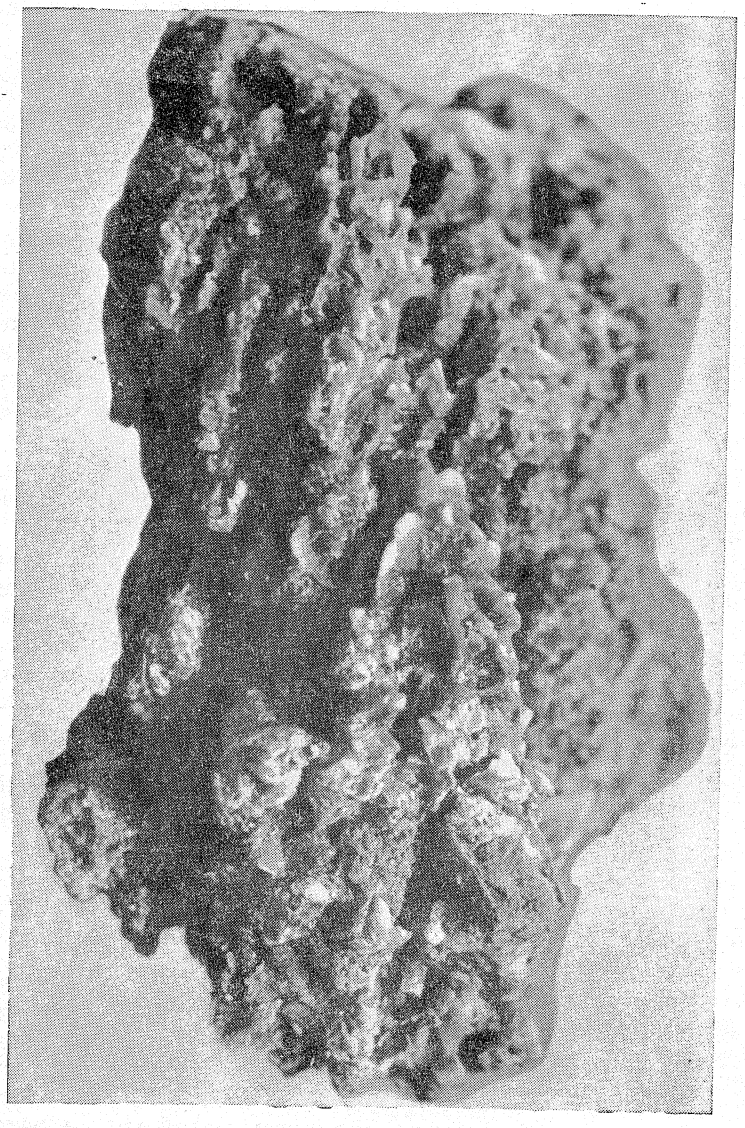


Рис. 36. Фотография пласта тенардита из оз. Кочковое; $^1/_2$ н. в. (образец отобран Е. Китановым)

маточными рассолами, образуя новые минералы (из мирабилита — астраханит, из астраханита — эпсомит, из мирабилита — тенардит, из эпсомита — гексагидрит, из сильвина — карналлит и т. д.).

Промежуточные минералы могут сохраниться в отложениях бассейна только в случае их изоляции и малой доступности маточным рассолам, формирующимся на поверхности. Возможность такой изоляции доказывается рядом наблюдений и позволяет обнаружить в отложениях не соответствующие данной стадии развития бассейна минералы.

Выше мы приводили, как пример, оз. Туз-Куль в Джамбульской области. Состав рассолов этого озера находится в поле кристаллизации галита, а в донных отложениях обнаруживается мирабилит. Здесь проявляется особенно отчетливо то правило, о котором мы говорили выше, что изменения в донной рапе всегда отстают от изменений в поверхностной при постепенном осолонении озера.

При исследовании изменения состава рассола в процессе кристаллизации солей различают обычно два случая — испарение с отделением выпавших твердых фаз и испарение без их отделения. В первом случае процесс сопровождается превращением промежуточных минералов в устойчивые. При этом могут быть встречены растворы промежуточных составов, отличающихся от равновесных, так как превращение не успевает за испарением. При изучении последовательности кристаллизации на практике обычно отделяют выпавшие ранее твердые фазы, чтобы избежать искажений, вызванных неравновесностью ряда состояний.

В самосадочных бассейнах быстрее всего реагирует на изменение во внешних условиях поверхностная рапа. Поэтому изменение состава поверхностной рапы идет обычно так, как и процесс испарения с отделением ранее выпавших твердых фаз. А изменение состава донных рассолов, пропитывающих солевые отложения, идет уже гораздо более медленно, возвращая состав опускающихся сконцентрированных рассолов обратно вследствие взаимодействия с промежуточными минералами. Следовательно, поверхностная рапа всегда обгоняет развитие донной рапы, а последняя стремится привести в равновесное состояние с новым составом рапы все ранее выпавшие донные осадки.

При быстром накоплении донных отложений солей процессы перекристаллизации и приведения в равновесное состояние не успевают за изменением состава поверхностной рапы. При значительных мощностях отложений затрудняется и возмож-

ность циркуляции, а следовательно, и превращения промежуточных минералов в конечные — эвтонические. К роли промежуточных минералов в формировании отложений в современных соляных озерах мы еще вернемся в IV главе при разборе сухих соляных озер.

Приведенный в настоящем разделе материал показывает, что для того чтобы образовались на дне бассейна отложения соли, одного достижения насыщения ею рапы еще недостаточно. Необходимо сочетание ряда условий, из которых первейшим является прогрессирующее усыхание — потеря растворителя на протяжении ряда лет. Важны также следующие:

1. Достижение донной рапой насыщения осаждающейся солью.

2. Благоприятное соотношение плотностей насыщенных рассолов при различных температурах.

3. Достаточный слой поверхностной рапы.

4. Способность выпавшего минерала к взаимодействию с закономерно меняющей свой состав рапой.

5. Возможность и интенсивность циркуляции рапы в донных отложениях.

Последние два условия определяют возможность сохранения в донных отложениях развивающегося бассейна промежуточных минералов.

Выпавший осадок солей продолжает жить одной жизнью с развивающимся бассейном и подвергается воздействию процессов так называемого озерного диагенеза, имеющих в общем тенденцию привести осадок к наиболее устойчивому в данных условиях состоянию. Одним из видов процессов озерного диагенеза будет превращение промежуточных минералов в равновесные с новым составом рассолов или эвтонические.

С другим видом процессов озерного диагенеза, свойственным эвтоническим минералам на примере галита, мы познакомимся в следующем параграфе, а к роли озерного диагенеза в формировании ископаемых отложений солей, и в частности калийных, вернемся в VI главе.

## § 8. РАЗНОСТИ ГАЛИТА В СОВРЕМЕННЫХ СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРУКТУРЫ

Среди всех солевых минералов галит занимает особое место. NaCl входит в состав вод всех трех основных химических типов, поэтому галит свойствен соляным отложениям, образовавшимся в соляных бассейнах любого химического типа. В самосадочных бассейнах всех трех химических типов галит является эвтоническим минералом. При испарении морской воды первой легкорастворимой солью, выделяющейся в оса-

док, является галит. Начав кристаллизоваться, галит продолжает выделяться вплоть до последних стадий испарения, составляя, как правило, главную массу соляных отложений — их основу. Галит является наиболее распространенным минералом ископаемых соляных отложений.

Все это побудило нас с большим вниманием изучить современные отложения галита и особенности их структуры. Надо заранее сказать, что изучение структур соляных осадков в современных соляных озерах дает очень многое для понимания условий образования ископаемых месторождений солей. Незнание особенностей строения современных отложений галита приводит к неправильной, с нашей точки зрения, трактовке некоторых структур в ископаемых месторождениях, что, например, имеет место в последней работе Г. Рихтера-Бернбурга из Ганновера [455].

Среди озерных отложений солей целесообразно различать по месту и условиям образования следующие разности.

Новосадку — соль, выделяющуюся в данном годичном цикле из поверхностной рапы.

Старосадку, представляющую собой частично или полностью нерастворенную в данном годичном цикле новосадку.

Корневые отложения — соль, выделившуюся из донной рапы или образовавшуюся за счет перекристаллизации отложений старосадки [51, 52].

Разберем на примере галита условия образования каждой из разностей и особенности их структуры.

Как показали многочисленные наблюдения и опыты, галит в соляных бассейнах начинает кристаллизоваться на поверхности рапы, образуя плавающую квадратную вороночку или лодочку, которая, падая на дно, дает начало кристаллической отдельности, вытянутой вдоль тройной оси ($L_3$) куба, по которой скорость роста максимальная, и заканчивающуюся вершиной куба. Пласт новосадки галита состоит из таких кристаллических отдельностей, получивших за свою форму у солепромышленников наименование «соляной зуб». Такой «соляной зуб» имеет зональное строение, обусловленное неравномерным поступлением питающего вещества в течение суток. В периоды наибольшей скорости роста (вечером) происходит захват пузырьков воздуха, рапы, иловых частичек. В период медленного роста (ночь, утро) такого захвата почти не происходит. Таким образом, «зуб» соли оказывается покрытым штриховкой, состоящей из молочно-белых и прозрачных полосок, расположенных вдоль тройной оси и направленных по ребрам и сторонам куба [43, 51, 52].

На рис. 37 представлен вертикальный срез — шлиф такого «зуба» соли, на котором отчетливо видно зональное строение.

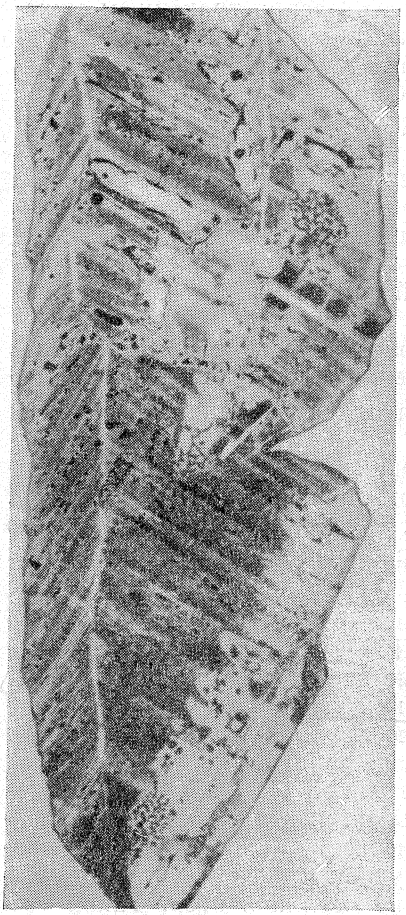


Рис. 37. Увеличенная фотография шлифа вертикального среза «зуба» галита. Хорошо видны включения роста, дающие на зубе рисунок елочки, отражающий суточную ритмичность роста (4 : 1 натуральной величины)

На рис. 38 представлена фотография шлифа вертикального среза слоя новосадки галита, на котором хорошо видна характерная ее структура.

При благоприятных условиях часть новосадки галита остается в данном годичном цикле нерастворенной и дает начало старосадке. Строение последней то же, что и новосадки. Старосадка имеет слоистую текстуру и при благоприятных условиях сохраняет все структурные признаки новосадки.

На рис. 39, *а* представлена фотография колонки старосадки из оз. Баскунчак, где хорошо видно слоистое строение (образец любезно предоставлен нам Г. С. Моториным). Сохранилась и первичная структура новосадки—зубовидное строение и включения роста, дающие на вертикальном сечении зуба рисунок елочки. Однако далеко не всегда старосадка сохраняет столь отчетливо первичное строение.

Интересный пример нарушения первичного строения дает то же озеро Баскунчак—его южная часть. Здесь старосадка сохраняется на протяжении всего 7—10 *см*; ниже ее строение оказывается нарушенным, и она состоит из отдельных друз галита, вытянутых в вертикальном направлении. Друзы состоят

из небольших кубиков галита, сросшихся между собой и образующих лестничку, вытянутую вдоль тройной оси куба. Эти друзы являются как бы сильно вытянутым «зубом» соли,

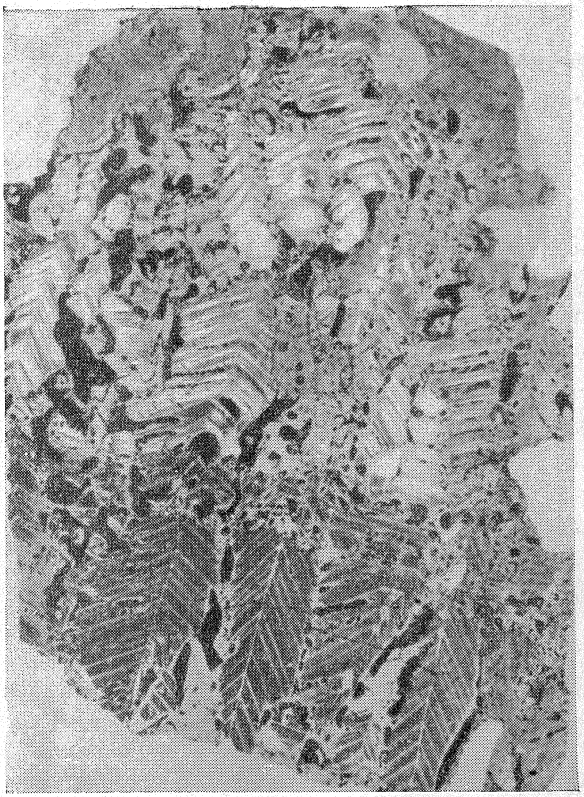
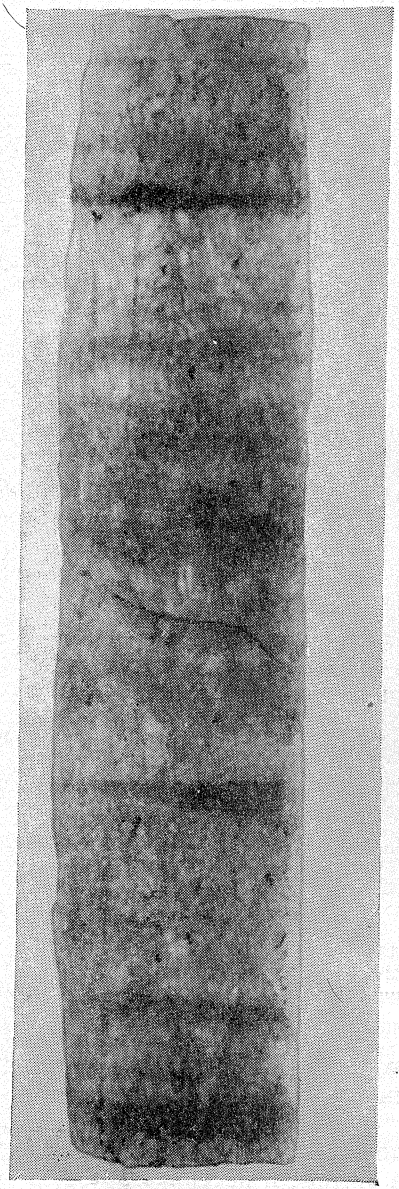


Рис. 38. Вертикальное сечение пласта новосадки галита из соляного промысла Крым-Эли. (Шлиф— 2,5 : 1 натуральной величины)

разросшимся до 20—30 *см*. В пласте обнаруживаются цилиндрические вертикально расположенные пустоты (рис. 39,*б*).

Такое изменение строения пласта старосадки связано с тем, что в этом месте в озеро со дна поступают не вполне насыщенные галитом рассолы, которые в зимнее и весеннее время, поднимаясь кверху, частично растворяют старосадку. В летнее время тяжелые, сконцентрированные поверхностные



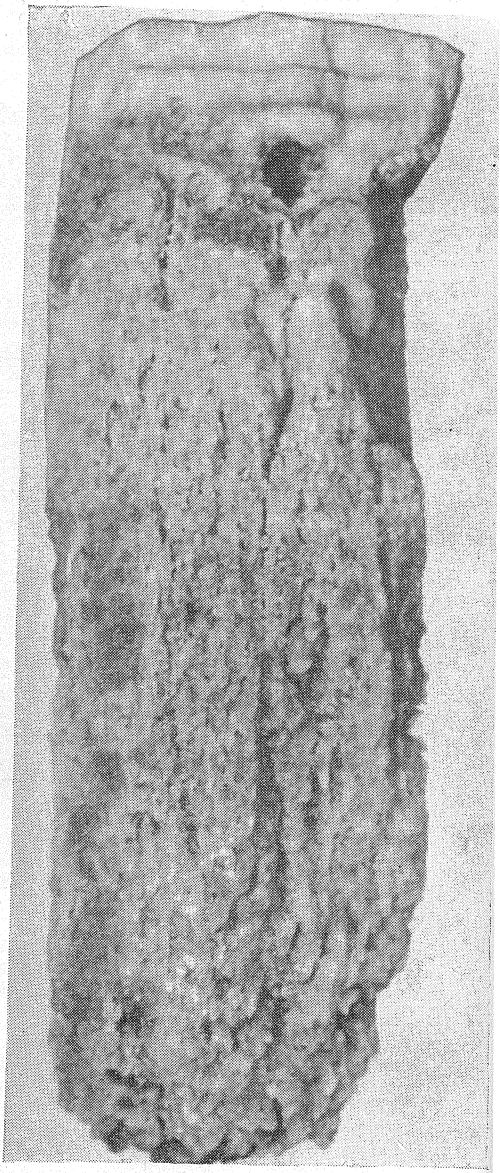


Рис. 39. Солевые отложения оз. Баскунчак:

*а* — колонка старосадки из северной части озера. Хорошо видно слоистое строение ($^1/_2$ н. в.); *б* — друза корневого галита. Хорошо видны верхний слой ненарушенного строения старосадки и вытянутые в вертикальном направлении друзы корневого галита ($^1/_3$ н. в.)

рассолы тонут вниз в донные отложения и, смешиваясь с пропитывающими отложения галита рассолами, высаливают галит, который кристаллизуется на сохранившихся остатках «зуба», давая начало описанным выше друзам галита. Мощность такой перекристаллизованной старосадки галита достигает здесь 10 *м*.

В этих отложениях наблюдается та же симметрия потока, что и при образовании тенардита в озерах Соляноозерной степи. Слоистость, характерная для нормальной старосадки, здесь, как правило, не сохраняется. Примеси, маркирующие годичные слои, перераспределяются. Только в отдельных участках удается уловить некоторые намеки на бывшее слоистое строение. Эта разновидность соляных отложений на оз. Баскунчак получила название корневой соли, что вполне отвечает этому термину [51, 52].

В ряде соляных озер, обычно под слоем старосадки галита, получает развитие корневая соль несколько иного строения. Она состоит из отдельных или сросшихся в друзы хорошо образованных обычно дымчатых кубических кристаллов галита. Не сцементированные в друзы кристаллы галита носят название «гранатки» (у казахов — «кара-туз»).В этих отложениях никаких намеков на слоистость уже нет. Образуется указанная разновидность корневого галита главным образом за счет реакций высаливания при смешении опускающихся сверху богатых магнезиальными солями рассолов с насыщенными галитом донными рассолами Иногда образование гранатки связано с подтоками рассолов, насыщенных галитом снизу при смешении их с опускающимися вниз концентрированными рассолами.

Сезонный циклический характер выделения галита сказывается здесь на зональном строении отдельных кубических кристаллов, а не в образовании горизонтального слоя. Не имеют слоистого строения и корневые отложения других солей: астраханита, эпсомита и др., выделившихся как непосредственно из донной рапы, так и образовавшихся за счет ранее отложенных промежуточных минералов.

Таким образом, анализ процессов формирования соляных отложений позволяет заранее сказать, что и в ископаемых отложениях мы можем встретить участки со слоистым строением соляных пород — это те участки, где сохранились отложения старосадки подобно северной части оз. Баскунчак. Так, например, в Верхнекамском месторождении наблюдается зона слоистого галита с хорошо сохранившейся структурой первичных включений роста. На рис. 40 приведен общий вид штуфа

соли из такой зоны отложений, а на рис. 41 — шлиф вертикального сечения, где прекрасно видны включения роста и характерный для строения новосадки галита рисунок елочки.

Таким образом, за прошедшие с момента образования отложений двести с лишним миллионов лет первичные формы

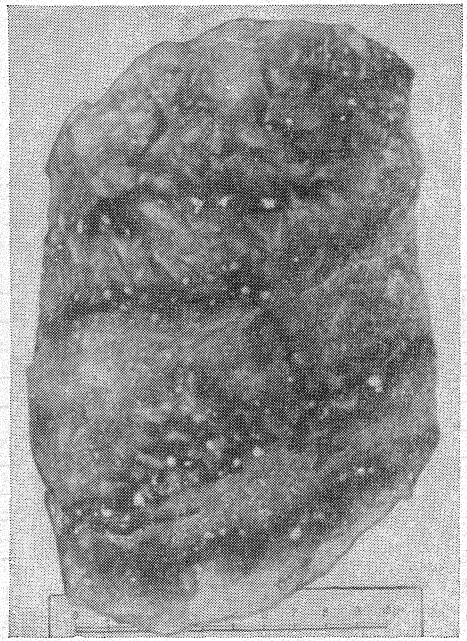


Рис. 40. Фотография пришлифовки куска галитовой породы из Березниковского рудника. Хорошо видны слоистое строение и сохранившиеся скелетные формы первичного отложения галита

выделения галита не изменились — остались теми же. Но и в соляных отложениях, не затронутых тектоническими движениями, встречаются зоны, где отчетливо слоистости не наблюдается. Эти зоны мы склонны рассматривать, как участки, где в свое время в соляном бассейне шло образование корневой соли.

Г. Рихтер-Бернбург в своей последней работе [455] высказывает мнение о том, что образование таких перекристаллизо-

ванных областей со следами вертикального расположения глинистого и ангидритового материала без следов движения в подстилающих и покрывающих слоях обязано подводному скольжению по слегка наклонному дну (стр. 635). Весь опыт



Рис. 41. Подстилающая каменная соль из Березниковского рудника (шлиф нормально напластованию). Хорошо видны скелетные формы, свойственные первично выделяющемуся галиту («зуб») ($^3/_2$ н. в.)

изучения современных соляных бассейнов говорит о том, что это предположение мало вероятно. Из многих десятков, если не сотен, соляных озер, обследованных автором в разных уголках Союза, нам только раз удалось наблюдать образование небольшой пологой антиклинальной складки (около 7°) в отложениях галита на оз. Курджум-Кент в Джамбульской области. Отложения галита залегают всегда совершенно гори-

зонтально, и никаких явлений сползания в них не наблюдается. Только новосадка при усиленном росте местами начинает вспучиваться, ломается и образует так называемые заборины соли, описанные в ряде работ [68, 126, 135]. Приподнятые участки пласта новосадки обычно растворяются при первом разбавлении и не сохраняются в донных отложениях. Появление сплошных слоев (грубокристаллической и по всей массе перекристаллизованной породы), нам кажется, естественнее всего связать с образованием корневой соли.

Приведенный разбор особенностей строения галита и условий его образования в современных самосадочных бассейнах и сравнение его со строением галита в ископаемых отложениях, не нарушенных сильными тектоническими движениями, показывает их полнейшую аналогию и тем самым позволяет с достаточной вероятностью восстанавливать условия, при которых шло формирование этих отложений в прошлом.

Разобранные изменения структуры галита говорят нам о протекании в донных отложениях самосадочных бассейнов особого вида диагенетических процессов, заключающихся в превращении скелетных форм минерала, в виде которого происходит их выделение на поверхности, в полногранные. Последняя лучше всего выражена у корневых минералов, т. е. минералов, выделившихся из донной рапы. Эти минералы также зональны, но в них зональность обусловлена годичными изменениями в условиях, в отличие от новосадки, где она связана с суточными колебаниями.

## § 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В развитии соляного бассейна выделяются две стадии: стадия подготовительная и стадия самосадочная.

Стадия подготовительная характеризуется постепенным повышением минерализации воды бассейна и накоплением в нем все больших запасов солей, но периодические минералы в этот период не выделяются в осадок. Изменение состава воды бассейна в эту стадию осуществляется главным образом под влиянием процессов метаморфизации (постоянных процессов).

Стадия самосадочного бассейна наступает с момента достижения водой бассейна (рапой) насыщения одним из периодических минералов, который в какой-то период года начинает выделяться в осадок. Процессы циклические и периодические теперь начинают играть главенствующую роль в изменении состава рапы бассейна. Процессы постоянные —

метаморфизация — также имеют место, но их относительная роль в изменении состава рапы очень невелика.

Первая стадия — подготовительная — оказывается наиболее длительной; в жизни и развитии соляного бассейна она занимает главное время. В эту стадию происходит накопление основных запасов солей в водоеме и формируется состав рапы бассейна. На дне накапливаются иловые отложения, включающие в себя отложения постоянных минералов — сперва карбонатов кальция и магния, а на дальнейших стадиях и гипса *.

Самосадочная стадия занимает относительно короткий промежуток времени в жизни соляного бассейна. В эту стадию происходит формирование отложений солей. Бассейн или замирает, переходя в состояние захоронения, а затем соляной залежи, или же снова разбавляется и переходит в новую подготовительную стадию, которая при благоприятных условиях снова может закончиться самосадочной. Это будет зависеть от климатических условий и характера вертикальных движений поверхности.

Исходя из мощностей отложений постоянных и периодических минералов и зная средние скорости их накопления, можно определить для ископаемых месторождений, для которых известен полный разрез, длительность каждой из стадий развития бассейна. Так, М. П. Фивегом на примере Верхнекамского месторождения рассчитано, что для накопления 1 *м* соляных отложений тратится от 20 до 50 лет. Скорость же накопления подсолевых серий (осадков подготовительной стадии) в «четыре-пять и более раз превосходящие сроки формирования соляных серий...» [345].

Г. Рихтер-Бернбург исходя из анализа немецких месторождений дает следующие цифры [455]:

| | | |
|---|---|---|
| 1 *м* соляных отложений | накапливается за | 20 лет, |
| 1 *м* ангидрита | » | 2 000 » |
| 1 *м* карбонатных осадков | » | 20 000 » |

Для соляных серий у обоих авторов цифры совпадают. Они хорошо согласуются, как мы видели, и со скоростью накопления соляных отложений в современном Карабогазском заливе.

Для осадков подготовительной стадии у последнего автора намечаются сроки гораздо более длительные, чем у М. П. Фивега. Скорость отложения этих минералов, как мы знаем, бу-

* Условия и особенности накопления этого вида осадков детально рассмотрены Н. М. Страховым с сотрудниками в ряде работ и особенно в последней монографии [325].

дет зависеть от ряда факторов и прежде всего от величины отношения $\frac{B}{L}$ (см. § 3) и будет различной для разных водоемов. Несомненным остается их гораздо большая длительность.

М. П. Фивегом рассчитано, что отложение солей Верхнекамского месторождения заняло 13 тысяч лет, а подсолевой толщи — 103 тыс. лет (по А. А. Иванову [156] — 150—200 тыс. лет).

О длительности накопления подсолевых и солевых отложений для восточногерманских месторождений области Верра и Стассфурта можно судить из рис. 42, на котором воспроизведен график Г. Рихтера-Бернбурга. Самосадочная стадия и в этом случае оказывается гораздо менее длительной, чем

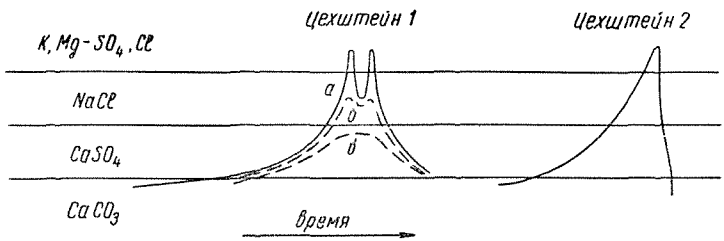



Рис. 42. Длительность накопления отдельных соляных серий Германии, по Г. Рихтеру-Бернбургу [455].
Цехштейн *1*—серия Верра. *а*—Верра и Эмс; *б*—Тюрингеи; *в*—окружающие области; Цехштейн *2*—серия Стассфурт

подготовительная, хотя последняя на графике полностью не отражена [455]. Как можно было убедиться из анализа формирования соляных отложений в современных соляных бассейнах и в первую очередь в заливе Кара-Богаз-Гол, процесс этот подчиняется определенным закономерностям, которые легче и полнее всего могут быть прослежены с помощью химической диаграммы.

Общее направление развития состава рапы соляного бассейна, садящего соли, последовательность выделения солей при прогрессирующем концентрировании и природа минералов, образующих соляные отложения, могут быть с достаточной степенью приближения определены с помощью изотермы +25° соответствующей системы, но при этом всегда надо учитывать возможность и характер метастабильных состояний и возможность сохранения промежуточных минералов.

Выясненные на примерах развития современных самосадочных водоемов закономерности значительно облегчают и

уточняют анализ условий формирования соляных отложений в прошлом Земли.

Большая чувствительность соляных водоемов к изменению внешних климатических условий заставила внимательно рассмотреть условия, необходимые для сохранения в донных отложениях водоема выпавших в осадок солей.

Анализ хода формирования отложений с помощью химической диаграммы позволил ввести понятие об эвтонических или конечных и промежуточных минералах и установить общее направление диагенетических процессов в отложениях соляных водоемов, что значительно облегчает, как мы в этом убедимся в главе V, расшифровку процессов формирования соляных отложений прошлого.

Наконец, детальное изучение встречаемых в современных самосадочных бассейнах разностей наиболее распространенного минерала соляных месторождений — галита — и особенностей их структуры дало в руки исследователей надежный метод суждения о первичности обнаруживаемых минералов, широко использованный рядом исследователей [144, 145, 343 и др.]. Эти же данные уточняют и дифференцируют представления о проявлении ритмичности в соляных отложениях, а также показывают, что в озерных отложениях происходит еще один вид диагенетических процессов — переход скелетных форм минералов в полногранные.

Все эти наблюдения и выводы оказываются совершенно необходимыми для понимания условий формирования соляных отложений. Ближайшей задачей будет рассмотрение упоминавшихся метастабильных процессов и их роли в формировании соляных отложений в бассейнах морского происхождения.

ГЛАВА III

# ПОРЯДОК КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ПРИ ИСПАРЕНИИ МОРСКОЙ ВОДЫ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

## § 10. СТАБИЛЬНЫЙ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ПУТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Первое исследование, осветившее с качественной и количественной сторон порядок выделения солей из морской воды, было осуществлено Узильо (Usiglio) свыше 100 лет тому назад, в связи с исследованием процесса кристаллизации солей из морской воды на соляном промысле Сетт (Cett) на средиземноморском берегу Франции [471]. Узильо исследовал состав морской воды и ход испарения и кристаллизации солей в бассейнах и в лаборатории в специальном термостате, через который протягивался осушенный воздух. Испарение велось при 40°С. Благодаря большой тщательности, с которой были проведены эти работы, полученные данные не потеряли значения и по сей день.

В этой работе был установлен следующий порядок выделения солей.

1. Окислы железа и карбонат кальция.
2. Гипс.
3. Гипс+галит.
4. Гипс+галит+эпсомит.
5. Гипс+галит+эпсомит+шенит.
6. Гипс+галит+эпсомит+карналлит.
7. Гипс+галит+эпсомит+карналлит+бишофит.

Составы сконцентрированной в различной степени морской воды, по определению Узильо, приведены в табл. 11.

Таблица 11

**Анализы воды Средиземного моря и соляных рассолов по Узильо (в г на 100 г раствора [471, 416])**

| Наименование пробы | Плотность | $Fe_2O_3$ | $CaCO_3$ | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaBr | NaCl | Σ солей | Твердые фазы |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Вода Средиземного моря (3,°5Be′) | 1,0258 | 0,0003 | 0,0114 | 0,1357 | 0,2477 | 0,3219 | 0,0505 | 0,0556 | 2,9424 | 3,765 | |
| Морская вода, сконцентрированная до 25° Be′ | 1,210 | — | — | 0,1712 | 1,8714 | 2,442 | 0,405 | 0,432 | 22,223 | 27,54 | $Fe_2O_3$, $CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| Морская вода, сконцентрированная до 30° Be′ | 1,264 | — | — | — | 6,231 | 8,041 | 1,449 | 1,161 | 16,830 | 33,712 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O + NaCl$ |
| Морская вода, сконцентрированная до 35° Be′ | 1,32 | — | — | — | 8,676 | 14,796 | 2,497 | 1,545 | 12,105 | 39,619 | $NaCl + (MgSO_4)$ |

Классические исследования Я. Г. Вант-Гоффа с сотрудниками позволили построить хорошо известную диаграмму равновесий пятерной системы $2K^{\cdot}$, $2Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $2Cl'$, $H_2O$ при температурах 25 и 83° для области насыщения галитом [472].

На рис. 44 мы воспроизводим изотерму +25° этой системы в проекции Иенеке-Беке. По этому способу клинографически проектируются границы полей кристаллизации галита из вершины последнего призмы солевого состава на диагональную плоскость $Na_2SO_4$ — $MgCl_2$ — 2KCl (рис. 43). В результате получается треугольная диаграмма, на которой состав раствора пятикомпонентной системы может быть изображен тремя индексами, представляющими содержание компонентов $2K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и $SO_4''$ в процентах от суммы их эквивалентов. Эти компоненты располагаются в вершинах равностороннего треугольника $Mg^{\cdot\cdot}$ ($MgCl_2$) $2K^{\cdot}$ (2KCl), $SO_4''$ ($Na_2SO_4$). По предложению Я. Г. Вант-Гоффа, содержание NaCl не учитывается, что позволяет значительно упростить изображение. При необходимости содержание NaCl и воды может быть изображено в виде отдельных проекций.

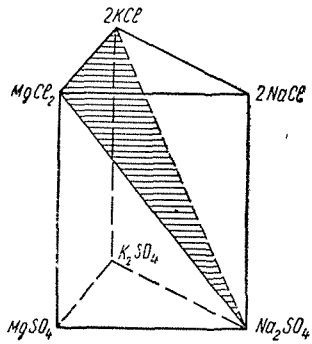



Рис. 43. Призма солевого состава системы морской воды. Заштрихована диагональ, на которую проектируются из вершины 2NaCl границы объема кристаллизации галита

Как видно из рис. 44, следующей за галитом твердой фазой будет астраханит, который в точке *b* превращается в эпсомит. В точке *c* к ним присоединяется каинит. В точке *X* эпсомит превращается в гексагидрит, а в точке *Y* гексагидрит, обезвоживается до кизерита. В точке *R* каинит превращается в карналлит. Точка *Z* — эвтоническая точка — точка конечной кристаллизации, где к карналлиту и кизериту присоединяется бишофит.

Эту последовательность кристаллизации можно представить в следующем виде.

1. Галит
2. Галит+астраханит
3. Галит+эпсомит → гексагидрид → кизерит+каинит
4. Галит+кизерит+карналлит
5. Галит+кизерит+карналлит+бишофит.

Таблица 12

Последовательность кристаллизации солей при 0, 25, 55 и 83°, по И. Д'Ансу [394]

| | Последовательность кристаллизации |
|---|---|
| 0° | Галит<br>Галит+эпсомит<br>Галит+эпсомит+шенит<br>Галит+эпсомит+сильвин<br>Галит+эпсомит+карналлит<br>Галит+эпсомит+карналлит+бишофит |
| 25° | Галит<br>Галит+астраханит<br>Галит+эпсомит → гексагидрит+каинит<br>Галит+кизерит+карналлит<br>Галит+кизерит+карналлит+бишофит |
| 55° | Галит<br>Галит+левеит<br>Галит+лангбейнит<br>Галит+каинит<br>Галит+кизерит+карналлит<br>Галит+кизерит+карналлит+бишофит |
| 83° | Галит<br>Галит+левеит<br>Галит+кизерит<br>Галит+кизерит+карналлит<br>Галит+кизерит+карналлит+бишофит |

Я. Г. Вант-Гоффу и В. Мейергофферу очень долго не удавалось добиться стабильных равновесий в этой системе, так как каинит очень неохотно выделялся в твердую фазу. В связи с этим, в более ранних работах Я. Г. Вант-Гоффа и В. Мейергоффера [78, стр. 211] приводится следующая более простая схема кристаллизации морской воды, в которой, кроме карналлита нет никаких других двойных солей.

1. Галит
2. Галит+эпсомит
3. Галит+гексагидрит
4. Галит+гексагидрит+сильвин
   ↓
5. Галит+пентагидрат+сильвин
   ↓ ↓
6. Галит+тетрагидрат+карналлит
7. Галит+тетрагидрат+карналлит+бишофит.

В 1915 г. Д'Анс [394], обобщая свои и других авторов исследования над растворимостью в системе $2Na^{\cdot}$, $2K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $(Ca^{\cdot\cdot})$, $SO_4''$, $2Cl'$, $H_2O$ при 0° и 55°, а также данные Я. Г. Вант-Гоффа для изотерм +25° и 83°, разбирает последовательность кристаллизации солей из морской воды при всех этих температурах. Из табл. 12, составленной по данным

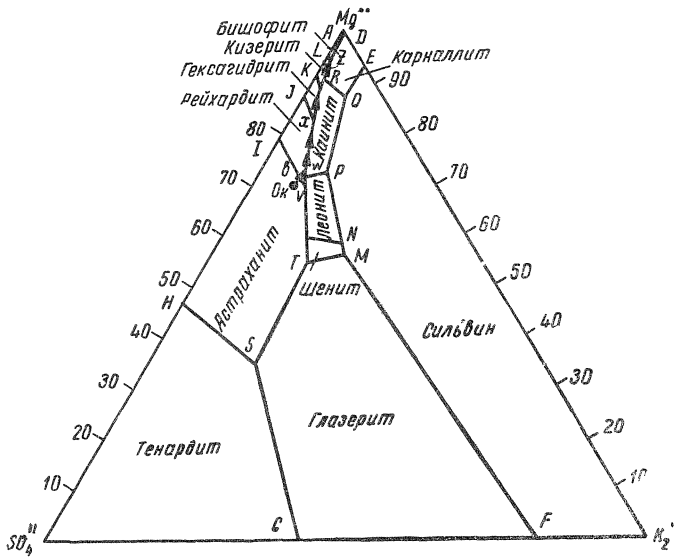



Рис. 44. Стабильная диаграмма границы объема кристаллизации галита при +25° в системе $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$, по данным Я. Г. Вант-Гоффа [78]. *Ок*—фигуративная точка состава океанической воды; жирная линия со стрелкой — путь кристаллизации океанической воды

И. Д'Анса, видно, что последовательность кристаллизации солей при температуре +25° Д'Ансом принята такой же, как и в последних работах Я. Г. Вант-Гоффа.

В 1927 г. Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым была начата работа по исследованию кристаллизации морской воды на примере испарения рассолов Сакского соляного промысла, питающегося морской водой*. Эта работа привела к откры-

* Автор, будучи еще студентом, участвовал в этих работах начиная с 1928 г.

тию так называемого «солнечного пути» кристаллизации океанической воды и созданию солнечной диаграммы испарения. Указанными авторами было установлено, что при испарении морской воды в условиях Сакского промысла каинит не выделяется, и первым из калийных солей садится карналлит, который выделяется вместе с гексагидритом вплоть до появления в осадке бишофита.

Таким образом, наблюдения за ходом испарения рассолов морского типа на примере Сакского промысла показали, что в природных условиях процесс испарения идет несколько иначе, чем то следует из диаграммы Я. Г. Вант-Гоффа. Превалирующими оказались более простые метастабильные состояния, принадлежащие, по Н. С. Курнакову, к примитивному «растворному» топологическому типу равновесий, который характеризуется присутствием эвтектической или эвтонической точки [211].

С открытием иного пути кристаллизации в природных условиях, по сравнению с тем, который следует из стабильной равновесной диаграммы Вант-Гоффа, естественно, возник вопрос, является ли этот новый путь кристаллизации особым свойством только сакских рассолов. Работы многочисленных химических экспедиций, изучавших ход природных процессов кристаллизации солей на примере различных соляных бассейнов, быстро убедили, что этот примитивный «растворный» тип равновесий характерен не только для сакских рассолов, но типичен вообще для природных процессов.

В. И. Николаевым с рядом сотрудников были изучены соляные озера дельты Волги и было показано, что в природных условиях при испарении не образуется астраханита — первой двойной соли, которая должна кристаллизоваться после галита. Вместо него продолжает кристаллизоваться галит, к которому присоединяется эпсомит. Астраханит в большинстве случаев образуется из выпавших галита, эпсомита и насыщенных растворов [260, 261, 262, 264]. Только позже, в начале сороковых годов было показано, что в озерах возможно и непосредственное первичное выделение астраханита [14, 47, 280]. В. И. Николаевым и Х. Б. Фрадкиной астраханит был получен при изотермическом испарении при +35° воды Аральского моря [267].

В начале тридцатых годов В. И. Николаевым с сотрудниками было показано, что на астраханских соляных озерах Дошшешак и Бекеш-Сор наблюдается та же метастабильная эвтоника, что и в Сакском озере. Дальнейшие исследования давали все новые и новые подтверждения тому, что в природе про-

цесс кристаллизации солей идет по метастабильному пути, отличному от того пути, который вытекает из стабильной химической диаграммы.

Вопрос о том, могут ли природные равновесия быть охарактеризованы физико-химически определенной диаграммой

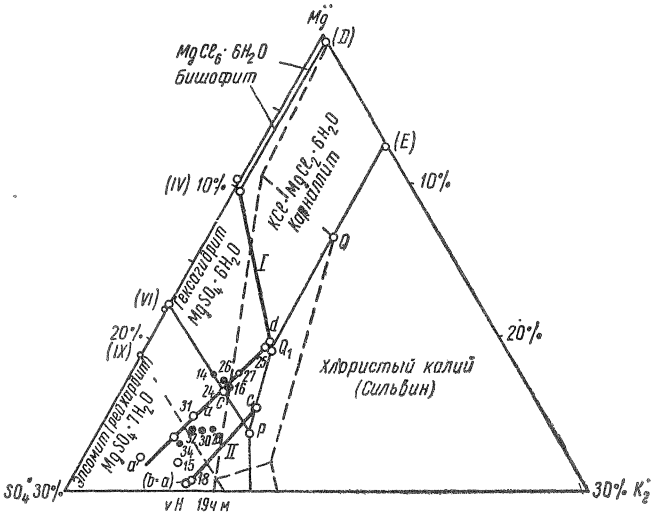



Рис. 45. Солнечная диаграмма (сплошные линии), по данным Н. С. Курнакова и В. И. Николаева [211]. Пунктирные линии — граница стабильных полей кристаллизации, по Я. Г. Вант-Гоффу. Жирная линия *I* — путь кристаллизации рапы Сакского промысла; *II* — путь кристаллизации морской воды по ранним определениям Я. Г. Вант-Гоффа

или же они в каждом отдельном случае, в зависимости от условий, будут менять свою степень стабильности, мог быть решен только углубленным изучением природных равновесий. Н. С. Курнаков и В. И. Николаев, обработав очень большой природный материал и дополнив его лабораторными экспериментами, построили «солнечную» диаграмму*, представленную на рис. 45 [211] (цифровые данные см. в табл. 23). На диаграмме тонкими сплошными линиями нанесены границы по-

* Впервые эта работа была доложена в 1930 г. на Солевой конференции в Одессе [210], однако окончательно опубликована только в 1938 г. Все эти годы Н. С. Курнаков проверял правильность солнечной диаграммы

лей кристаллизации солнечной диаграммы, а пунктирными линиями — границы стабильных полей диаграммы Я. Г. Вант-Гоффа при +25°. Сравнение этих двух диаграмм показывает, что солнечная диаграмма значительно проще. В ней отсутствуют поля астраханита, леонита и каинита, которые перекрываются полями сульфатов магния (семи- и шестиводного), хлористого калия и отчасти карналлита, поле которого оказывается значительно увеличенным. Отсутствует поле кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$) пяти- и четырехводных гидратов сернокислого магния, заменяясь полем гексагидрита.

Как можно видеть, при испарении сакской рапы следующей за галитом твердой фазой является эпсомит, вместо астраханита, который должен был бы выделяться исходя из положения фигуративной точки на стабильной диаграмме. Эпсомит при дальнейшем испарении переходит в гексагидрит — $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, детально исследованный Н. С. Курнаковым, В. И. Николаевым и В. В. Доливо-Добровольским. При этом наблюдались новые формы кристаллизации этого минерала, которые авторы называли сакиитом. К сакииту присоединяется карналлит ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), который продолжает кристаллизоваться до эвтонической точки *e*, где к ним присоединяется бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

По сравнению со стабильной «солнечная» эвтоника оказывается заметно обогащенной сульфатом магния. Ее положение на диаграмме доказано теперь большим числом наблюдений за испарением рассолов в соляных озерах самого различного состава.

Наблюдения за испарением рассолов Сакского промысла позволили детально проследить область кристаллизации сульфатов магния, эпсомита и сакиита, совместную кристаллизацию карналлита с сакиитом и установить положение эвтонической точки, но не обрисовали границы полей сильвина и сульфатов магния. Это связано с тем, что хотя Сакское озеро и питается морской водой, но его рапа несколько обеднена по сравнению с последней калием, что позволяет предполагать возможность некоторых отличий в ходе кристаллизации рапы озера от морской воды. По данным Я. Г. Вант-Гоффа (см. рис. 45, II жирная линия), при испарении морской воды можно ждать кристаллизации сильвина. Положение точки на границе KCl и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ было определено Я. Г. Вант-Гоффом. Пользуясь этой точкой, Н. С. Курнаков наметил линию совместной кристаллизации сильвина и сакиита и точки перехода эпсомита в сакиит (*P*), которая определена для этой диаграммы графически.

Одновременно с описанной работой В. П. Ильинским, В. М. Филиппео, Д. И. Сапирштейном и их сотрудниками проводились наблюдения за испарением и кристаллизацией солей

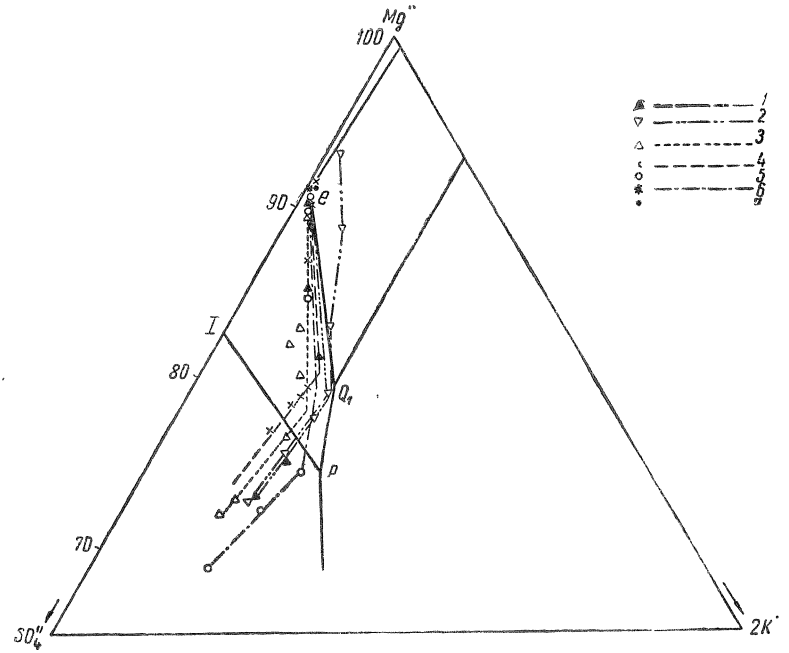



Рис. 46. Пути кристаллизации рассолов озер Саки, Сасык-Сиваш и залива Северный Сиваш по исследованиям В. П. Ильинского, В. М. Филиппео и Д. И. Сапирштейна [161, 162]:

*1*—Саки; *2*—Саки — испарение в кристаллизаторах; *3*—Саки — медленное испарение в бассейне; *4*—Сасык-Сиваш; *5*—залив Сиваш; *6*—Дош-Шешак (эвт.); *7*—Бекеш-Сор (эвт.)

из рассолов озер Саки, Сасык-Сиваш и заливов Северный и Южный Сиваш. Обширный фактический материал этих исследований опубликован В. П. Ильинским [161, 162]. Указанные авторы пришли к заключению, что какой-либо определенной

метастабильной диаграммы, которой можно было бы охарактеризовать ход кристаллизации, быть не может, так как эти процессы, по данным указанных авторов, зависят от их скорости. Так, например, им удалось добиться появления каинита (судя по описанию, вторичного) при медленном испарении в области начала кристаллизации карналлита на солнечной диаграмме.

На рис. 46 представлены в той же проекции результаты, полученные при этих исследованиях. Особенный интерес представляет путь кристаллизации воды Северного Сиваша, наиболее близкой по содержанию калия к воде океана. Как можно видеть, фигуративная точка очень близко подходит к линии совместной кристаллизации $KCl+MgSO_4 \cdot 6H_2O+NaCl$ на солнечной диаграмме, некоторое время идет вдоль этой линии, а затем поворачивает вдоль линии $Q_1e$ (см. рис. 46). Авторы не отмечают кристаллизации сильвина, а говорят о выделении карналлита. Судя же по положению точки, здесь, несомненно, выделялся сильвин, пропущенный авторами. Это вполне вероятно, если вспомнить, что сильвин изотропен и внешне не всегда легко отличим от галита, иммерсионным же методом исследователи в то время не владели.

Как можно видеть на рис. 46 и табл. 13, процесс испарения везде идет по метастабильному пути, даже при медленном испарении. Пути кристаллизации образуют на диаграмме серию приблизительно параллельных линий, хорошо очерчивающих линию $Q_1e$, и все проходят к солнечной эвтонике. Таким образом, эти данные, вопреки высказываниям авторов, прекрасно подтвердили солнечную диаграмму на ряде ее участков. Наблюдающийся неизбежно при исследованиях всяких природных процессов разброс точек заслонил перед В. П. Ильинским и его коллегами общую закономерность и привел их в стремлении охарактеризовать процесс точными линиями к отрицанию возможности построения общей диаграммы.

Иначе подошли Н. С. Курнаков и В. И. Николаев, рассматривавшие свою солнечную диаграмму как некое статистическое графическое усреднение данных, наблюдаемых в природе. Они пишут: «Путь кристаллизации морской воды в бассейнах Сакского озера на треугольной диаграмме Иенеке-Беке выражается линейным древом $a — c — d — e$, которое достаточно наглядно изображает стадии испарения в простейшей форме. В действительности, путь кристаллизации имеет вид потока точек некоторой ширины (рис. 45)» (подчеркнуто нами. — *М. В.*) [211,стр. 356].

Огромной заслугой Н. С. Курнакова и В. И. Николаева яв-

Таблица 13

**Состав рассолов и порядок кристаллизации солей при испарении рассолов озер Сакского, Сасык-Сиваш и залива Северный Сиваш по опытам Крымской соляной станции [161, 162]**

| Плотность | $Ca(HCO_3)_2$ | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | $MgBr_2$ | KCl | NaCl | Σ солей | Вода | Индексы: $Mg^{··}$ | Индексы: $2K^{·}$ | Индексы: $H_2O$ | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Оз. Сакское** | | | | | | | | | | | | | |
| 1,308 | 0,217 | — | 8,20 | 16,59 | 0,256 | 3,01 | 4,05 | 32,32 | 67,48 | 73,00 | 6,2 | | $NaCl+MgSO_4\cdot 7H_2O$ (начало садки) |
| 1,319 | 0,258 | — | 7,50 | 18,63 | 0,298 | 3,54 | 368 | 33,91 | 66,10 | 75.00 | 6,9 | | $NaCl+MgSO_4\cdot 7H_2O$ |
| 1,332 | 0,355 | — | 5,19 | 25,40 | 0,406 | 1,69 | 214 | 35,18 | 64,82 | 85,00 | 3,1 | | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KMgCl_3\cdot 6H_2O$ |
| 1,346 | 0,422 | — | 4,56 | 28,56 | 0,477 | 0,47 | 1,65 | 36,14 | 63,86 | 89,4 | 0,8 | | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KMgCl_3\cdot 6H_2O$ |
| 1,361 | 0,418 | — | 4,46 | 29,75 | 0,496 | 0,29 | 1,32 | 36,73 | 63,27 | 90,1 | 0,5 | | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KMgCl_3\cdot 6H_2O+MgCl_3\cdot 6H_2O$ |
| **Оз. Сакское — медленное испарение в бассейнах** | | | | | | | | | | | | | |
| 1,284 | — | — | 8,07 | 14,44 | — | 25,8 | 6,33 | 31,42 | 68,58 | 72,0 | 5,0 | 12,5 | NaCl |
| 1,298 | — | — | 8,53 | 15,86 | — | 26,3 | 5,38 | 32,40 | 67,60 | 72,8 | 5,4 | 11,5 | $NaCl+MgSO_4\cdot 7H_2O$ |
| 1,314 | — | — | 7,48 | 20,19 | — | 3,30 | 2,65 | 33,62 | 66,38 | 76,4 | 6,1 | 10,3 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O$ |
| 1,306 | — | — | 6,15 | 21,49 | — | 2,62 | 2,12 | 32,38 | 66,62 | 80,1 | 5,1 | 10,9 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O$ |
| 1,308 | — | — | 5,76 | 22,31 | — | 2,91 | 2,00 | 32,98 | 66,02 | 81,0 | 5,6 | 10,6 | Обнаружены кристаллы карналлита |
| 1,321 | — | — | 6,12 | 23,17 | — | 1,98 | 2,80 | 34,07 | 65,93 | 81,8 | 3,7 | 10.20 | Кристаллы карналлита исчезли |
| 1,328 | — | — | 5,96 | 24,33 | — | 2,05 | 1,51 | 33,90 | 66,10 | 82,8 | 3,7 | 9,96 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O$ |
| 1,325 | — | — | 5,61 | 25,84 | — | 1,41 | 1,42 | 34,25 | 65,75 | 85,0 | 2,5 | 9,76 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O$ |

Продолжение табл. 13

| Плотность | $Ca(HCO_3)_2$ | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | $MgBr_2$ | KCl | NaCl | Σ солей | Вода | Индексы | | | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | $Mg^{++}$ | $2K^{+}$ | $H_2O$ | |
| **Оз. Сакское — испарение в кристаллизаторе** | | | | | | | | | | | | | |
| 1,25 | — | — | 6,36 | 12,35 | — | 2,25 | не опред. | | | 72,8 | 6,1 | 14,70 | NaCl |
| — | — | — | 6,50 | 16,80 | — | 3,02 | 4,28 | 30,58 | 69,42 | 75,5 | 6,65 | | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| 1,295 | — | — | 6,18 | 20,10 | — | 3,95 | 2,66 | 32,49 | 67,51 | 77,5 | 7,03 | 11,20 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| 1,280 | — | — | 5,4 | 19,90 | — | 3,35 | 3,40 | 32,15 | 67,85 | 79,0 | 7,2 | 11,73 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + + $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ + |
| 1,276 | — | — | 4,48 | 22,60 | — | 2,85 | 2,12 | 32,05 | 67,95 | 83,0 | 5,15 | 11,58 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + + $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ + |
| 1,283 | — | — | 4,87 | 22,80 | — | 2,30 | 2,19 | 32,76 | 67,23 | 82,3 | 5,12 | 11,0 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + + $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ + |
| 1,290 | — | — | 4,18 | 25,30 | — | 1,53 | 1,70 | 32,70 | 69,30 | 88,7 | 3,02 | 10,8 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + + $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ + |
| | | | 3,12 | 33,88 | — | 0,46 | 0,58 | 37,96 | 62,04 | 93,0 | 0,76 | 8,43 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + + $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ + |
| **Оз. Сасык-Сиваш** | | | | | | | | | | | | | |
| 1,308 | 0,224 | — | 8,92 | 15,82 | 0,272 | 2,29 | 5,05 | 32,57 | 67,43 | 72,98 | 4,63 | 11,30 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 1,315 | 0,275 | — | 7,36 | 19,44 | 0,341 | 2,89 | 3,43 | 33,74 | 66,26 | 76,82 | 5,17 | 10,58 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 1,321 | 0,287 | — | 6,97 | 20,72 | 0,368 | 2,96 | 2,87 | 34,17 | 65,83 | 78,13 | 5,56 | 10,27 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 1,323 | 0,289 | — | 6,64 | 21,44 | 6,385 | 3,08 | 2,76 | 34,56 | 65,44 | 78,86 | 5,73 | 10,16 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 1,325 | 0,301 | — | 6,44 | 21,84 | 0,395 | 3,15 | 2,42 | 34,54 | 65,46 | 79,13 | 5,91 | 10,10 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| 1,331 | 0,400 | — | 4,96 | 26,17 | 0,485 | 1,19 | 1,50 | 34,71 | 65,29 | 86,62 | 2,18 | 9,85 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + + $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ |
| 1,336 | 0,480 | — | 4,46 | 27,93 | 0,541 | 0,66 | 1,32 | 35,38 | 64,62 | 89,07 | 1,17 | 9,60 | NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + + $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ |

Продолжение табл. 13

| Плотность | $Mg(HCO_3)_2$ | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | $MgBr_2$ | KCl | NaCl | Σ солей | Вода | Индексы | | | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | $Mg^{··}$ | $2K^{·}$ | $H_2O$ | |
| 1,344 | 0,496 | — | 4,25 | 28,75 | 0,559 | 0,43 | 1,22 | 35,71 | 64,29 | 89,90 | 0,76 | 9,40 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KMgCl_3\cdot 6H_2O$ |
| 1,350 | 0,484 | — | 4,11 | 29,90 | 0,594 | 0,29 | 1,15 | 36,53 | 63,47 | 90,68 | 0,50 | 9,10 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KMgCl_3\cdot 6H_2O$ |
| 1,359 | 0,457 | — | 3,99 | 30,36 | 0,599 | 0,19 | 1,05 | 37,15 | 62,85 | 91,23 | 0,33 | 8,90 | Эвтоника |
| | | | | | | Оз. Северный Сиваш | | | | | | | |
| 1,308 | 0,148 | — | 9,51 | 13,0 | 0,257 | 2,87 | 6,35 | 31,76 | | 68,70 | 6,10 | 11,95 | $NaCl+MgSO_4\cdot 7H_2O$ (начало садки) |
| 1,313 | 0,184 | — | 8,32 | 16,28 | 0,315 | 3,54 | 4,08 | 32,72 | | 72,20 | 7,10 | 11,17 | $NaCl+MgSO_4\cdot 7H_2O$ |
| 1,321 | 0,204 | — | 7,39 | 17,60 | 0,365 | 4,12 | 2,45 | 33,63 | | 74,40 | 8,00 | 10,70 | $NaCl+MgSO_4\cdot 7H_2O$ |
| 1,326 | 0,227 | — | 7,23 | 19,41 | 0,384 | 3,995 | 2,71 | 33,95 | | 75,40 | 7,60 | 10,40 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KMgCl_3\cdot 6H_2O$ |
| 1,332 | 0,341 | — | 5,32 | 24,81 | 0,576 | 1,202 | 1,38 | 34,13 | | 84,5 | 3,20 | 12,20 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KMgCl_3\cdot 6H_2O$ |
| 1,345 | 0,423 | — | 4,30 | 28,67 | 0,664 | 0,526 | 0,65 | 35,23 | | 89,6 | 0,90 | 9,50 | $NaCl+MgSO_4\cdot 6H_2O+KMgCl_3\cdot 6H_2O$ |
| 1,357 | 0,457 | — | 4,19 | 30,00 | 0,701 | 0,296 | 0,53 | 35,74 | | 90,5 | 0,50 | 9,10 | Эвтоника |

ляется то, что они сумели в том «звездном небе», которое получалось при нанесении данных природных наблюдений на химическую диаграмму, отыскать общую закономерность хода процесса и выразить ее графически в виде сводной диаграммы, которую авторы назвали солнечной, подчеркивая ее назначение отражать ход природных процессов испарения.

Как мы видели в этой диаграмме, весьма важной для понимания процесса формирования отложений калийных солей, область совместной кристаллизации сильвина и сульфатов магния обоснована недостаточно. Имеются только ранние определения Я. Г. Вант-Гоффа, от которых он позже отказался, остальное — косвенные данные. Это побудило нас предпринять специальное экспериментальное исследование, которое имело целью выяснить действительное положение в солнечной диаграмме линии совместной кристаллизации сильвина с сульфатом магния в присутствии галита. Это исследование выполнено автором совместно со старшим научным сотрудником Е. Ф. Соловьевой во Всесоюзном научно-исследовательском институте галургии в период 1947—1948 гг. [74—75].

## § 11. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЛИНИИ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛЬВИНА И СУЛЬФАТА МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛИТА В СОЛНЕЧНОЙ ДИАГРАММЕ

Для выяснения метастабильной области кристаллизации хлористого калия и условий образования двойных калиевых сульфатов при испарении рассолов морского типа было проведено при $+25°$ изотермическое испарение четырех синтетических рассолов с различными коэффициентами метаморфизации $K_{мк}$ и различным относительным содержанием калия:

Рассол I $K_{мк} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 0{,}495$; $K_{KCl} = \frac{KCl}{MgCl_2} = 0{,}400$;

Рассол II $K_{мк} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 0{,}571$; $K_{KCl} = \frac{KCl}{MgCl_2} = 0{,}238$;

Рассол III $K_{мк} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 0{,}620$; $K_{KCl} = \frac{KCl}{MgCl_2} = 0{,}309$;

Рассол IV $K_{мк} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 0{,}762$; $K_{KCl} = \frac{KCl}{MgCl_2} = 0{,}299$.

Испарение рассолов с различными коэффициентами метаморфизации позволяет проследить влияние состава рассола на ход луча кристаллизации, что является весьма существенным для решения вопроса о выделении сильвина.

Наблюдения за испарением синтетических рассолов прово-

дились в изотермической комнате при температуре + 25°, постоянство которой поддерживалось с помощью ртутно-толуолового терморегулятора с точностью ±0,°5. Для приготовления синтетических рассолов были использованы соли марки «химически чистые», перекристаллизованные высушенные при соответствующих температурах и проанализированные.

Приготовление синтетических рассолов производилось в изотермической камере. В стеклянный сосуд, снабженный мешалкой, соединенной с электромотором, загружали рассчитанное количество солей и воды. В раствор вводили около 0,1% $KJO_3$, который в дальнейшем использовался для определения количества жидкой фазы, захваченной твердой. В процессе перемешивания рассол периодически анализировали и, когда он достигал заданного состава, перемешивание прекращали, рассол переносили в кристаллизатор (диаметром 400 *мм*) и оставляли в камере, где он испарялся при температуре 25°С. Пробы для определения состава жидкой и твердой фазы отбирали по мере появления новой твердой фазы. Для предварительного заключения о составе кристаллизующихся солей пользовались кристаллооптическим методом*.

Пробы жидкой фазы отбирали калиброванной пипеткой, снабженной стеклянной насадкой с ватным тампоном, при помощи водоструйного насоса и переводили в предварительно взвешенный бюкс. Пробу твердой фазы отбирали на воронку Бюхнера, маточный раствор отсасывали при помощи водоструйного насоса и также переводили во взвешенный бюкс. Отобранные таким образом пробы взвешивали, переносили в мерные колбы и затем анализировали на $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cl'$, $SO_4''$; натрий определяли по расчету. Кроме этого, производили определение $KJO_3$.

Ион $SO_4''$ определяли весовым методом в виде сернокислого бария, ион $Cl'$ — путем титрования 0,1 н. раствором азотнокислого серебра с 1%-ным раствором $K_2CrO_4$ в качестве индикатора.

Определение $Mg^{\cdot\cdot}$ осуществляли в виде $Mg_2P_2O_7$, причем осаждение производилось из горячего раствора прибавлением в него из бюретки 10%-ного раствора аммиака.

Ион $K^{\cdot}$ определяли кобальтнитритным весовым методом. К анализируемому раствору, подкисленному уксусной кислотой, прибавляли 10 *мл* раствора кобальтнитрита и оставляли в темном месте на 12 *час.* Затем осадок ($K_2NaCo(NO_2)_6H_2O$) отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр-тигель № 4 (высушенный при 110°), промывали 10%-ным раствором спир-

* Кристаллооптические определения выполнены В. В. Лобановой.

та, а затем 1—2 *мл* 96°-ного спирта и сушили до постоянного веса при 110°. Кроме того, содержание калия контролировалось дипикриламинатным методом. Схождение результатов по обоим методам было вполне удовлетворительным. Например, кобальтнитритный метод дал 3,22% калия, дипикриламинатный — 3,19% калия.

Для определения содержания $KJO_3$ к анализируемому раствору прибавляли 3 *мл* соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 10 *мл* десятипроцентного раствора KJ. Выделившийся йод оттитровывали 0,01 н. раствором тиосульфата ($Na_2S_2O_3$). В качестве индикатора применяли 1%-ный раствор крахмала.

Для контроля состав кристаллизующейся твердой фазы определяли также решением уравнения материального баланса.

Таким образом, окончательное заключение о характере кристаллизующихся твердых фаз делалось на основании трех различных определений: кристаллооптического, по Камерону (с невыпадающим компонентом), и решением уравнения материального баланса.

Испарение синтетических рассолов проводилось без перемешивания, т. е. при неподвижном состоянии рассола. При выделении большого количества твердой фазы это могло привести к неоднородности состава раствора в отдельных частях кристаллизатора.

Для устранения возможной неоднородности и приведения рассола к определенному составу в некоторый момент кристаллизации отбирали в стеклянную пробирку часть жидкой фазы с соответствующей ей твердой фазой и подвергали перемешиванию.

Для выяснения влияния охлаждения на состав кристаллизующихся солей из кристаллизатора отбирали часть жидкой фазы в стеклянную пробирку, которую помещали в термостат с мелко истолченным льдом. Отобранный рассол перемешивался стеклянной мешалкой, приводимой в движение электромотором.

По периодически отбираемым пробам жидкой фазы устанавливался момент равновесия, а затем жидкая фаза полностью отделялась от выделившихся при охлаждении солей при помощи стеклянного сифона, соединенного с водоструйным насосом. После разделения фазы обрабатывались по способу, указанному выше.

Полученные данные приведены в таблицах 14—21 и графически представлены на треугольной диаграмме рисунков 47, 49.

Таблица 14

## Изотермическое испарение синтетического рассола I при t=25°C

| Время от начала опыта в сутках | № точки | Состав жидкой фазы, вес. % | | | | | | Мол. соли на 100 *мол* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Состав твердых фаз |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | Сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{··}$ | $SO_4^{''}$ | $2K^{·}$ | |
| 0 | Исх. 1 | 7,61 | 15,39 | 6,14 | 1,51 | 30,65 | 69,35 | 1,641 | 4,19 | 1,069 | 0,335 | 68,28 | 19,22 | 12,50 | — |
| 10 | 2 | 6,32 | 18,95 | 5,04 | 1,03 | 31,34 | 68,66 | 1,378 | 5,220 | 0,887 | 0,231 | 74,40 | 15,50 | 10,10 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 20 | 3 | 5,99 | 22,00 | 3,98 | 0,62 | 32,59 | 67,41 | 1,329 | 6,165 | 0,712 | 0,142 | 78,59 | 13,94 | 7,47 | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 30 | 4 | 4,75 | 23,02 | 3,71 | 0,56 | 32,04 | 68,06 | 1,043 | 6,390 | 0,658 | 0,126 | 81,39 | 11,40 | 7,21 | KCl, карналлит, каинит, NaCl |
| 35 | 5 | 3,97 | 24,24 | 2,86 | 0,58 | 31,65 | 68,35 | 0,868 | 6,702 | 0,505 | 0,131 | 84,70 | 9,70 | 5,60 | KCl, карналлит, каинит, NaCl |
| 45 | 6 | 2,99 | 24,53 | 2,62 | 0,60 | 30,74 | 69,26 | 0,646 | 6,694 | 0,456 | 0,133 | 87,06 | 7,59 | 5,34 | То же |

## Изотермическое испарение синтетического рассола I

Как видно из табл. 14 и диаграммы рис. 47, испарение рассола I приводит к иной, чем для океана, последовательности в кристаллизации солей. Фигуративная точка этого рассола на диаграмме Я. Г. Вант-Гоффа (рис. 47) при 25° лежит в поле леонита; фактически же первыми твердыми фазами, выделяющимися из этого рассола, были: галит, сильвин и эпсомит

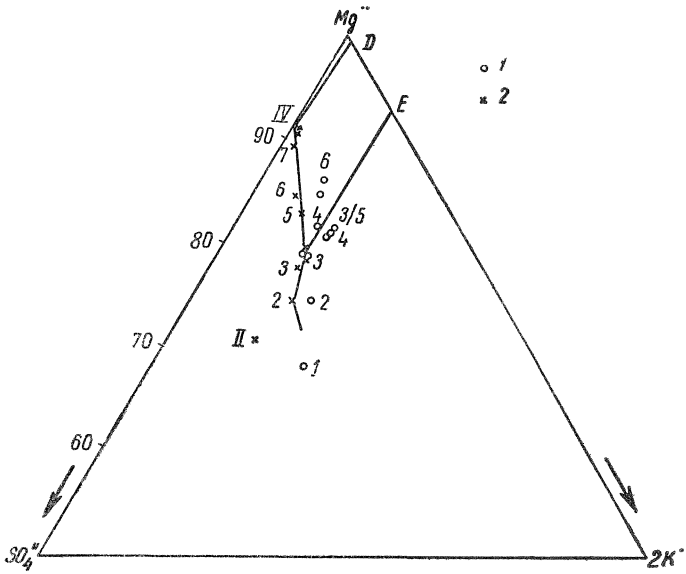



Рис. 47. Положение фигуративных точек состава рассолов опытов I и II в процессе их изотермического испарения:

*1*—рассол I; *2*—рассол II

(NaCl, KCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Следует отметить, что в данном случае сильвин выделяется не в обычных для него кристаллах кубической формы, а в своеобразной ромбоэдрической (рис. 48). При дальнейшем испарении рассола I из него последовательно кристаллизуются: шестиводный сернокислый магний совместно с сильвином ($MgSO_4 \cdot 6H_2O + KCl$), затем карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) и каинит ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$).

Наблюдаемая последовательность кристаллизации солей объясняется тем, что испарение рассола проводилось без отделения выпадающих твердых фаз.

Такое проведение эксперимента привело к тому, что в зависимости от состава присутствующей твердой фазы, менялось направление луча кристаллизации. На диаграмме рис. 47 показано, что фигуративная точка состава этого рассола при наличии в твердой фазе карналлита и каинита переходит в точке 4 из метастабильной области в стабильную и направляется по каинитовому полю к границе совместной кристалли-

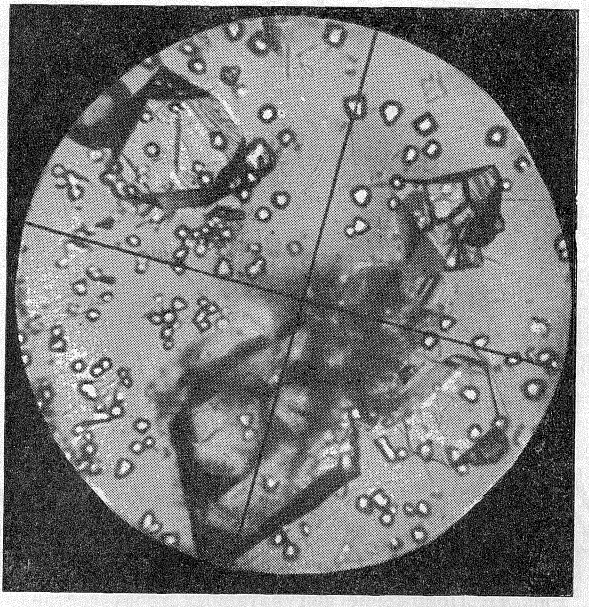


Рис. 48. Кристаллы, полученные при изотермическом (+25°) испарении рассола I (крупные кристаллы — сильвин, игольчатые — гексагидрит, мелкие — галит). Увеличено в 60 раз

зации каинит-карналлит. В случае же отсутствия в твердой фазе карналлита, луч кристаллизации из точки 3 направляется по стабильному каинитовому полю к границе совместной кристаллизации каинит — сильвин.

Таким образом, кристаллизация каинита при концентрировании рассола I может быть объяснена процессом перекристаллизации солей, протекающим в твердой фазе; выделившиеся в точке 3 соли — сильвин и гексагидрит, взаимодействуя друг с другом, с течением времени переходят в каинит.

Таблица 15

**Исследование влияния перемешивания на кристаллизацию солей в точке $I_3$ рассола I при $t$=25°С**

| Время от начала перемешивания в часах | № точек | Состав жидкой фазы, вес. % | | | | | | Мол. соли на 100 *мол* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Состав твердых фаз |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | $2K^{\cdot}$ | |
| 0 | Исх. 3 | 5,99 | 22,00 | 3,98 | 0,62 | 32,59 | 67,41 | 1,329 | 6,165 | 0,713 | 0,142 | 78,59 | 13,94 | 7,47 | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 12 | 3/1 | 6,05 | 21,85 | 3,98 | 0,65 | 32,53 | 67,47 | 1,342 | 6,120 | 0,712 | 0,148 | 78,41 | 14,10 | 7,49 | То же |
| 24 | 3/2 | 5,94 | 22,00 | 3,79 | 0,69 | 32,42 | 67,58 | 1,314 | 6,150 | 0,677 | 0,154 | 78,92 | 13,90 | 7,18 | То же |
| 48 | 3/3 | 5,53 | 22,40 | 3,81 | 0,59 | 32,33 | 67,67 | 1,222 | 6,254 | 0,679 | 0.134 | 79,69 | 13,06 | 7,25 | То же |
| 60 | 3/4 | 4,39 | 22,83 | 4,17 | 0,53 | 31,92 | 68,08 | 0,965 | 6,338 | 0,739 | 0,119 | 81,07 | 10,71 | 8,22 | KCl, NaCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ |
| 120 | 3/5 | 3,85 | 23,22 | 4,21 | 0,54 | 31,82 | 68,18 | 0,845 | 6,437 | 0,745 | 0,122 | 82,07 | 9,52 | 8,41 | То же |
| 240 | 3/6 | 3,84 | 23,23 | 4,21 | 0,54 | 31,82 | 68,18 | 0,843 | 6,440 | 0,745 | 0,122 | 82,00 | 9,60 | 8,40 | То же |

Для проверки условий образования каинита при испарении рассола I часть жидкой фазы, отвечающей составу рассола в точке 3, отбирали в стеклянную пробирку и подвергали перемешиванию с соответствующей ей твердой фазой (NaCl, KCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$).

В результате этих наблюдений (табл. 15) было установлено, что на четвертые сутки от начала перемешивания весь сильвин и гексагидрит превращаются в каинит. Таким образом, было доказано, что образование каинита при испарении происходит за счет вторичной перекристаллизации гексагидрита и сильвина.

**Изотермическое испарение синтетического рассола II**

Результаты наблюдений за изотермическим испарением рассола II сведены в табл. 16 и графически представлены на диаграмме рис. 47. Фигуративная точка этого рассола, нанесенная на диаграмму Вант-Гоффа, лежит в поле кристаллизации $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (рис. 45). Рассол II характеризуется $K_{мк}$ и $K_{KCl}$, близким по величине к $K_{мк}$ и $K_{KCl}$ морской воды. Наблюдения за испарением рассола II должны были дать экспериментальный материал для решения вопроса о кристаллизации сильвина из морских рассолов и одновременно проверки границ полей кристаллизации $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и KCl в метастабильной диаграмме.

Из рассола II при его испарении последовательно кристаллизовались:

1) галит (NaCl),
2) эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$),
3) гексагидрит ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$),
4) сильвин (KCl),
5) карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$).

Рассмотрение табл. 16 показывает, что полученные нами данные вполне согласуются с данными предыдущих исследований [211].

Как видно из диаграммы рис. 47, точки состава рассола при выделении KCl, NaCl и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ попадают довольно точно на ту линию совместной кристаллизации этих солей, которая была намечена Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым. Полное соответствие путей кристаллизации наблюдается и при дальнейшем испарении.

Составы рассолов после начала кристаллизации карналлита движутся по линии совместной кристаллизации карналлита, гексагидрита и галита той же диаграммы. Хотя испарение не доведено до эвтонической точки, поскольку это не являлось нашей целью, но по всем данным видно, что конечной точкой

Таблица 16

**Изотермическое испарение рассола II при $t$=25°С**

| Время от начала опыта в часах | № точки | Состав жидкой фазы, вес. % | | | | | | Мол. соли на 100 *мол* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Состав твердых фаз |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | $2K^{\cdot}$ | |
| 0 | Исх. II | 8,65 | 15,19 | 3,62 | 4,17 | 31,63 | 68,37 | 1,892 | 4,196 | 0,639 | 0,939 | 70,64 | 21,94 | 7,41 | |
| 10 | $II_2$ | 7,15 | 19,23 | 4,50 | 1,68 | 32,56 | 67,44 | 1,586 | 5,388 | 0,805 | 0,383 | 74,43 | 16,96 | 8,61 | $MgSO_4\cdot 7H_2O$, $MgSO_4\cdot 6H_2O$, KCl, NaCl, |
| 12 | $II_3$ | 6,60 | 21,66 | 3,93 | 1,37 | 33,56 | 66,44 | 1,486 | 6,134 | 0,714 | 0,317 | 77,63 | 15,10 | 7,27 | $MgSO_4\cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 15 | $II_4$ | 6,30 | 23,39 | 4,00 | 0,61 | 34,32 | 65,68 | 1,434 | 6,704 | 0,735 | 0,143 | 78,97 | 13,91 | 7,12 | Тоже + карналлит |
| 17 | $II_5$ | 5,28 | 24,40 | 2,67 | 0,51 | 32,86 | 67,14 | 1,176 | 6,866 | 0,480 | 0,117 | 82,93 | 12,12 | 4,95 | $MgSO_4\cdot 6H_2O$, $KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$, NaCl |
| 19 | $II_6$ | 5,20 | 25,30 | 1,98 | 0,44 | 32,92 | 67,08 | 1,159 | 7,128 | 0,356 | 0,128 | 84,53 | 11,82 | 3,64 | То же |
| 23 | $II_7$ | 4,29 | 29,01 | 0,72 | 0,45 | 34,47 | 65,53 | 0,979 | 8,363 | 0,132 | 0,106 | 89,37 | 9,34 | 1,29 | То же |

Таблица 17

**Исследование влияния перемешивания на растворимость в точках $II_3$ и $II_7$ рассола II при $t$=25°C**

| Время от начала перемешивания в часах | № точки | Состав жидкой фазы, вес. % | | | | | | Мол. соли на 100 *мол* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Состав твердых фаз |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | $2K^{\cdot}$ | |
| 6 | $II_3$ | 6,06 | 22,05 | 4,00 | 0,89 | 33,00 | 67,00 | 1,353 | 6,219 | 0,721 | 0,231 | 78,47 | 14,04 | 7,49 | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 24 | $II_3$ | 6,04 | 22,12 | 4,02 | 0,76 | 32,94 | 67,06 | 1,347 | 6,233 | 0,724 | 0,174 | 78,53 | 13,96 | 7,51 | То же |
| 48 | $II_3$ | То же | То же | То же | То же | То же | То же | То же | То же | То же | То же | То же | То же | То же | То же |
| 12 | $II_7$ | 3,67 | 29,40 | 0,45 | 0,18 | 33,70 | 66,30 | 0,828 | 6,634 | 0,819 | 0,418 | 90,98 | 8,19 | 0,83 | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, NaCl, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| 24 | $II_7$ | 3,93 | 29,29 | 0,46 | 0,38 | 34,06 | 65,94 | 0,891 | 8,391 | 0,842 | 0,887 | 90,46 | 8,72 | 0,83 | То же |

Таблица 18

**Изотермическое испарение рассола III при $t$=25°С**

| Время от начала опыта в сутках | № точки | Состав жидкой фазы, вес % | | | | | | Мол. соли на 100 *мол* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Состав твердой фазы |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | $2K^{\cdot}$ | |
| 0 | Исх. III | 8,41 | 13,59 | 4,20 | 3,78 | 29,98 | 70,02 | 1,756 | 3,666 | 0,724 | 0,830 | 68,42 | 22,50 | 9,08 | |
| 5 | $III_1$ | 7,38 | 15,90 | 4,75 | 3,19 | 31,22 | 68,78 | 1,605 | 4,368 | 0,834 | 0,714 | 70,82 | 19,22 | 9,96 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, NaCl |
| 10 | $III_2$ | 6,87 | 20,64 | 4,27 | 1,42 | 33,20 | 66,80 | 1,538 | 5,839 | 0,771 | 0,327 | 76,15 | 15,88 | 7,98 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ KCl, NaCl |
| 15 | $III_3$ | 6,50 | 21,07 | 4,56 | 0,99 | 33,12 | 66,88 | 1,454 | 5,954 | 0,823 | 0,255 | 76,74 | 15,04 | 8,22 | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |

испарения будет именно метастабильная эвтоника солнечной диаграммы (бишофит, карналлит, гексагидрит и галит).

Для проверки величин растворимости, полученных в условиях проведения эксперимента без перемешивания, в точках $II_3$ и $II_7$ для контроля была отобрана часть жидкой фазы и подвергнута перемешиванию.

Как видно из табл. 17, это приводит к уменьшению в исследуемых рассолах процентного содержания сульфата магния и хлористого натрия, но основное равновесие с хлористым калием и сернокислым магнием не смещается. Следовательно, полученные нами величины растворимости, при проведении эксперимента без перемешивания, оказываются несколько завышенными по сульфату магния и хлористому натрию. Понижение растворимости сульфата магния и хлористого натрия при перемешивании растворов можно объяснить свойством этих солей давать пересыщенные растворы [352].

## Изотермическое испарение синтетического рассола III

Результаты наблюдения за изотермическим испарением рассола III приведены в табл. 18 и нанесены на диаграмме рис. 49. Состав этого рассола на диаграмме Вант-Гоффа лежит в поле кристаллизации астраханита.

Данные, полученные при испарении рассола III до точки кристаллизации $III_3$, показывают, что в данном случае наблюдается та же последовательность в кристаллизации солей, которая была установлена при испарении рассола II. Поэтому наблюдения за испарением рассола III были ограничены линией совместной кристаллизации гексагидрита и сильвина. Такое ограничение наблюдений за испарением рассола III мотивировалось тем, что путь кристаллизации рассола III, выйдя в точке $III_3$ на линию совместной кристаллизации NaCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и KCl, полностью совпал с движением фигуративных точек рассолов I и II и дальнейшее испарение рассола III не представляло интереса.

Для выяснения влияния перемешивания на равновесие в точках $III_2$, $III_3$ рассола III часть жидких фаз отбирали из кристаллизатора в стеклянную пробирку и перемешивали до момента равновесия с соответствующими этим точкам твердыми фазами.

Результаты этих наблюдений (табл. 19) показывают, что и в данном случае испарение рассола без перемешивания при-

водит, как и в опыте II, к пересыщению рассола сульфатом магния и хлористым натрием, но не нарушает равновесия с $KCl$ и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

### Изотермическое испарение рассола IV

Данные по изотермическому испарению IV приведены в табл. 20 и представлены графически на рис. 49.

Исходный состав этого рассола на стабильной диаграмме лежит в поле кристаллизации астраханита.

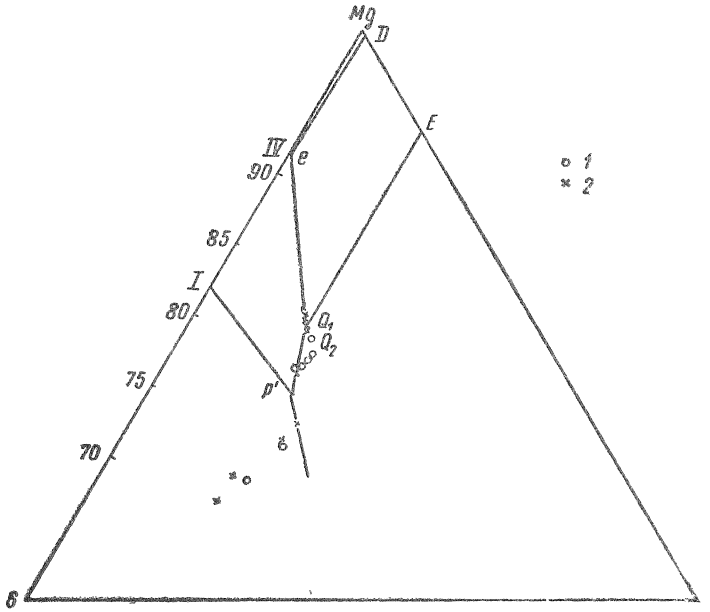



Рис. 49. Положение фигуративных точек состава рассолов опытов III и IV в процессе их изотермического испарения: *1*— рассол III; *2*— рассол IV

Наблюдения за изотермическим испарением рассола IV должны были дать экспериментальный материал для решения вопроса о кристаллизации сильвина с семиводным сернокислым магнием (эпсомитом).

В результате наблюдений было установлено, что при изотермическом испарении рассола IV из него последовательно кристаллизуются: 1) галит, 2) эпсомит, 3) сильвин, 4) гексагидрит, 5) карналлит, 6) каинит.

Таблица 19

**Исследование влияния перемешивания на растворимость в точках $III_2$ и $III_3$ рассола III при $t$=25°C**

| Время от начала перемешивания, *час* | № точки | Состав жидкой фазы, вес. % | | | | | | Мол. соли на 100 *мол.* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Состав твердых фаз |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4^{\prime\prime}$ | $2\,K^{\cdot}$ | |
| 0 | Исх. $III_2$ | 6,87 | 20,64 | 4,27 | 1,42 | 33,20 | 66,80 | 1,538 | 5,839 | 0,771 | 0,327 | 76,15 | 15,88 | 7,98 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 24 | $III_2$ | 5,84 | 21,36 | 4,06 | 1,32 | 32,58 | 67,42 | 1,295 | 5,986 | 0,726 | 0,301 | 78,22 | 13,95 | 7,84 | То же |
| 0 | Исх. $III_3$ | 6,50 | 21,07 | 4,56 | 0,99 | 33,12 | 66,88 | 1,454 | 5,954 | 0,823 | 0,255 | 76,74 | 15,04 | 8,22 | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 12 | $III_3$ | 6,27 | 20,99 | 4,44 | 1,29 | 32,99 | 67,01 | 1,400 | 5,919 | 0,799 | 0,296 | 76,90 | 14,70 | 8,41 | То же |
| 24 | $III_3$ | 6,11 | 21,14 | 4,41 | 1,04 | 32,70 | 67,30 | 1,358 | 5,936 | 0,791 | 0,238 | 77,25 | 14,40 | 8,36 | То же |

Таблица 20

**Изотермическое испарение рассола IV при $t = 25°$ С**

| Время от начала опыта в сутках | № точки | Состав жидкой фазы, вес. % | | | | | | Мол. соли на 100 *мол* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Состав твердой фазы |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4^{\prime\prime}$ | $2K^{\cdot}$ | |
| 0 | Исх. IV | 9,64 | 12,65 | 3,73 | 6,04 | 32,11 | 67,89 | 2,124 | 3,521 | 0,672 | 0,137 | 66,90 | 25,16 | 7,94 | |
| 1 | $IV_1$ | 9,62 | 12,69 | 3,74 | 6,25 | 32,30 | 67,70 | 2,125 | 3,541 | 0,664 | 0,142 | 66,90 | 25,16 | 7,94 | NaCl |
| 4 | $IV_2$ | 9,15 | 14,84 | 4,31 | 4,93 | 33,23 | 66,77 | 2,049 | 4,199 | 0,779 | 0,114 | 68,83 | 22,59 | 8,58 | NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 7 | $IV_3$ | 8,11 | 17,43 | 5,03 | 2,75 | 33,32 | 66,68 | 1,819 | 4,940 | 0,910 | 0,068 | 71,22 | 19,17 | 9,61 | NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 10 | $IV_4$ | 7,52 | 18,52 | 5,24 | 2,11 | 33,39 | 66,61 | 1,702 | 5,295 | 0,957 | 0,49 | 72,46 | 17,62 | 9,92 | NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KCl |
| 12 | $IV_5$ | 7,31 | 19,62 | 4,63 | 1,88 | 33,44 | 66,56 | 1,643 | 5,570 | 0,840 | 0,043 | 74,47 | 16,91 | 8,62 | NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| 17 | $IV_6$ | 6,97 | 20,56 | 4,37 | 1,60 | 33,50 | 66,40 | 1,570 | 5,851 | 0,794 | 0,037 | 75,83 | 16,03 | 8,14 | |
| 22 | $IV_7$ | 6,09 | 22,87 | 4,02 | 0,50 | 33,48 | 66,52 | 1,369 | 6,498 | 0,729 | 0,012 | 78,93 | 13,74 | 7,34 | То же |
| 25 | $IV_8$ | 6,09 | 22,87 | 3,89 | 0,53 | 33,38 | 66,62 | 1,368 | 6,488 | 0,705 | 0,012 | 79,21 | 13,70 | 7,10 | NaCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| 27 | $IV_9$ | 5,99 | 22,79 | 3,91 | 0,59 | 33,28 | 66,72 | 1,343 | 6,455 | 0,707 | 0,013 | 79,17 | 13,65 | 7,18 | То же |
| 29 | $IV_{10}$ | 5,94 | 23,07 | 3,72 | 0,51 | 33,24 | 66,76 | 1,331 | 6,531 | 0,673 | 0,012 | 79,69 | 13,50 | 6,81 | NaCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| 31 | $IV_{11}$ | 5,85 | 23,17 | 3,72 | 0,64 | 33,38 | 66,62 | 1,314 | 6,573 | 0,673 | 0,015 | 79,80 | 13,36 | 6,84 | NaCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ |
| 34 | $IV_{12}$ | 5,81 | 23,22 | 3,29 | 0,69 | 33,01 | 66,99 | 1,297 | 6,551 | 0,592 | 0,015 | 80,40 | 13,31 | 6,29 | То же |

Как видно из рис. 49, луч кристаллизации рассола IV в начальной стадии испарения идет в поле эпсомита до начала садки сильвина и затем направляется к четверной точке NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl. Достигнув четверной точки, составы рассола далее перемещаются по линии совместной кристаллизации $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl до кратной точки, насыщенной KCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. После начала садки карналлита луч кристаллизации этого рассола движется по границе совместной кристаллизации карналлит-гексагидрит-галит, а затем в точке $IV_{11}$ переходит из метастабильной области диаграммы в стабильную и направляется по стабильному каинитовому полю к границе совместной кристаллизации каинит-гексагидрит-галит.

На основании полученных экспериментальных данных представилось возможным наметить линию совместной кристаллизации $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KCl, NaCl точки $IV_4$ и $IV_5$ (рис. 49), причем наблюдается полное соответствие пути кристаллизации рассола IV с движением составов рассолов I, II и III по линии совместной кристаллизации $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl на метастабильной диаграмме Н. С. Курнакова (рис. 45).

Для уточнения положения линии кристаллизации сильвин эпсомит-галит было проведено испарение еще одного рассола с $K_{мк} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 0{,}76$ и $\frac{KCl}{MgCl_2} = 0{,}29$, близкого по составу к рассолу IV. Полученные результаты подтвердили положение этой линии на диаграмме. Выделение сильвина началось из раствора, характеризующегося следующими индексами: $Mg^{\cdot\cdot}$ — 72,46; $SO_4''$ — 17,62; $2K^{\cdot}$ — 9,92 (сумма солей 33,39% рис. 49).

Проведенные опыты показали также, что переход от метастабильных равновесий к стабильным осуществляется легче всего в растворах, фигуративные точки состава которых располагаются вблизи точки $Q_1$ — начала кристаллизации карналлита на солнечной диаграмме.

При дальнейшем движении вдоль линии $Q_1e$ — метастабильные состояния становятся все более и более устойчивыми, и перехода к стабильному состоянию, как правило, не наблюдается. Эти наши экспериментальные данные подтверждаются наблюдениями Крымской станции, опубликованными В. П. Ильинским: «При наличии же в твердой фазе гексагидрита* и нахождении раствора в каинитовом поле до кристаллизации карналлита система является менее устойчивой. Вы-

* У В. П. Ильинского всюду написано гексагидрат, тогда как минерал $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ называется гексагидритом (или сакинтом).

Таблица 21

**Исследование влияния охлаждения до 0° С на кристаллизацию солей в точках $III_2$ и $III_3$ рассола III**

| Температура, °С | Время | № точки | Состав жидкой фазы, вес. % | | | | | | Мол. соли на 100 *мол* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Состав твердых фаз |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4^{\prime\prime}$ | $2K^{\cdot}$ | |
| 25 | 0 | Исх. $III_2$ | 6,87 | 20,64 | 4,27 | 1,42 | 33,20 | 66,80 | 1,538 | 5,839 | 0,771 | 0,327 | 76,15 | 15,88 | 7,98 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 0 | 24 | $III_2$ | 2,28 | 23,64 | 2,65 | 1,00 | 29,57 | 70,43 | 0,481 | 6,344 | 0,454 | 0,244 | 87,98 | 6,24 | 5,78 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KCl |
| 25 | 0 | Исх. $III_3$ | 6,50 | 21,07 | 4,56 | 0,99 | 33,12 | 66,88 | 1,454 | 5,954 | 0,823 | 0,255 | 76,74 | 15,04 | 8,22 | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl |
| 0 | 24 | $III_3$ | 2,45 | 23,12 | 2,61 | 1,46 | 29,64 | 70,36 | 0,521 | 6,210 | 0,448 | 0,319 | 87,50 | 6,70 | 5,80 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KCl |

делившиеся кристаллы гексагидрита по истечении 2—3 месяцев выдерживания их с маточным рассолом перекристаллизовываются в кристаллы каинита... Но этот неоднократно наблюдавшийся нами распад метастабильного состояния не всегда имеет место. В том случае, когда раствор далеко зашел в каинитовое поле и в твердой фазе находится гексагидрит и карналлит, система месяцами находилась в лаборатории без какого-либо признака образования кристаллов каинита и без склонности к распадению, несмотря на внесенные затравки в виде кристаллов каинита» [162, стр. 81].

Эти наблюдения лишний раз подтверждают устойчивость метастабильных солнечных равновесий. Как мы увидим ниже, ими определялось накопление огромных толщ калийных солей в разные геологические эпохи.

### Охлаждение раствора, насыщенного при 25° сильвином, галитом и эпсомитом

При температуре 0° поле кристаллизации эпсомита значительно расширяется вправо и увеличивается за счет поля сильвина. Поэтому представляло практический интерес проследить, продолжается ли кристаллизация KCl и при низких температурах. Для этой цели жидкие фазы, отвечающие точкам состава $III_2$ и $III_3$ рассола III, подвергались охлаждению до 0°. Полученные данные сведены в табл. 21 и графически представлены на диаграмме рис. 50.

Как видно из табл. 21, охлаждение рассолов, насыщенных по отношению $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl (точка $III_2$) и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, NaCl (точка $III_3$), приводит к совместной кристаллизации $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и KCl. Таким образом было установлено, что при охлаждении морских рассолов, насыщенных при 25° $MgSO_4 \cdot 7(6)H_2O$, KCl, NaCl, кристаллизуются эпсомит и сильвин.

Рассмотрение полученных нами данных по изотермическому испарению четырех рассолов с различными коэффициентами метаморфизации и разным отношением $\frac{KCl}{MgCl_2}$ показывает, что для всех этих рассолов при их испарении при 25° характерна кристаллизация сильвина.

Как видно из диаграммы рисунков 47 и 49, луч кристаллизации каждого из рассолов неизменно выходит на линию совместной кристаллизации галита, сильвина и гексагидрита. Выход на эту линию при движении к ней с двух различных сторон — со стороны поля KCl (рассол I) и поля сульфата магния (рассолы II, III и IV), при довольно точном совпадении составов отдельных точек, является хорошим доказатель-

ством существования этой линии в метастабильной диаграмме Расположение этой линии совпадает и с положением, наме ченным для нее Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым по данным определений Я. Г. Вант-Гоффа.

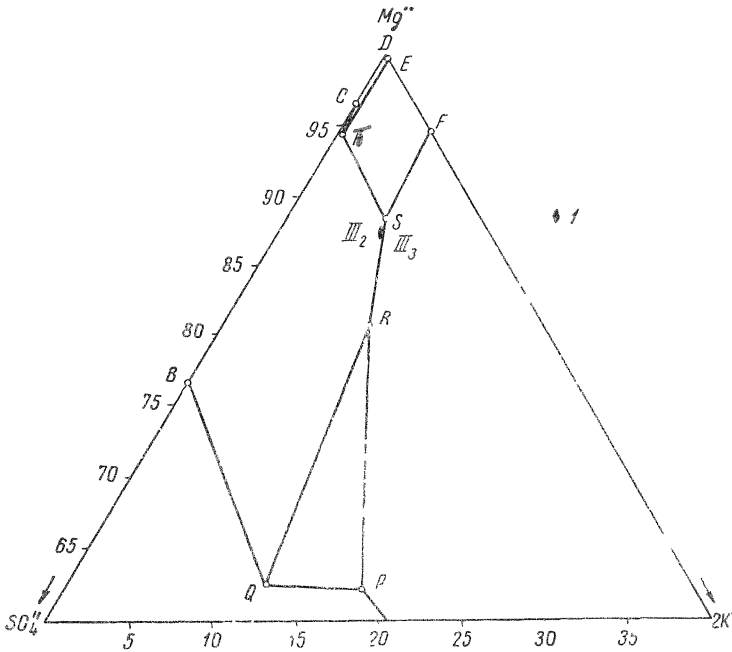



Рис. 50. Границы объема кристаллизации галита при 0° в системе Na·, K·, Mg··, 2Cl′, $SO_4''$, $H_2O$ (часть диа граммы):

*1*—состав вымороженного рассола III.
*DETC* — поле $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофит),
*EFST* — поле $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит)
$K_2FSRP$ — поле KCl (сильвин);
$BQPSO_4''$ — поле $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мирабилит),
*RQP* — поле $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (шенит);
*CTSRQB* — поле $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (эпсомит)

Вследствие близости составов исследованных нами рассолов к рассолам, получаемым при испарении морской воды, можно считать весьма вероятным первичное выделение KCl из морской воды при ее испарении в природных условиях.

На основании исследований В. И. Николаева и автора (см. табл. 22) и полученных нами данных для растворимости в точ-

Таблица 22

Синтетические растворы

**(неопубликованные данные В. И. Николаева и М. Г. Валяшко 1929 г.)**

| Температура, °С | Уд. вес 25/25 | $Cl'$, % | $SO_4''$, % | $Mg''$, % | $K'$, % | $MgSO_4$, % | $MgCl_2$, % | KCl, % | NaCl, % | Сумма солей | Мол. соли на 1000 *мол* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg''$ | $SO_4''$ | 2K | |
| 25 | 1,2855 | 17,01 | 5,48 | 6,50 | 0 | 6,87 | 20,01 | 0,0 | 3,48 | 30,36 | 14,76 | 54,35 | 0,0 | 7,70 | 82,42 | 17,58 | 0 | Точка совместной кристаллизации $MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (В. И. Николаев) |
| 25 | 1,2930 | 17,07 | 5,31 | 6,35 | 0,65 | 6,65 | 19,62 | 1,24 | 3,08 | 30,59 | 14,34 | 53,48 | 2,15 | 6,84 | 80,50 | 17,00 | 2,5 | Точка на линии совместной кристаллизации $MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (М. Г. Валяшко) |
| 25 | 1,2990 | 17,14 | 5,51 | 6,26 | 1,09 | 6,90 | 19.07 | 2,08 | 3,21 | 31,26 | 15 00 | 52 46 | 3,65 | 7,19 | 78,34 | 17,42 | 4,24 | То же (М. Г. Валяшко) |
| 25 | 1,3010 | 17,21 | 5,54 | 6,25 | 1,28 | 6,94 | 18,99 | 2,44 | 3,14 | 31,51 | 15,16 | 52,45 | 4,30 | 7,06 | 77,66 | 17,50 | 4,94 | То же (М. Г. Валяшко) |
| 25 | 1,3178 | 19,53 | 4,57 | 7,10 | 2,10 | 5,73 | 23,26 | 4,00 | 0,51 | 33,50 | 12,90 | 66,16 | 7,27 | 1,18 | 79,68 | 13,00 | 7,32 | Точка начала кристаллизации карналлита (В. И. Николаев) |
| 25 | 1,357 | 24,73 | 3,45 | 9,23 | 0,07 | 4,32 | 32,93 | 0,13 | 0,25 | 37,63 | 10,38 | 99,86 | 0,26 | 0,62 | 91,20 | 8,58 | 0,22 | Эвтоническая точка (М. Г. Валяшко) |

ке $II_2$ представилось возможным уточнить границу полей кристаллизации $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ в метастабильной диаграмме, намеченной Н. С. Курнаковым только графически по двум конечным точкам. Таким образом, как видно из рис. 51, поле кристаллизации $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ оказалось несколько увеличенным за счет поля $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, а линия совместной кристаллизации $KCl$ — $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ — несколько удлиненной

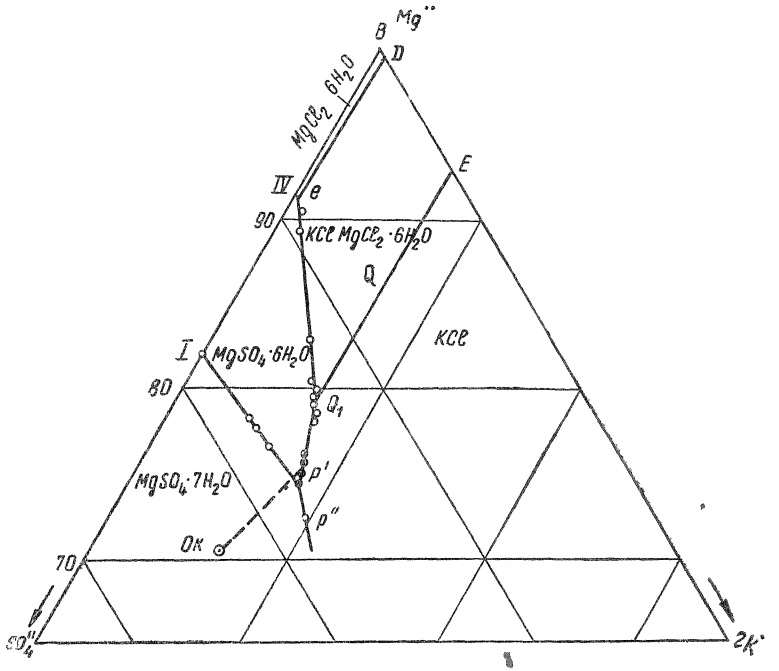



Рис. 51. Солнечная диаграмма, построенная по данным табл. 23

В табл. 23 сведены данные для построения «солнечной» диаграммы, а на рис. 51 представлена «солнечная» диаграмма в уточненном виде. Положение на диаграмме точек $Q_1$ и линии $Q_1e_1$ по нашим определениям совпадает с положением, намеченным Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым. Такое совпадение позволяет утверждать, что в проведенных опытах мы имеем дело с той же категорией метастабильных состояний, которые наблюдаются в природе и отражены солнечной диаграммой

Таблица 23

**Данные для построения «солнечной» диаграммы части объема кристаллизации галита в системе $2Na^{\cdot}$, $2K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $2Cl'$, $SO_4''$, $H_2O$ при +25° (по данным исследований Н. С. Курнакова и В. И. Николаева [211], М. Г. Валяшко и Е. Ф. Соловьевой [74, 75])**

| № п/п | Буквенные обозначения точек и линий | Состав жидкой фазы, вес. % | | | | | | Мол. соли на 1000 *мол.* $H_2O$ | | | | Индексы | | | Мол. $H_2O$ на 1000 *мол.* суммы солей | Твердые фазы: NaCl + ... | Источник |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $H_2O$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | 2KCl | 2NaCl | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | $2K^{\cdot}$ | | | |
| 1 | *D* | | | | | | | — | | | | 99,65 | — | 0,35 | 947 | $MgCl_2 6H_2O + KMgCl_3 6H_2O$ | Среднее из определений разных авторов [211] |
| 2 | *E* | | | | | | | — | 70,5 | 5,5 | 2,0 | | | | | | |
| 3 | IV | | | | | | | 9,5 | 101,0 | — | 1,1 | 92,8 | — | 7,2 | 1281 | $KMgCl_3 6H_2O + KCl$ | [211] |
| 4 | *l'* | | | | | | | 15,0 | 53,0 | | 10,5 | 91,4 | 8,6 | — | 899 | $MgCl_2 6H_2O + MgSO_4 6H_2O$ | [211] |
| 5 | *e* | 4,32 | 32,93 | 0,13 | 0,25 | 37,63 | | 10,38 | 99,86 | 0,26 | 0,62 | 82,0 | 18,0 | — | 1275 | $MgSO_4 6H_2O + MgSO_4 7H_2O$ | [211] |
| 6 | *Q* | | | | | | | 5,0 | 68,0 | 6,0 | 2,5 | 91,2 | 8,58 | 0,22 | 902 | $MgCl_2 6H_2O + KMgCl_3 6H_2O + MgSO_4 6H_2O$ | [74] |
| 7 | $Q_1$ | | | | | | | 13,6 | 63,5 | 7,9 | 1,2 | 87,7 | 6,0 | 7,0 | 1239 | $KMgCl_3 6H_2O + KCl + MgSO_4 6H_2O$ | [211] |
| 8 | $Q_1$ | 6,09 | 22,87 | 3,89 | 0,53 | 33,38 | 66,62 | 13,68 | 64,88 | 7,05 | 0,12 | 79,3 | 13,4 | 7,3 | 1151 | $KMgCl_3 6H_2O + KCl + MgSO_4 6H_2O$ | [211] |
| 9 | $Q_1$ | 6,30 | 23,39 | 4,00 | 0,61 | 34,32 | 65,68 | 14,34 | 67,04 | 7,35 | 1,43 | 79,21 | 13,70 | 7,10 | 1165 | Те же | т. $IV_8$ [74] |
| 10 | $e—Q_1$ | 4,29 | 29,01 | 0,72 | 0,45 | 34,47 | 65,53 | 9,79 | 83,63 | 1,32 | 1,06 | 78,97 | 13,91 | 7,12 | 1092 | Те же | т. $II_4$ [74] |
| 11 | $e—Q_1$ | 5,28 | 24,40 | 2,67 | 0,51 | 32,86 | 67,14 | 11,76 | 68,66 | 4,80 | 1,17 | 89,37 | 9,34 | 1,29 | 1042 | $KMgCl_3 6H_2O + MgSO_4 6H_2O$ | т. $II_7$ [74] |
| 12 | $e—Q_1$ | 5,81 | 23,22 | 3,29 | 0,69 | 33,01 | 66,99 | 12,97 | 65,51 | 5,92 | 0,15 | 82,93 | 12,12 | 4,95 | 1159 | Те же | т. $II_5$ [74] |
| 13 | $e—Q_1$ | 5,85 | 23,17 | 3,72 | 0,64 | 33,38 | 66,62 | 13,14 | 65,78 | 6,73 | 0,15 | 80,40 | 13,31 | 6,29 | 1184 | Те же | т. $IV_{12}$ [75] |
| 14 | $e—Q_1$ | 5,94 | 23,07 | 3,72 | 0,51 | 33,24 | 66,76 | 13,31 | 65,31 | 6,73 | 0,12 | 79,8 | 13,36 | 6,84 | 1168 | Те же | т. $IV_{11}$ [75] |
| 15 | $l'—p'$ | 6,90 | 19,07 | 2,08 | 3,21 | 31,26 | | 15,00 | 52,46 | 3,65 | 7,19 | 79,69 | 13,51 | 6,81 | 1171 | Те же | т. $IV_{10}$ [75] |
| 16 | $l'—p'$ | 6,94 | 18,99 | 2,44 | 3,14 | 31,51 | | 15,16 | 52,45 | 4,30 | 7,06 | 78,34 | 17,42 | 4,24 | 1279 | $MgSO_4 6H_2O + MgSO_4 7H_2O$ | [74] |
| 17 | $l'—p'$ | | | | | | | 16 06 | 54,74 | 5,59 | 5,60 | 77,56 | 17,50 | 4,94 | 1268 | Те же | [74] |
| 18 | $p'$ | 7,15 | 19,23 | 4,50 | 1,68 | 32,56 | 67,44 | 15,86 | 53,88 | 8,05 | 3,83 | 76,6 | 17,40 | 6,0 | 1220 | $MgSO_4 6H_2O + MgSO_4 7H_2O$ | [211] |
| 19 | $p'$ | 7,31 | 19,62 | 4,63 | 1,88 | 33,44 | 66,56 | 16,43 | 55,70 | 8,40 | 0,43 | 74,43 | 16,96 | 8,61 | 1228 | $MgSO_4 6H_2O + MgSO_4 7H_2O + KCl$ | т. $II_2$ [74] |
| 20 | $p''$ | 7,52 | 18,52 | 5,24 | 2,11 | 33,39 | 66,61 | 17,02 | 52,95 | 9,57 | 0,49 | 74,47 | 16,91 | 8,62 | 1239 | Те же | т. $IV_5$ [75] |
| 21 | $p''$ | | | | | | | | | | | 72,46 | 17,62 | 9,92 | 1250 | $MgSO_4 7H_2O + KCl$ | т. $IV_4$ [75] |
| 22 | $Q_1—p'$ | 6,09 | 22,87 | 4,02 | 0,50 | 33,48 | 66,52 | 13,69 | 64,98 | 7,29 | 0,12 | 72,46 | 17,62 | 9,92 | | Те же | т. $V_4$ [75] |
| 23 | $Q_1—p'$ | 5,94 | 22,00 | 3,79 | 0,69 | 32,42 | 67,58 | 13,14 | 61,50 | 6,77 | 1,54 | 78,93 | 13,74 | 7,34 | 1161 | $MgSO_4 6H_2O + KCl$ | т. $IV_7$ [75] |
| 24 | $Q_1—p'$ | 6,06 | 22,05 | 4,00 | 0,89 | 33.00 | 67,00 | 13,53 | 62,19 | 7,21 | 2,31 | 78,92 | 13,90 | 7,18 | 1206 | $MgSO_4 6H_2O + KCl$ | т. $I_3$ [74] |
| 25 | $Q—p'$ | 6,05 | 21,85 | 3,98 | 0,65 | 32,53 | 67,47 | 13,42 | 61,20 | 7,12 | 1,48 | 78,47 | 14,04 | 7,49 | 1172 | Те же | т. $II_3$ [74] |
| 26 | $Q—p'$ | 6,87 | 20,64 | 4,27 | 1,42 | 33.20 | 66,80 | 15,38 | 58,39 | 7,71 | 3,27 | 78,41 | 14,10 | 7,49 | 1201 | Те же | т. $I_2$ [74] |
| 27 | $Q—p'$ | 6,97 | 20,56 | 4,37 | 1,60 | 33,50 | 66.40 | 15,70 | 58,51 | 7,94 | 0,37 | 76,15 | 15,88 | 7,98 | 1181 | Те же | т. $III_2$ [74] |
| 28 | $Q—p'$ | | | | | | | 15,0 | 54,0 | 7,6 | 7,6 | 75,83 | 16,03 | 8,14 | 1213 | Те же | т. $IV_6$ [75] |
| 29 | $Q_1—p'$ (*c*) | | | | | | | 14,7 | 55,8 | 7.8 | 4,2 | 75,3 | 16,4 | 8,3 | 1189 | Те же | [211] |
| | | | | | | | | | | | | 75,8 | 15,8 | 8,4 | 1212 | Те же | [211] |

Полученные нами данные, дополняющие и уточняющие положение отдельных линий, и, в частности, линии совместной кристаллизации сильвина с сульфатами магния, также отражают ход природных процессов. А это говорит о том, что при испарении морской воды в природных условиях должен кристаллизоваться сильвин как первичная форма выделения калия из морской воды.

Действительно, на рис. 51 *Ок* — фигуративная точка состава океанической воды; стрелками показано изменение ее состава при испарении и кристаллизации из нее солей. Как следует из рассмотрения этой диаграммы, порядок кристаллизации будет следующим (начиная с галита):

1) галит,
2) галит+эпсомит,
3) галит+сакинит (гексагидрит),
4) галит+сакинит+сильвин,
5) галит+сакинит+карналлит,
6) галит+сакинит+карналлит+бишофит

Для проверки соответствия процесса кристаллизации морской воды при испарении солнечной диаграммы и, в частности, вопроса о садке сильвина нами был проведен летом 1948 г. опыт испарения воды Черного моря. Первоначально морская вода испарялась в бакелитизированных железных испарителях, установленных на перемычке одного из бассейнов Сакского промысла. По мере испарения добавлялись новые порции морской воды. Таким путем удалось накопить 15 *л* морской воды, сгущенной до концентрации 15° Be′. Дальнейшее испарение было проведено в лаборатории при температуре + 25°. Первой твердой фазой был гипс, затем галит, за ним эпсомит, который перешел затем в сакинит, и почти одновременно с этим началась кристаллизация сильвина, продолжавшаяся до появления в осадке карналлита.

Охлаждение рассола, насыщенного KCl и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ до 0°, привело к выделению в осадок эпсомита и сильвина, т. е. путь кристаллизации и ее последовательность, определенные из солнечной диаграммы, подтверждаются опытом испарения воды Черного моря.

Имеются и другие наблюдения, подтверждающие кристаллизацию сильвина из морской воды. В 1936 г. была опубликована работа Е. Николи [449], описывающая его метод получения из морской воды «соли Николи» — шенита. Процесс ее по-

лучения сводится к осаждению в бассейнах соляного промысла так называемого «меллагита» (смешанной соли $MgSO_4 \cdot 7(6)\ H_2O + KCl$), который затем перерабатывается в шенит. Выделяющийся из морской воды в процессе ее испарения хлористый калий, как мы видим, находит себе практическое применение.

Все приведенные здесь данные с несомненностью доказывают, что сильвин является обязательным первичным минералом, кристаллизующимся при испарении морской воды в природных условиях.

В свете этих данных хартзальц немецких месторождений (смесь сильвина, галита и кизерита) является вполне закономерным образованием, возникающим при испарении морской воды в обычных температурных условиях. Поэтому нет необходимости в нагревании воды бассейна до 70—80°, как это предполагал Е. Фульда, так же, как и в опускании этих отложений на большие глубины (С. Аррениус, Е. Лихтенштейн и др.).

Как показали работы русской школы ученых во главе с Н. С. Курнаковым, природные процессы отложения солей протекают при особых метастабильных состояниях и в первые моменты во всяком случае не доходят до стабильных, отражаемых обычной диаграммой. «Дальнейшее усложнение равновесий, по выражению Н. С. Курнакова, происходит в согласии с законом Оствальда о ступенчатых превращениях...» [211, стр. 359].

## § 12. НОРМАЛЬНАЯ СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ КОЛОНКА СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МОРСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

При изучении соляных месторождений исследователь прежде всего стремится установить стратиграфию отложений и характер их изменений в вертикальном разрезе. Если знать нормальную стратиграфическую колонку соляных отложений, т. е. закономерность изменения в вертикальном разрезе состава и характера отложений, то очень многие вопросы условий формирования месторождения и его изменения могут быть относительно легко решены. Отсюда ясна важность правильного установления нормального разреза соляных отложений морского происхождения.

В предыдущей главе было показано, что порядок отложения солей может быть с достаточной степенью приближения определен по химической диаграмме соответствующей системы. Для анализа хода процесса кристаллизации солей в бассейнах с сульфатным типом рапы, к которым принадлежат и

бассейны, питающиеся морской водой, мы пользовались диаграммой системы $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO''_4$, $Cl'$, $H_2O$. Это было вполне допустимо для соляных бассейнов, относительно бедных калием, каковыми являются большинство континентальных соляных озер. В них, как правило, отложений калийных солей не образуется. Для сульфатных озер морского происхождения и континентальных озер, обогащенных калием (см. § 2), диаграммой четверной системы можно пользоваться только в начальных стадиях концентрирования (включая садку галита), при дальнейшем концентрировании необходимо обратиться к пятерной системе $2Na^{\cdot}$, $2K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$, ход кристаллизации в которой мы подробно разобрали в предыдущем параграфе. Введенные уточнения хода природных процессов кристаллизации солей из морской воды позволяют построить нормальную стратиграфическую колонку уже с гораздо большим приближением к действительности.

Выше мы говорили, что процесс отложения солей идет по метастабильному солнечному пути, но в процессе озерного диагенеза выделившиеся метастабильные твердые фазы, как мы знаем, будут стремиться перейти в более устойчивые формы, каковыми являются, с одной стороны, эвтонические, или конечные, минералы, с другой — минералы, отвечающие стабильным состояниям. В период озерного диагенеза осуществляется переход из метастабильных фаз в стабильные, например, эпсомит переходит в астраханит. Поэтому при составлении нормальной колонки мы постарались учесть это положение и выделяем в ней две графы — первичноотложенных минералов и вторичных, главным образом образовавшихся в процессе озерного диагенеза. Возможно, эти процессы частично протекают и в погребенном бассейне и даже в залежи. Таким образом, эта последняя графа показывает естественное развитие первичных отложений — переход их в более стабильные формы.

Для полноты картины следует рассмотреть не только стадию самосадочного бассейна, но и подготовительную, так как в этот период формируется состав рапы, от которого зависит порядок кристаллизации солей, а следовательно, и строение нормальной стратиграфической колонки соляных осадков.

Мы уже знаем (см. § 3), что состав постоянных минералов зависит от состава рапы бассейна и, следовательно, если характер этой зависимости известен, то по составу постоянных твердых фаз можно с какой-то степенью приближения определить положение фигуративной точки бассейна на диаграмме.

Нам кажется возможным при построении колонки выпу-

стить первую фазу подготовительной стадии (пока происходит осаждение одних карбонатов) и начать сразу с рассмотрения второй фазы — с момента кристаллизации гипса. Для морской воды гипс начинает садиться, как известно, с 16—17° Be′. В зависимости от состава рапы бассейна гипс будет сопровождаться или кальцитом или карбонатом магния. Постоянные минералы будут сопровождать все последующие осадки периодических минералов, выделяющихся в стадию самосадочного бассейна.

Описанные в § 3 опыты велись в системе, не содержащей калия. Представляло интерес проследить, как изменится природа постоянных твердых фаз в присутствии калия. О том, что кальциевые соли взаимодействуют с солями калия, говорит нахождение в соляных отложениях минералов: калушита — $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$, пентакальций сульфата — $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ и полигалита — $2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Из этих минералов полигалит очень широко распространен в соляных месторождениях. Он известен в Стебнике, Калуше, Голыни, Ишимбаеве, Жилянке, Каировке, Стассфурте, Нью-Мексико и ряде других мест. Встречается он в ассоциации с галитом, сильвином, каинитом, карналлитом. Но в ряде месторождений сильвинит сопровождается не полигалитом, а ангидритом (Верхнекамское, Эльзасское, некоторые участки Голыни).

Поэтому установление области и условий выделения полигалита представляется весьма существенным и перед тем, как перейти к описанию стратиграфической колонки, остановимся подробнее на условиях образования и месте выделения полигалита при концентрировании рассолов морского происхождения.

Условия образования полигалита впервые изучены Е. Башем [400], затем Я. Г. Вант-Гоффом, определившим приблизительно область его существования при 25 и 83° в системе морской воды [472]. Анализируя ход испарения морской воды, Я. Г. Вант-Гофф приходит к заключению, что «конечная точка выделения каменной соли находится... в области полигалита, что должно соответствовать появлению так называемой зоны полигалита. Дальнейшее испарение (при выделении каменной соли, каинита, кизерита и карналлита), наконец, приводит к конечной точке кристаллизации $Z$; тогда выходят из области полигалита и вступают в область ангидрита...» [78, стр. 222].

И. Д'Анс [394] сделал попытку уточнить область выделения полигалита в системе морской воды при 25 и 55° и определил растворимость в точках $p'$, $i'$, $b'$ при +25°. По данным Д'Анса,

полигалит занимает область, очерченную штрих-пунктирной линией на рис. 52, где представлен объем кристаллизации галита в проекции Иенеке-Беке.

Из более поздней сводки того же автора, приведенной в руководстве по неорганической химии Гмелина [425], можно

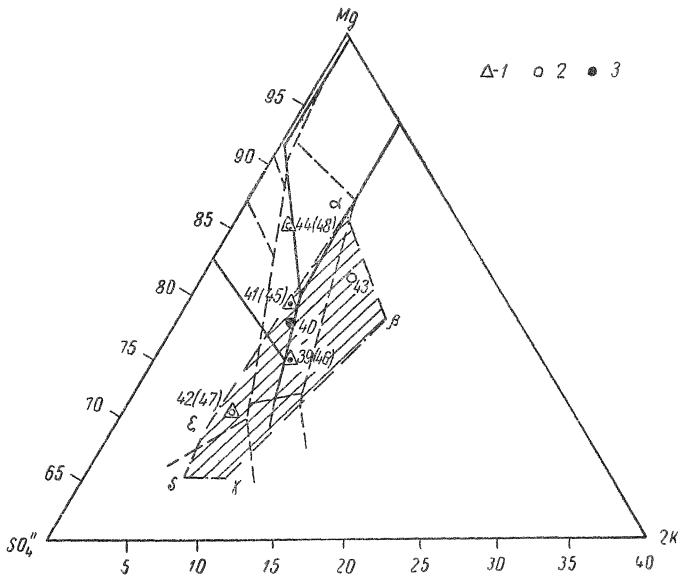



Рис. 52. Область кристаллизации полигалита в системе $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$ при +25° по литературным данным [425] и исследованиям автора [67].

α, β, γ, δ, ε — поле кристаллизации полигалита по Вант-Гоффу, Д'Ансу и др.:

*1*—фигуративные точки состава растворов, обработка которых велась растворами $CaSO_4$; *2*—фигуративные точки состава растворов, обработка которых велась растворами бикарбоната кальция; *3*—фигуративные точки состава растворов, в которых установлено образование полигалита

выбрать следующие данные о границах области существования полигалита в системе морской воды при + 25° ( см. табл. 24).

На рис. 52 сплошными тонкими линиями представлены границы полей кристаллизации солнечной диаграммы; пунктирными — обозначены границы стабильных полей кристаллизации по Я. Г. Вант-Гоффу. На эту же диаграмму нанесены

точки, позволяющие ограничить области устойчивого существования полигалита при + 25°. Эта область на рис. 52 заштрихована.

Как следует из этой диаграммы, область выделения полигалита располагается по обеим сторонам линии совместной кристаллизации галита, сильвина и сакиита на солнечной диаграмме и захватывает части стабильных полей каинита, леонита, сильвина и сульфатов магния. В соответствии с этим полигалит должен встречаться в соляных месторождениях в парагенезисе с перечисленными минералами и кизеритом, в который переходят гидраты сульфата магния в месторождении. Фактически наблюдаемые парагенезисы полностью соответствуют перечисленным. В некоторых месторождениях полигалит встречается в парагенезисе с одним галитом. Состав бассейнов, кристаллизовавших эти отложения, был где-то поблизости от границы совместного насыщения галитом и упомянутыми минералами внутри объема кристаллизации галита Таким образом, полигалит устойчив в растворах, уже достаточно обогащенных калийными солями.

Таблица 24

**Область существования полигалита в растворах системы $2Na^{\cdot}$, $2K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$; $Ca^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$, насыщенных галитом (литературные данные)**

| Мол. соли на 1000 *мол* $H_2O$ | | | | | Индексы | | Твердая фаза: галит + ... | Источники |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2NaCl | 2KCl | $MgCl_2$ | $MgSO_4$ | $CaSO_4$ | Mg | $K_2$ | | |
| 14,5 | 5,5 | 32,5 | 23,0 | 0,07 | 65,3 | 6,2 | Астраханит, глауберит, полигалит | Я. Г. Вант-Гофф и Фаруп [472] |
| 2,0 | 6,5 | 67,1 | 5,9 | 0,21 | 85,5 | 7,5 | Сильвин, каинит, ангидрит, полигалит | Д'Анс [394] |
| 11,1 | 8,8 | 46,2 | 14,5 | 0,61 | 71,7 | 10,4 | Сильвин, леонит, сингенит, полигалит | Д'Анс [394] |
| 13,5 | 5,0 | 36 | 20 | 0,8 | 68,5 | 6,0 | Астраханит, ангидрит, глауберит, полигалит | Я. Г. Вант-Гофф [472] |
| 23,1 | 7,2 | 31,7 | 19,4 | 0,29 | 65,6 | 9,2 | Астраханит, глауберит, сингенит, полигалит | Д'Анс [394] |

По данным В. П. Ильинского [161], к моменту начала садки галита выделяется в осадок 96—98% гипса, содержавшегося в морской воде. Полигалит же, как мы видели, кристаллизуется из растворов, выделивших главную массу галита. Эти растворы весьма бедны ионом кальция и поэтому не могут

явиться источником сколько-нибудь значительных количеств полигалита. Изучение соляных отложений показывает, что содержание его не столь мало, как того следовало ожидать исходя из составов равновесных с полигалитом растворов*. Весьма часты прослои полигалита, достигающие мощности 10—15 *см*, и породы, значительно обогащенные полигалитом.

Для объяснения возможности образования таких относительно больших количеств полигалита мы должны предположить привнос недостающего кальция извне в бассейн, кристаллизующий калийные соли.

Такой привнос кальциевых солей, главным образом в виде $CaSO_4$ и отчасти в виде $Ca(HCO_3)_2$, вполне вероятен по нашим современным представлениям об условиях формирования калийных месторождений [61]. Внесением сразу больших масс относительно разбавленных рассолов объясняется образование маркирующих пластов полигалита в предкарпатских месторождениях, отмечающих смену ритма солеобразования и располагающихся в начале и конце каждой пачки слоев, отвечающих данному ритму (см. гл. V).

Не вполне ясен вопрос, кристаллизуется ли полигалит непосредственно из растворов или же первоначально выделяется гипс, который под влиянием диагенетических процессов переходит в полигалит. Последнее, по ряду соображений, нам казалось более вероятным, хотя в последнее время появились работы, указывающие на непосредственное выделение полигалита из растворов [389].

В наших работах по исследованию процессов метаморфизации был поставлен ряд опытов с растворами, отвечающими по своему составу области выделения полигалита в пятерной системе **. В этих опытах мы стремились по возможности воспроизвести в главных чертах природную обстановку, которая должна отвечать кристаллизации калийных солей.

Были синтезированы растворы, насыщенные периодическими фазами при 25° и отвечающие по своему составу различным стадиям сгущения океанической воды, и один раствор, отвечающий метаморфизованной в прямом направлении (т. е. обедненной ионом $SO_4''$) океанической воде. Состав растворов приведен в табл. 25. Опытные растворы заливались в сосуды специальной формы и помещались в термостатную комнату,

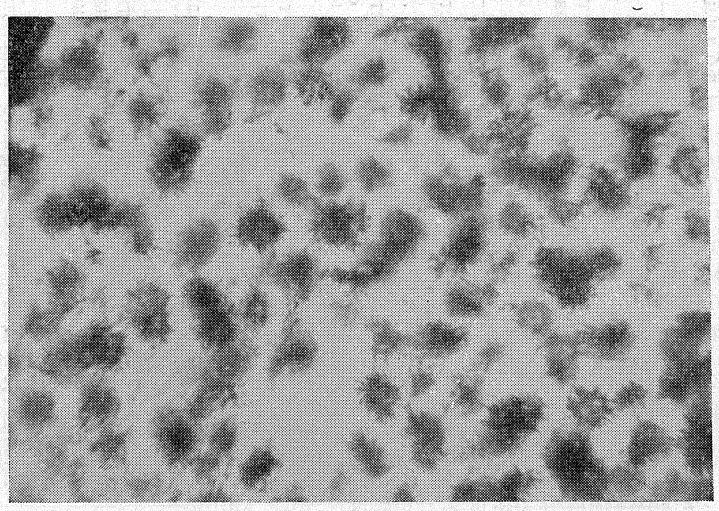
* Все сказанное в отношении полигалита в равной мере относится и к галиту, количество которого всегда превышает то, которое можно было бы ожидать исходя из состава растворов, кристаллизующих калийные соли. *Объяснение этому явлению* см. в гл. IV.

** Исследование выполнено совместно со старшим научным сотрудником А. А. Нечаевой в 1950 г. [67].

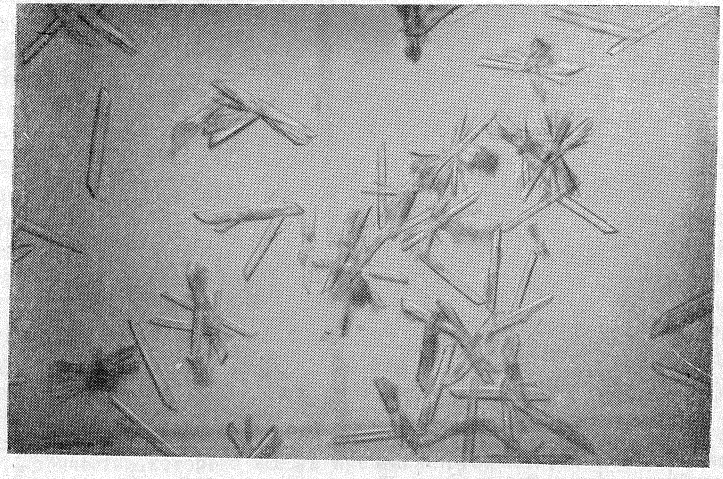
Таблица 25

Состав исходных насыщенных растворов системы: $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$

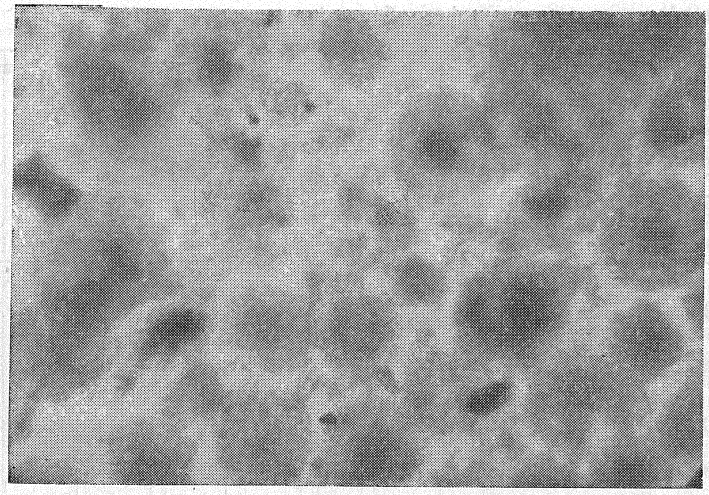
| № опытов | Состав, вес. % | | | | | | | | | Индексы | | | Какой переодической твердой фазой насыщен раствор |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $K^{\cdot}$ | $SO_4''$ | $Cl'$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | сумма солей | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | $2K^{\cdot}$ | |
| 39—46 | 6,02 | 2,27 | 5,60 | 17,18 | 7,02 | 18,01 | 4,33 | 2,84 | 32,20 | 73,90 | 17,40 | 8,70 | NaCl (до начала кристаллизации сильвина) |
| 40 | 6,42 | 1,99 | 5,06 | 17,01 | 6,34 | 20,13 | 3,79 | 0,51 | 30,77 | 77,17 | 15,39 | 7,44 | NaCl (до начала кристаллизации сильвина с гексагидритом) |
| 41—45 | 6,57 | 1,86 | 4,76 | 17,67 | 5,96 | 21,03 | 3,55 | 0,51 | 30,86 | 78,65 | 14,42 | 6,93 | NaCl (до начала кристаллизации карналлита и гексагидрита) |
| 42—47 | 5,17 | 1,51 | 6,83 | 13,81 | 8,56 | 13,47 | 2,88 | 3,97 | 28,86 | 70,17 | 23,46 | 6,37 | NaCl (начало кристаллизации эпсомита) |
| 43 | 4,85 | 1,89 | 2,21 | 16,61 | 2,77 | 16,80 | 3,60 | 3,94 | 27,11 | 80,88 | 9,33 | 9,79 | NaCl (до начала кристаллизации сильвина из метаморфизованной океанической воды) |
| 44—48 | 6,64 | 0,89 | 3,67 | 18,08 | 4,60 | 22,36 | 1,70 | 3,91 | 32,57 | 84,63 | 11,84 | 3,53 | NaCl (начало кристаллизации карналлита и гексагидрита) |



*а*



*б*



*в*

Рис. 53. Микрофотографии донных фаз, полученных в результате взаимодействия солей кальция с насыщенными растворами морской системы:

*а* — ежики полигалита (опыт 40). Увел. ×56; *б* — кристаллы гипса, образовавшиеся на месте ежиков полигалита после их обработки водой. Увел. ×56; *в* — стяжения полигалита, образовавшиеся из первоначально выпавших кристаллов гипса (опыт 46). Увел. ×56

имевшую температуру + 25°. К растворам в опытах № 39, 40, 41, 42 и 43 приливался насыщенный раствор $Ca(HCO_3)_2$, а в опытах № 44, 45, 46, 47 и 48 — насыщенный раствор $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. После добавления порции раствора кальциевой соли раствор изотермически испарялся до первоначального объема. Для ускорения процесса испарения над раствором продувалась струя воздуха, нагретого до 25°. По достижении первоначального объема к раствору прибавлялась новая порция раствора кальциевой соли, снова раствор испарялся до первоначального объема, и так повторялось до тех пор, пока на дне не накапливалось достаточное количество постоянной твердой фазы.

В опытах с раствором бикарбоната кальция осадок выпадал не сразу и после появления был весьма мелкокристаллическим, трудно различимым под микроскопом. В опытах № 42, 43 и 44 из этого осадка постепенно образовались хоро-

Таблица 26

**Состав постоянных твердых фаз, образующихся при метаморфизации насыщенных растворов системы: $K^{+}$, $Na^{+}$, $Mg^{++}$, $SO_4^{''}$, $Cl'$, $H_2O$**

| № опыта | Сумма солей в 100 г исходного раствора | Сумма солей во взятом объеме исходного раствора | Продолжительность опыта в сутках | Прибавлено раствора $Ca(HCO_3)_2$ | Получено осадка, г | Состав осад, вес. % | | | | | | | | Сумма солей | Конечный раствор, % $HCO_3$ | Данные микроминералогического анализа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | $Ca^{++}$ | $Mg^{++}$ | $K^{+}$ | $SO_4^{''}$ | нерастворимый остаток | кальцит $CaCO_3$ | гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | сингенит $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ | полигалит $2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ | | | |
| 39 | 32,20 | 112,70 | 92 | 1225 | 1,80 | 14,21 | 3,79 | 11,50 | 61,30 | 0,20 | 1,53 | 6,79 | следы | 90,23 | 98,75 | 0,24 | Полуаморфная масса с единичными зернами карбоната с Ng=1,658 |
| 40 | 30,77 | 107,70 | 92 | 1225 | 1,78 | 13,97 | 3,93 | 12,14 | 62,33 | 0,31 | 0,89 | 5,02 | „ | 93,48 | 99,70 | 0,24 | То же |
| 41 | 30,86 | 108,01 | 92 | 1300 | 1,03 | 21,04 | 0,96 | 2,96 | 56,77 | 0,63 | 1,09 | 75,00 | „ | 22,83 | 99,55 | 0,22 | Крупнокристаллический гипс с небольшим количеством полуаморфной массы. Единичные зерна кальцита |
| 42 | 28,86 | 101,01 | 94 | 1925 | 1,47 | 22,98 | нет | нет | 55,23 | 0,43 | следы | 98,90 | „ | — | 99,33 | 0,90 | Крупнокристаллический гипс |
| 43 | 27,11 | 94,89 | 91 | 1725 | 1,14 | 23,08 | — | — | 55,32 | 0,43 | следы | 99,15 | „ | — | 99,58 | 0,31 | Крупнозернистый гипс. Встречаются единичные очень мелкие зерна карбонатов с Ng=1,658 |
| 44 | 32,57 | 104,00 | 94 | 1225 | 0,98 | 23,11 | — | — | 54,92 | 0,39 | 0,47 | 98,41 | „ | — | 99,27 | 0,22 | То же |
| 45 | 30,86 | 61,72 | 95 | (насыщ раствор) $CaSO_4$ 725 *мл* | 5,25 | 14,14 | 3,76 | 11,64 | 62,49 | 0,16 | — | 9,50 | „ | 89,73 | 99,39 | — | В растворе мелкозернистые агрегаты радиально-лучистой формы. После высушивания бесформ. зерна с Ng=1,450; Np=1,427 |
| 46 | 32,20 | 64,40 | 95 | 650 | 4,41 | 13,93 | 3,88 | 12,00 | 62,90 | 0,25 | — | 7,06 | „ | 92,51 | 99,72 | — | То же |
| 47 | 28,86 | 57,72 | 95 | 1200 | 3,57 | 23,19 | нет | нет | 56,62 | 0,15 | — | 99,66 | нет | нет | 99,81 | — | Крупнозернистый гипс |
| 48 | 32,57 | 65,14 | 95 | 1500 | 4,24 | 23,21 | нет | нет | 55,67 | 0,05 | — | 99,75 | нет | нет | 99,80 | — | То же |

шие крупные кристаллы гипса. Из мелкозернистого осадка в опытах № 39, 40 и 41 образовались друзы игольчатых кристаллов в виде «ежиков» (рис. 53,*а*). При обработке водой эти кристаллы мутнели и на их месте вырастали хорошо образованные кристаллы гипса (рис. 53,*б*). Иммерсионный метод микроскопического анализа не давал определенного ответа на вопрос о природе этих ежиков. Химический анализ показал (см. табл. 26), что осадок в опытах № 38, 39 и 40 состоит на 90% из полигалита, а в опыте № 41 — на 23%.

При обработке раствором гипса осадок появился сразу и состоял из хорошо образованных кристаллов гипса в виде иголок: в опыте № 45 — крупных, в опыте № 46 — средних, а в опыте № 47 — мелких. В опытах № 45 и 46 эти иголочки начали образовывать стяжения и сферолиты полигалита (рис. 53,*в*), а в опытах № 47 и 48 так и остались в виде гипса. Результаты химического анализа осадков приведены в табл. 26. На рис. 52 кружочками отмечены фигуративные точки растворов, обработка которых велась бикарбонатом кальция, а треугольниками — растворов, обработка которых велась раствором гипса. Как хорошо видно в опытах № 39 и 46, 41 и 45, 42 и 47, 44 и 48, одни и те же растворы обрабатывались в первом случае раствором бикарбоната кальция, во втором — гипса; опыты № 40 и 43 не имели себе параллельных. Как следует из рассмотрения табл. 26, обработка растворами бикарбоната кальция и гипса приводит к одним и тем же результатам; в опытах № 39 и 41 при обработке раствором бикарбоната кальция получен полигалит, а в опытах № 42 и 44 — гипс; в соответствующих им опытах при обработке раствором гипса также выделились: в опытах № 45 и 46— полигалит, а в опытах № 47 и 48 — гипс. В опыте № 40 обнаружен полигалит, в опыте № 43 — гипс.

Следует заметить, что, судя по этим данным, полигалит кристаллизуется из продуктов сгущения океанической воды только в области, близкой к началу выделения сильвина. Из несколько метаморфизованных растворов, находящихся в поле сильвина, полигалит уже не выделяется, а кристаллизуется гипс.

Таким образом, при $+25°$ область выделения полигалита весьма ограничена, и, следовательно, присутствие полигалита в соляных отложениях указывает с достаточной определенностью на состав тех растворов, из которых шло выделение этих отложений.

Сравнение результатов наших опытов с известными из литературы показывает, что по нашим данным область выделе-

ния полигалита оказывается несколько сокращенной: в точках 42 и 43 вместо ожидаемого полигалита обнаружено выделение гипса. Одновременно нашими опытами выясняется и механизм образования полигалита, который мы вправе рассматривать как постоянную твердую фазу, образующуюся при взаимодействии ионов Ca··, вносимых в раствор извне. Как можно было убедиться, форма соединения, в которой вносится Ca··, безразлична. Наши опыты также говорят, что полигалит правильнее всего рассматривать как продукт раннего диагенеза неустойчивого в этих растворах гипса. Но мы не можем категорически отрицать и возможности его непосредственного выделения из растворов. Интересно отметить, что в отложениях залива Кара-Богаз-Гола в самое последнее время В. А. Вахрамеевой открыт полигалит. Это — первая находка полигалита в современных отложениях.

В наших опытах полигалит в карналлитовом поле переходит в гипс; по литературным данным здесь должен быть ангидрит. Ни в опыте № 44, ни в опыте № 48, несмотря на длительное, свыше 100 суток, выдерживание при перемешивании ангидрит не обнаружен. По Я. Г. Вант-Гоффу, при испарении морской воды при +25°, ангидрит должен образовываться в области кристаллизации галита. Наблюдения на современных озерах и соляных промыслах, равно как и опыты испарения природных рассолов, показывают, что всюду вплоть до эвтонической точки образуется гипс. Убедительным примером может служить оз. Эльтон, донная рапа которого близка к эвтонике. Микроскопическое исследование илов, произведенное Я. Я. Яржемским, обнаружило в них только гипс. В опытах по испарению рапы оз. Индерского мы специально интересовались этим вопросом. Как показали микроскопические исследования Я. Я. Яржемского, выполненные по нашей просьбе, везде вплоть до эвтонических рассолов обнаружен гипс.

Из находок ангидрита в современных отложениях мне известен лишь один кристаллик ангидрита в корневом галите оз. Индерского, найденный Я. Я. Яржемским. Это заставляет нас считать, что первичной формой выделения является гипс, который может кристаллизоваться вплоть до эвтонических рассолов. Обезвоживание гипса, возможно, начинается и в период озерного диагенеза, но главным образом происходит уже в стадии погребенного бассейна или даже залежи.

О том, что ангидрит образуется путем дегидратации гипса, говорит также его, как правило, мелкозернистая структура. Поэтому в колонке мы везде ставим ангидрит во вторую графу — вторичных образований.

Из второстепенных элементов остановимся на боре и броме. Место выделения бора из морской воды уже больше 50 лет интересует исследователей. Я. Г. Вант-Гофф исследовал те формы, в которых бор может выделяться в различных участках системы морской воды. По Э. Иенеке [433], первичными формами кристаллизации бора из морской воды могут быть сульфоборит $Mg_6H_4(BO_3)_4(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ и борацит ($Mg_3B_7O_{13}Cl$). Опыты испарения природных рассолов, проведенные в СССР (Лепешков и Шпиккельман, Николаев и Курнакова [254], Николаев и Фролова [251], Валяшко и Спирягина), показали, что бор накапливается в маточных растворах вплоть до эвтоники. А. В. Николаев и А. Г. Курнакова изотермическим испарением сгущали эвтоническую рапу до содержания в ней $B_2O_3$ — 4,0%, однако выделения бора в осадок не наблюдали.

Нам удалось добиться выделения в осадок бората из эвтонической рапы, содержащей 1,2% $B_2O_3$, длительным стоянием (около 4 лет). Выделившийся борат представлен почти коллоидальной массой (при сильном увеличении удается обнаружить нити) состава $MgO \cdot B_2O_3 \cdot x \cdot H_2O \cdot yMgCl_2$. Этот борат мы назвали эвтоническим боратом. Весьма вероятно, что в процессе диагенеза этот борат превратится в борацит. Выделение бора вероятнее всего в карналлитовой и бишофитовой зонах, в которых он встречен в Стассфурте.

Бор может соосаждаться с основными карбонатами магния и увлекаться таким путем в осадок. Отчасти с этим процессом, отчасти со способностью боратов адсорбироваться глинистым материалом связано повышенное содержание бора в глинистых прослойках солевых отложений [244, 296, 330]. В процессе диагенетических превращений соосажденный бор может быть освобожден. Это создает повышенную концентрацию бора в иловом растворе и может при благоприятных условиях привести к выделению борных минералов.

В качестве примера можно привести обнаруженное В. А. Вахрамеевой выделение люнебургита $[Mg_3B_2(OH)_6(PO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ в илах Кара-Богаз-Гола. Такие выделения боратов могут быть встречены во всей толще солей. Но нормальное стратиграфическое положение бора в морских отложениях — карналлитовая и бишофитовая зоны.

Бром среди компонентов морской воды занимает особое положение, так как не образует собственных минералов, а выделяется в осадок вместе с твердыми хлоридами начиная с первого — галита, с которым он образует изоморфные смеси. При этом содержание брома в хлориде определяется природой

хлорида и содержанием брома в исходном растворе. Закономерности распределения брома между раствором и кристаллами хлоридов изучались Беке [403], В. И. Николаевым [256, 262], Н. А. Шлезингером с рядом сотрудников [361—364], С. К. Чирковым [355—359] и др.

Опираясь на эти исследования и данные определения содержания брома в рассолах морского происхождения разных концентраций, автором с Т. В. Мандрыкиной рассчитана шкала нормальных содержаний брома в галите, сильвине и карналлите, выделившихся из морской воды, которая позволяет определить для ненарушенных процессами переотложения месторождений стратиграфию внутри отдельных зон [60, 66].

На рис. 54 представлена шкала нормальных содержаний брома в галите, выделившемся из морской воды. Как показывает опыт, гораздо удобнее пользоваться не абсолютными содержаниями брома, а величиной его отношения к содержанию $Cl'$ так называемым бромхлорным коэффициентом $\left[\frac{Br' \cdot 10^3}{Cl'}\right]$ (рис. 55).

Установление шкалы нормальных содержаний дает в руки исследователя метод для расшифровки целого ряда страниц истории соляного месторождения, до этого не поддававшихся объективному анализу. Ниже мы остановимся на вопросах применения бромхлорного коэффициента к решению ряда генетических вопросов.

В стратиграфической колонке нормально бром появляется вместе с галитом, и содержание его будет расти вплоть до эвтоники. Появление нового хлорида будет вызывать скачок в его содержании.

Обратимся теперь к описанию стратиграфической колонки отложений солей из нормальной морской воды. Условимся называть стратиграфической зоной соляных отложений такой их участок, где происходит кристаллизация одного или нескольких главных минералов до появления нового главного минерала. На химической диаграмме это будет соответствовать движению фигуративной точки — точки состава рассола внутри объема кристаллизации до его границ или по границе до встречи с областью новой фазы.

Пользуясь таким определением зон и опираясь на солнечную диаграмму, можно выделить следующие шесть зон (карбонатную, как условились, выпускаем): 1) гипсово-ангидритовую, 2) галитовую, 3) сульфатов магния, 4) сильвинитовую 5) карналлитовую и 6) бишофитовую.

В табл. 27 представлена такая колонка. Здесь слева дается номер зоны и ее наименование, в I графе приведена первич-

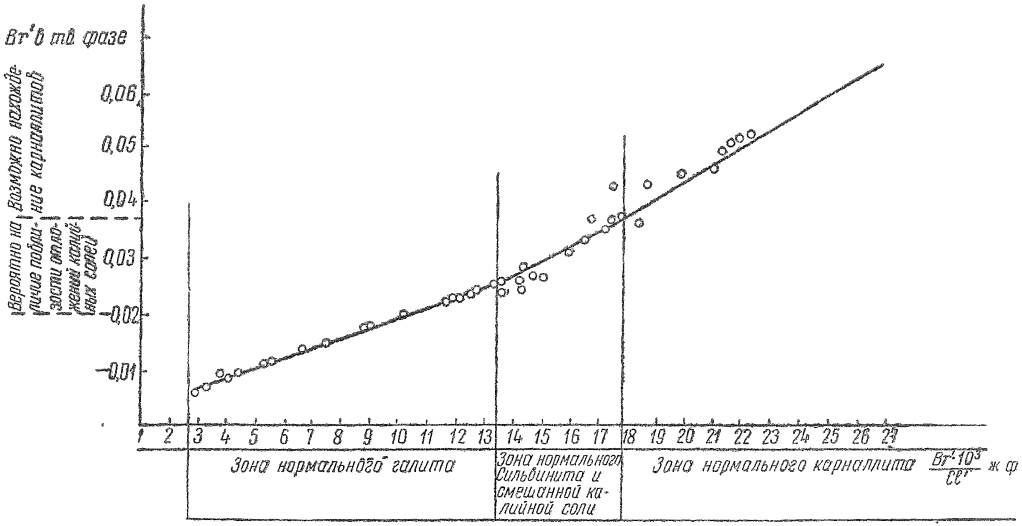



Рис. 54. Зависимость содержания брома в твердом галите от бром-хлорного коэффициента жидкой фазы при концентрировании морской воды [66]

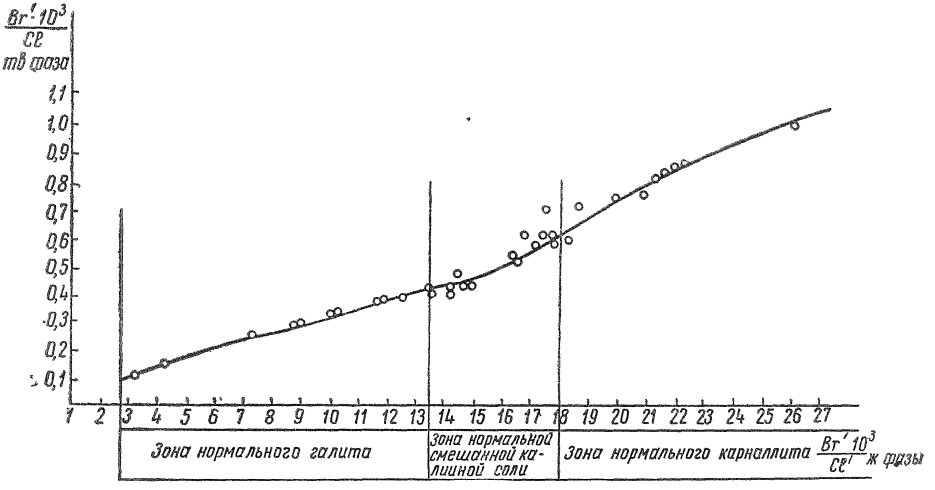



Рис. 55. Зависимость бром-хлорного коэффициента твердого галита от величины бром-хлорного коэффициента жидкой фазы при концентрировании морской воды [66]

Нормальная стратиграфическая колонка океанических соляных отложений и величина бромхлорного коэффициента для хлоридов

Таблица 27

| № зоны | Наименование зон | Породообразующие периодические минералы и сопровождающие их постоянные минералы: Форма выделения | Продукты диагенеза | Величина бромхлорного коэффициента $\left(\frac{Br\,10^3}{Cl}\right)$ для чистых (100%) минералов хлоридов $\frac{Br\,10^3}{Cl}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6 | Нормальная бишофитовая зона | бишофит, эвтонический борат, карналлит, гексагидрит-тетрагидрат, галит, гипс, основные карбонаты магния | борацит, кизерит, ангидрит, магнезит | 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 / 2 4 6 8 10 12 16 18 20 / т Карналлит Бишофит |
| 5 | Нормальная карналлитовая зона | Карналлит, гексагидрит (и другие гидраты до тетрагидрата), галит, гипс (полигалит), основные карбонаты магния | Кизерит (каинит), ангидрит магнезит | и л Карналлит |
| 4 | Нормальная сильвинит-типовая зона | Сильвин, гексагидрит (эпсомит), полигалит, галит, основные карбонаты магния | Каинит, лангбейнит, кизерит, магнезит | а Сильвин |
| 3 | Нормальная зона сульфатов магния | Эпсомит (гексагидрит), (астраханит), (полигалит), галит, гипс, основные карбонаты магния | Кизерит, ангидрит, магнезит | г |
| 2 | Нормальная галитовая зона | Галит, гипс, кальцит, основные карбонаты магния | ангидрит, доломит, магнезит | |
| 1 | Нормальная гипсово-ангидритовая зона | Гипс, кальцит, (арагонит) | ангидрит, доломит, кальцит | |

В скобках показаны минералы, образование которых возможно на ограниченном участке развития данной зоны

ная форма периодических и постоянных минералов, во II графе — те стабильные формы, в которые вероятен переход первично выделенных форм при благоприятных условиях, и в IV графе схематически показан ход накопления брома в соляных минералах в виде величин его бромхлорного коэффициента. В тех случаях, когда выделяется не один хлорид (например, сильвинитовая зона), даны две кривые — одна для чистого галита, вторая — для другого хлорида (например, сильвина). Содержание брома в породе, сложенной обоими минералами, будет каким-то промежуточным между содержанием брома в галите и сильвине.

Здесь мы рассматриваем процесс отложения солей, идеализируя его, принимая протекающим без перерывов, как последовательно развивающийся, чего, конечно, не бывает. Не учитывается также сравнительная мощность отложений отдельных зон, что в каждом отдельном случае будет зависеть от ряда факторов.

Мы назвали колонку нормальной для того, чтобы подчеркнуть, что ею отражается картина изменения состава отлагающихся солей при испарении морской воды неизменного состава, сохранившей до начала кристаллизации все ионы в тех же отношениях, что и в морской воде. В главе VI мы рассмотрим, как может меняться последовательность кристаллизации и строение стратиграфической колонки при изменении состава морских рассолов в процессе метаморфизации.

## § 13. МЕТОД АНАЛИЗА УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛИЙНЫХ СОЛЯНЫХ ПОРОД ПО ПОЛОЖЕНИЮ ФИГУРАТИВНОЙ ТОЧКИ ИХ СОСТАВА НА ДИАГРАММЕ

В начале настоящей главы (§ 10) было показано, что отложение солей в современных соляных бассейнах происходит по метастабильному пути, названному Н. С. Курнаковым «солнечным». Естественно, возникает вопрос, подчинялись ли процессы солеотложения тем же закономерностям в прошлые геологические эпохи. Выяснение этого чрезвычайно существенно для выбора метода анализа генезиса отложений. Ответ на этот вопрос может дать только изучение строения и вещественного состава ископаемых месторождений калийно-магнезиальных солей. Непосредственному исследованию доступны: геологические условия залегания, макро- и микроструктура соляных пород и их химико-минералогический состав.

Мы здесь не будем касаться геологических условий зале-

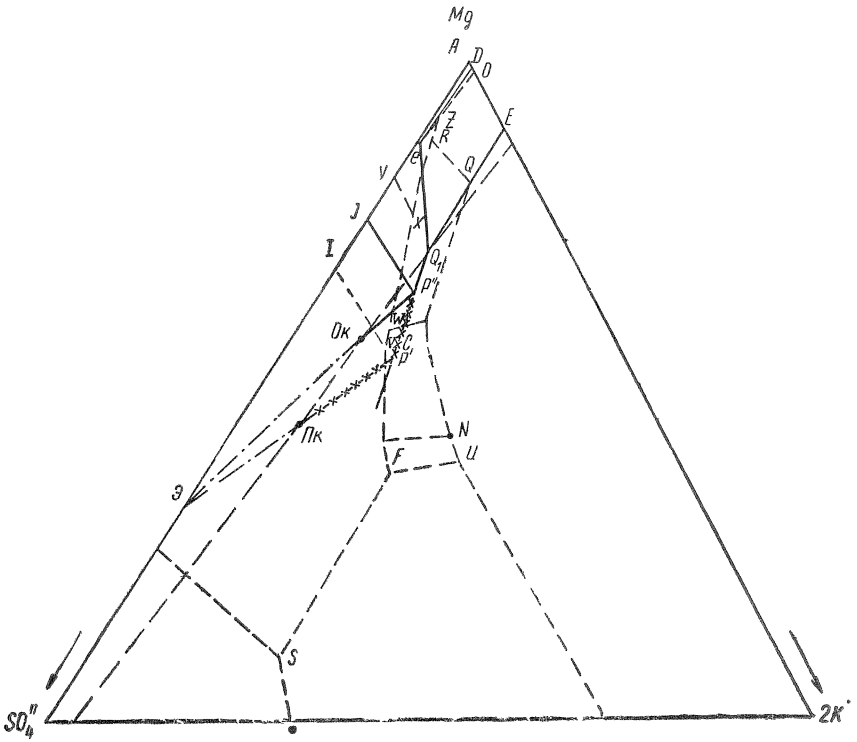



Рис. 56. Граница объема кристаллизации галита при +25° в системе Na , K·, Mg··, $SO_4''$, Cl′, $H_2O$ в проекции на диагональную плоскость $Na_2SO_4$ — KCl — $MgCl_2$ солевой призмы Пунктирные линии — границы объема кристаллизации галита, отвечающие стабильным; сплошные линии — границы, отвечающие метастабильным — солнечным равновесиям; *Ок* — фигуративная точка состава нормальной океанической воды; *Пк* — фигуративная точка состава воды морского бассейна, обогащенного $SO_4''$; жирная линия — путь кристаллизации нормальной океанической воды при солнечном испарении; линия с крестиками — путь кристаллизации воды морского бассейна состава *Пк* при солнечном испарении до совпадения с путем кристаллизации нормальной океанической воды

гания, так как это не наша специальность, и при решении интересующего нас вопроса они ничего дать не могут. Макро- и микроструктура соляных пород могут дать очень многое для суждения об условиях их образования, особенно, если поставить изучение на рациональную основу. Попытка связать

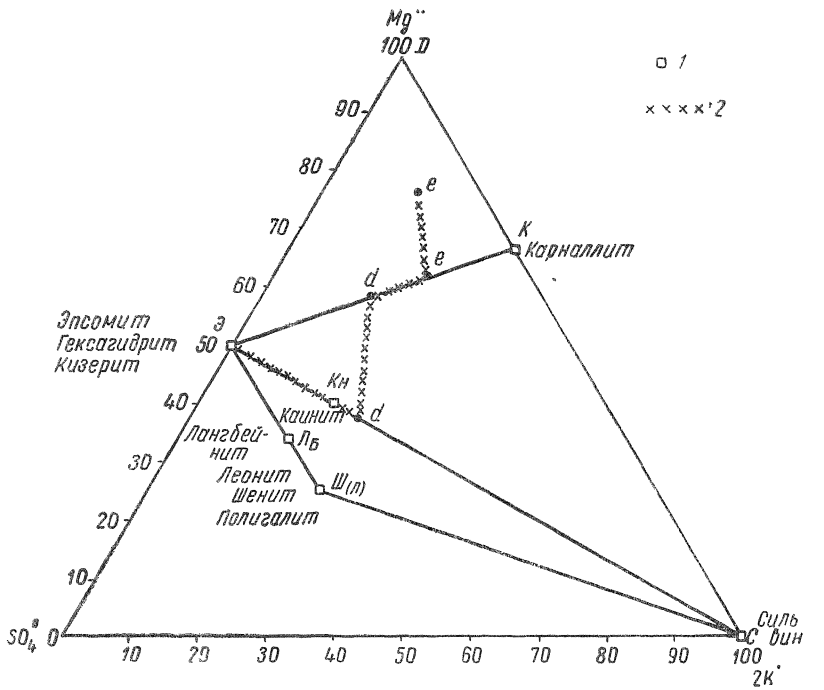



Рис. 57. Полюсы составов (*1*) твердых солевых минералов и положение фигуративных точек состава твердых фаз (*2*), выделяющихся в процессе кристаллизации океанической воды при солнечном испарении

структуру солей с процессами их кристаллизации, опираясь на химическую диаграмму, как показатель типа процесса, и опыт металлографии и петрографии кристаллических пород, сделана нами в 1949 г. К сожалению, с тех пор не удавалось вернуться к этому вопросу, поэтому сделаны только первые шаги в создании на этой основе объективного метода анализа истории породы по ее структуре. Не останавливаясь на этом способе, попробуем отыскать объективный метод решения вопроса, опираясь на химико-минералогический состав.

При разработке этого метода [62] принимается, что:

а) источником солей ископаемых месторождений была морская вода, близкая по составу к современной. Под воздействием процессов метаморфизации в подготовительную стадию жизни бассейна она могла несколько менять свой состав;

б) процесс кристаллизации солей мог идти по двум путям: метастабильному — солнечному и стабильному, вытекающему из диаграммы Я. Г. Ван-Гоффа. Общий ход кристаллизации может быть определен по изотермической диаграмме + 25°;

в) возможны случаи превращения в озерных отложениях первично выделившихся метастабильных и промежуточных минералов в стабильные и эвтонические.

На рис. 56 в проекции на диагональную плоскость призмы $MgSO_4 — 2KCl — MgCl_2$ по методу Иенеке показаны пути испарения нормальной океанической воды (*Ок*) и воды морского бассейна, несколько обогащенного $SO_4''$ (метаморфизованного в обратном направлении) (*Пк*).

Как в том, так и в другом случае первой после галита твердой фазой, выделившейся в осадок, будет эпсомит, к которому в последующем присоединяется сильвин, образуя так называемую смешанную калийную соль (породы, содержащие кизерит и сильвин, широко распространены, например, в германских отложениях и получили название хартзальца — твердой соли). При дальнейшем испарении на эту смешанную калийную соль сверху накладываются отложения карналлита с гексагидритом.

На рис. 57 в той же проекции нанесены составы выделяющихся твердых фаз. При этом способе изображения составов растворов и твердых фаз рассматривается в индексах: $2K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot\cdot}$ и $SO_4''$. Такие компоненты природных растворов и солей, как NaCl (галит) и $CaSO_4$ (гипс, ангидрит), выпадают из рассмотрения. Это следует помнить и учитывать, когда речь идет о составе пород. Исключение из рассмотрения галита и гипса, как и всякое упрощение, не позволяет отразить полноту состава соляной породы, но обладает тем преимуществом, что дает возможность сравнительно простыми графическими приемами рассмотреть и учесть все сложные процессы образования калийно-магнезиальных солей. Из кальциевых минералов этим способом учитывается полигалит, фигуративная точка состава которого отмечена на диаграмме *Ш* (*Л*).

Формирующаяся соляная залежь представляет собой смесь из кристаллов одной или нескольких солей и маточного раствора, заполняющего пространство между кристаллами. Пористость современных соляных отложений очень часто дости-

гает 25% и даже 40%. По мере старения залежи происходит, с одной стороны, укрупнение частиц выпавшей соли, а с другой — кристаллизация в промежутках между кристаллами

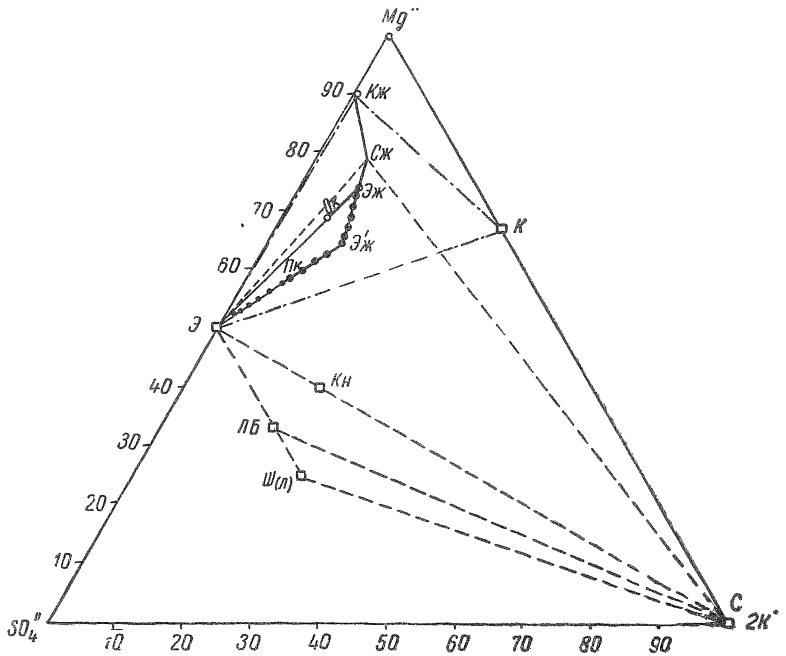



Рис. 58. Положение фигуративных точек состава соляных пород, образующихся при метастабильном («солнечном») пути испарения океанической воды. *Ок* — состав нормальной океанической воды; *Ок, Эж, Сж, Кж* — метастабильный путь кристаллизации нормальной океанической воды; *Пк, Эж, Эж, Сж, Кж* — метастабильный путь кристаллизации воды морского бассейна состава *Пк*, *ЭССж* — область диаграммы, куда могут попадать фигуративные точки состава формирующейся породы (тв. + ж.), образованной смешанной калийной солью, *ЭККж* — область диаграммы, куда могут попадать фигуративные точки состава формирующейся нормальной карналлитовой породы (тв. + ж.)

других солей, следующих по порядку выделения. При опускании отложений в недра земли происходит дальнейшее уплотнение и главная часть маточника отжимается. Но даже в ископаемых соляных породах пермского возраста, извлеченных с большой глубины, всегда есть какое-то количество маточного

раствора, включенного или между кристалликами или внутри самих кристаллов.

Об этом мы должны помнить и рассматривать состав соляной породы как систему, состоящую из смеси кристаллов солей и маточного рассола. Фигуративная точка состава такой системы будет лежать на диаграмме где-то на линии, соединяющей фигуративную точку состава маточного рассола с точкой состава выделившейся соли, и тем ближе к последней, чем меньше жидкой фазы будет захвачено. По мере жизни месторождения и уплотнения твердых солей количество маточного рассола в породе будет постепенно уменьшаться и фигуративная точка будет все более приближаться к составу твердых фаз.

Рассмотрим, в какие области диаграммы попадают фигуративные точки состава таких соляных пород, состоящих из смеси твердых кристаллов и маточного рассола, образующихся в процессе испарения океанической воды, по метастабильному «солнечному» пути и по стабильному пути.

На рис. 58 в той же проекции нанесен состав твердых фаз, выделившихся из морской воды в процессе ее испарения по метастабильному «солнечному» пути, и составы маточных рассолов, из которых эти соли выделились. При этом для отложений галита с эпсомитом мы принимаем за состав пропитывающего рассола раствор, отвечающий началу кристаллизации следующей за ними по порядку выделения твердой фазы — сильвина, для смешанной калийной соли — следующей твердой фазы — карналлита и т. д.

Таким образом, состав эпсомитовых (кизеритовых) пород расположится вдоль линии *ЭЭж*, но ближе к точке *Э*. Состав смешанной калийной соли — в треугольнике *ЭСжС*. Состав карналлитовой — в треугольнике *ЭКжК*. Но так как твердая фаза будет преобладать над жидкой, то фигуративные точки состава пород будут всегда приближаться к полюсам и линиям твердых фаз и в отдельных случаях совмещаться с ними, но не могут выйти за линию, соединяющую составы твердых фаз.

Следовательно, при метастабильном («солнечном») пути кристаллизации составы образованных при этом соляных пород могут занимать на диаграмме следующие возможные три места:

1. Когда происходит кристаллизация галита и эпсомита (гексагидрита) *, фигуративная точка состава образовавшихся соляных отложений будет лежать на линии *ЭЭж*.

* Кристаллизация одного галита нами здесь не рассматривается, для этого пришлось бы воспользоваться другой проекцией

2. Когда происходит кристаллизация смешанной калиинои соли ($NaCl + KCl + MgSO_4 \cdot H_2O$), состав образованных ею отложений расположится в треугольнике *ЭССж* — ближе к линии *ЭС*.

3. Когда происходит кристаллизация гексагидрита, карналлита и галита, состав образующейся породы расположится в треугольнике *ЭККж*.

Появление в смешанной калийной соли полигалита будет стремиться переместить фигуративные точки состава отложений по направлению к точке *Ш* (*Л*). Сильвинитовые породы с полигалитом (при отжатии главной массы маточного рассола) будут расположены в треугольнике *ЭСШ(Л)*.

Ввиду того что при достижении раствором точки *Сж* при образовании карналлита должно происходить растворение сильвина, следует ожидать появление пород промежуточного состава; их положение на диаграмме определено областью *ЭСК*, причем состав образующейся породы лежит всегда выше линии *ЭС*. Так должно обстоять дело, если не будет происходить никакого взаимодействия между выделившимися минералами и маточным раствором с образованием устойчивых твердых фаз.

Рассмотрим теперь ход процесса кристаллизации солей по стабильному пути. Если бы мы имели океаническую воду нормального состава, то следующей за галитом твердой фазой был бы эпсомит*, к которому при дальнейшем испарении присоединяется каинит, в последующем переходящий в карналлит. Точки состава образованных пород сперва будут находиться где-то на линии *ЭОкЭж* (рис. 59) ближе к *Э*. Затем, с момента появления в твердой фазе каинита, эти точки переместятся в треугольник *ЭКнR*, а в случае дальнейшей кристаллизации карналлита в треугольник *ЭКZ*. Таким образом, в этом случае составы твердой фазы не могут располагаться на диаграмме правее линии *КнR* и ниже линии *ЭКн*.

Ввиду того что карналлит образуется за счет ранее выпавшего каинита, возможно образование пород промежуточного состава — каинито-карналлитовых. Фигуративная точка состава таких пород будет располагаться в области *ЭКнК*.

Если же состав исходного рассола был несколько метаморфизирован в обратном направлении (обогащен $SO_4''$), то в

* Астраханит, в поле которого лежит фигуративная точка состава океанической воды, с трудом выделяется как первичный минерал; в то же время являясь промежуточным минералом, легко переходит в эпсомит, почему здесь нами не рассматривается.

этом случае путь кристаллизации немного изменится: в донной фазе в качестве следующей за эпсомитом твердой фазы будет леонит (или шенит), а затем уже каинит. В этом случае

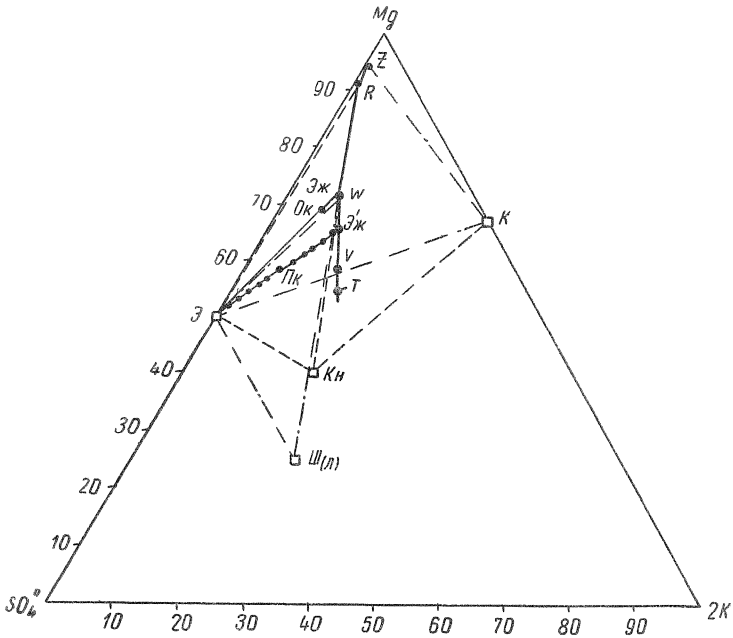



Рис. 59. Положение фигуративных точек состава соляных пород, образующихся при стабильном пути испарения морской воды, *ОкЭжRZ* — путь кристаллизации нормальной океанической воды; *ПкЭ'жWЭжRZ* — путь кристаллизации воды морского бассейна состава *Пк*; *ЭШ (Л) W* — область диаграммы, куда могут попадать фигуративные точки состава леонитовых пород (тв.+ж.) в процессе их формирования; *ЭКнR* — область диаграммы, куда могут попадать фигуративные точки состава каинитовых пород (тв. + ж.) в процессе их формирования; *ЭКZ* — область диаграммы, куда могут попадать фигуративные точки состава карналлитовых пород (тв. + ж.) в процессе их формирования

фигуративная точка состава пород будет перемещаться по диаграмме следующим образом: в период садки эпсомита — по линии *ЭПкЭ'ж*, в период садки леонита или шенита — в треугольнике *ЭШ (Л) W* и, наконец, в период садки каинита — в треугольнике *ЭКнR*. В этом случае составы пород не могут лежать ниже линии *ЭШ (Л)* и правее линии *КнR*.

Все это показывает, что в процессе кристаллизации по солнечному и по стабильному путям формируются соляные породы, фигуративные точки состава которых располагаются в определенных и притом различных участках диаграммы. Это дает возможность по составу породы восстановить ход ее образования.

Перед тем как обратиться к рассмотрению конкретных примеров, выясним, как влияют на положение фигуративной точки состава соляного осадка, выделившегося при солнечном испарении, возможные процессы превращения в стабильные фазы.

Если в выделившейся ранее смешанной калийной соли начнется взаимодействие с образованием лангбейнита *, то конечная точка состава породы сдвинется в треугольник *ЭЛбС*, и ниже линии *ЛбС* точки располагаться не могут. Если же произойдет взаимодействие с образованием каинита, то точка состава породы должна остаться в том же треугольнике *ЭССж* и при постепенно отжимающемся маточном рассоле будет стремиться приблизиться к вершине каинита (*Кн*).

Если в выделившихся солях начнется взаимодействие с образованием леонита **, то фигуративная точка состава породы будет перемещаться по направлению к вершине шенита-леонита (на рис. 58 точка *Ш(Л)*) и фигуративная точка состава породы окажется (при условии постепенного отжатия маточника) в треугольнике *ЭСШ(Л)*. В зависимости от начального состава смешанной соли эта точка будет лежать ближе или к стороне *ЭШ(Л)* или к стороне *Ш(Л)С*.

Так будут влиять вторичные процессы на перемещение положения фигуративной точки состава породы.

Описанным ограничиваются все возможные положения составов образующихся твердых фаз при изотермическом рас-

---

* Возможность такого взаимодействия доказывается широким распространением лангбейнита среди сильвинитовых и каинитовых пород предкарпатских месторождений, а также наличием лангбейнита в отложениях калийных солей Восточной и Западной Германии, Сев. Америки, Индии и др. Условия его образования далеко еще неясны. Во всяком случае, это не первичный минерал, как его толкует В. В. Лобанова [228]. Более подробно мы рассмотрим этот вопрос в V главе.

** Это, вероятно, в том случае, когда идет кристаллизация океанической воды, метаморфизованной в обратном направлении (точка *Пк*). Возможно образование этого минерала и в донных отложениях нормальной морской воды в тех случаях, когда растворение промежуточных минералов (например, астраханита или мирабилита) может переместить состав пропитывающего донные отложения рассола вниз, в поле устойчивости леонита. В последнем случае отложения леонита будут иметь локальный характер.

смотрении процесса кристаллизации. Посмотрим теперь, какие изменения вносит политермическое рассмотрение процесса.

Хотя поверхностный слой рассола и нагревается днем, особенно в мелких частях, зачастую и до 35 и даже 40°, но определяющей является, как известно, средняя температура. Вы-

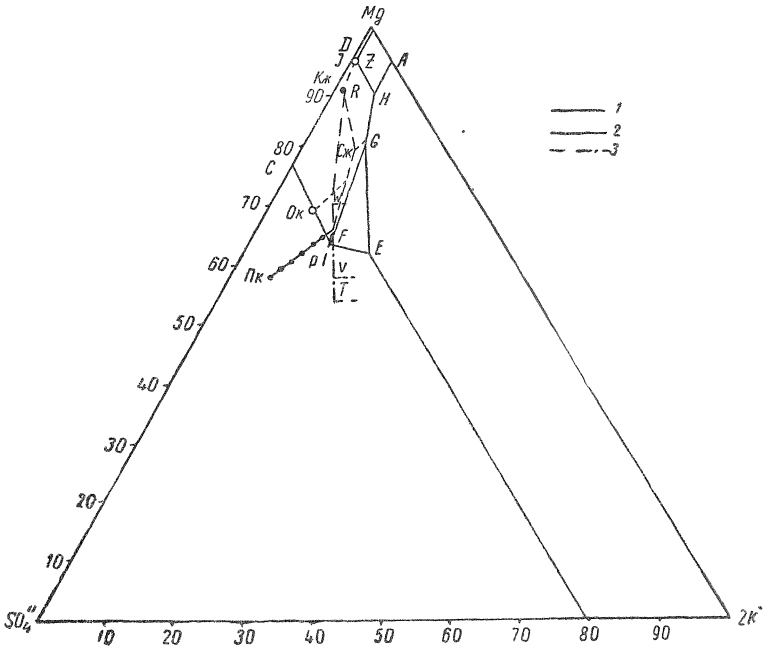



Рис. 60. Границы объема кристаллизации галита в системе $2Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$ при 0°С (*1*); (*2*) — то же при +25° — солнечная диаграмма; (*3*) — то же при +25° — стабильная диаграмма; *Ок* — фигуративная точка состава океанической воды; *Пк* — фигуративная точка состава воды морского бассейна состава *Пк*

бранная нами изотерма +25° отражает среднелетние температуры в соляных водоемах жаркого пояса. Интересно выяснить, как влияет зимнее охлаждение. За среднюю зимнюю температуру можно принять 0°.

На рис. 60 представлены границы объема кристаллизации галита в системе $2Na^{\cdot}$, $2K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$ при 0°, по данным Д'Анса [395]. На эту же диаграмму нанесен состав нормальной океанической воды (точка *Ок*), попадающий на границу полей кристаллизации $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

и состав несколько метаморфизованной в обратном направлении морской воды (точка *Пк*), попадающей в поле кристализации $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Как следует из рассмотрения этой диаграммы, сконцентрированные за лето рассолы при охлаждении оказываются главным образом в поле кристаллизации эпсомита. Наши с Е. Ф. Соловьевой опыты охлаждения до 0° растворов, садя-

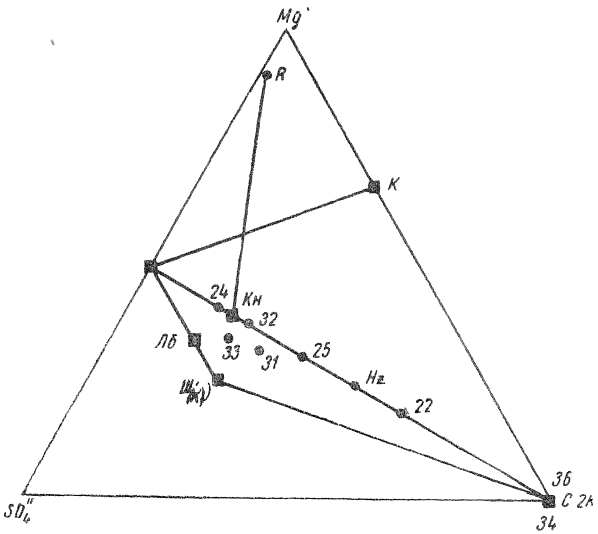



Рис. 61. Положение фигуративных точек состава хартзальца из области Верра, по данным анализов, выполненных в геохимической лаборатории ВНИИгалургии

щих при температуре +25° смешанную калийную соль [NaCl+ +KCl+$MgSO_4 \cdot 6(7)H_2O$], показали, что при этом происходит выделение тех же смешанных солей. Аналогичные опыты были проделаны теми же авторами с водой Черного моря, сконцентрированной до начала садки сильвина. В этом случае в осадке получилась также смесь эпсомита и сильвина с галитом.

Таким образом, охлаждение не вводит никаких новых твердых фаз, если не считать способности некоторых растворов, не достигших насыщения калийными солями, выделять при охлаждении мирабилит.

Этот случай мы сейчас рассматривать не будем, так как

мирабилит, являясь промежуточным минералом, не может существовать долговечно и в процессе развития водоема должен будет замещаться эпсомитом. Следовательно, политермический ход процесса не будет менять положения точки состава формирующейся соляной породы на диаграмме.

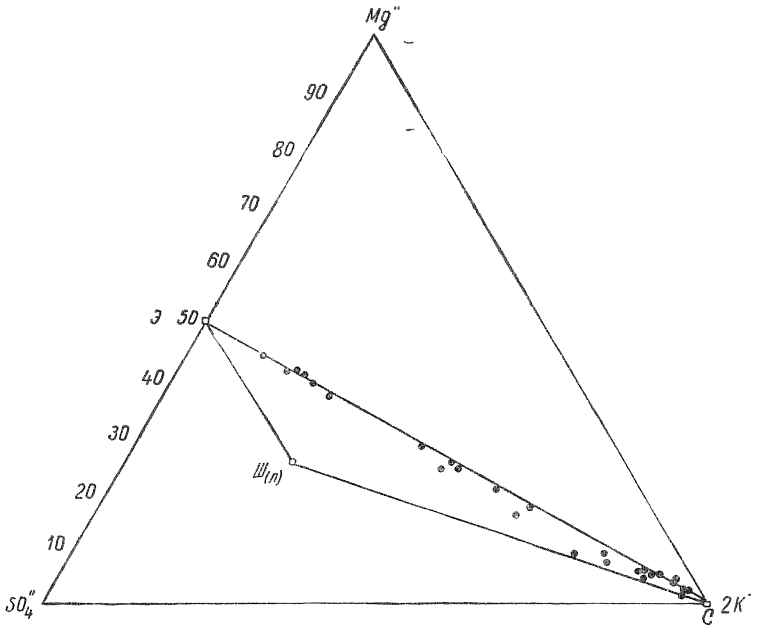



Рис. 62. Положение фигуративных точек состава калийных пород Урало-Эмбенского месторождения (нормальные сильвиниты) (по данным автора и Е. М. Петровой)

Проведенный теоретический анализ возможного положения фигуративной точки состава соляных отложений, образующихся при кристаллизации растворов океанического происхождения, показал, что по положению фигуративной точки состава такой породы мы можем, пользуясь выведенными закономерностями, судить о процессах их формирования.

Разберем несколько примеров.

На рис. 61 в той же проекции представлены составы образцов калийной породы — хартзальца из области Верра (образцы отобраны А. Е. Ходьковым, анализы выполнены в геохими-

ческой лаборатории ВНИИГ Т. В. Мандрыкиной). Как видно, фигуративные точки состава пород располагаются на линии *ЭС*, причем подавляющее большинство оказывается правее линии *КнR*. Расположение большинства точек правее линии *КнR* (см. рис. 59) указывает, что процесс кристаллизации этих отложений шел по метастабильному солнечному пути. Так

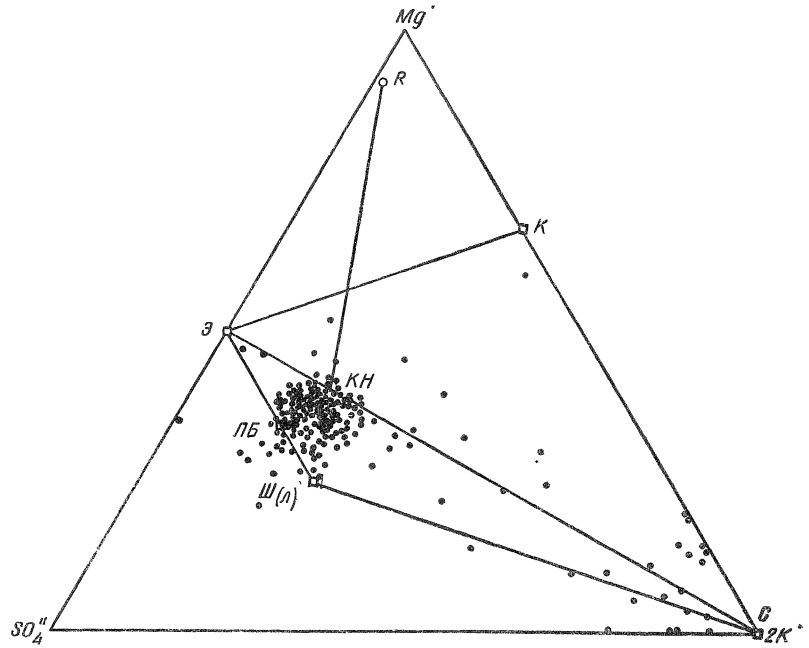



Рис. 63. Положение фигуративных точек состава калийных полиминеральных пород Домбровской линзы Калушского месторождения. Точки, расположенные ниже линии *ЭШ(Л)* и *Ш(Л)С*, отвечают породам, частично разложенным под влиянием проникающих вод

как все точки лежат на линии *ЭС* или немного ниже ее, то вторичные процессы здесь не получили развития. Это подтверждает и микроминералогический анализ (выполненный по нашей просьбе О. И. Клементьевой), показавший присутствие галита, сильвина, кизерита и отсутствие двойных солей.

Таким образом, можно считать объективно доказанным, что отложения хартзальца в области Верра формировались по метастабильному солнечному пути.

Рассмотрим теперь положение фигуративных точек состава калийных пород Уральского месторождения На рис. 62 представлена диаграмма, на которую нанесены эти точки Как следует из ее рассмотрения, фигуративные точки состава пород и здесь располагаются вдоль линии *ЭС* и значительно правее линии *КнR*, что также указывает на выделение этих осадков в условиях метастабильных солнечных равновесий Главным компонентом этих пород является сильвин и кизерит (продукт дегидратации более водных сульфатов магния).

Разобранные два примера характеризуют калийные породы относительно простого состава.

На рис. 63 представлена диаграмма, на которую нанесены фигуративные точки состава калийно-магнезиальных пород Домбровской линзы калийных месторождений Предкарпатья. В состав породы входят в качестве породообразующих минералов: галит, каинит, лангбейнит. кизерит, сильвин, полигалит. Положение фигуративных точек на диаграмме показывает, что главная их масса сосредоточена между полюсами минералов каинита *(Кн)*, лангбейнита *(Лб)* и полигалита *Ш(Л)*. Большое число точек располагается правее линии *КнR* и *Ш(Л)W*, что указывает на то, что и здесь отложение солей шло по солнечному пути. Сложность минералогического состава этих месторождений связана с развитием вторичных процессов.

Месторождения Верра и Уральское относятся к пермскому возрасту, предкарпатские — к третичному. Во всех трех случаях процесс отложения солей шел по метастабильному солнечному пути, т. е. так же, как он идет и в наше время Это положение мы можем считать доказанным совершенно объективно.

Ряд парагенезисов и фациальные отличия в минералогическом составе отдельных пластов Г. Борхерт [480] объясняет динамико-политермическими условиями кристаллизации солей в природе, при которых в более мелких и лучше прогреваемых частях бассейна садятся «термофильные» минералы и образуются соответствующие парагенезисы, а в более холодных частях в то же время «криофильные» и соответствующие им парагенезисы. Данные своих опытов по изучению испарения в динамико-политермических условиях Г. Борхерт кладет в основу своей схемы формирования отложений калийных солей. По изложенным выше соображениям (см. стр. 87), столь далеко идущие выводы автора нам кажутся мало обоснованными и это заставляет относиться с большой осторожностью к построениям Г. Борхерта.

Те природные условия, какие создаются в солеродных бассейнах, очень хорошо учитываются изучением хода кристаллизации солей в современных водоемах, изучением годичных циклов и физико-химического анализа этих явлений. Такой подход привел к построению солнечной диаграммы, статистически суммирующей все особенности природных процессов, и, как можно было убедиться, хорошо отражающей общий ход процесса формирования отложений калийных солей.

## § 14. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованиями отечественной школы физико-химиков солевиков во главе с академиком Н. С. Курнаковым было выяснено, что условия и скорость процессов солеотложения таковы, что в природе устанавливается свой, характерный для этих условий тип метастабильных равновесий, названный Н. С. Курнаковым «солнечным». Этот тип равновесий может быть выражен химической диаграммой, соответственно названной «солнечной».

Проведенное экспериментальное исследование позволило уточнить положение линии совместной кристаллизации сильвина и сульфатов магния в присутствии галита и тем самым показать, что при испарении морской воды в природных условиях должен выделяться сильвин в качестве следующей за сульфатами магния твердой фазы. Наблюдение за кристаллизацией солей из воды Черного моря в процессе ее концентрирования испарением показало, что сильвин действительно выделяется вместе с сульфатом магния. Садка сильвина наблюдается в бассейнах при получении калийных солей из воды Средиземного моря и сейчас может считаться доказанной.

Таким образом, солнечная диаграмма, учитывающая особенности протекания природного процесса, ликвидировала противоречие, которое существовало между данными физико-химических исследований и установленных Я. Г. Вант-Гоффом законов и последовательности кристаллизации солей и данными геологического изучения сперва германских, а затем и других калийных месторождений, показавшими, что сильвин является наиболее распространенным (вместе с карналлитом) калийным минералом ископаемых соляных отложений.

Разработанный объективный геометрический метод анализа условий образования калийных пород по положению фигуративной точки их состава на химической диаграмме позволил на примере разобранных месторождений доказать, что на протяжении известного нам геологического времени отло-

жение солей в природе характеризовалось той же категорией равновесий, что и сейчас.

Опираясь на солнечную химическую диаграмму, составлена нормальная стратиграфическая колонка морских соляных отложений, в которой учтена возможность изменения формы нахождения отдельных компонентов под влиянием диагенетических процессов, стремящихся перевести метастабильные фазы в стабильные, промежуточные в конечные — эвтонические, скелетные — в полногранные.

Существенным дополнением колонки нормальных отложений морских солей является кривая содержания брома в галите и других минералах, хлоридах, являющихся носителями брома. Содержание брома после того, как установлены законы его накопления в жидкой фазе и распределения между твердой и жидкой фазами, становится объективным показателем скорости накопления отложений, или, иными словами, мощности бассейна, стратиграфического положения немых галитовых толщ, наличия в истории отложений процессов переотложения и, наконец, является поисковым признаком на калийные и магнезиальные соли. Этот новый объективный метод возник из детального изучения физико-химических закономерностей распределения брома в процессе кристаллизации солей.

Приведенный и разобранный в этой главе материал показывает, что разработан объективный физико-химический метод, который позволяет глубже проникнуть в сущность процессов солеотложения и историю соляных месторождений. Особенно приятно сознавать, что это сделано трудами в значительной части отечественных ученых.

---

ГЛАВА IV

# ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ФАЗ ПРИ ИСПАРЕНИИ МОРСКОЙ ВОДЫ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

## § 15. ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МАТОЧНЫХ РАССОЛОВ И КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ИЗ НИХ СОЛЕЙ ПРИ ИСПАРЕНИИ МОРСКОЙ ВОДЫ

Для того чтобы проследить условия, в которых происходит образование в природе соляных и, в частности, калийных отложений, необходимо рассмотреть еще одну область явлений, связанную с изменением объема испаряющейся морской воды. Как показало детальное рассмотрение, это обстоятельство определяет ряд особенностей образования месторождений калийных солей.

Сокращение объема морской воды при ее концентрировании испарением — давно и хорошо известное из практики соляных промыслов явление. Но только Узильо [471, 416] впервые была дана количественная характеристика этого процесса (табл. 28). Из табл. 28 видно, что к началу кристаллизации галита остается менее 10% первоначального объема морской воды, взятой на испарение, а к началу садки калийных солей всего 1,7%. Узильо определены также весовые количества выделившихся при кристаллизации солей.

Уменьшение объема рассолов при его концентрировании в той или иной форме отмечается и учитывается большинством исследователей [433, 446, 463]. Объем же выделившихся солей нигде, насколько нам известно, не принимается во внимание.

В работах Крымской научно-исследовательской соляной станции, выполненных под руководством В. П. Ильинского, содержится большой материал как по объемам испаряющей-

Таблица 28

**Плотность и объем испаряющейся воды Средиземного моря и количества выделяющихся из нее солей (по определению г. Узильо [471, 416])**

| Плотность | Остаточный объем после испарения и выделения солей | Выделяются при различных плотностях | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Fe_2O_3$ | $CaCO_3$ | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | NaCl | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | NaBr | KCl |
| 3,5 | 1,000 | — | — | | | | | | |
| 7,1 | 0,533 | 0,0030 | 0,0642 | | | | | | |
| 11,5 | 0,316 | — | следы | | | | | | |
| 14,0 | 0,245 | — | следы | | | | | | |
| 16,75 | 0,190 | — | 0,0530 | 0,5600 | | | | | |
| 20,60 | 0,1445 | — | — | 0,5620 | | | | | |
| 22,00 | 0,131 | — | — | 0,1840 | | | | | |
| 25,00 | 0,112 | — | — | 0,1600 | | | | | |
| 26,25 | 0,095 | – | — | 0,0508 | 3,2614 | 0,0040 | 0,0078 | | |
| 27,00 | 0,039 | — | — | 0,1476 | 9,6500 | 0,0130 | 0,0356 | | |
| 28,50 | 0,039 | — | — | 0,0700 | 7,8960 | 0,0262 | 0,0434 | 0,0728 | |
| 30,20 | 0,0302 | — | 2 | 0,0144 | 2,6240 | 0,174 | 0,0150 | 0,0358 | |
| 32,40 | 0,023 | — | — | — | 2,2720 | 0,0254 | 0,0240 | 0,0518 | |
| 35,00 | 0,0162 | — | — | — | 1,4040 | 0,5382 | 0,0274 | 0,0620 | |
| Всего выделилось солей . . . . . | | 0,0030 | 0,1172 | 1,7488 | 27,1074 | 0,6242 | 0,1532 | 0,2224 | |
| Соли, оставшиеся в 0,0162 маточника 35° Be′ . . . . . | | — | — | — | 2,5885 | 1,8545 | 3,1640 | 0,3300 | 0,5339 |
| Всего в 1 *л* морской воды содержится . . . . . | | 0,0030 | 0,1172 | 1,7488 | 29,6959 | 2,4787 | 3,3172 | 0,5524 | 0,5339 |
| Анализами морской воды найдено | | 0,0030 | 0,1170 | 1,760 | 30,1830 | 2,5410 | 3,302 | 0,570 | 0,518 |
| Разница . . . . . | | — | — | —0,011 | —0,4871 | —0,0623 | +0,0152 | —0,0176 | +0,0159 |

ся рапы озер Саки и Сасык-Сиваш, залива Северный Сиваш и Южный Сиваш, так и по количеству выделившихся на разных стадиях сгущения солей и их составу. В. П. Ильинским построены специальные графики, иллюстрирующие динамику

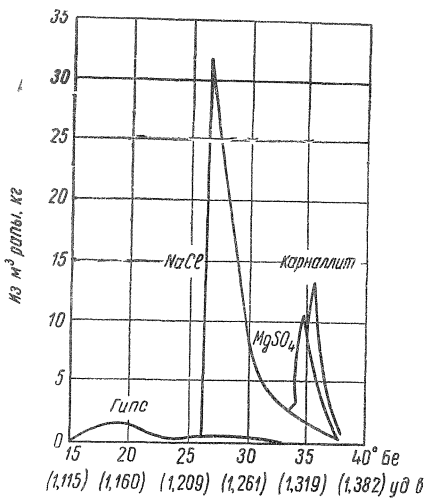



Рис. 64. Количество отдельных солей, выделяющихся на разных стадиях сгущения рапы Сиваша [162]

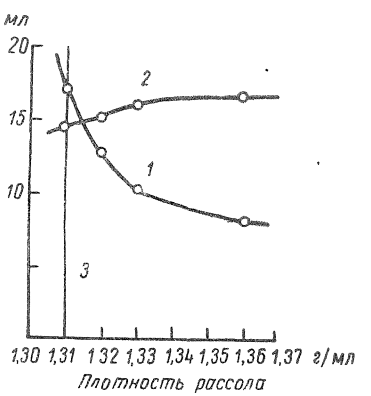



Рис. 65. Изменение объемов маточных рассолов (*1*) и выделившихся солей (*2*) при испарении морской воды; (*3*) — начало кристаллизации калийных солей [49]

выделения отдельных минералов (рис. 64). Этот богатый фактический материал мы широко используем в нашей работе при выяснении общих закономерностей в жизни соляных бассейнов [161, 162].

В табл. 29 приведены составы океанической воды и рассолов, образующихся при ее сгущении до момента выпадения главных минералов в их естественной последовательности, определяемой солнечной диаграммой. Из этой таблицы следует, что к моменту появления в твердой фазе сильвина (KCl) сумма солей достигает 330‰ и в растворе накапливается 170‰ $MgCl_2$ — компонента, не выпадающего в твердую фа-

**Состав океанической воды различной степени сгущения (в граммах на 1000 г раствора)**

| | $CaCO_3$ | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | NaCl | KCl | NaBr | Σ солей | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Нормальная океаническая вода . . . . . | 0,134 | 1,276 | 2,305 | 3,385 | 27,667 | 0,763 | 0,09 | 35,62 | — |
| Начало садки гипса . . | 0,34 | 4,90 | 9,50 | 14,90 | 99,10 | 2,40 | 0,26 | 131,40 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| Начало садки галита . | 0,52 | 0,460 | 21,0 | 33,40 | 214,1 | 5,20 | 0,59 | 275,27 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O + NaCl$ |
| Начало садки эпсомита . | 2,24 | следы | 89,2 | 158,2 | 50,5 | 22,9 | 2,72 | 325,76 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O + NaCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| Начало садки сильвина | не опр. | » | 75,5 | 169,1 | 33,8 | 49,2 | не опр. | 327,6 | $NaCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O + KCl$ |
| Начало садки карналлита . . . . . | 3,01 | » | 64,4 | 218,4 | 24,2 | 31,6 | 3,9 | 345,5 | $NaCl + MgSO_4 \cdot 6H_2O + (KCl) + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| Эвтоника . . . . . | 4,57 | » | 39,9 | 308,6 | 10,5 | 1,9 | 5,99 | 371,46 | $NaCl + MgSO_4 \cdot 6H_2O + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |

Примечание. № 2, 3, 4, 6, 7 — по данным В. П. Ильинского [161, 162]; 5, — определено нами с Е. Ф. Соловьевой для воды Черного моря.

зу. Пользуясь содержанием хлористого магния в океанической воде и в маточных рассолах как невыпадающим компонентом, рассчитаем объемы этих рассолов и количество выделившихся в осадок твердых солей из 1 *кг* океанической воды. При этом как для жидких, так и для твердых фаз рассчитаем не только весовое количество, но и объемы (табл. 30).

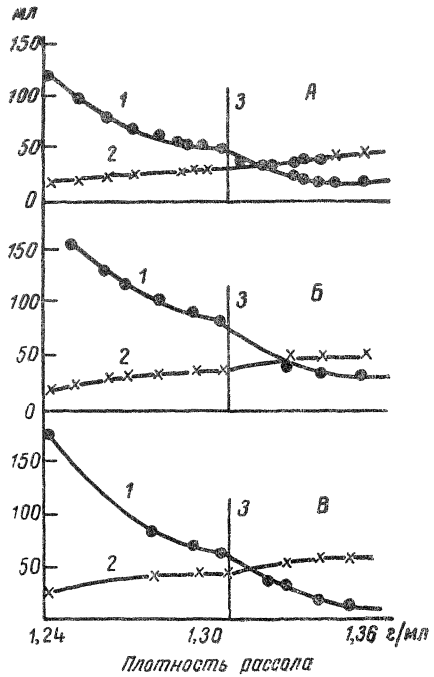



Рис. 66. Изменение объемов маточных рассолов (*1*) и выделившихся из него солей (*2*) при испарении: рапы оз Сасык-Сиваш (*А*), рапы залива Саки (*Б*), рапы залива Сев. Сиваш (*В*); (*3*) — начало кристаллизации калийных солей

На рис. 65 представлено изменение объемов маточных рассолов и объемов выделившихся солей для конечных стадий сгущения океанической воды в зависимости от плотности маточных рассолов.

Из табл. 30 и рис. 65 следует, что к моменту начала кристаллизации калийных солей объемы маточных рассолов и выделившихся при кристаллизации солей сравниваются и в итоге мы получаем систему с отношением Ж : Т $\ll$ 1. Этот вывод является исключительно важным по своим следствиям.

Сопоставление результатов расчетов с данными опытов испарения естественных рассолов озер Сасык-Сиваш, Сакского и залива Азовского моря — Северный Сиваш, проведенных Крымской научно - исследовательской станцией * [161, 162], и опытов испарения рапы залива Кара-Богаз-Гол, проведенных в Институте галургии А. А. Нечаевой *, показывает, что для первых трех бассейнов морского происхождения объемы маточных рассолов и выделившихся из них твердых солей действительно сравниваются к началу садки калийных солей (рис. 66, *А*, *Б*, *В*; табл. 31). Для

* Расчет объемов выделившихся солей произведен нами

**Весовые и объемные количества выделяющихся солей и остающихся маточных рассолов при испарении 1000 г океанической воды до разных пределов сгущения**

| Содержания в растворе $MgCl_2$ | При испарении 1000 г океанической воды до | | | | | | | | Плотность твердой фазы, принятая при расчете объема |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 170‰ | | 200‰ | | 250‰ | | 300‰ | | |
| Плотность раствора | ($dp = 1{,}31$) | | ($dp = 1{,}32$) | | ($dp = 1{,}33$) | | ($dp = 1{,}36$) | | |
| Выделилось | г | мл | г | мл | г | мл | г | мл | |
| Кальцита | 0,134 | 0,05 | 0,134 | 0,05 | 0,134 | 0,05 | 0,134 | 0,05 | 2,7 |
| Гипса | 1,615 | 0,70 | 1,615 | 0,70 | 1,615 | 0,70 | 1,615 | 0,70 | 2,3 |
| Галита | 27,000 | 12,83 | 27,165 | 12,92 | 27,465 | 13,10 | 27,545 | 13,12 | 2,1 |
| Эпсомита | 1,73 | 1,02 | 2,260 | 1,35 | 3,33 | 1,98 | 4,01 | 2,38 | 1,7 |
| Сильвина | — | — | 0,263 | 0,132 | 0,603 | 0,303 | 0,743 | 0,373 | 1,99 |
| Всего твердых солей | 30,479 | 14,60 | 31,437 | 15,15 | 33,147 | 16,13 | 34,047 | 16,32 | |
| Осталось маточного рассола | 22,50 | 17,15 | 16,92 | 12,80 | 13,53 | 10,33 | 11,3 | 8,30 | |

Таблица 31

**Изменение объема маточных рассолов и выделяющихся из них солей при испарении в озерах Саки, Сасык-Сиваш и Северный Сиваш (по данным В. П. Ильинского [161, 162])** (расчет объема выделившихся солей произведен нами)

| Озеро Саки | | | Озеро Сасык-Сиваш | | | Залив Северный Сиваш | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкая фаза | | твердая фаза | жидкая фаза | | твердая фаза | жидкая фаза | | твердая фаза |
| плотность | объем, *мл* | объем, *мл* | плотность | объем, *мл* | объем, *мл* | плотность | объем, *мл* | объем, *мл* |
| 1,083 | 1000 | — | 1,066 | 1000 | — | 1,092 | 1000 | — |
| 1,107 | 755,6 | — | 1,101 | 665,2 | —[1] | 1,123 | 7695 | —[1] |
| 1,125 | 644,6 | —[1] | | | | | | |
| 1,141 | 531,2 | 0,65 | 1,108 | 608,4 | 0,44 | 1,143 | 657,4 | 0,12 |
| 1,179 | 424,8 | 0,93 | 1,162 | 379,1 | 1,46 | 1,163 | 539,5 | 1,37 |
| 1,224 | 371,9 | 1,48[2] | 1,220 | 267,6 | 1,90[2] | 1,217 | 363,0 | 1,95 |
| | | | | | | 1,283 | 348,4 | 2,07[2] |
| 1,231 | 327,1 | 1,75 | 1,231 | 165,2 | 17,72 | 1,241 | 179,5 | 28,6 |
| 1,240 | 221,9 | 17,86 | 1,252 | 102,6 | 27,27 | 1,281 | 86,5 | 41,66 |
| 1,251 | 160,3 | 26,87 | 1,273 | 73,6 | 31,31 | 1,297 | 74,5 | 43,35[3] |
| 1,273 | 124,8 | 31,81 | 1,291 | 59,7 | 33,08 | 1,307 | 62,0 | 44,40 |
| 1,297 | 98,9 | 35,3 | 1,900 | 56,4 | 33,46[3] | 1,325 | 40,9 | 45,87[4] |
| 1,307 | 87,1 | 33,81[3] | | | | | | |
| 1,332 | 45,9 | 49,93[4] | 1,308 | 52,8 | 34,11 | 1,332 | 25,7 | 54,79 |
| 1,361 | 36,4 | 53,29 | 1,321 | 39,9 | 38,07 | 1,344 | 20,6 | 57,3 |
| | | | 1,323 | 38,5 | 38,47 | 1,356 | 19,3 | 57,66 |
| | | | 1,325 | 37,7 | 38,77[4] | | | |
| | | | 1,336 | 27,1 | 43,64 | | | |
| | | | 1,344 | 23,4 | 44,22 | | | |
| | | | 1,350 | 22,2 | 45,05 | | | |
| | | | 1,361 | 21,3 | 45,30 | | | |

[1] Начало садки гипса.
[2] Начало садки галита.
[3] Начало садки эпсомита.
[4] Начало садки карналлита.

Кара-Богаз-Гола (рис. 67) объемы сравниваются к моменту начала кристаллизации эпсомита. Равенство объемов рассола и твердых солей приводит к тому, что подавляющая часть рассола оказывается распределенной между кристаллами выделившейся соли, которая кристаллизуется, как правило, не монолитной массой.

Простой расчет показывает, что для того, чтобы при указанных в табл. 30 соотношениях объемов жидких и твердых фаз весь рассол мог распределиться между кристаллами соли, пористость соляных отложений должна быть соответственно 54,0%, 48,0%, 38,8% и 38,2%.

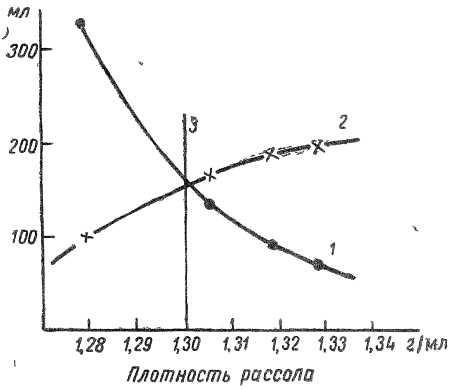



Рис. 67. Объемы маточных рассолов (*1*) и твердых солей (*2*) при испарении рассолов Кара-Богаз-Гола; (*3*) — начало кристаллизации эпсомита

Среди соляных отложений современных соляных озер пористость 30% не редкость. Следует еще учесть, что в соляной бассейн всегда вносится какое-то количество терригенного мелкодисперсного материала, образующего нередко целые прослои среди отложений солей и тем самым увеличивающего объем твердой фазы, причем этот мелкодисперсный материал удерживает значительно большее относительное количество рапы (порядка 50%). Поэтому в реальных соляных бассейнах объем жидкой фазы, распределенной между частицами твердой, будет заметно большим, и рапа скроется в соляных отложениях, не достигая начала кристаллизации калийных солей. Даже если вся рапа и не скрывается, то на поверхности остается столь небольшой ее слой, что он не может служить источником отложений калийных солей.

Соляные самосадочные водоемы, в которых летом поверхностная рапа полностью исчезает или слой ее становится исчезающе малым, широко распространены среди современных соляных озер во всех засушливых областях земного шара. К этой разновидности соляных озер относятся такие крупнейшие соляные озера, как оз. Баскунчак, Эльтон, Индерское,

Асмантай-Матай, Туз-Куль, оз. Сирлс и многие другие. В отечественной литературе этот вид озер получил название «сухих соляных озер» [8, 52, 131]. Этим термином, хотя он, может быть, и не вполне удачен, мы и будем в дальнейшем пользоваться.

Как следует из приведенного разбора, сухое озеро образуется в тот момент, когда соотношение объемов маточных рассолов и твердых солей в озере становится таковым, что подавляющая масса жидкой фазы — рапы озера оказывается распределенной между частицами твердых отложений и поверхностной рапы практически не остается.

Таким образом, *сухое соляное озеро есть естественная стадия развития всякого самосадочного водоема.* В соляных бассейнах океанического происхождения эта стадия наступает не позже начала кристаллизации калийных солей. Как уже отмечалось, в зависимости от количества внесенного терригенного материала, стадия сухого озера может наступить и раньше. Следовательно, чтобы познать условия образования месторождения калийных солей, необходимо ближе познакомиться со спецификой сухих самосадочных бассейнов. Это тем более существенно, что естественная система из твердых солей и пропитывающего их рассола, существующая в условиях поверхности Земли, обладает рядом особенностей.

## § 16. СУХОЕ СОЛЯНОЕ ОЗЕРО

В качестве примера, на котором удобно познакомиться с особенностями режима сухих соляных озер, рассмотрим оз. Индерское, расположенное в Гурьевской области Казахской ССР. Озеро Индерское изучалось нами в 1932—1933 гг. и затем более подробно в 1939—1942 гг. [53]. Площадь озера 120 *км*$^2$. Питается оно водами, размывающими расположенные рядом отложения соляного купола, поднятые на поверхность. Хотя это озеро и не морского происхождения, но достаточно типично по своему режиму, чтобы охарактеризовать этот вид озер.

Зимой озеро покрыто поверхностной рапой слоем до 0,5 *м*. Начиная с апреля испарение превышает приток, уровень рапы в озере начинает резко падать и обычно уже в мае — начале июня сравнивается с уровнем соляных отложений, которыми заполнена котловина озера. Мощность солевых отложений (галит с примесью гипса) в северной части озера, по данным В. В. Микицинского, превышает 30 *м*.

В табл. 32 и на рис. 68 представлены результаты наблюдений за уровнем рапы и соли в озере Индерском по гидромет-

Таблица 32

**Уровень рапы и соли в 1939—1941 гг. на оз. Индерском (среднемесячные величины)**

| Месяцы | Уровень, *см* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1939 г. | | 1940 г. | | 1941 г. | |
| | рапа | соль | рапа | соль | рапа | соль |
| Январь | — | — | — | — | 60 | 48 |
| Февраль | — | — | — | — | 73 | 45 |
| Март | — | — | — | — | 75 | 44 |
| Апрель | 57,2 | 45,7 | 50 | 47 | 74 | 43 |
| Май | 48,4 | 46,0 | 51 | 49 | 58 | 44 |
| Июнь | 44,4 | 45,2 | 45 | 50 | 53 | 45 |
| Июль | 43,2 | 48,1 | 43 | 51 | 47 | 46 |
| Август | 39,4 | 48,0 | 43 | 51 | 47 | 46 |
| Сентябрь | 45,9 | 48,1 | 44 | 51 | 48 | 46 |
| Октябрь | 45,9 | 47,6 | 53 | 49 | 57 | 46 |
| Ноябрь | — | — | 56 | 48 | 63 | 46 |
| Декабрь | — | — | 71 | 48 | 69 | 45 |

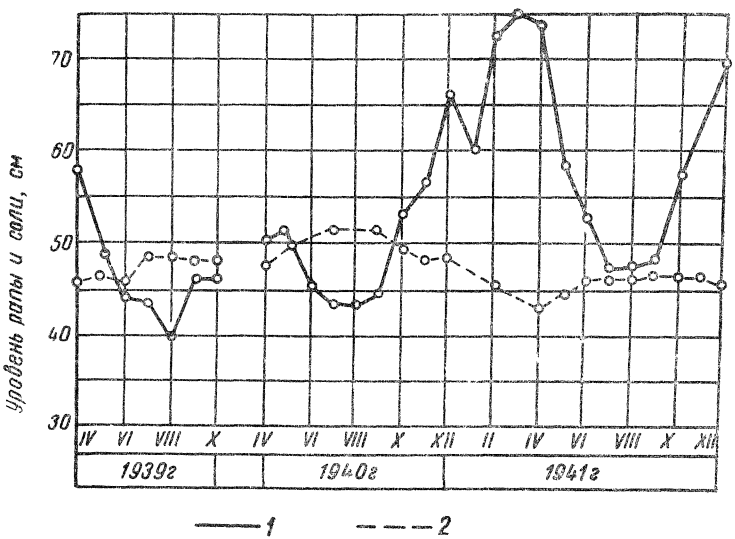



Рис 68 Среднемесячный уровень рапы и соли на оз. Индерском за 1939—1941 гг.:
*1*—рапа; *2*—соль

посту в районе метеостанции (северо-западный берег озера), проведенных совместно с Я. И. Тычино в 1939—1941 гг. [334]. Суточный ход изменения уровня рапы и соли для летних месяцев 1939 г. приведен на рис. 69.

Весьма примечателен тот факт, что, сравнявшись с солью, уровень рапы не останавливается, а продолжает падать и опускается ниже уровня соли на несколько сантиметров (до 10—12 *см*). Следовательно, с уходом рапы под соль испарение не прекращается. Это побудило нас с Я. И. Тычино сделать попытку измерить испарение рапы с поверхности соляного пласта. Из нескольких методов, испытанных нами, описываемый ниже оказался наиболее приемлемым. Наблюдения велись на соляном озере в специальном испарителе, врезанном в соль.

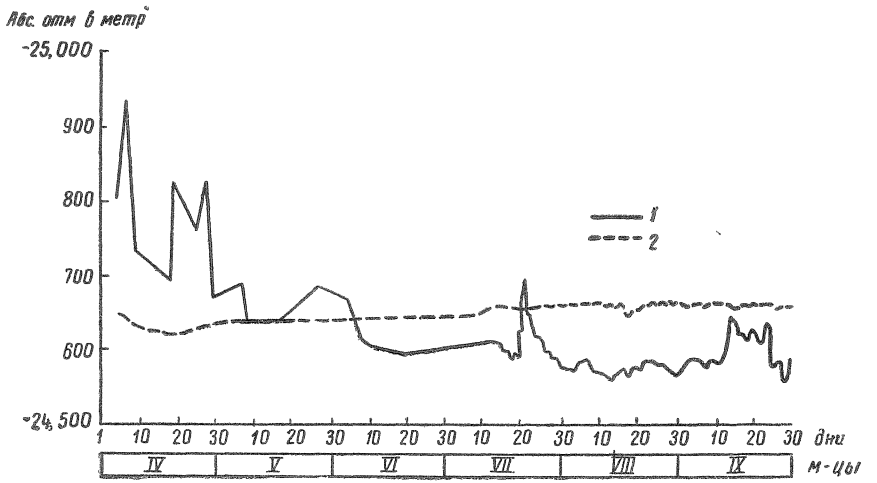



Рис. 69. Суточный ход изменения уровня рапы и соли в оз. Индерском [72]:

*1*—уровень рапы озера, *2*—уровень соли

Испаритель площадью 446,4 *см*$^2$ и глубиной 7 *см* (стеклянный) заполнялся монолитом соли с ненарушенной структурой (новосадка галита с примыкающими слоями старосадки). Монолит соли вырезался здесь же и аккуратно подгонялся по размерам испарителя. Рапа в испаритель наливалась с помощью специальной груши до такого же уровня, как в озере После этого испаритель взвешивался на весах и погружался в специально сделанное по его размерам углубление в соляном пласте. Уровень соли в испарителе и в озере был одинаковым. Количество испарившейся воды определялось взвешиванием на весах ежедневно в 7 час. 30 мин. утра и в 19 час. 30 мин. вечера. Как показали замеры, температура поверхно-

сти соли в испарителе и на соседних участках озера всегда была одинаковой. Поэтому в дальнейшем наблюдения за температурой новосадки велись на специальной площадке, расположенной неподалеку от испарителя.

Одновременно с наблюдениями за испарением с поверхности соли производились наблюдения за испарением с открытой поверхности озерной рапы в испарителе ГГИ, погруженном в грунт на берегу озера. Наблюдения проводились с мая по сентябрь 1940 г. Результаты этих наблюдений приведены в табл. 33.

Таблица 33

**Испарение (в *мм*) с поверхности новосадки галита и с открытой поверхности рапы по наблюдениям на озере Индерском [334]**

| Месяцы | Май | Июнь | Июль | Авг | Сент | За весь период |
|---|---|---|---|---|---|---|
| С поверхности соли . . . . | 0,12 | 1,89 | 1,22 | 1,72 | 0,31 | 5,3 |
| С открытой поверхности рапы . . . . . | 97,0 | 187,0 | 240,0 | 227,0 | 142,0 | 896,0 |

Из этих данных следует, что уход рапы под соль замедляет испарение почти в 170 раз. С момента перехода озера в стадию сухого темп увеличения концентрации поверхностной рапы, а следовательно, и общий темп развития озера и накопления твердых отложений резко замедляется. В таком озере, превращающемся в летнее время в толщу солей, пропитанных рапой, характер процессов должен быть каким-то своим, свойственным именно для данного типа соляных самосадочных водоемов.

Большинство процессов в сухих озерах уже идет в рапе, пропитывающей донные соляные отложения, но изменения состава поверхностной рапы и в сухих озерах по-прежнему являются побудителями возникновения процессов развития озера.

Для выяснения особенностей режима и развития сухого озера нами проведено изучение годичного цикла изменения состава поверхностной и донной рапы оз. Индерского.

Впервые годичный цикл поверхностной рапы оз. Индерского изучался И. Б. Фейгельсоном и А. А. Кожевниковой в 1938 г. [339]. Наблюдения велись в двух точках у северного берега, где всегда есть поверхностная рапа, образующаяся от

впадающих в этих местах в озеро источников. Поэтому полученные данные не являются типичными для жизни всего озера.

В 1939—1940 гг. нами были организованы наблюдения за составом поверхностной и донной рапы в центральной части озера у скважин № 1 и № 13. В первой точке отбирались пробы поверхностной рапы, а в те периоды, когда ее не было, бралась проба с поверхности донной рапы в специально вырубавшейся в отложениях соли лунке и проба рапы с глубины 30 *м* (скв. № 1 не была обсажена трубами). Во второй точке также бралась проба поверхностной рапы или с поверхности донной рапы и пробы с глубин 10, 20 и 30 *м* из скважин 13 *а*, 13 *б* и 13, имевших каждая соответственную глубину: 10, 20 и 30 *м*. Это дало возможность проследить за изменением состава рапы по глубине. Здесь мы приводим выборочные данные, необходимые для уяснения режима сухого озера (подробно см. [46, 53]).

Поверхностная рапа в оз. Индерском, как уже отмечено, постоянно держится только у северного берега, против двух главных групп источников — Аще-Булак и Садыик-Булак на востоке и Телеп-Булак — на западе. Остальная часть озера лишь периодически покрывается рапой. Появляется поверхностная рапа на всем озере с конца октября — начала ноября (22/X—1939 г., 29/XI—1940 г.) и держится обычно до конца мая — начала июня (8/VI—1939 г., 24/V—1940 г.). Летом, после дождей, поверхностная рапа появляется на 1—2 дня, но быстро исчезает.

Не останавливаясь на разборе цикла изменения состава поверхностной рапы, постоянно присутствующей в двух понижениях у северного берега, который сводится к некоторому концентрированию летом, с садкой галита, и разбавлению зимой [53], рассмотрим характер изменения состава поверхностной или поверхностной части донной рапы (в табл. 34 донная рапа с глубины 0 *м*) и донной рапы на глубине 30 *м*.

В табл. 34 приведены анализы поверхностной рапы с 1882 по 1939 г., принадлежащие разным исследователям, и выборочные данные наблюдений автора и его сотрудников за изменением состава поверхностного слоя донной рапы оз. Индерского и донной рапы с глубины 30 *м*. Донная рапа озера Индерского имеет следующий состав (в % от суммы солей): $NaCl$ — 77,75; $MgCl_2$ — 13,56; $KCl$ — 5,85; $MgSO_4$ — 1,54; $CaSO_4$ — 0,71; $Ca(HCO_3)_3$ — 0,69; $NaBr$ — 0,15 при концентрации 26,79%.

Ввиду низкого содержания в рапе озера $MgSO_4$ и относительно высокого содержания $KCl$, целесообразно для анализа

**Состав поверхностных и донных рассолов оз. Индерского, пересчитанный для нанесения на диаграмму**

| № п/п | Проба | Автор | Дата | вес. % от суммы хлоридов | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $MgCl_2$ | KCl | NaCl |
| 1 | Поверхностная рапа | И. Д. Шредер | 1882 | 17,7 | 6,7 | 75,6 |
| 2 | » » | В. П. Радищев | 17.X 1929 | 14,2 | 7,0 | 78,8 |
| 3 | » » | М. Г. Валяшко и И. Н. Лепешков | 24.VIII 1933 | 15,6 | 7,7 | 76,7 |
| 4 | » » | М. Г. Валяшко и сотрудники | 10.XII 1938 | 19,0 | 7,2 | 73,8 |
| 5 | Поверхностный слой донной рапы с глубины 0 *м* | » » | 15.II 1939 | 10,4 | 5,1 | 84,5 |
| 6 | » » | » » | 30.IV 1939 | 11,6 | 7,0 | 81,4 |
| 7 | » » | » » | 18.V 1939 | 11,2 | 6,7 | 82,10 |
| 8 | » » | » » | 16.VIII 1939 | 13,5 | 7,2 | 79,3 |
| 9 | » » | » » | 20.X 1939 | 13,7 | 6,8 | 79,5 |
| 10 | » » | » » | 10.XI 1939 | 10,3 | 5,9 | 83,8 |
| 11 | Донная рапа с глубины 30 *м* | » » | 22.V 1939 | 15,0 | 7,2 | 73,8 |
| 12 | » | » » | 3.VIII 1939 | 14,2 | 7,6 | 78,2 |
| 13 | » | » » | 25.XI 1939 | 15,3 | 7,8 | 76,9 |

физико-химических процессов, протекающих в озере, на первых стадиях концентрирования пользоваться системой $Mg^{··}$, $Na^{·}$, $K^{·}$, $Cl'$, $H_2O$. Только начиная с садки карналлита следует прибегать уже к обычной морской пятикомпонентной системе [46].

На рис. 70 изображена часть солевой проекции системы $NaCl—KCl—MgCl_2—H_2O$, примыкающая к вершине галита.

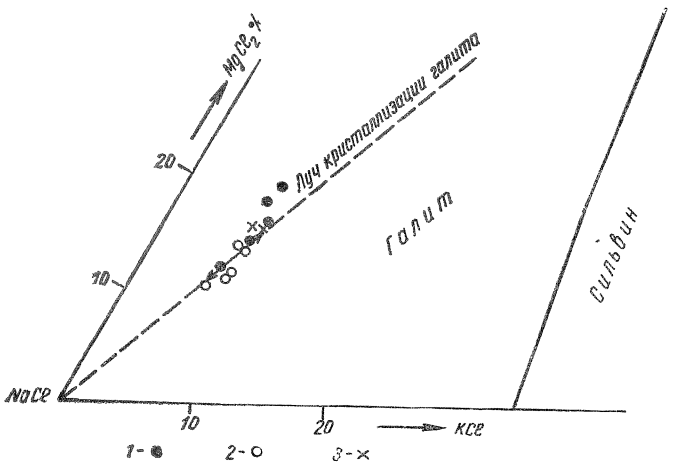



Рис. 70. Годичный цикл изменения состава рапы оз. Индерского [46]:

*1*—поверхностная рапа; *2*—донная рапа с глубины 0 *м*; *3* — донная рапа с глубины 30 *м*

Фигуративная точка состава донной рапы с глубины 0 *м* (поверхность) попадает в поле кристаллизации галита и в весенне-летнее время перемещается вдоль луча кристаллизации галита, удаляясь от вершины последнего. Зимой же снова возвращается в исходное положение. Таким образом, физико-химический годичный цикл заключается в кристаллизации галита летом и его обратном растворении зимой *.

---

* Более детальное исследование годичного цикла показало [53], что в зимнее время при охлаждении рапы ниже —3° начинает выделяться в данную фазу гидрогалит ($NaCl \cdot 2H_2O$), иногда в сильный мороз вместе с мирабилитом. Но оба эти минерала вносят в состав рапы весьма кратковременные и обратимые изменения, и потому мы их здесь не рассматриваем.

Поверхностная рапа, судя по анализам, может летом достигать более высоких концентраций, чем верхние слои донной.

Данные анализов проб рапы, отобранных в годичном цикле из скв. 13, 13а и 13б, и поверхностной рапы в этом месте позволяют решить вопрос о характере изменений в составе рапы по глубине.

В табл. 35 представлено содержание в рапе ионов $SO_4''$, $Cl'$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, характеризующее периоды интенсивного испарения и интенсивного разбавления.

На рис. 71 по оси ординат отложена глубина, а по оси абсцисс содержание отдельных ионов. Эти данные показывают, что летом (16—20/VIII) на всех глубинах имелась одна и та же концентрация выбранных для характеристики трех ионов, а 10/XI на глубинах 10, 20 и 30 *м* концентрация по-прежнему сохранялась одинаковой и той же, что и летом, но в поверхностном слое наблюдается снижение концентрации $Mg^{\cdot\cdot}$ и $SO_4''$ при некотором увеличении $Cl'$. Это

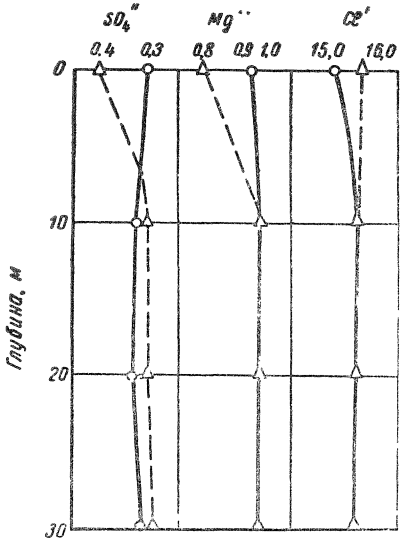



Рис. 71. Изменение содержания $SO_4''$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cl'$ в донных рассолах оз. Индерского на различных глубинах в августе и ноябре 1939 г.

Таблица 35

**Состав рассолов оз. Индерского на разных глубинах в 1939 г.**

| Дата отбора | Глубина от поверхности, *м* | вес. % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $SO_4''$ | $Cl'$ | $Mg^{\cdot\cdot}$ |
| 16/VIII 1939 г. . . | 0 | 0,49 | 15,67 | 0,97 |
| 20/VIII 1939 г. . . | 10 | 0,47 | 16,00 | 0,99 |
| » | 20 | 0,47 | 16,07 | 1,01 |
| » | 30 | 0,48 | 16,00 | 1,02 |
| 10/XI 1939 г. . . . | 0 | 0,39 | 16,14 | 0,77 |
| » | 10 | 0,49 | 16,03 | 1,00 |
| » | 20 | 0,50 | 16,05 | 1,00 |
| » | 30 | 0,49 | 16,03 | |

связано с растворением в дождевой воде новосадки галита и с тем, что поверхностная рапа не успевает выровнять свою концентрацию по другим компонентам. Эти данные показывают, что состав донной рапы остается практически постоянным. В табл. 36 приведены анализы донной рапы с глубины 30 *м* из скважины 1 для апреля, июля и ноября, показывающие очень небольшие колебания состава рапы.

Таблица 36

**Состав донной рапы оз. Индерского на глубине 30 *м*. Пробы отобраны из скв. 1 в 1939 г.**

| Дата отбора | Плотность, *г/мл* | вес. % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | NaBr | сумма солей |
| 29/IV | 1,215 | 0,22 | 0,47 | 3,90 | 1,87 | 20,28 | 0,04 | 26,86 |
| 1/VII | 1,215 | 0,22 | 0,42 | 3,51 | 1,70 | 20,89 | 0,04 | 26,82 |
| 10—25/XII | 1,214 | 0,22 | 0,41 | 3,82 | 1,90 | 20,62 | 0,05 | 27,09 |

При нанесении фигуративных точек состава донной рапы с глубины 30 *м* на диаграмму, где нанесен цикл поверхностного ее слоя (см. рис. 70), оказывается, что фигуративные точки располагаются на том же луче кристаллизации, причем не удается уловить какого-либо закономерного изменения их положения в течение года. Правильнее рассматривать состав донной рапы постоянным, колеблющимся около какого-то среднего.

Эта же диаграмма показывает, что донные межкристальные рассолы с глубины 30 *м* по своему составу отвечают максимальным концентрациям поверхностных слоев донной или поверхностной рапы. Поэтому мы вправе рассматривать донные рассолы, как сконцентрированные испарением поверхностные рассолы, опустившиеся на дно. Но так как испарение поверхностных слоев донных рассолов, опускающихся летом ниже уровня соли, замедляется почти в 200 раз, то также резко замедляется и развитие самого озера. За 60 лет, прошедших с момента первого анализа И. Ф. Шредера, состав рапы озера практически не изменился, в то время как за какие-нибудь 10—15 лет состав карабогазской рапы прошел чуть ли не всю диаграмму.

Состав поверхностной и донной рапы Индерского озера находится в поле кристаллизации галита и в годичном цикле в нем не выделяется других солей (если не считать гидрогали-

та и мирабилита, см. примеч. на стр. 208). Поэтому представляло интерес проверить наши выводы на каком-либо другом озере, где происходит кристаллизация не только галита, но и магнезиальных солей. С этой точки зрения весьма интересно исследование годичного цикла поверхностной и межкристальной рапы оз. Эльтон, проведенное Эльтонской экспедицией Института галургии в период 1948—1951 гг. под руководством

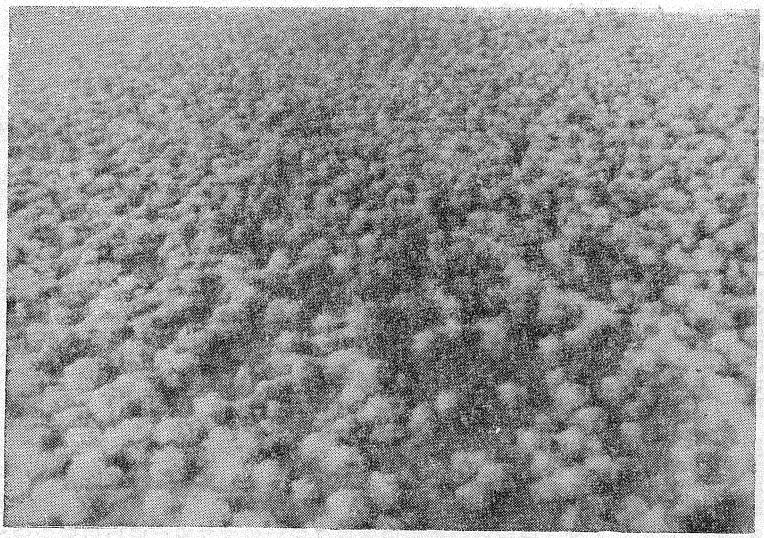


Рис. 72. Кристаллизация гексагидрита на поверхности оз. Эльтон весной 1949 г. (фото автора)

Г. А. Васильева при консультации автора. Ниже приводим данные, заимствованные из диссертации Г. А. Васильева [79—82].

В годичном цикле поверхностной рапы оз. Эльтон могут выделяться следующие соли: галит, эпсомит, гексагидрит, карналлит, бишофит *.

Последние две соли — карналлит и бишофит, являясь продуктами самых конечных стадий концентрирования, выделяются в наиболее жаркое время и то не каждый год. При первом же увлажнении они снова растворяются.

* Годичный цикл оз. Эльтон впервые изучался в 1928—1929 гг. В. П. Радищевым, а с 1932 по 1938 г. Саратовской соляной станцией под руководством И. Б. Фейгельсона [300, 337].

Химический состав поверхностной рапы оз. Эльтон за период с 1948—1950 гг. по данным Эльтонской ГРП ВНИИГ'а

Таблица 37

| № п/п | Год | Месяц | Плотность | вес %. | | | | | | | | Индексы для нанесения на квадратную диаграмму | | Индексы для нанесения на треугольную диаграмму | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Mg(HCO_3)_2$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | NaCl | KCl | $MgBr_2$ | сумма солей | $K_{мК}=\frac{MgSO}{MgCl_2}$ | $Mg''$ | $SO_4''$ | $Mg''$ | $2K'$ | $SO_4''$ |
| 1 | 1948 | IX | 1,2704 | 0,286 | 5,57 | 18,96 | 4,24 | 0,500 | 0,146 | 29,72 | 0,29 | 86,2 | 16,2 | 83,20 | 1,15 | 15,65 |
| 2 | | X | 1,256 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3 | | XI | 1,225 | 0,190 | 4,22 | 11,60 | 10,52 | 0,331 | 0,089 | 26,96 | 0,36 | 63,2 | 14,1 | 81,0 | 1,13 | 17,87 |
| 4 | | XII | 1,221 | 0,182 | 4,12 | 11,24 | 10,75 | 0,246 | 0,088 | 26,64 | 0,37 | 62,0 | 13,8 | 81,0 | 0,90 | 18,10 |
| 5 | 1949 | I | 1,224 | 0,176 | 3,08 | 10,85 | 12,23 | 0.334 | 0,077 | 26,76 | 0,28 | 56,5 | 10,11 | 83,4 | 1,31 | 15,29 |
| 6 | | II | 1,197 | 0,127 | 2,98 | 6,11 | 13,72 | 0,225 | 0,056 | 23,22 | 0,49 | 45,0 | 12,5 | 77,8 | 1,30 | 20,9 |
| 7 | | III | 1,223 | 0,129 | 3,10 | 9,18 | 13,91 | 0,278 | 0,068 | 26,68 | 0,34 | 52,3 | 11,0 | 81,7 | 1,30 | 17,0 |
| 8 | | IV | 1,219 | 0,141 | 2,63 | 8,1 | 15,41 | 0,269 | 0,61 | 26,63 | 0,32 | 44,5 | 9,05 | 83,1 | 1,4 | 15,5 |
| 9 | | V | 1,232 | 0,151 | 3,08 | 8,18 | 15,32 | 0,288 | 0,066 | 27,09 | 0,38 | 45,6 | 10,46 | 80,2 | 1,4 | 18,4 |
| 10 | | VI | 1,269 | 0,134 | 5,31 | 14,84 | 8,45 | 0,446 | 0,113 | 29,31 | 0,36 | 72,8 | 16,0 | 81,1 | 1,2 | 17,7 |
| 11 | | VII | 1,299 | 0,318 | 6,29 | 16,33 | 6,91 | 0,570 | 0,130 | 30,56 | 0,38 | 78,2 | 18,2 | 80,2 | 1,4 | 18,4 |
| 12 | | VIII | 1,301 | 1,301 | 3,62 | 23,77 | 0,99 | 0,791 | 0,174 | 29,66 | 0,15 | 95,2 | 10,25 | 89,0 | 1,7 | 9,3 |
| 13 | | IX | 1,344 | 0,329 | 4,02 | 31,92 | 0,40 | 0,294 | 0,234 | 37,23 | 0,12 | 98,5 | 9,20 | 91,0 | 0,5 | 8,5 |
| 14 | | X | 1,280 | 0.239 | 2,51 | 22,13 | 1,58 | 0,652 | 0.166 | 27,29 | 0,11 | 93,5 | 7,72 | 91,2 | 1,6 | 7,2 |
| 15 | | XI | 1,246 | 0,267 | 2,97 | 20,52 | 3,33 | 0,730 | 0,151 | 27,98 | 0,14 | 87,7 | 9,02 | 89,3 | 1,8 | 8,9 |
| 16 | | XII | 1,210 | 0,232 | 3,83 | 16,09 | 4,37 | 0,635 | 0,115 | 25,28 | 0,24 | 82,2 | 13,1 | 84,9 | 1,8 | 13,3 |
| 17 | 1950 | I | 1,159 | 0,206 | 2,04 | 12,45 | 4,09 | 0,446 | 0,090 | 19,32 | 0,16 | 79,5 | 9,15 | 88,8 | 1,8 | 9,4 |
| 18 | | II | 1,134 | 0,146 | 2,37 | 5,64 | 6,56 | 0.256 | 0,056 | 15,03 | 0,42 | 57,8 | 14,4 | 78,5 | 1,7 | 19,8 |
| 19 | | III | 1,197 | 0,149 | 3,47 | 7,60 | 11,86 | 0.290 | 0,052 | 23,43 | 0,46 | 51,2 | 13,6 | 78,0 | 1,36 | 20,64 |
| 20 | | IV | 1,228 | 0,160 | 3,55 | 7,91 | 15,33 | 0,314 | 0,067 | 27,33 | 0,45 | 45,9 | 12,0 | 78,2 | 1,5 | 20,3 |
| 21 | | V | 1,258 | 0,331 | 5,63 | 12,96 | 7,42 | 0,563 | 0,101 | 27,01 | 0,43 | 73,4 | 18,6 | 78,5 | 1,6 | 19,9 |
| 22 | | VI | 1,298 | 0,341 | 5,37 | 21,34 | 3,23 | 0,798 | 0,153 | 31,15 | 0,25 | 89,0 | 14,8 | 84,3 | 1,7 | 14,0 |
| 23 | | VII | 1,319 | 0,353 | 5,46 | 25,82 | 0,92 | 0.948 | 0,187 | 33,70 | 0,21 | 95,8 | 13,7 | 86,2 | 1,7 | 12,1 |
| 24 | | VIII | 1,327 | 0,320 | 4.12 | 30,11 | 0,41 | 0,397 | 0,222 | 35,59 | 0,14 | 98,5 | 9,6 | 90,5 | 0,7 | 8,8 |
| 25 | | IX | 1,323 | 0,244 | 3,92 | 28,39 | 0,82 | 0,658 | 0,211 | 34,26 | 0,14 | 96,7 | 9,55 | 90,2 | 1,2 | 8,6 |
| 26 | | X | 1,265 | 0,196 | 4,44 | 19,38 | 4,22 | 0,896 | 0,142 | 29,29 | 0,23 | 85,2 | 13,0 | 85,0 | 2,1 | 12,9 |
| 27 | | XI | 1,241 | 0,199 | 4,62 | 11,47 | 10,85 | 0,496 | 0,093 | 27,74 | 0,40 | 62,4 | 15,0 | 79,4 | 1,5 | 21,0 |
| 28 | | XII | 1,216 | 0,163 | 2,87 | 10,34 | 10,27 | 0,466 | 0,081 | 25,15 | 0,37 | 60,9 | 13,9 | 80,0 | 1,8 | 18,2 |

Гексагидрит кристаллизуется в озере почти ежегодно в колоссальных количествах (рис. 72), но ввиду того, что слой поверхностной рапы очень мал — всего несколько сантиметров, он не может предохранить выпавший гексагидрит от растворения первыми осенними дождями. При небольших осадках и быстром похолодании гексагидрит гидратируется в эпсомит, который кристаллизуется в озере в отдельные годы осенью. При сильных разбавлениях поверхностной рапы она, растворяя новосадку галита, обогащается последним, и зимой из нее кристаллизуется мирабилит.

В табл. 37 и на диаграммах рис. 73, *а* и *б* приведены данные изменения состава поверхностной рапы оз. Эльтон за 1948—1950 гг. Как следует из них, после садки галита и гексагидрита рапа достигает (август, сентябрь) эвтоники, идет садка карналлита и бишофита, что мы имели возможность наблюдать при посещении озера в сентябре 1949 г.

Бишофит кристаллизовался на поверхности рапы обычно при сильном ветре в сухое время и собирался у заборни соли. В местах, где слой рапы оказывался больше, удавалось собрать хорошие кристаллы бишофита в несколько сантиметров длиной. Вместе с бишофитом кристаллизовались гексагидрит, галит и карналлит.

Таблица 38

**Изменение состава донной рапы оз. Эльтон на различных глубинах**

| Дата | Глубина, *м* | вес. % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *d* | $Mg(HCO_3)_2$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | NaCl | KCl | $MgBr_2$ | Сумма |
| 12/VIII-1949 | 0 | 1,2769 | 0,301 | 3,62 | 23,77 | 0,99 | 0,791 | 0,174 | 29,66 |
| 11/VIII-1949 | 2 | 1,2597 | 0,083 | 4,21 | 19,70 | 4,02 | 0,477 | 0,143 | 28,65 |
| 11/VIII-1949 | 5 | 1,2630 | 0,067 | 4,04 | 20,41 | 3,76 | 0,492 | 0,146 | 28,92 |
| 12/VIII-1949 | 8 | 1,2640 | 0,067 | 3,85 | 20,51 | 4,02 | 0,492 | 0,150 | 29,10 |
| 12/VIII-1949 | 11 | 1,2626 | 0,067 | 0,04 | 20,40 | 3,91 | 0,488 | 0,149 | 29,69 |

В табл. 38 приведены результаты определения состава донной рапы оз. Эльтон по скважине 23*к* в августе 1949 г. на различных глубинах. Как следует из приведенных данных, донная рапа на всех глубинах имеет одинаковый состав, так же как и рапа оз. Индерского. Только здесь она оказывается более сгущенной.

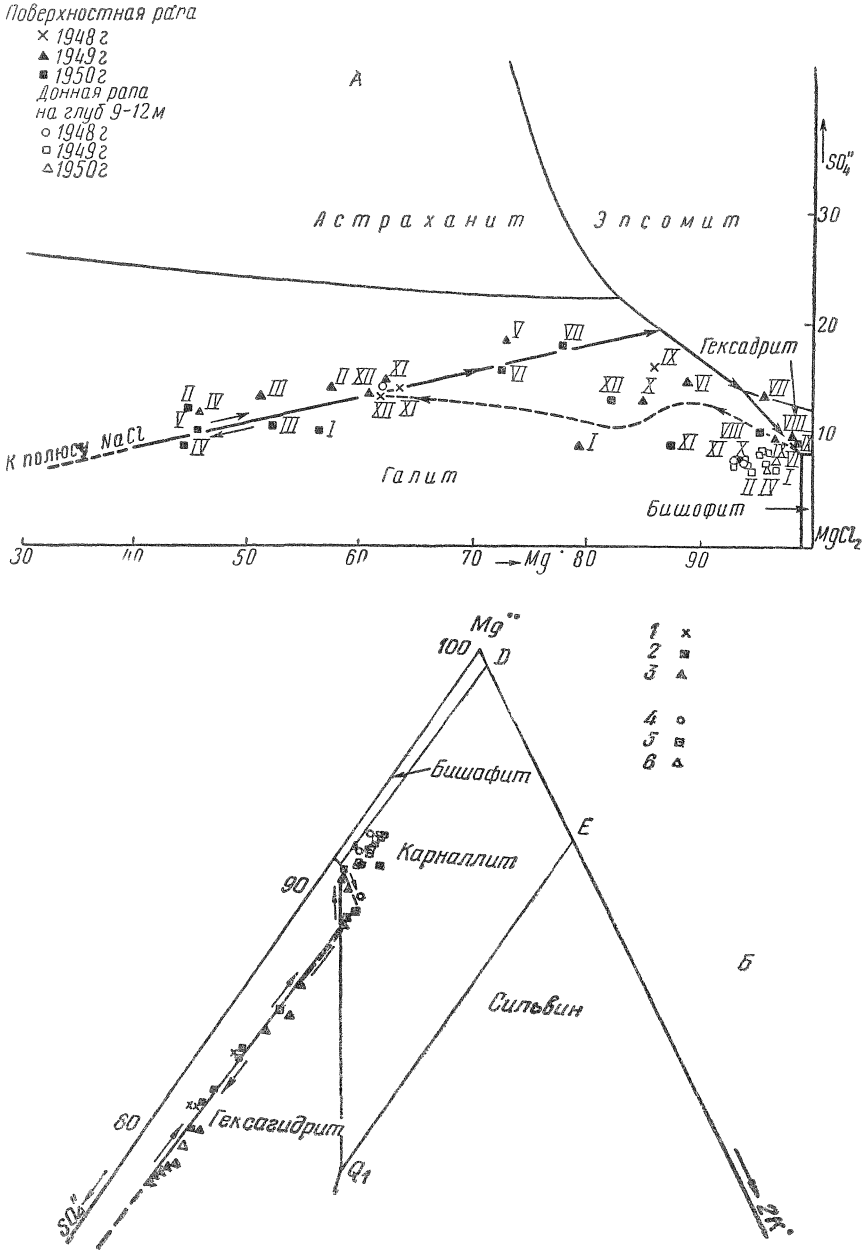



Рис. 73. Годичный цикл изменения состава поверхностной и донной рапы оз. Эльтон в период 1948—1950 гг

*А*) в проекции на диаграмму системы $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$.
поверхностная рапа:
*1*—1948 г.; *2*—1949 г.; *3*—1950 г.; донная рапа на глубине 9—12 *м*:
*4*—1948 г.; *5*—1949 г.; *6*—1950 г;

*Б*) в проекции на солнечную диаграмму поверхностная рапа:
*1*—1948 г.; *2* — 1949 г.; *3* — 1950 г.; донная рапа на глубине 9—12 *м*:
*4*—1948 г.; *5*—1949 г.; *6*—1950 г.

**Состав донной рапы оз. Эльтон на глубине 9—12,8 *м* по данным анализа проб из скважины 23К**

| № п/п | Дата отбора пробы | Глубина отбора пробы | Плотность | вес. % | | | | | | | Индексы для нанесения на диаграмму | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | четверной системы | | пятерной системы | | |
| | | | | $Mg(HCO_3)_2$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | NaCl | KCl | $MgBr_2$ | Сумма солей | $Mg^{\cdot}$ | $SO_4^{''}$ | $Mg$ | $2K^{\cdot}$ | $SO_4^{''}$ |
| | 1948 г. | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 26/XI | 0,135 | 1,2241 | 0,194 | 4,86 | 11,47 | 10,83 | 0,374 | 0,092 | 27,33 | 62,23 | 14,38 | 80,18 | 1,28 | 18 54 |
| 2 | 17/XI | 12,7 | — | 0,065 | 2,84 | 24,59 | 2,23 | 0,288 | 0,174 | 30,14 | 93 06 | 7,79 | 91,70 | 0,62 | 7 68 |
| 3 | 15/XII | 12,8 | 1,2635 | 0,065 | 2,72 | 24,83 | 1,95 | 0,269 | 0,173 | 30,02 | 93,9 | 7,5 | 92,07 | 0,59 | 7,34 |
| | 1949 г. | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 17/I | 12,8 | 1,2732 | 0,061 | 2,51 | 25,84 | 1,03 | 0,462 | 0,173 | 30,08 | 96,7 | 6,9 | 92,47 | 0,95 | 6,58 |
| 5 | 13/III | 11,9 | 1,2730 | 0,052 | 2,47 | 25,02 | 1,88 | 0,446 | 0,176 | 30,06 | 94,5 | 6,78 | 92,34 | 0,98 | 6,68 |
| 6 | 16/IV | 11,9 | 1,2737 | 0,054 | 2,59 | 24,79 | 2,19 | 0,420 | 0,174 | 30,23 | 93,0 | 7,10 | 92,06 | 0,92 | 7,02 |
| 7 | 13/V | 11,9 | 1,2734 | 0,049 | 2,67 | 25,53 | 1,16 | 0,433 | 0,175 | 30,03 | 95,9 | 7,38 | 91,99 | 0,93 | 7,08 |
| 8 | 14/VI | 11,9 | 1 2740 | | | | | | | | | | | | |
| 9 | 14/VII | 11,9 | 1,2755 | 0 061 | 3,03 | 25,37 | 1,12 | 0,440 | 0,172 | 30,21 | 95,4 | 8.30 | 91,18 | 0,94 | 7,88 |
| 10 | 15/IX | 11,9 | 1,2765 | 0,055 | 2,63 | 24,94 | 1,70 | 0,458 | 0,175 | 29,98 | 94,0 | 7,25 | 91,96 | 0,97 | 7,07 |
| 11 | 15/X | 11,9 | 1,2761 | 0,069 | 3,00 | 24,98 | 1,20 | 0,450 | 0,172 | 29,88 | 95,3 | 8,27 | 91,15 | 0,95 | 7,90 |
| 12 | 14/XI | 11,9 | 1,2762 | 0,063 | 2,76 | 24,87 | 1,78 | 0,467 | 0,173 | 30,12 | 94,0 | 7,57 | 91,62 | 1,00 | 7,38 |
| 13 | 15/XII | 11,9 | 1,2782 | 0,049 | 3,07 | 25,65 | 0,94 | 0,421 | 0,174 | 30,32 | 96,0 | 8,31 | 91,2 | 0,90 | 7,9 |
| | 1950 г. | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | 15/IV | 9,0 | 1,2734 | 0,057 | 2,52 | 25,30 | 1,06 | 0,431 | 0,174 | 29,55 | 96,0 | 7,0 | 92,4 | 0,94 | 6,7 |
| 15 | 15/V | 9,0 | 1,2734 | 0,057 | 2,54 | 25,45 | 0,79 | 0,431 | 0,174 | 29,45 | 96,6 | 7,07 | 92,3 | 0,93 | 6,8 |
| 16 | 12/VIII | 11,0 | 1,2626 | 0,067 | 4,04 | 20,40 | 3,91 | 0,488 | 0,149 | 29,69 | | | | | |
| 17 | 16/VI | 9,0 | 1,2739 | 0,057 | 2,72 | 28,34 | 0,81 | 0,429 | 0,172 | 29,54 | 96,6 | 7,45 | 92,0 | 0,9 | 7,1 |

В табл. 39 приведены данные по изменению состава донной рапы оз. Эльтон на глубине 9—12,8 *м* в скв. 23*к* в годичном цикле, которые нанесены на диаграммы рис. 73, *а* и *б*.

Как следует из их рассмотрения, и здесь состав донных рассолов на этой глубине остается практически постоянным и приближается к максимальным концентрациям поверхностной рапы в годичном цикле.

Слой поверхностной рапы в оз. Эльтон к моменту достижения максимальных концентраций остается всего несколько сантиметров и только в некоторых частях озера (например, у северного берега) он немного больше.

Первыми осенними дождями обычно растворяются все выпавшие летом магнезиальные и калийные соли, так как небольшой слой поверхностной рапы не может предохранить их от растворения. За ним идет растворение галита. Следовательно, на поверхности озера не могут образоваться и сохраниться отложения калийных и магнезиальных солей. Даже выпавший летом галит очень часто растворяется зимой. Об этом говорят наблюдения за приростом соли, проведенные Я. И. Тычино и автором на оз. Индерском, а также наблюдения на оз. Эльтон.

В табл. 40 представлены суммарные данные прироста и растворения новосадки на оз. Индерском *.

Таблица 40

**Прирост и растворение новосадки галита в оз. Индерском по данным наблюдений в 1940—1942 гг. [334]**

| Годы | Наросло *см* (+) | Растворилось *см* (—) | Баланс ± *см* |
|---|---|---|---|
| 1940 | 2,9 | 3,1 | —0,2 |
| 1941 | 5,7 | 9,3 | —3,6 |
| 1942 | 7,8 | 8,6 | —0,8 |
| Итого: | 16,4 | 21,0 | —4,6 |

* Методика наблюдений на озерах Индерском и Эльтон была одинаковой. На наблюдательной площадке выбиралось место с ненарушенным слоем новосадки. В этом месте забивалась железная скоба в виде буквы П. На горизонтальной части скобы, возвышавшейся над солью на 40—50 *см*, в двух-трех местах делались запилы вертикальных линий. Замер велся точно около этих запилов специальной линейкой с площадкой на конце. Отсчет брался от верхней стороны горизонтальной перекладины. Обычно забивалось несколько таких скоб, ориентированных различно (например, С — Ю, З — В, СВ — ЮЗ), на расстоянии 50—100 *м* друг от друга, что позволило избежать случайных ошибок. Такое приспособление получило в литературе название «скобы Тычино» по имени Я. И. Тычино, предложившего его впервые.

За три года наблюдений, как показано в таблице, отмечен не прирост, а растворение новосадки. Показательно, что в годы больших растворений отмечаются и большие слои прироста новосадки. Это вполне понятно, так как в более влажные годы в озере за осеннее и зимнее время образуется больший слой поверхностной рапы, а следовательно, в ней накапливается и большее количество солей. При испарении в летние месяцы эта соль будет выпадать в осадок. Баланс накопления солей именно в данном месте озера зависит от его расположения относительно направления преобладающих ветров; если в период растворения ветер нагоняет рапу, а в период кристаллизации сгоняет, то, как правило, баланс оказывается отрицательным (табл. 40).

Для оз. Эльтон данные по росту и растворению солей приведены в табл. 41, взятой из диссертации Г. А. Васильева. Динамика этого процесса здесь отражена более подробно, так как приведены месячные данные.

Таблица 41

**Прирост и растворение новосадки в оз. Эльтон с XII. 1948г. по XII. 1949 г. (в *мм*)**

| Месяцы | XII | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Наросло | 5 | 13 | 115 | 3 | 9 | 73 | 36 | 45 | 18 | 1 | 2 | — | — |
| Растворилось | 10 | 26 | 127 | 5 | 15 | 5 | 32 | 18 | 39 | — | 16 | 2 | — |
| Баланс за месяц | —5 | —13 | —12 | —2 | —6 | +68 | +4 | +27 | —21 | +1 | —14 | —2 | |
| Баланс начиная с 1/XII 1948 г. | —5 | —18 | —30 | —32 | —38 | +30 | +34 | +61 | +40 | +41 | +27 | +25 | |

Весьма интересно, что в феврале наблюдалось интенсивное выделение мирабилита, растворившегося в том же месяце. Динамика роста и растворения новосадки соли в озерах Индерском и Эльтон показывают, что в сухом озере нельзя ожидать накопления соляных осадков, выделившихся из поверхностной рапы.

Прирост старосадки сверху за счет нерастворившейся новосадки в сухих озерах все же происходит, но очень медленно. Возможность и интенсивность такого прироста определяются скоростью увеличения общего объема рапы озера в процессе накопления запасов солей в нем.

Ежегодно происходит концентрирование поверхностной рапы, и эти сгущенные на поверхности тяжелые рассолы опускаются вниз, в донные отложения, вытесняя оттуда более слабые

рассолы. Таким образом, в нижних слоях донных отложений сухих озер накапливаются все более и более концентрированные рассолы, из которых может происходить кристаллизация более растворимых солей за счет охлаждения, высаливания или же за счет переделки ранее выпавших промежуточных минералов в конечные, как мы это видели во II главе.

Возможность накопления в нижних частях донных отложений высокоминерализованных растворов и выделения из них следующих по порядку кристаллизации солей приводит к нарушению нормальной стратиграфии соляных отложений. Это явление представляет очень большой интерес и заслуживает более подробного рассмотрения.

## § 17. АНОМАЛЬНАЯ СТРАТИГРАФИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ И ЕЕ ПРИЧИНЫ

Порядок напластования солей в нормально построенной соляной залежи, как было показано в главах II и III, должен соответствовать порядку кристаллизации, который может быть определен по химической диаграмме соответствующей системы. Как общую закономерность порядка напластования можно отметить то, что соли, осаждающиеся при меньших концентрациях рассолов, должны располагаться ниже, чем соли, кристаллизующиеся позже при сравнительно высоких концентрациях рассолов. Для подавляющего большинства разрезов изученных ископаемых месторождений (см. ниже) и современных озер такая закономерность подтверждается. Так, например, в заливе Кара-Богаз порядок кристаллизации (см. гл. II) хорошо соответствует этой закономерности. Во всех соляных озерах в нижних частях донных отложений находится гипс, а выше лежит галит. Однако при изучении строения донных отложений самосадочных озер юго-востока СССР и особенно Арало-Каспийского бассейна неоднократно приходилось наталкиваться на такие, в которых эта, казалось бы, очевидная закономерность была нарушена. Так, в оз. Куули— большом соляном озере, расположенном на восточном берегу Каспийского моря к северу от Красноводска у мыса Куули, отделенного от моря песчаной пересыпью, строение соляных отложений следующее: «Сверху лежит плотный слой соли (галита. — *М. В.*), носящий местное название «чурек», толщиной 10—20 *см*, под ним соль — гранатка, средней мощностью в южной половине 1,0—1,5 *м*, в северной — 0,5—0,7 *м*; ниже — коренной пласт соли. Этот корень в южной части состоит... из пластовой соли (галита.—*М. В.*) с большой примесью астраханита, в северной — почти из чистого астраханита. Слои со-

лей подстилают мергелевый рухляк и ил с гипсом; ниже залегает песчаник...» [163, стр. 18]. Разрез оз. Куули, построенный теми же авторами, приведен на рис. 74.

По нашим исследованиям, проведенным вместе с А. К. Сенюта в сентябре 1930 г., разрез оз. Малинового (правый берег р. Волги, Бассинский район) следующий:

| | |
|---|---|
| галит-новосадка | 2 *см* |
| галит-старосадка | 6 *см* |
| иловая прослойка | 1—2 *см* |
| галит-старосадка | 11—20 *см* |
| эпсомит и астраханит | 5—10 *см* |
| галит-гранатка | 7—8 *см* |
| астраханит | 5—25 *см* |

Аналогичное строение донных отложений имеют и многие озера дельты Волги (оз. Малое Бассинское и др.), Урало-Эмбенского района (Искине, Байчунас, Ак-Кыз и др.), а также Северного Приаралья.

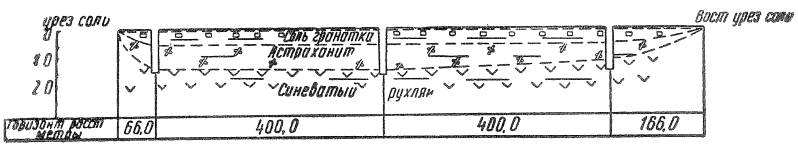



Рис. 74 Поперечный разрез оз. Куули, по В. П. Ильинскому и Г. С. Клебанову [163]

Разрез озера Джаксы-Клыч, типичного для озер Приаралья, по данным Ф. Ф. Бадера [9], приведен на рис. 75. Здесь также астраханит оказывается под слоем галита, как и в оз. Куули.

Во второй главе при разборе путей кристаллизации Кара-Богаз-Гола была установлена следующая последовательность кристаллизации: галит, астраханит, эпсомит, карналлит, бишофит.

По определению В. И. Николаева и Х. Б. Фрадкиной [267], для Аральского моря наблюдается та же последовательность кристаллизации солей. Следовательно, для всех озер Каспийского побережья и Приаралья должна соблюдаться следующая последовательность напластования в озерных отложениях (снизу вверх): галит, астраханит, эпсомит, гексагидрит, карналлит и бишофит. До выделения последних двух минералов испарение доходит редко и в донных отложениях эти минералы обычно не встречаются. Галит, астраханит, эпсомит и отчасти гексагидрит являются обычными компонентами наших

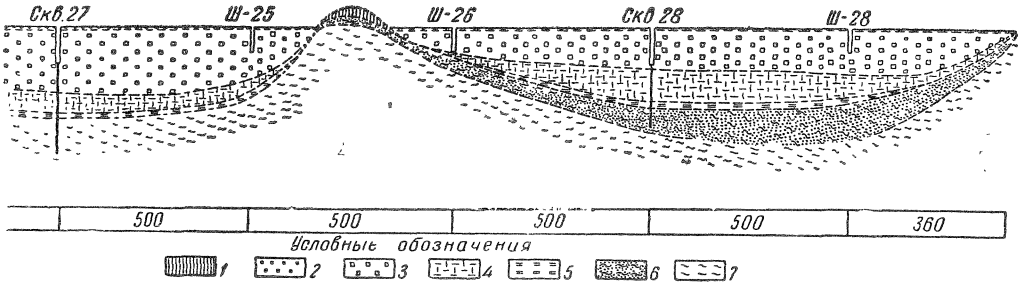



Рис. 75. Разрез через оз. Джаксы-Клыч, по Ф. Ф. Бадеру [9]:

*1*—рухляк; *2*—галит (новосадка); *3*—галит (гранатка); *4*—астраханит; *5*—ил; *6*—супесь и суглинок; *7*—глина

соляных озер. На рис. 76, *а* схематически представлена такая колонка нормально построенных соляных отложений, подтвержденная наблюдениями за последовательностью кристаллизации солей в заливе Кара-Богаз-Гол и оз. Туз-Куль.

На рис. 76, *б* представлены колонки отложений в ряде самосадочных озер Арало-Каспийского района. Как следует из этих разрезов и приведенных выше описаний отложений озер Куули, Малинового и Джаксы-Клыч, порядок напластования в этих озерах не соответствует порядку кристаллизации, и минералы, выделяющиеся позже (астраханит, эпсомит), оказываются не над, как это следовало бы по порядку кристаллизации, а под отложениями галита, образуя тем самым озеро с аномально стратифицированными отложениями солей.

Составы рассолов озера с аномальным строением донных соляных отложений отвечают нормально развивающемуся составу рассолов самосадочного водоема каспийского или аральского происхождения. Причину аномалий нельзя, следовательно, искать в отличиях состава их рассолов.

Общим для всех соляных озер с аномальным строением донных отложений является то, что все они «сухие» или, точнее, уже достигли стадии сухого озера. В сухом озере поверхностная рапа летом или совсем отсутствует или же слой ее настолько мал, что, легко разбавляясь дождевой водой, не может предохранить от растворения выпавшие соли. В таких озерах нет условий для сохранения выделившихся летом солей. Выше (§ 16) мы констатировали, что в сухих озерах накопление концентрированных рассолов происходит в донных отложениях.

На рис. 77[48] приведена диаграмма системы: $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$, которой отвечают равновесия в бассейнах сульфатного типа. К ним относятся и рассматриваемые озера. Сплошными линиями здесь нанесены границы полей кристаллизации при +25°, а пунктиром — при 0°. Заштрихована область, куда попадают пути кристаллизации соляных озер Арало-Каспийского бассейна. На эту диаграмму нанесены точки состава рапы залива Кара-Богаз-Гол за период с 1927 по 1953 г., а также точки, отвечающие составу поверхностных и донных рассолов соляных озер с аномальным порядком отложения солей. Как видно из диаграммы, для всех этих озер составы донных рассолов отличаются от поверхностных большей концентрацией и, отвечая для каждого данного озера нормальному пути кристаллизации, лежат по нему ближе к конечной точке — эвтонике.

Таким образом, в этих озерах в донных отложениях накап-

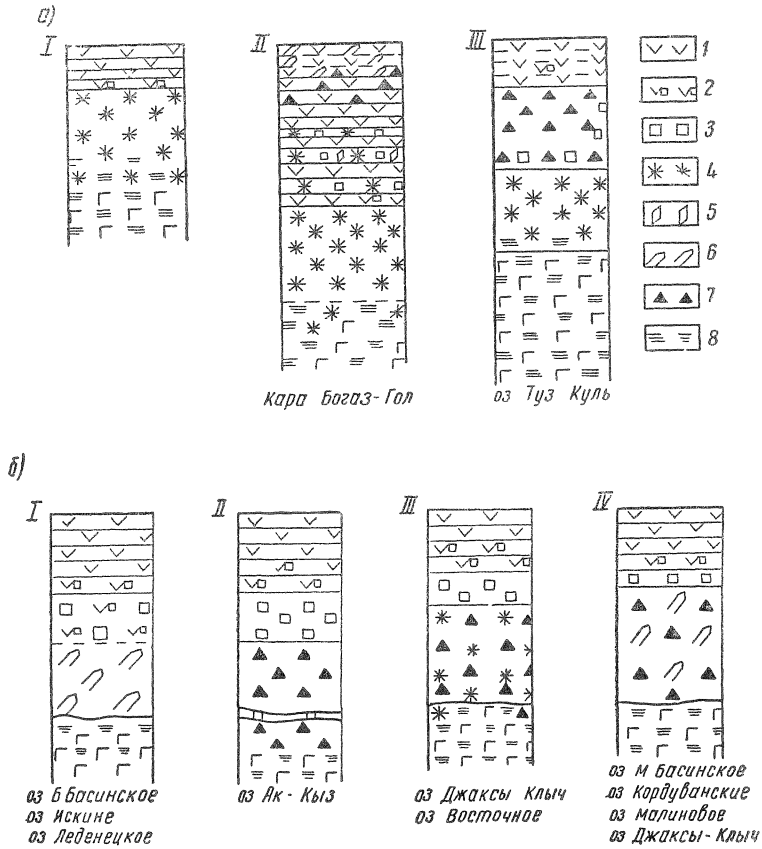



Рис. 76. Схематические стратиграфические колонки донных соляных отложений озер Арало-Каспийского бассейна·

*а*) нормальный тип строения донных соляных отложений, построенный исходя из данных наблюдений за последовательностью кристаллизации солей в природных условиях. Мирабилит как промежуточный минерал очень часто не сохраняется; *б*) аномальный тип строения, не совпадающий с порядком кристаллизации солей. Характерен для сухих соляных озер. Построен по данным разных исследователей:

*1*— новосадка и старосадка галита, *2*— старосадка галита, частично перекристаллизованная, *3*—корневой галит, *4*—мирабилит, *5*—тенардит; *6*—эпсомит; *7*—астраханит, *8*—ил

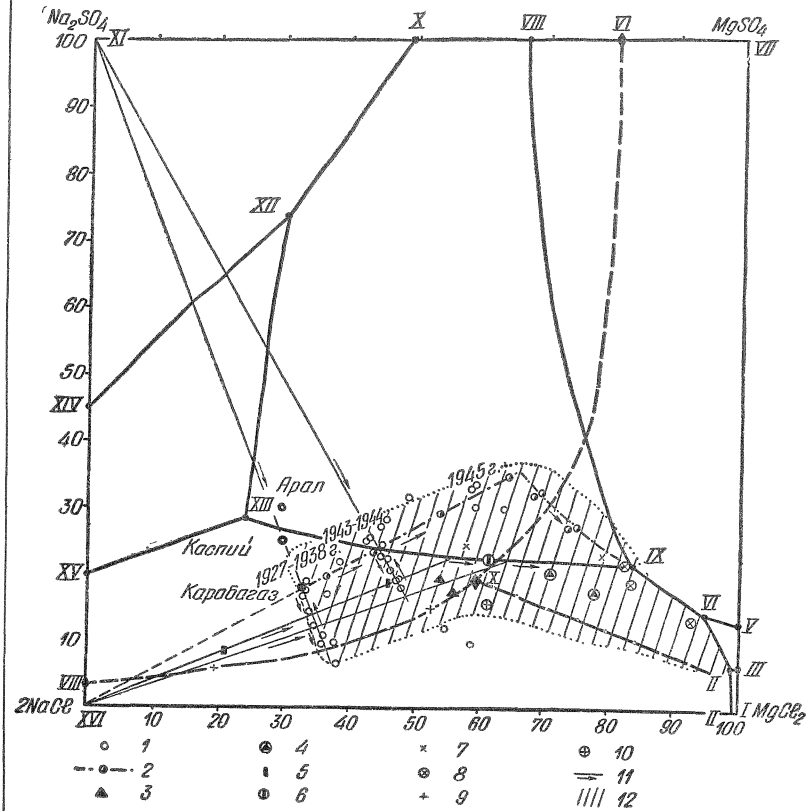



Рис. 77. Пути кристаллизации и положение фигуративных точек состава поверхностных и донных рассолов соляных озер Арало-Каспийского района:

*1*—рассолы Кара-Богаз-Гола; *2*—точки состава и путь испарения рапы Кара-Богаз-Гола [257]; *3*—оз. Куули — поверхностная рапа; *4*—там же — донная рапа; *5*—оз. М. Басинское — поверхностная рапа; *6*—там же — донная рапа; *7*—оз. Малиновское—поверхностная рапа; *8*—там же — донная рапа; *9*—оз. Джаксы-Клыч — поверхностная рапа; *10*—там же — донная рапа; *11*—путь и направление кристаллизации; *12*—область, куда попадают политермические пути кристаллизации озер Арало-Каспийского бассейна

ливаются наиболее концентрированные рассолы, из которых выделяются следующие по порядку кристаллизации твердые фазы, чем создается обращенный аномальный разрез соляных отложений.

Кристаллизация солей из донной рапы происходит за счет ликвидации пересыщения, понижения температуры и реакций высаливания. Для того чтобы могли образоваться новые отложения солей в ранее накопившихся донных осадках, помимо других условий, нужны определенные пространственные возможности как для накопления достаточного количества рассола, так и для роста кристаллов соли.

Отложения корневого астраханита и эпсомита приурочены или к иловым прослоям галитовых отложений или, чаще, располагаются под отложениями галита на границе с илом. Нередко наблюдаются их образования в породах между кристаллами корневого галита. Образование линз корневых солей в донных отложениях возможно только при том условии, что в донных отложениях происходят процессы, способствующие освобождению достаточного пространства. Такими процессами могут быть: вытеснение ила кристаллизующейся солью; замещение промежуточных минералов; перекристаллизация скелетного галита в полногранный. По нашим определениям, за счет перекристаллизации объем, занятый галитом, может уменьшиться на 20—30%. По-видимому, при образовании сравнительно мощных линз корневого астраханита и эпсомита имеют место все три процесса.

Таким образом, для сухих соляных озер имеются свои особые законы размещения последовательно выделяющихся минералов, приводящие к появлению аномально — обратно стратифицированных отложений солей в современных соляных озерах.

## § 18. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение отечественных соляных озер познакомило нас с существованием разновидности самосадочных озер, получивших название «сухих».

Изменения объемов — уменьшение объема усыхающего рассола, и, наоборот, увеличение суммарного объема кристаллов, выделяющихся при испарении солей, приводят в конце концов к тому, что объем маточных рассолов становится вначале равным, а затем меньшим, чем объем выделившихся из него солей. В природных условиях это приводит к тому, что большая часть рассола оказывается распределенной между кристаллами выделившейся соли, т. е., образно выражаясь,

приводит к образованию осадка солей, пропитанного рапой, почти не прикрытого слоем свободной рапы. Это состояние озера и получило в литературе название «сухого озера».

Отсюда следует чрезвычайно важный для понимания процессов отложения солей вывод: сухое озеро есть необходимая стадия развития всякого самосадочного водоема. Как мы могли убедиться, эта стадия жизни соляного бассейна отличается рядом специфических особенностей.

Итак, в жизни развивающихся самосадочных бассейнов рационально различать две стадии:

1) стадию рапных самосадочных бассейнов и
2) стадию сухих самосадочных бассейнов.

**1. Стадия рапного самосадочного бассейна** характеризуется тем, что объем жидкой фазы — рассола — в бассейнах заметно больше объема твердых озерных осадков. В течение всего времени в бассейне присутствует достаточный слой поверхностной рапы. Порядок напластования солей в донных отложениях следует порядку кристаллизации, определяемому по химической диаграмме. Мы условимся этот порядок называть нормальным.

**2. Стадия сухого самосадочного бассейна** характеризуется тем, что объем жидкой фазы — рассолов в бассейне близок к объему твердых озерных отложений. Это приводит к тому, что в летнее время слой поверхностной рапы или исчезает, уходя в донные отложения, или же становится столь малым, что не может уже служить источником для образования и сохранения выделившихся из него соляных отложений.

Однако этот небольшой периодически исчезающий слой поверхностной рапы определяет развитие процессов во всей толще отложений, так как в результате испарения на поверхности происходит увеличение концентрации всей массы рапы. Участие всей массы рапы обеспечивается возникновением практически непрерывных конвекционных токов тяжелой сконцентрированной испарением поверхностной рапы вниз, а более легкой, вытесненной из донных отложений, — вверх. Такой процесс концентрирования чрезвычайно замедлен по сравнению с повышением концентрации в рапных бассейнах, ввиду медленности испарения и не столь свободной конвекции.

В стадию сухого бассейна рассол озера продолжает закономерно, в соответствии с химической диаграммой, изменять свой состав, и из него продолжают кристаллизоваться соли, отвечающие нормальному порядку кристаллизации. Только отлагаются эти соли не над ранее выделившимися солями, а между или под ними, а если это были промежуточные минера-

лы, то и вместо них. Таким образом, возникают аномально или даже обратно стратифицированные отложения солей.

Возможность образования сколько-нибудь мощных отложений или месторождений отдельных соляных минералов в значительной мере определяется тем моментом, когда самосадочный бассейн переходит из стадии рапного в стадию сухого. Мы условно принимаем этот момент соответствующим такой стадии концентрирования, при которой объем маточных рассолов сравнивается с объемом выделяющихся твердых солей. Как мы видели, для рассолов каспийского бассейна переход в стадию сухого бассейна совпадает с выделением метастабильного эпсомита, а следовательно, стабильного астраханита. Отсюда становится понятным, почему в арало-каспийском районе широко распространены сухие соляные озера, в которых астраханит и эпсомит встречаются в виде корневых минералов под отложениями галита. Нам не известно ни одного сухого озера, в котором были бы обнаружены нормально построенные отложения галита, астраханита и эпсомита *. Это говорит о том, что критерий для определения момента перехода из рапного в сухой самосадочный водоем выбран правильно.

Резкое замедление процессов при переходе в сухую стадию и ограничение пространственных возможностей для накопления отложений новых минералов приводит к тому, что отложения сухого бассейна редко могут быть мощными. В сухом бассейне более мощные отложения образуются только в тех случаях, когда происходит замещение промежуточных минералов (например, мирабилита астраханитом, как в оз. Туз-Куль). Обычно же образуются вкрапленные месторождения, когда между отложениями галита встречаются то там, то здесь небольшие линзочки последующих минералов (оз. Эльтон и др.).

После того как мы познакомились со стадией сухого озера, следует, в дополнение к установленному правилу о том, что состав рапы развивающегося самосадочного бассейна стремится к составу эвтоники своей системы как пределу развития (см. главу II), добавить, что предел этот далеко не всегда может быть достигнут. Препятствием этому служит резкое замедление развития с уходом рапы под соль, иными словами, — объем рапы, отнесенный к объему твердых отложений в бассейне.

---

* В заливе Кара-Богаз-Гол на ряде участков, где поверхность соли только периодически покрывается рапой, начинают развиваться обратно стратифицированные отложения солей (Н. И. Лун, 1954 г.).

Для соляных бассейнов океанического происхождения переход в стадию сухого соляного бассейна близок к началу кристаллизации калийных солей. Следовательно, нормально развивающийся соляной бассейн, питающийся океанической водой, должен достичь стадии сухого к моменту начала кристаллизации калийных солей. В нормально развивающемся соляном бассейне морского происхождения можно ожидать калийные соли только в виде корневых отложений среди ранее выделившихся солей или под ними, т. е. в виде вкрапленных месторождений. Медленность развития сухого водоема не позволяет образоваться мощным отложениям калийных солей и может объяснить относительную ограниченность распространения отложений калийных солей по сравнению с отложениями галита, даже если учесть меньшее содержание калия в морской воде и необходимость более глубокого испарения.

Наличие месторождений калийных солей с нормальной стратификацией отложений говорит о том, что при образовании мощных толщ калийных солей в самосадочном бассейне был достаточный слой поверхностной рапы. Дальнейшей нашей задачей будет выяснить те условия, которые необходимы для того, чтобы в сухом бассейне мог образоваться достаточный для накопления толщи отложений калийных солей слой рапы со свободной поверхностью.

Соотношение объемов маточных рассолов и выделившихся из них солей в процессе испарения морской воды является совершенно объективной закономерностью, которую никак нельзя не учитывать при анализе условий формирования месторождений калийно-магнезиальных солей. Вызывает сожаление, что Г. Борхерт продолжает игнорировать эту закономерность и после нашей с ним дискуссии, в которой мной обращалось его внимание на важность этой закономерности. Это лишает Г. Борхерта возможности количественного (с точки зрения масс и объемов) анализа процесса кристаллизации солей из морской воды и приводит к построению чисто кабинетных отправных схем [480, рис. 9], совершенно невероятных при естественном развитии процесса.

## ГЛАВА V

# ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ВОСТОЧНОГО ПРИКАРПАТЬЯ

### § 19. ВВЕДЕНИЕ

Рассмотрение современных соляных бассейнов и протекающих в них физико-химических процессов формирования состава их рассола, а затем соляных отложений привело нас к выяснению и установлению ряда закономерностей, которым подчиняется развитие соляного бассейна. В заключение мы пришли к выводу, что стадия сухого бассейна является обязательной в жизни и развитии самосадочного водоема и для бассейнов океанического происхождения она должна наступить к моменту начала кристаллизации калийных солей. Перед тем как перейти к формулировке выводов об условиях, необходимых для формирования отложений калийно-магнезиальных солей, интересно выяснить на примере конкретных месторождений, какую роль в развитии калийных отложений прошлого играла стадия сухого бассейна.

Рассматривая наши отечественные месторождения калийных солей: Верхнекамское, Белорусское, Гаурдакское, Прикарпатские, Урало-Эмбенские (Сагиз, Озинки, Аше-Булак, Жилянка, Каировка и др.), мы остановились на Прикарпатских. Эти месторождения представлены рядом небольших размеров линз калийных солей, включенных в отложения глинистых галитов. По своим размерам эти линзы очень близки к современным соляным озерам и поэтому можно было предполагать, как это уже отмечалось А. А. Ивановым (1944 г.), что в них отчетливее сохранились черты, свойственные современным соляным озерам. Линзы эти сложены ка-

лийно-магнезиальными солями весьма пестрого минералогического состава. При этом встречаются как линзы, в которых отчетливо выделяется главный породообразующий калийный минерал (мономинеральные), так и линзы, сложенные целым рядом калийных и калийно-магнезиальных минералов (полиминеральные). В этих месторождениях встречены все возможные минералы морских отложений.

В то же время месторождения Восточного Предкарпатья отличаются и рядом особенностей, не свойственных другим месторождениям. К ним относятся:

1) *относительное богатство месторождений сульфатом магния*;

2) исключительная обогащенность илистым (терригенным) материалом;

3) своеобразие минералогического состава, заключающееся прежде всего в том, что главными породообразующими калийными минералами оказываются каинит и лангбейнит*;

4) отсутствие какой-либо отчетливой закономерности в распределении отдельных калийных менералов в разрезе этих линз.

Морское происхождение Предкарпатских месторождений не вызывает сомнений, а перечисленные особенности делают крайне интересным и поучительным их изучение.

Изучение месторождений Восточного Предкарпатья, как и их эксплуатация, началось довольно давно, но у нас в Союзе они начали изучаться только с 1939 г. А. Г. Вологдиным [100], а с 1940 г. А. А. Ивановым, подсчитавшим их запасы и давшим оценку месторождений. Тогда же начались и работы Института галургии, очень скоро прерванные войной. В 1944 г. А. А. Ивановым была составлена первая большая монографическая сводка по геологии этих месторождений. С 1946 г. работы Института галургии возобновились. Исследование велось комплексно: изучалась геология (М. П. Фивег, С. М. Кореневский, О. П. Горкун), петрография (Я. Я. Яржемский, В. В. Лобанова, Е. А. Яржемская), геохимия (М. Г. Валяшко, Р. Э. Шлеймович, Е. М. Петрова), гидрогеология (В. Ф. Захаров, П. С. Бобко). Работы велись в содружестве с геологической службой рудников (К. С. Таран, Е. В. Князева, Е. И. Толмачева) и геологоразведочными партиями и экспедициями (А. А. Унковский, Л. Б. Антонов, В. Х. Дараган, В. Д. Дженеев, И. А. Квальвассер, Е. А. Архангельская). Кроме того,

* В других известных месторождениях каинит встречен главным образом как вторичный минерал — в шляпах. Лангбейнит, хотя и обнаружен в ряде месторождений, но не отличается в них широкой распространенностью.

химико-минералогический состав изучался И. Н. Лепешковым [221, 223], Г. П. Александровым [3], В. Ю. Кондрачуком и М. С. Коробцовой [184—189].

Настоящая глава написана по материалам геохимических исследований автора и Р. Э. Шлеймович [61, 62] с учетом геологических, петрографических и других данных [126, 151—154, 177—183, 228—231, 442 и др.]*.

## § 20. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ВОСТОЧНОГО ПРИКАРПАТЬЯ

Калийные месторождения Восточного Прикарпатья (Предкарпатья) приурочены к миоценовым соленосным отложениям, вытянувшимся узкой полосой вдоль восточного склона Карпат (рис. 78), и связаны с распространением верхневоротыщенской и калуш-голынской калиеносных свит. В нижневоротыщенских соленосных отложениях из калийных солей встречен только полигалит (С. М. Кореневский, 1955).

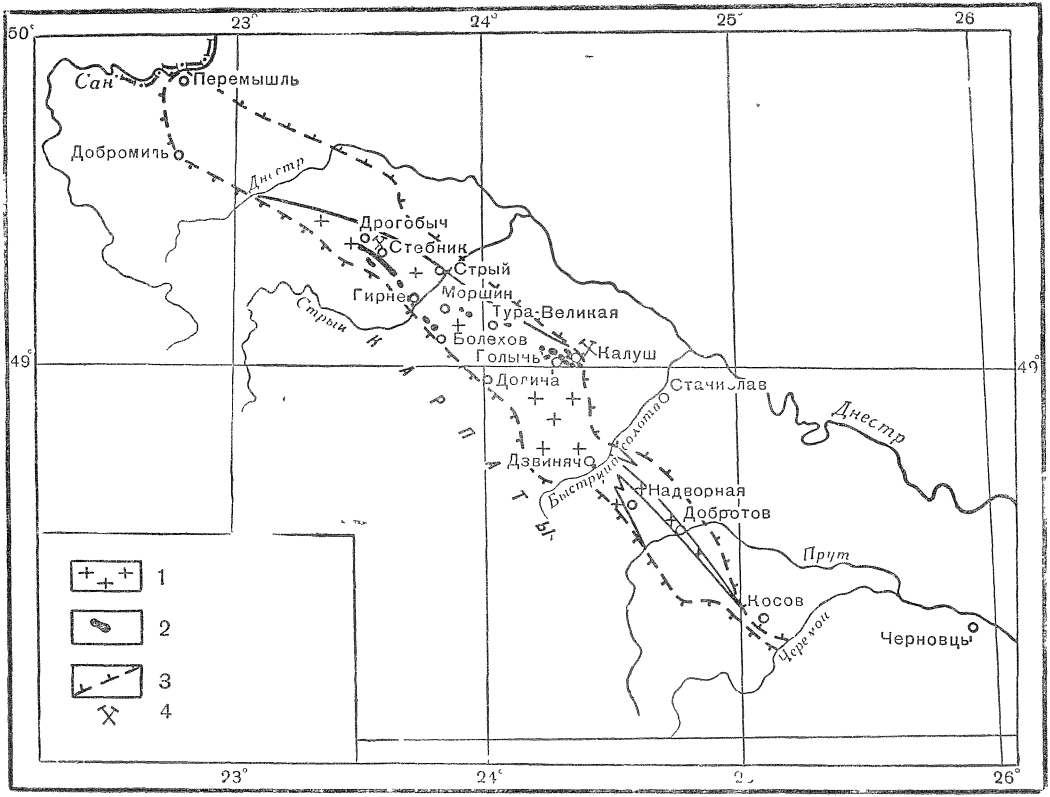
Калийные месторождения представлены небольшими линзами, сложенными солями различного минералогического состава. По данным О. П. Горкун [120], в стратиграфическом разрезе северо-западной части верхневоротыщенской калиеносной свиты имеются четыре самостоятельные калийные зоны, представленные в районе Стебника восемнадцатью отдельными линзами (рис. 79). Многоярусность калийных отложений, видимо, является типичной для этих месторождений, так как отмечена и для других районов [181, 442].

Вмещающими породами для линз калийных солей являются, как правило, отложения глинистого галита с различным содержанием нерастворимого в воде остатка, в ряде случаев значительно превышающего содержание галита. Галит сопровождается ангидритом, в ряде мест — полигалитом, а также карбонатами: кальцитом, доломитом и магнезитом с тем или иным количеством анкерита [230, 231].

Главными породообразующими минералами линз калийных солей являются: лангбейнит ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), каинит ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), сильвин ($KCl$), карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), шенит (?) ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), полигалит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), кизерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$), га-

---

* Автор пользуется случаем выразить благодарность А. А. Иванову, С. М. Кореневскому, В. В. Лобановой за просмотр рукописи настоящей главы и сделанные замечания; Р. Э. Шлеймович и О. П. Горкун — за просмотр рукописи и представление ряда материалов.


23°
24°
25°
26
50°
49°
Сан
Перемышль
Добромиль
Днестр
Дрогобыч
Стебник
Стрый
Гирне
Моршин
Тура-Великая
Болехов
Голынь
Калуш
Долина
Стрый
Карпаты
Стрый
Стрый
Стрый

лит ($NaCl$), ангидрит ($CaSO_4$). Кроме перечисленных, также встречается леонит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), а среди безусловно вторичных — эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), калушит-сингенит

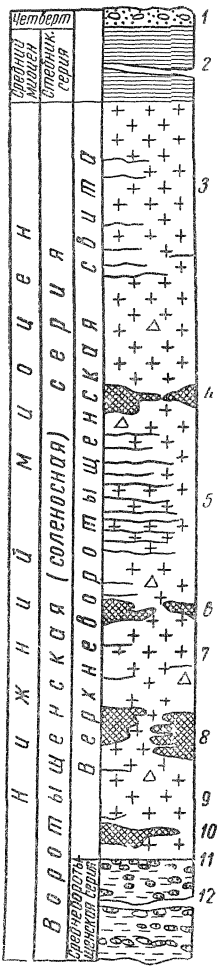



Рис 79. Схематический стратиграфический разрез верхневоротыщенской свиты в районе Стебника, по О. П. Горкун (1953):

*1*—глинистый песок и суглинки; *2*—тонкослоистые карбонатные глины, листо-глинистые мергели и мелкозернистые песчаники; *3*—соленосная песчано-глинистая брекчия с прослоями каменной соли; *4*—калийная порода (четвертая калийная зона); *5*—соленосная песчано-глинистая брекчия с прослоями каменной соли; *6*—калийная порода (вторая калийная зона); *7*—соленосная песчано-глинистая брекчия с прослоями каменной соли; *8* — калийная порода (третья калийная зона); *9* — соленосная песчано-глинистая брекчия с прослоями каменной соли; *10* — калийная порода (первая калийная зона); *11*—соленосная песчано-глинистая брекчия с прослоями каменной соли; *12*—карбонатные глины, известковистые полимиктовые песчаники с трещинами, заполненными галитом

($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$), глазерит ($K_3Na(SO_4)_2$), глауберит ($CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$), астраханит ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) и др.

Соляной бассейн Восточного Прикарпатья, судя по всему, был связан с океаном. Это отчетливо констатируется для ниж-

неворотыщенского бассейна и менее отчетливо для верхневоротыщенского и калушского.

С. М. Кореневский, основываясь на недостаточном слое подстилающего галита у большинства нижних линз калийных солей, считает, что верхневоротыщенский бассейн сохранил в себе калийно-магнезиальные соли, накопившиеся в нижневоротыщенском бассейне. В. В. Глушко (цит. по С. М. Кореневскому) предполагает, что подготовка рассолов происходила на современной румынской территории прогиба, откуда подготовленная рапа мигрировала в часть бассейна, расположенную теперь в СССР.

Сложившееся мнение о бедности месторождений Предкарпатья галитом побудило нас еще в 1948 г. специально исследовать этот вопрос, и тогда было показано, что это утверждение в значительной мере кажущееся, так как учитывалась не вся масса галита, содержащаяся в месторождении, а только галит, подстилающий калийные линзы. Соотношение мощностей подстилающего галита и вышележащих отложений калийных солей определяется условиями движения поверхности в момент образования этих отложений и никак не может служить критерием для суждения о бедности или богатстве галитом месторождения. Более подробно мы рассмотрим этот вопрос в следующей главе.

Проанализировав общее содержание галита в предкарпатских соляных отложениях, мы еще в 1948 г. пришли к следующим выводам*.

а) Все предкарпатские соляные отложения образовались из океанической воды.

б) Нет никаких оснований предполагать, что источником калийных солей явились маточные рассолы, осадившие где-то далеко значительную часть галита и после того принесенные на рассматриваемую территорию. Галита достаточно даже в отдельных разрезах, не говоря уже об общем его количестве.

Последние данные о распространении соленосных и калийных отложений в Восточном Прикарпатье не вносят никаких изменений в эти выводы. Площадь распространения галитовых отложений и площадь, занятая линзами калийных солей в Калуш-Голынском районе, определенные по карте 1955 г. со-

---

* В работе «Некоторые основные черты геохимической истории Предкарпатских месторождений калийных солей», написанной в 1948 г. (Ленинград, фонд ВНИИ галургии). При дальнейшем изложении ссылки на эту работу даются так: (1948)

ставленной С. М. Кореневским и О. П. Горкун, относятся друг к другу, как 25 : 1.

Кристаллизация калийных солей происходила на ограниченных участках территории, наиболее сильно прогибавшихся, куда дренировались пропитывавшие галитовые отложения рассолы. Благодаря расположению бассейна в предгорьях, в него вносилось огромное количество кластического терригенного материала, что вообще, видимо, свойственно соляным бассейнам, формирующимся в узких прогибах. Так, например, богаты илистым материалом узкий бассейн третичных солей вдоль р. Рейна [474] и наши неогеновые месторождения Средней Азии [370, 371]

А. А. Иванов связывает загрязненность бассейнов терригенным материалом с тектонической активностью и омоложением рельефа прилегающих складчатых областей [156]. С. М. Кореневский считает, что материал этот приносился с поднимавшихся Карпат, разрушавшейся Келецко-Добруджинской гряды и частично с Подольской плиты [180].

Характер поступления кластического материала вместе с питающими водами был двояким. С одной стороны, это было обычное для соляного бассейна ежегодное поступление небольших порций питающих вод, а вместе с ними и кластического материала. Эти притоки приводили к образованию небольших глинистогалитовых прослоев в отложениях калийных солей. Другой вид притоков носил характер селей, приносивших сразу большое количество несортированного кластического материала и относительно слабых рассолов. Вся эта масса, хлынув, заполняла котловину, в которой шла садка калийных солей, и вызывала перерыв в их садке на длительное время. При вносе сразу больших масс рассолов и смешении их с насыщенными калийными солями рассолами происходило высаливание больших количеств гипса, который здесь же выпадал, образуя сплошной слой. Под воздействием нижележащих рассолов, насыщенных калийными солями, этот мелкокристаллический гипс переходил в полигалит, образуя хорошо известные в Предкарпатье подстилающие и покрывающие каждую пачку калийных солей прослои полигалита (1948 г.). Возможно и непосредственное выделение полигалита, хотя по ряду соображений это менее вероятно. Описанные в главе III опыты говорят, скорее, об образовании полигалита путем замещения гипса.

О том, что слои полигалита можно рассматривать как свидетельство о такого рода затоплениях, говорит резкая смена минералогического состава отложений до и после слоя поли-

галита. Стратиграфически ниже, как правило, располагаются слои калийных солей каинита, сильвина, сопровождаемые полигалитом, а выше лежат в той или иной степени загрязненные кластическим материалом слои галита с ангидритом (рис. 80).

После резкого разбавления шло постепенное концентрирование и кристаллизация галита, а затем уже смешанных ка-

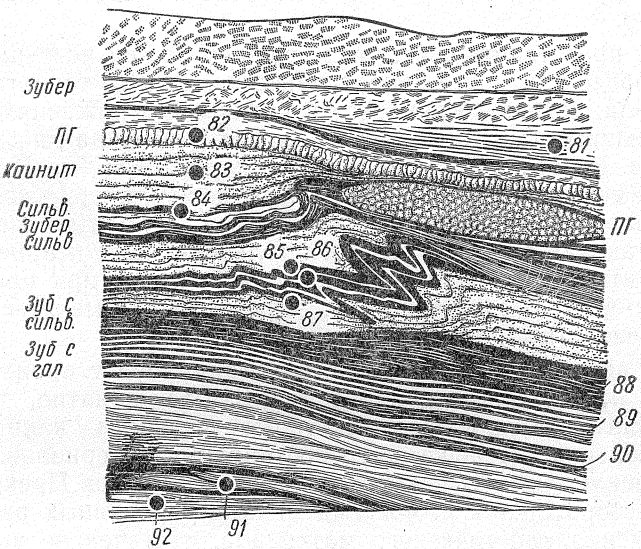



Рис. 80. Полигалитовый прослой, перекрывающий калийные соли. Калуш, VI горизонт, квершлаг Хоцинский. Сев.-Восточная стенка в 320 *м* от главного штрека (зарисовка О. Г. Морачевской)

лийно-магнезиальных солей, и цикл продолжался до тех пор, пока ванна опять не затапливалась новыми порциями слабых рассолов. Чем вызывались такие вторжения, сказать трудно. Это могли быть ливни в горах, опускание отдельных частей территории, прорывы скопившихся где-то вод и т. д.

В распределении терригенного кластического материала, как это отмечалось А. А. Ивановым в 1944 г., а в последнее время С. М. Кореневским [180], наблюдается некоторая минералогическая приуроченность. Так, его больше всего в галитовых породах, затем идут сильвинитовые породы, каинито-

вые полиминеральные и, наконец, лангбейнитовые. Лангбейнит иногда практически лишен терригенного материала.

Связь загрязненности терригенным материалом с минералогическим составом солей зависит, по нашему мнению, не всегда и не столько от интенсивности вноса терригенного материала, сколько от различных скоростей роста отложений отдельных солей и от путей их образования, конечно, исключая вносы терригенного материала, носившие катастрофический характер.

Если представить себе, что в среднем за год поступает какое-то более или менее определенное количество терригенного материала, то содержание его в соляных отложениях будет тем большим, чем меньше соли накапливается на дне в течение года. Из солей, слагающих Предкарпатские месторождения, наименьший годовой прирост будет у галита, несколько больший у сильвинитов и максимальный у полиминеральных солей, так как галит выделяется только за счет испарения, а сильвиниты и полиминеральные соли также и при охлаждении (см. § 7). В соответствии с этим должна меняться и их загрязненность терригенным материалом.

При последующей перекристаллизации будет происходить очистка от посторонних веществ. Отсюда понятно, почему лангбейнитовые породы и некоторые разности каинитовых пород содержат меньше всего посторонних материалов.

Не исключена возможность для ряда участков Прекарпатских месторождений вторжения концентрированных рассолов в отложения кластического материала, постепенное вытеснение из них слабоминерализованных вод и их засоление. Таково, вероятно, происхождение некоторых из засоленных песчаников.

Обилие кластического материала заметно увеличивало объем твердых фаз в самосадочном бассейне и должно было привести его к стадии сухого на более ранней ступени развития. Одновременно оно затрудняло дренаж рассолов из соляных отложений, удерживавших в связи с этим бо́льшие количества пропитывающей рапы. Это не могло не сказаться на ходе накопления осадков и вместе с характером движения поверхности приводило к образованию небольших по площади и объему понижений — ванн, связанных с единым бассейном, куда дренировались насыщенные калийными солями рассолы. В этих понижениях — ваннах с берегами из глинистого галита и шло отложение калийных солей. Отсюда наличие большого числа относительно небольших по простиранию и мощности линз калийных солей.

## § 21. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТЛОЖЕНИЙ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ВОСТОЧНОГО ПРИКАРПАТЬЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ЛИНЗ

Для рассмотрения химического состава соляных пород отдельных линз воспользуемся разработанным нами (§ 13) графическим методом.

Начнем рассмотрение с пород Стебникского месторождения, которое представлено отложениями верхневоротыщенской

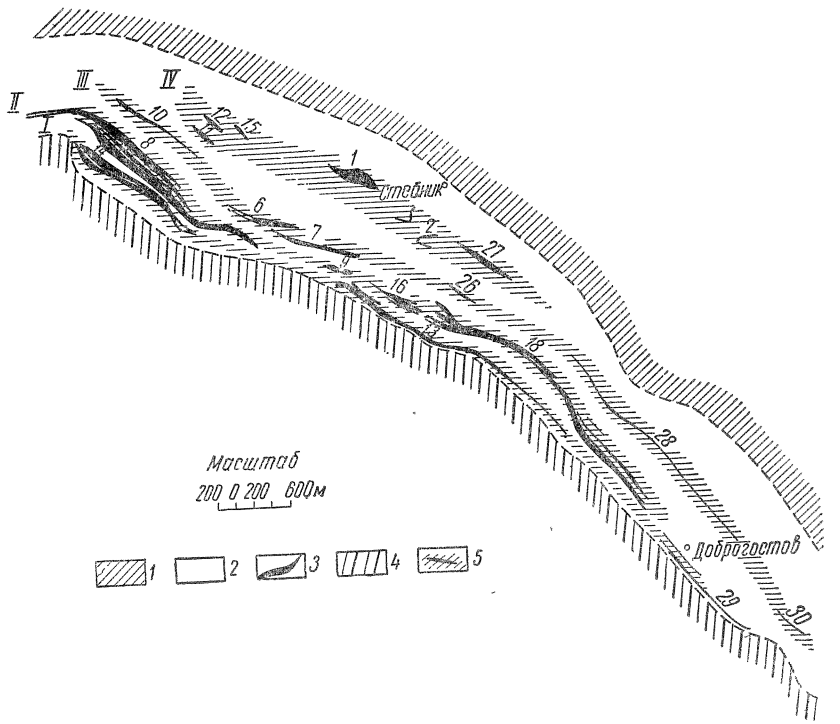



Рис. 81. Схематический план расположения калийных залежей в районе Стебника (глубина 150 *м* от дневной поверхности). Составила О. П. Горкун:

*1*—карбонатные глины, мергели и песчаники (стебникская серия $N_1^{stb}$); *2*—соленосная песчано-глинистая брекчия с прослоями каменной соли (верхневоротыщенская свита $N_1vt_3$); *3*—калийные породы (верхневоротыщенская свита $N_1vt_3$); *4*—карбонатные глины и полимиктовые песчаники с трещинами, заполненными галитом (загорская свита $N_1^{zg}$); *5* — зоны калийных пород (*I—II—III—IV*)

свиты, состоящей из соленосной песчано-глинистой брекчии, перемежающейся со слоями каменной соли и калийных пород.

Калийные отложения представлены 18-ю отдельными линзами различной мощности и размеров, вскрытыми буровыми скважинами и горными выработками. По данным О. П. Горкун, калиеносные линзы могут быть объединены в четыре стратиграфических горизонта, как это хорошо видно из рис. 79, где приведена стратиграфическая колонка, и из рис. 81, где представлен, по данным О. П. Горкун, горизонтальный срез на глубине 150 *м*, на котором хорошо видно расположение отдельных линз и стратиграфических горизонтов калийных солей. На рис. 82 и 83 представлены геологические разрезы, составленные О. П. Горкун, дающие представление о строении и взаимном расположении в разрезе отдельных линз.

В таблицах 42—46 приведены данные анализов и их пересчета на индексы бороздовых проб по пластам: 13, 9, 16, 7 и 1 («Зигмунт»), произведенных Стебникской геолого-разведочной партией в 1947 г и любезно предоставленных А. А. Унковским. Нами также производились анализы отдельных проб, отобранных из различных участков Стебникского месторождения, однако для характеристики изменения состава пластов лучше воспользоваться сплошным бороздовым опробованием. На рисунках 84--87 *а* представлены химические диаграммы, на которые нами нанесены результаты анализа этих проб (1948 г.).

Как следует из рассмотрения диаграмм, фигуративные точки состава пород, взятых из различных линз Стебникского месторождения, практически все располагаются между полюсами каинита, лангбейнита и полигалита, образуя на диаграмме пятно точек, несмотря на то, что минералогический состав этих пород далеко не одинаков, как это следует из табл. 47.

Надо также иметь в виду, что пласт 13 относится к самой нижней калийной зоне; пласты 9 и 16 — ко второй; пласт 7 — к третьей, а пласт 1 — к самой верхней, четвертой зоне. Близость состава пород этих пластов и расположение фигуративных точек в одном и том же месте диаграммы указывает на то, что состав рассола и условия выделения солей на протяжении формирования всех четырех зон Стебникского месторождения были близкими.

Нет заметных изменений состава и по простиранию пласта 13 (рис. 84). Теми же оставались условия, судя по исследованиям Р. Э. Шлеймович, и при формировании линз калийных солей, вскрытых в ряде мест от Стебника до Болехова

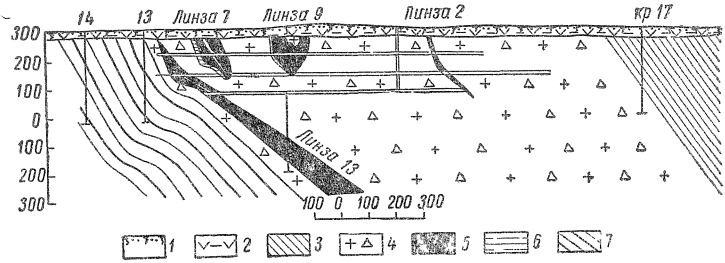



Рис. 82. Геологический разрез через центральный участок Стебникского месторождения (составила О. П. Горкун):

*1*—суглинки; *2*—глинисто-гипсовая шляпа $N_2 + Q$; *3*—карбонатные глины, мергели и песчаники (стебникская серия $N_1^{stb}$); *4*—соленосная песчано-глинистая брекчия с прослоями каменной соли — $N_1vt_1$; *5*—лангбейнит — калинитовая порода $N_1vt_3$; *6*—лангбейнитовая порода $N_1vt_2$; *7* — карбонатные глины и полимиктовые песчаники с трещинами, заполненными галитом (загорская свита) $N_1^{zg}$

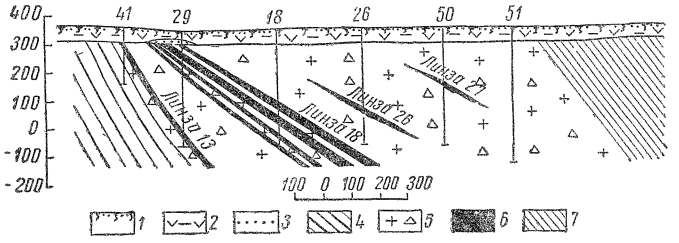



Рис. 83. Геологический разрез через Юго-Восточный участок Стебникского месторождения (составила О. П. Горкун):

*1*—суглинки; *2*—глинисто-гипсовая шляпа $N_2 + Q$; *3*—глазеритовая порода $N_2+Q$; *4*—карбонатные глины, мергели и песчаники (стебникская серия $N_1^{stb}$); *5*—соленосная песчано-глинистая брекчия с прослоями каменной соли $N_1vt_1$; *6*—лангбейнит-каинитовая порода $N_1vt_3$; *7*—карбонатные глины и полимиктовые песчаники с трещинами, заполненными галитом (загорская свита $N_1^{zg}$)

Таблица 42

**Результаты химических анализов соляных пород Стебникского месторождения, пласт 13, квершлаг 16/3**

| № проб | Интервал | Солевой состав, вес. % | | | | | | | | Сумма | Индексы для нанесения на диаграмму | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_2SO_4$ | KCl | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | NaCl | $H_2O$ | нерастворимый остаток | | 2K· | Mg·· | $SO_4''$ | Сумма |
| 1 | 642,0—643,8 | 1,46 | 10,22 | 2,84 | 21,31 | | 33,29 | 14,24 | 16,78 | 100,34 | 17,5 | 40,3 | 42,2 | 100 |
| 2 | 639,6—642,0 | | 10,60 | 3,67 | 18,77 | 1,30 | 25,16 | 14,77 | 27,12 | 101,39 | 17,9 | 42,8 | 39,4 | 100 |
| 3 | 637,0—639,3 | 3,20 | 9,38 | 5,35 | 23,72 | | 31,38 | 13,71 | 14,12 | 99,46 | 16,7 | 40,0 | 43,3 | 100 |
| 4 | 626,8—628,9 | 3,35 | 4,17 | 3,48 | 9,87 | | 55,93 | 7,56 | 16,32 | 100,68 | 20,5 | 35,5 | 44,0 | 100 |
| 5 | 621,2—622,5 | 7,95 | 1,17 | 3,43 | 15,17 | | 50,68 | 7,22 | 13,42 | 99,04 | 15,2 | 35,9 | 48,9 | 100 |
| 6 | 618,8—619,9 | 5,06 | 12,46 | 4,08 | 26,01 | | 25,50 | 11,14 | 14,59 | 98,84 | 19,6 | 37,7 | 42,7 | 100 |
| 7 | 616,3—617,5 | 7,87 | 11,80 | 4,57 | 26,49 | | 21,29 | 11,66 | 17,19 | 100,90 | 20,4 | 36,1 | 43,5 | 100 |
| 8 | 613,3—615,0 | 2,68 | 4,07 | 3,72 | 8,67 | | 59,09 | 6,0 | 16,09 | 100,32 | 21,1 | 35,6 | 43,3 | 100 |
| 9 | | 0,50 | 10,44 | 5,49 | 9,15 | | 16,91 | 11,44 | 45,08 | 99,01 | 35,3 | 27,2 | 37,5 | 100 |
| 10 | | 2,85 | 15,40 | 9,34 | 7,95 | | 32,58 | 5,52 | 25,95 | 99,63 | 44,6 | 24,7 | 30,7 | 100 |
| 11 | — | | 12,04 | 4,28 | 1,80 | 4,29 | 38,79 | 7,46 | 29,69 | 98,35 | 51,8<br>70,2 | 38,6<br>12,9 | 9,6<br>12,9 | 100<br>100 |

**Таблица результатов химических анализов пород Стебникского месторождения, пласт 9, квершлаг 500/3**

| № проб | Интервал | Солевой состав в весовых процентах | | | | | | | Сумма | Индексы для нанесения на диаграмму | | | Сумма |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_2SO_4$ | KCl | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | NaCl | $H_2O$ | нераство-римый остаток | | $2K^{\cdot}$ | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4^{''}$ | |
| 1 | 619,0—620,6 | 9,37 | 8,65 | 0,66 | 29,38 | 28,92 | 18,38 | 4,48 | 99,84 | 17,2 | 37,2 | 45,5 | 100 |
| 2 | 620,6—622,4 | 1,00 | 13,44 | 1,17 | 30,70 | 22,93 | 23,54 | 7,40 | 100,18 | 5,5 | 46,6 | 47,9 | 100 |
| 3 | 622,4—626,8 | 10,85 | 7,99 | 1,46 | 30,53 | 23,46 | 19,07 | 8,87 | 102,28 | 16,8 | 37,0 | 46,2 | 100 |
| 4 | 626,8—627,5 | 22,54 | 3,65 | 1,26 | 36,00 | 24,08 | 4,84 | 7,22 | 94,59 | 17,4 | 34,0 | 48,6 | 100 |
| 5 | 627,5—630,5 | 2,92 | 5,12 | 2,82 | 12,64 | 59,56 | 4,68 | 11,72 | 99,46 | 18,4 | 37.8 | 43,8 | 100 |
| 6 | 630,5—634,5 | 2,59 | 5,30 | 2,33 | 11,80 | 60,20 | 5,46 | 12,05 | 99,73 | 19,2 | 37,6 | 43,2 | 100 |
| 7 | 634,5—638,5 | 10,75 | 3,84 | 2,75 | 19,63 | 42,73 | 8,38 | 12,31 | 100,39 | 18,1 | 34,4 | 47,5 | 100 |
| 8 | 638,8—642,5 | 13,39 | 1,22 | 2,33 | 21,91 | 40,77 | 9,22 | 10,41 | 99,25 | 16,2 | 34,6 | 49,2 | 100 |
| 9 | 642,5—646,5 | 11,76 | 4,02 | 0,88 | 25,40 | 48,56 | 5,12 | 3,94 | 99,68 | 16,2 | 36,2 | 47,6 | 100 |
| 10 | 646,5—650,6 | 8,82 | 9,07 | 0,78 | 27,09 | 44,63 | 5,39 | 3,79 | 99,57 | 18,2 | 36,8 | 45,0 | 100 |
| 11 | 650,6—654,5 | 10,23 | 6,18 | 0,88 | 23,48 | 50,84 | 4,38 | 3,69 | 99,68 | 18,2 | 35,5 | 46,3 | 100 |
| 12 | 657,2—659,0 | 10,71 | 5,47 | 0,92 | 23,60 | 51,65 | 3,78 | 3,75 | 99,88 | 17,8 | 35,6 | 46,6 | 100 |
| 13 | 660,6—662,0 | 13,26 | 4,93 | 1,02 | 26,01 | 44,93 | 4,12 | 4,35 | 99,24 | 17,7 | 35,0 | 47,3 | 100 |
| 14 | 663,0—665,0 | 10,96 | 4,00 | 1,07 | 23,24 | 48,56 | 4,26 | 4,76 | 99,85 | 16,7 | 35,8 | 47,5 | 100 |
| 15 | 667,3—669,0 | 3,92 | 3,10 | 3,31 | 17,82 | 49,96 | 12,51 | 8,22 | 99,44 | 12,0 | 41,0 | 47,0 | 100 |

Таблица 44

**Таблица результатов химических анализов пород Стебникского месторождения, пласт 16, квершлаг 16/3**

| № проб | Интервал | Солевой состав, вес. % | | | | | | | Сумма | Индексы для нанесения на диаграмму | | | Сумма |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_2SO_4$ | KCl | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | NaCl | $H_2O$ | нерастворимый остаток | | $2K^{\bullet}$ | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | |
| 12 | 416,90—418,50 | 3,53 | 9,60 | 5,01 | 18,30 | 33,75 | 13,67 | 15,62 | 99,48 | 20,7 | 37,2 | 42,1 | 100 |
| 13 | 415,65—416,80 | 9,36 | 9,33 | 2,29 | 24,86 | 18,78 | 21,01 | 9,46 | 100,09 | 17,5 | 37,2 | 45,3 | 100 |
| 14 | 412,75—415,10 | 11,61 | 9,57 | 2,09 | 27,93 | 26,09 | 14,51 | 6,89 | 98,60 | 19,8 | 35,1 | 45,1 | 100 |
| 15 | 406,35—407,75 | 2,33 | 7,91 | 7,32 | 16,13 | 27,50 | 13,37 | 25,80 | 100,36 | 19,1 | 38,5 | 42,4 | 100 |
| 16 | 405,25—406,35 | 4,22 | 14,37 | 1,94 | 28,29 | 26,27 | 16,95 | 7,60 | 99,64 | 19,6 | 38,3 | 42,2 | 100 |
| 18 | 395,50—397,00 | 8,62 | 8,65 | 1,12 | 27,93 | 30,42 | 1,80 | 5,06 | 99,80 | 17,3 | 37,4 | 45,3 | 100 |
| 19 | 385,60—386,00 | 4,51 | 10,25 | 2,41 | 25,77 | 26,62 | 20,34 | 10,54 | 100,44 | 17,2 | 39,1 | 44,7 | 100 |
| 20 | 385,45—385,60 | 2,68 | 5,75 | 4,98 | 13,48 | 29,89 | 14,62 | 30,14 | 101,54 | 17,3 | 38,2 | 43,5 | 100 |
| 21 | 381,75—382,65 | 16,20 | 2,50 | 1,73 | 21,67 | 37,32 | 12,16 | 8,66 | 100,24 | 19,5 | 32,0 | 48,5 | 100 |
| 22 | 378,20—378,80 | 3,24 | 15,24 | 1,51 | 30,34 | 26,33 | 16,04 | 6,73 | 99,43 | 18,7 | 39,2 | 42,1 | 100 |
| 23 | 374,75—375,80 | — | 10,70 | 3,69 | 20,71 | 21,35 | 18,58 | 24,44 | 99,47 | 18,0 | 41,0 | 41,0 | 100 |
| 24 | 370,90—372,20 | 6,25 | 9,25 | 2,50 | 24,56 | 23,89 | 18,07 | 14,30 | 98,82 | 17,9 | 36,9 | 43,2 | 100 |

Таблица 45

**Таблица результатов химических анализов пород Стебникского месторождения, пласт 7, квершлаг 500/3**

| № проб | Интервал | Солевой состав, вес. % | | | | | | | | Сумма | Индексы для нанесения на диаграмму | | | Сумма |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_2SO_4$ | KCl | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | NaCl | $H_2O$ | нерастворимый остаток | | $2K^{\cdot}$ | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | |
| 1 | 2,7— 5,7 | 3,42 | 12,67 | 1,99 | 22,75 | — | 41,87 | 8,54 | 8,21 | 99,46 | 20,8 | 37,6 | 41,6 | 100 |
| 2 | 6,5— 7,5 | 4,83 | 11,96 | 3,09 | 23,84 | — | 38,05 | 7,61 | 10,26 | 99,63 | 20,4 | 37,2 | 42,7 | 100 |
| 3 | 8,7— 9,9 | 2,87 | 13,93 | 2,63 | 25,04 | — | 36,1 | 9,52 | 10,39 | 100,59 | 20,3 | 38,4 | 41,45 | 100 |
| 4 | 11,2—12,1 | 2,87 | 12,58 | 1,85 | 24,08 | — | 46,14 | 5,36 | 6,47 | 99,35 | 19,5 | 38,6 | 41,9 | 100 |
| 5 | 13,3—15,0 | 11,37 | 5,93 | 2,58 | 26,37 | — | 33,27 | 7,92 | 11,72 | 99,16 | 17,3 | 36,0 | 46,7 | 100 |
| 6 | 17,5—19,7 | 1,52 | 13,48 | 3,30 | 24,92 | — | 30,83 | 11,98 | 13,28 | 99,31 | 19,0 | 39,6 | 41, | 100 |
| 7 | 20,8 | — | 15,38 | 2,48 | 25,91 | 0,65 | 28,45 | 13,98 | 12,09 | 98,94 | 19,1 | 41,0 | 39,9 | 100 |
| 8 | 24,7—26,5 | — | 12,83 | 5,26 | 8,87 | 2,24 | 36,68 | 7,60 | 26,08 | 99,58 | 33,6 | 37,8 | 28,9 | 100 |
| 9 | 28,8—30,8 | — | 13,33 | 4,28 | 20,20 | 0,24 | 31,73 | 11,47 | 18,31 | 99,58 | 20,9 | 39,9 | 39,2 | 100 |
| 10 | 31,0—33,0 | — | 14,58 | 3,26 | 23,87 | 1,20 | 29,21 | 12,00 | 14,90 | 99,02 | 19,3 | 41,5 | 39,2 | 100 |
| 14 | 39,0—41,0 | — | 13,63 | 4,46 | 20,08 | 0,92 | 29,76 | 11,39 | 19,26 | 99,50 | 21,0 | 40,6 | 38,4 | 100 |
| 15 | 41,0—43,0 | — | 11,53 | 4,03 | 19,30 | 0,86 | 32,35 | 10,61 | 20,18 | 91,86 | 19,0 | 41,6 | 39,4 | 100 |
| 16 | 43,0—45,0 | 1,34 | 14,10 | 3,43 | 24,56 | — | 30,36 | 9,23 | 15,53 | 99,15 | 20,1 | 38,9 | 41,0 | 100 |
| 17 | 45,0—47,0 | — | 13,42 | 4,28 | 21,95 | 0,63 | 28,39 | 10,54 | 20,07 | 99,34 | 19,5 | 41,1 | 39,4 | 100 |

Таблица 46

**Таблица результатов химических анализов пород Стебни кского месторождения, пласта 1 „Зигмунт“, квершлаг 1/3**

| № проб | Интервал | Солевой состав, | | | | | вес. % | | | Сумма | Индексы для нанесения на диаграмму | | | Сумма |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_2SO_4$ | KCl | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgCl_2$ | NaCl | $H_2O$ | нерастворимый остаток | | 2K· | Mg·· | $SO_4''$ | |
| 1 | 98,0 — 98,80 | — | 5,11 | 3,45 | 13,41 | 4,56 | 45,47 | 6,91 | 21,26 | 100,17 | 11,3 | 52,2 | 36,5 | 100 |
| 2 | 100,4 —101,3 | — | 12,63 | 2,07 | 23,65 | 1,76 | 36,68 | 9,84 | 12,25 | 98,93 | 17,1 | 43,3 | 39,6 | 100 |
| 3 | 103,5 —104,75 | 6,91 | 9,58 | 1,58 | 21,37 | — | 40,46 | 11,13 | 9,76 | 100,79 | 20,9 | 35,6 | 43,5 | 100 |
| 4 | 106,5 —108,5 | 7,26 | 9,51 | 1,94 | 22,15 | — | 38,30 | 10,40 | 10,66 | 100,22 | 20,4 | 35,9 | 43,7 | 100 |
| 5 | 111,0 —112,0 | 3,61 | 9,16 | 2,99 | 17,88 | — | 33,87 | 10,08 | 23,08 | 100,67 | 20,5 | 37,2 | 42,3 | 100 |
| 6 | 114,5 —116,5 | 2,40 | 1,40 | 1,98 | 20,47 | — | 32,88 | 13,18 | 18,50 | 100,81 | 20,3 | 38,3 | 41,4 | 100 |
| 7 | 124,2 —126,15 | 6,35 | 8,68 | 1,65 | 20,71 | — | 39,78 | 9,96 | 12,28 | 99,41 | 20,0 | 36,2 | 43,8 | 100 |
| 8 | 128,2 —124,25 | 7,73 | 7,98 | 1,60 | 20,41 | — | 43,35 | 9,14 | 10,28 | 100,49 | 20,3 | 36,2 | 44,5 | 100 |
| 9 | 131,0 —132,25 | 11,76 | 6,30 | 1,63 | 22,03 | — | 40,35 | 7,92 | 10,84 | 100,83 | 20,3 | 33,5 | 46,2 | 100 |
| 10 | 134,75—136,5 | 1,68 | 0,55 | 2,14 | 20,95 | — | 31,05 | 11,82 | 21,90 | 100,09 | 18,4 | 39,7 | 41,9 | 100 |
| 11 | 139,1 —141,35 | 2,42 | 14,53 | 1,65 | 26,37 | — | 28,61 | 13,76 | 13,60 | 100,94 | 19,8 | 38,9 | 41,3 | 100 |
| 12 | 139,5 —141,8 | 4,31 | 10,78 | 2,55 | 20,35 | — | 34,71 | 9,50 | 17,48 | 99,68 | 21,3 | 36,7 | 42,0 | 100 |
| 13 | 142,6 —146,0 | 12,57 | 15,14 | 1,48 | 20,47 | — | 46,61 | 6,63 | 5,96 | 98,76 | 20,5 | 32,8 | 46,7 | 100 |
| 14 | 146,0 —148,5 | 14,65 | 3,31 | 0,56 | 26,55 | — | 46,20 | 4,12 | 4,10 | 99,49 | 16,8 | 34,9 | 48,3 | 100 |
| 15 | 148,5 —150,85 | 12,25 | 3,22 | 1,05 | 18,06 | — | 56,45 | 4,78 | 5,00 | 100,81 | 19,9 | 32,5 | 47,6 | 100 |
| 16 | 150,85—152,6 | 11,99 | 0,38 | 0,95 | 16,37 | — | 63,10 | 3,38 | 4,66 | 100,83 | 17,4 | 32,9 | 49,7 | 100 |
| 17 | 152,6 —154,0 | 13,14 | 0,63 | 1,41 | 17,30 | — | 37,06 | 4,10 | 7,18 | 101,22 | 17,7 | 32,9 | 49,6 | 100 |
| 18 | 154,0 —156,0 | 11,58 | 3,26 | 0,80 | 20,71 | — | 54,78 | 4,22 | 4,50 | 99,91 | 17,7 | 34,5 | 47,8 | 100 |
| 19 | 156,0 —158,0 | 6,42 | 4,90 | 1,00 | 16,19 | — | 64,28 | 2,65 | 4,21 | 99,65 | 20,7 | 34,9 | 44,4 | 100 |
| 20 | 158,0 —160,0 | 12,43 | 4,60 | 0,92 | 18,06 | — | 57,00 | 3,46 | 4,54 | 101,01 | 21,6 | 31,7 | 46,7 | 100 |
| 21 | 160,0 —162,0 | 14,11 | — | 1,36 | 19,99 | — | 54,05 | 3,56 | 6,57 | 100,26 | 16,3 | 33,3 | 50,4 | 100 |
| 22 | 162,0 —164,0 | 12,35 | 3,21 | 0,61 | 20,95 | — | 56,57 | 3,17 | 3,46 | 100,32 | 18,0 | 34,0 | 48,0 | 100 |
| 23 | 164,0 —166,0 | 12,96 | 2,45 | 1,07 | 22,76 | — | 50,57 | 3,46 | 6,22 | 99,29 | 16,7 | 34,8 | 48,5 | 100 |
| 24 | 166,0 —168,0 | 7,90 | 3,65 | 2,63 | 18,54 | — | 51,65 | 4,58 | 11,00 | 99,95 | 16,5 | 36,4 | 47,1 | 100 |
| 25 | 168,0 —170,0 | 9,50 | 2,94 | 2,63 | 20,23 | — | 45,67 | 4,98 | 12,85 | 98,80 | 15,8 | 36,2 | 48,0 | 100 |
| 26 | 170,0 —172,0 | 11,74 | 0,24 | 2,24 | 13,93 | — | 51,54 | 4,84 | 9,00 | 99,53 | 14,7 | 35,4 | 49,9 | 100 |
| 27 | 172,0 —174,0 | 10,47 | 2,72 | 2,72 | 20,83 | — | 43,27 | 4,86 | 14,34 | 99,21 | 16,4 | 35,6 | 48,0 | 100 |
| 28 | 174,0 —176,0 | 13,22 | 2,57 | 2,50 | 21,31 | — | 48,07 | 4,36 | 7,74 | 99,77 | 17,8 | 33,9 | 48,3 | 100 |
| 29 | 176,0 —178,0 | 11,08 | 0,78 | 3,43 | 19,32 | — | 40,68 | 6,47 | 18,72 | 100,48 | 15,1 | 35,4 | 49,5 | 100 |
| 30 | 178,0 —180,0 | 12,08 | 2,66 | 2,38 | 19,26 | — | 48,81 | 4,78 | 10,20 | 100,11 | 18,3 | 33,6 | 48,1 | 100 |
| 31 | 180,0 —182,0 | 10,89 | 6,80 | 1,73 | 20,59 | — | 46,98 | 4,44 | 8,58 | 100,01 | 21,1 | 33,4 | 45,5 | 100 |
| 32 | 182,0 —184,0 | 7,12 | 9,25 | 1,85 | 17,82 | — | 50,54 | 4,58 | 8,82 | 99,98 | 23,4 | 33,6 | 43,0 | 100 |
| 33 | 184,0 —186,0 | 11,01 | 5,05 | 2,51 | 23,00 | — | 11,79 | 4,25 | 10,41 | 98,02 | 17,9 | 35,3 | 46,8 | 100 |
| 34 | 186,0 —188,0 | 17,38 | 2,07 | 2,21 | 25,16 | — | 39,66 | 4,91 | 8,92 | 100,39 | 18,0 | 33,1 | 48,9 | 100 |
| 35 | 188,0 —190,0 | 18,21 | 1,62 | 2,04 | 26,25 | — | 37,69 | 5,53 | 9,50 | 100,84 | 17,5 | 33,3 | 49,2 | 100 |
| 36 | 190,0 —192,0 | 12,35 | 2,73 | 2,36 | 17,82 | — | 53,18 | 4,43 | 8,02 | 100,89 | 19,5 | 32,4 | 48,1 | 100 |
| 37 | 192,0 —194,0 | 13,34 | 3,21 | 2,24 | 25,89 | — | 34,48 | 9,16 | 11,22 | 99,64 | 16,2 | 35,5 | 48,3 | 100 |
| 38 | 194,0 —196,0 | 3,70 | 4,40 | 2,92 | 10,35 | — | 63,00 | 4,86 | 10,52 | 99,75 | 20,9 | 35,2 | 43,9 | 100 |
| 39 | 196,0 —198,0 | 5,92 | 0,74 | 2,84 | 8,67 | $Na_2SO_4$ 1,03 | 71,84 | 2,54 | 8,18 | 100,73 | 18,0 | 33,2 | 48,8 | 100 |
| 40 | 198,0 —200,0 | 6,75 | — | 3,06 | 10,11 | $Na_2SO_4$ 1,48 | 66,92 | 3,05 | 10,00 | 100,92 | 15,4 | 33,1 | 51,5 | 100 |
| 41 | 200,0 —202,0 | 5,98 | — | 2,70 | 12,40 | — | 56,86 | 7,34 | 13,16 | 99,92 | 12,0 | 36,2 | 51,8 | 100 |
| 42 | 202,0 —204,0 | 18,23 | 2,38 | 0,66 | 28,05 | — | 41,18 | 5,02 | 3,95 | 99,47 | 17,4 | 33,7 | 48,9 | 100 |
| 43 | 204,0 —205,0 | 11,68 | 5,12 | 0,27 | 23,60 | — | 54,80 | 2,16 | 1,82 | 99,46 | 18,0 | 35,0 | 47,0 | 100 |
| 44 | 205,0 —207,0 | 15,30 | 1,05 | 0,39 | 23,84 | — | 54,62 | 2,78 | 2,34 | 100,32 | 16,4 | 34,2 | 49,4 | 100 |
| 45 | 207,0 —208,0 | 9,38 | 0,67 | 2,58 | 19,75 | — | 49,31 | 6,26 | 11,08 | 99,03 | 13,2 | 37,3 | 49,5 | 100 |

(рис. 88—91). Детальная геохимическая обработка данных разведки Домбровской линзы, проведенная автором сместно с Р. Э. Шлеймович в 1950 г., показала, что и здесь состав пород тот же (рис. 63, § 13), несмотря на то что Домбровская линза относится к калушской калийной свите, а не к верхневоротыщенской. Этот же характер имеют и калийные минералы пород Голынского месторождения и др.

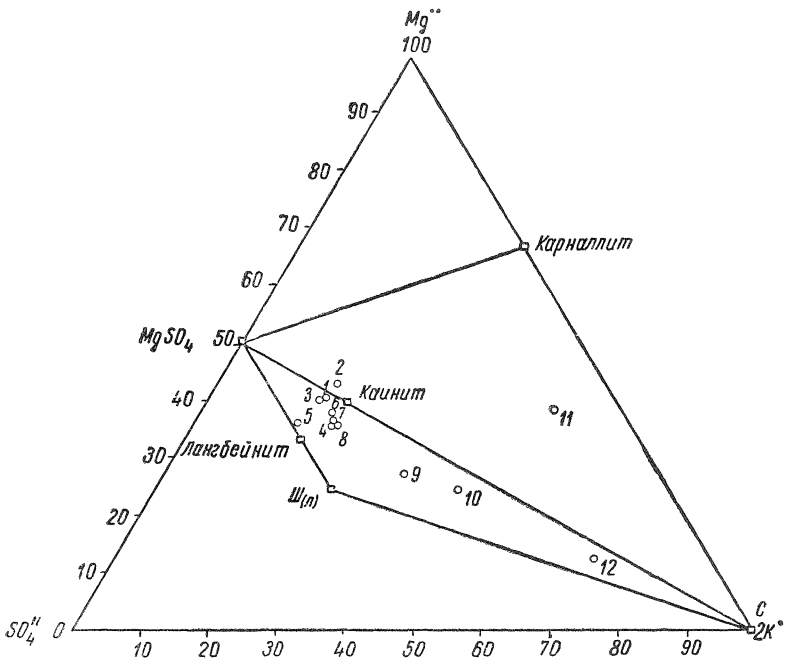



Рис 84 Положение на диаграмме фигуративных точек состава калиеносных пород пласт 13 (Стебник)

Из приведенного фактического материала следует, что на протяжении всего верхневоротыщенского времени, так же как и в период образования калушских отложений, состав рапы бассейна был одинаковым, что, естественно, приводит к выводу о достаточно большом бассейне, который послужил источником соляных отложений верхневоротыщенской и калушской калийных свит.

Ограниченность области на химической диаграмме, куда попадают фигуративные точки состава калийно-магнезиаль-

ных пород Восточного Прикарпатья, отличающихся весьма пестрым минералогическим составом, привели автора еще в 1948 г. к выводу о том, что для всех этих пород исходный материал был одним и тем же, а современный их состав и его минералогическая пестрота обусловлены глубиной развития и направлением вторичных процессов.

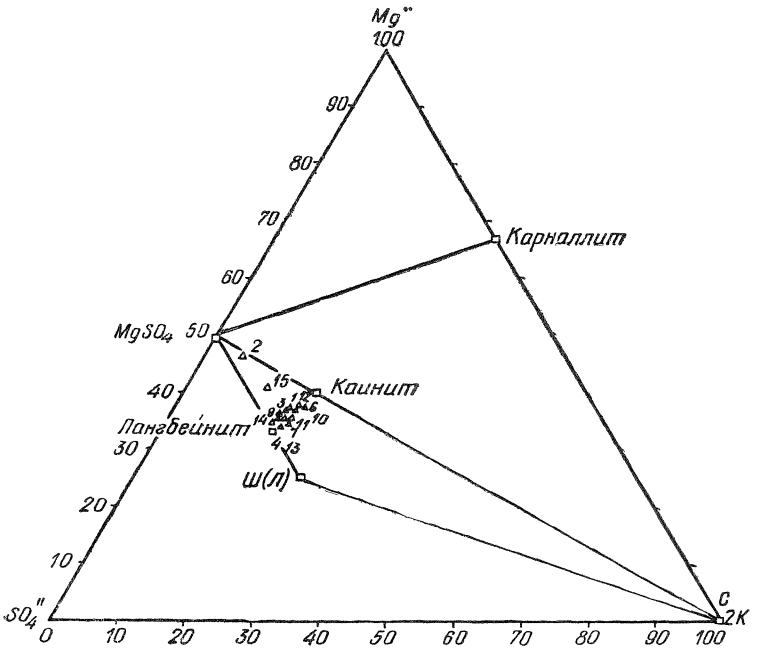



Рис 85 Положение на диаграмме фигуративных точек состава калиеносных пород пласт 9 (Стебник)

Для восстановления хода этих процессов воспользуемся описанным в III главе графическим методом. Как можно было убедиться, положение фигуративной точки на химической диаграмме является объективным показателем хода процесса выделения солей при испарении. Если фигуративная точка попадает правее линии $KнR$ и $Ш(Л)W$ (рис. 58 и 59 § 13), то это свидетельствует о том, что кристаллизация солей шла по метастабильному солнечному пути. Значительная часть фигуративных точек состава калийных пород Восточного Прикарпатья лежит правее этих линий. Это указывает, что процесс отложения солей в Восточно-Предкарпатском бассейне шел по

**Минералогический состав полиминеральных пород Предкарпатья**

| Наименование месторождения | Пласт или выработка | Глубина, м | № проб | Минералогический состав, вес. % | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | галит | сильвин | карналлит | каинит | лангбейнит | шенит | кизерит | эпсомит | полигалит | ангидрит | глинист. материал | $H_2O$ гигр. |
| Восточное поле Голыни (скв. Кр. 150) | Пласт полиминеральный III | 101,8—102,0 | 15 | 26,1 | 6,4 | 4,3 | 35,9 | — | — | 12,6 | — | — | 2,8 | 10,2 | — |
| | | 102,0—102,4 | 16 | 36,2 | 9,7 | — | 17,9 | — | — | — | 13,6 | 3,1 | 3,4 | 15,8 | — |
| | | 112,1—113,25 | 23 | 57,8 | 6,6 | — | 15,3 | — | — | — | — | 3,3 | 3,0 | 12,8 | 1,0 |
| | Пласт Пм II | 138,4—139,4 | 41 | 28,5 | 4,0 | — | 40,3 | — | — | — | 8,1 | 1,0 | 3,4 | 13,2 | — |
| | | 145,4—146,75 | 51 | 29,6 | — | — | 27,2 | — | 11,8 | 5,5 | 6,7 | 5,8 | — | 12,3 | 1,5 |
| Восточное поле Голыни | Скв. Кр. 72 | 207,9—208,9 | 32 | 28,7 | — | — | 38,7 | 12,9 | — | — | 0,4 | 9,3 | — | 10,3 | — |
| | | 234,6—236,2 | 49 | 22,7 | 4,6 | — | 28,7 | 16,7 | — | 12,4 | — | 5,3 | — | 9,6 | — |
| Стебникское месторождение | Линза 7 | — | обр. 97 | 24,5 | 10,5 | — | 11,2 | 8,7 | — | 18,1 | — | 11,7 | — | 14,9 | — |
| | | — | обр. 91 | 41,4 | 0,3 | — | — | 45,9 | — | 5,4 | — | 3,6 | — | 3,6 | — |
| | | | обр. 69 | 40,3 | — | — | — | 41,6 | — | 7,3 | — | 4,1 | — | 7,3 | 0,2 |
| | Линза 9 | — | обр. 67 | 48,4 | 2,0 | — | 18,0 | 19,2 | — | 1,2 | — | 4,8 | — | 6,8 | — |
| | | — | | | | | | | | | | | | | |
| | Линза 13 | кв. 500/3 | 1 | 26,8 | — | — | 48,6 | — | — | 1,9 | 2,2 | 3,1 | 0,8 | 14,4 | — |
| | | „ | 3 | 26,9 | 4,3 | — | 31,8 | 13,2 | — | 9,3 | — | 4,2 | — | 9,1 | — |
| | | кв. 17/5 | 15 | 46,4 | 7,8 | — | 15,7 | 18,6 | — | 4,5 | — | 2,4 | — | 4,3 | — |
| | | скв. 212 | 18 | 37,1 | 14,9 | 11,7 | — | — | — | — | 5,1 | — | 1,5 | 28,2 | 0,4 |

Примечание. Содержание воды определено карбидным методом.

метастабильному солнечному пути. Первично кристаллизовались галит, сильвин и эпсомит или гексагидрит. Последние два минерала и послужили вместе с пропитывающей их рапой источником всех тех минералов, которые образуют залежи.

Интересно отметить, что в 1944 г. А. А. Иванов, анализируя фактический материал, также пришел к выводу, что процесс

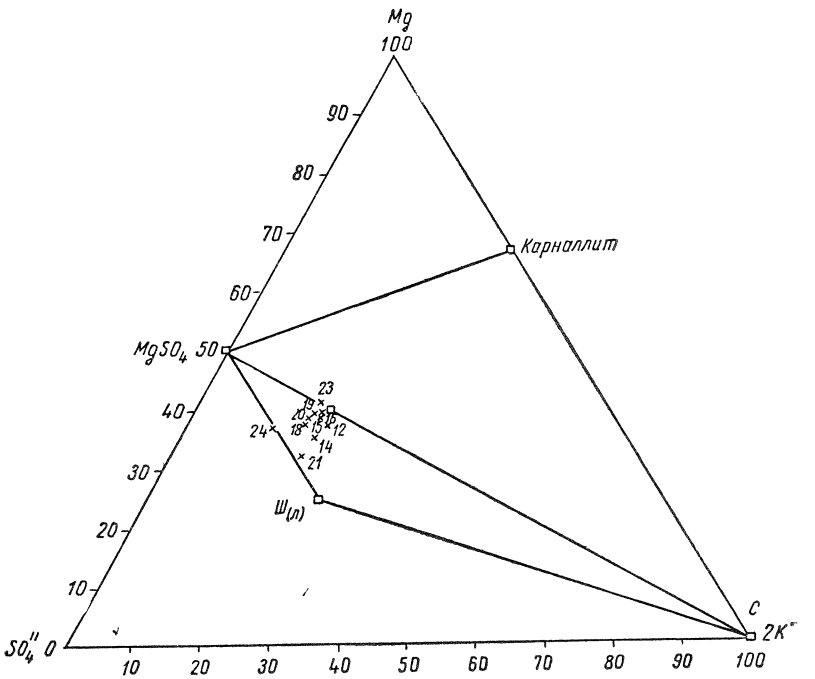



Рис 86 Положение на диаграмме фигуративных точек состава калиеносных пород пласт 16 (Стебник)

кристаллизации калийных солей при формировании этих месторождений шел по метастабильному солнечному пути с тои только разницей, что первичными, по его мнению, минералами были гексагидрит и карналлит, из которых еще в озерную стадию образовался каинит

Анализ хода процесса с помощью химической диаграммы по положению фигуративных точек состава пород указывает на то, что первичными минералами были в основном сильвин и гексагидрит. Этому имеются и другие доказательства (см.

ниже). Карналлит мог также играть роль первичного метастабильного минерала, однако, судя по всем данным, относительно редко. Слагающие минералы также могут очень многое сказать о составе рапы бассейна и тех вторичных процессах,

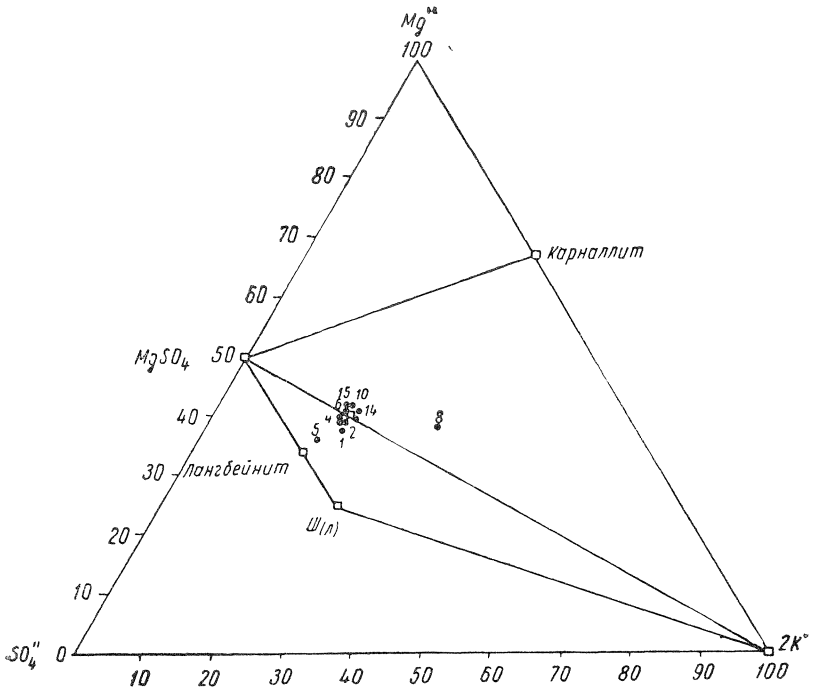



Рис. 87. Положение на диаграмме фигуративных точек состава калиеносных пород пласт 7 (Стебник)

которые имели место в отложениях солей при их формировании.

Калийными минералами, входящими в состав Предкарпатских месторождений, являются: каинит, лангбейнит, сильвин, полигалит, шенит, леонит, калушит. Последний явно вторичного происхождения [189].

Для восстановления хода процесса важно решить вопрос о роли шенита и леонита в формировании отложений. Если оба эти минерала относятся к породообразующим и возникли в период формирования месторождения, то это будет указы-

вать на то, что состав рапы Предкарпатского бассейна был значительно обогащен $SO_4''$. Оба эти минерала, являясь промежуточными, не должны были сохраниться в значительных количествах в отложениях солей, и можно рассчитывать на находки только их реликтов, поскольку процесс дошел до образования каинита, минерала, в который должен был превра-

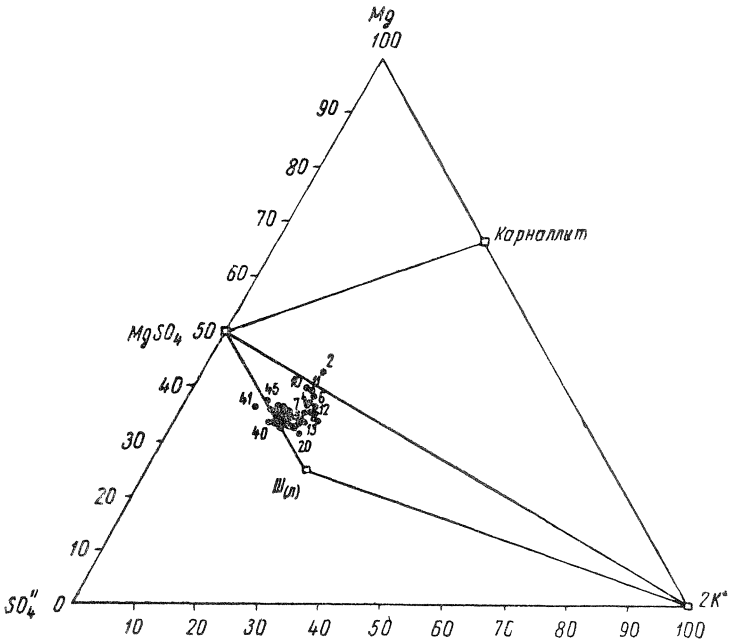



Рис 87а. Положение на диаграмме фигуративных точек состава калиеносных пород пласта 1 (Стебник)

щаться леонит. Если принять, что оба эти минерала образовались в период отложения солей, то точки *Пкш* и *Пкл* на рис. 92 должны показывать вероятное положение фигуративных точек состава рапы Предкарпатского бассейна.

Нередки находки шенита и на довольно больших глубинах (Стебник, линза 13, III горизонт, линза 18; Доброгостов, скважина 101, глубина 20—245 *м*, скважина 107, глубина 350—425 *м*, скважина 108, глубина 433—479 *м*; Нинюв, скважина 82—129, 2 *м*; Калуш, Потас I на глубине 271,5 *м*), а также лео-

нита (Стебник, скважина 20, глубина 300—340 *м* и 351—366 *м*; скважина 27 на глубинах 412—418, 428—463; 477—484, 528—568 и 580—586 *м*; скважина 28, глубины 107—114, 137—147, 151,5—158 *м*; скважина 47, глубина 156—175 *м* и др.*), а также на центральном поле Калушского месторождения в скважине Потас 4 на глубине 241,0 *м* по данным Н. Куля (цитируется по А. А. Иванову, 1944).

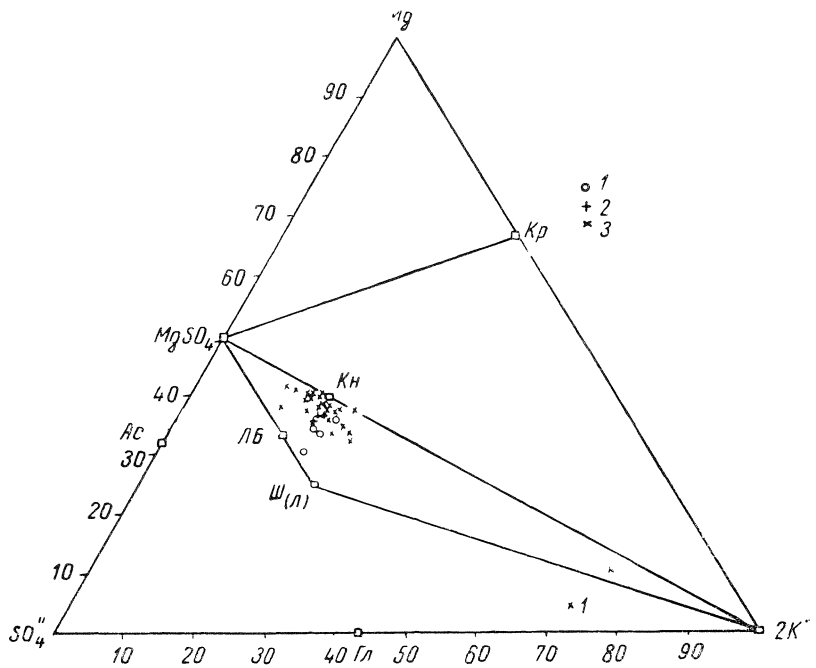



Рис. 88. Положение фигуративных точек состава пород участка Доброгостов (по данным Р. Э. Шлеймович):

*1*— верхний горизонт, скв. 107; *2*— нижний горизонт, скв. 101; *3*— нижний горизонт, скв. 108

Все это создает впечатление, что шенит и леонит являются породообразующими наравне с прочими калийно-магнезиальными минералами. Их ограниченное распространение может быть объяснено тем, что шенит и леонит, будучи промежуточ-

* По данным Калушской и Стебникской экспедиций Главгеохимразведки МХП.

ными минералами, сохранились только в тех участках, которые были менее доступны циркуляции рассолов. Допущение, что оба эти минерала свидетельствуют об определенных стадиях формирования отложений, приведет к выводу о том, что состав рапы Предкарпатского бассейна был сильно метамор-

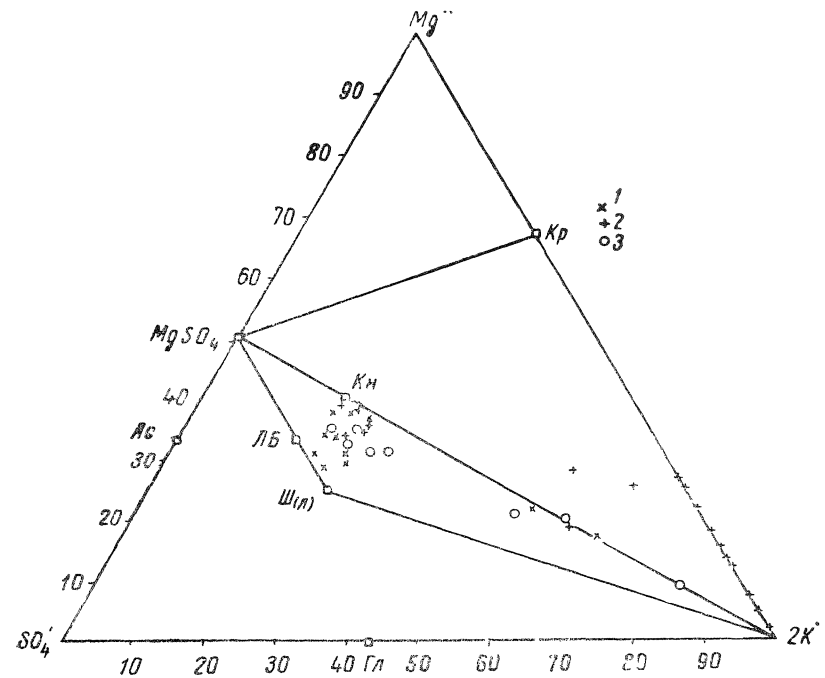



Рис. 89. Положение фигуративных точек состава пород участка Улично (по данным Р. Э. Шлеймович):

*1*—верхний горизонт, скв. 115; *2*—верхний горизонт, скв. 114; *3*—нижний горизонт; скв. 115

физован в обратном направлении — обогащен $SO_4''$, что может быть связано с питанием его водами с короткими циклами миграции (рис. 92).

Петрографические исследования, проведенные на протяжении последних лет (Я. Я. Яржемский, В. В. Лобанова), приводят их авторов к выводу, что оба эти минерала являются эпигенетическими продуктами выветривания полиминеральных

пород [388, 230]. Действительно, в горных выработках очень часто встречаются вокруг лангбейнитовых линз оторочки шенита, а также выцветы и корочки шенита с эпсомитом на стенках выработок.

Нам кажется, что этот вопрос еще не может считаться окончательно решенным и требует дальнейших специальных

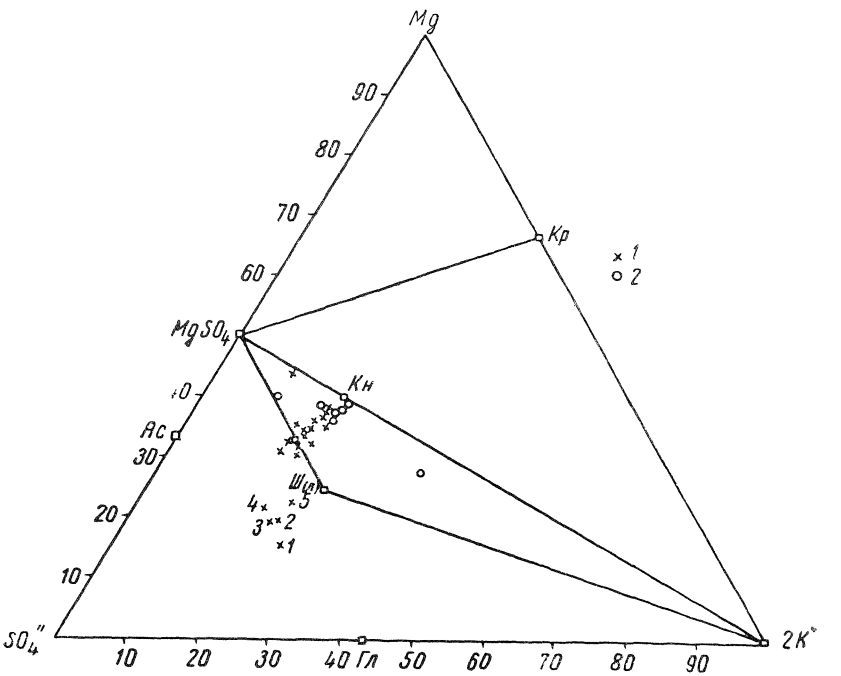



Рис. 90. Положение фигуративных точек состава пород участка Гирне (по данным Р. Э. Шлеймович):
*1* — верхний пласт; *2* — нижний пласт

петрографических и геохимических исследований. Эпигенетическое происхождение шенита и леонита более очевидно, и если встать на такую точку зрения, то отпадает необходимость допущения столь глубокой обратной метаморфизации рапы Предкарпатского бассейна.

Остальные парагенезисы могут быть выведены и из нормального состава океанической воды. Однако мы все же счи-

таем, опираясь на ряд данных, что вода Предкарпатского бассейна была несколько обогащена сульфатами, хотя, может, и не так заметно, как казалось при первом знакомстве с месторождением.

Если остановиться на этой точке зрения, то стабильной фазой, в которую могли превращаться первично осаждавшие-

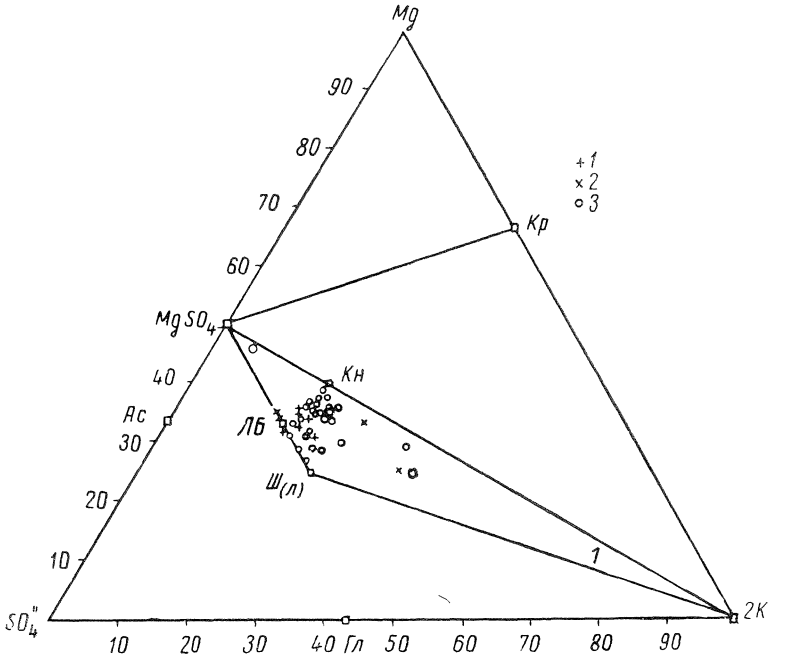



Рис. 91. Положение фигуративных точек состава пород участка Смоляный (по данным Р. Э. Шлеймович):

*1*—скв. 65; *2*—верхний горизонт, скв. 164, *3*—нижний горизонт, скв. 163, 164, 166

ся сильвин и эпсомит (гексагидрит), будет каинит. Широкое и повсеместное распространение каинита в Предкарпатских месторождениях делает это второе допущение более вероятным.

Здесь же следует заметить, что В. В. Лобановой было доказано, что в Предкарпатских месторождениях имеется и первично выделенный каинит, характеризующийся тонкой зональ-

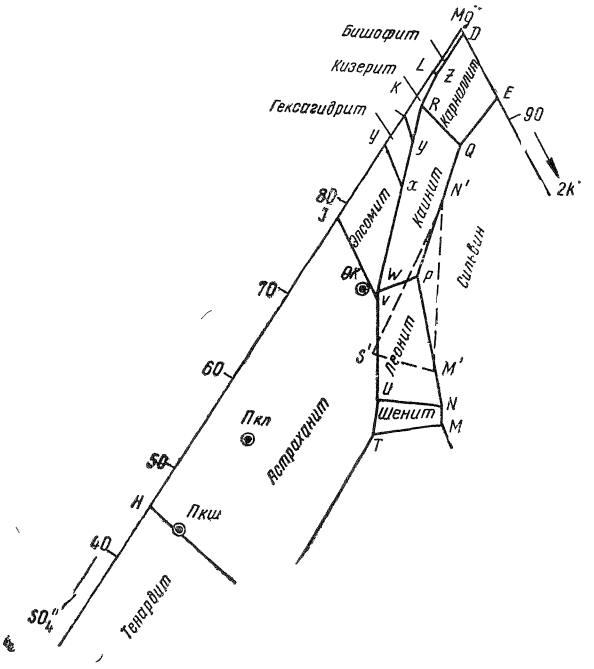



Рис. 92. Гипотетическое положение фигуративных точек состава воды Предкарпатского бассейна.

*Пкл,* если предположить, что леонит образовался в озерную стадию, и *Пкш,* если предположить, что шенит образовался в озерную стадию. *ОК* — фигуративная точка состава нормальной океанической воды Пунктиром показаны границы поля насыщения галитом и шенитом при 0°. Сплошные линии — границы объема кристаллизации галита при +25° (стабильная диаграмма)

ной структурой. Этот каинит слагает отложения полосчатого каинита [277]. Немецкие ученые считали весь каинит Предкарпатских месторождений первично осажденным [446, 439].

Как видим, здесь следует различать два вида каинита — один пегнитогенный, выделявшийся из рапы в процессе испарения, и диагенетический, корневой каинит, образовавшийся из ранее осажденных сильвина и гексагидрита по реакции:

$$KCl_{тв} + MgSO_4 \cdot 6H_2O_{тв} + рапа \rightarrow KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O_{тв} + рапа.$$

О том, что ход процесса при образовании части каинита был именно таков, говорит то обстоятельство, что в полиминеральных породах всегда находятся непрореагировавшие сильвин и кизерит (последний мы рассматриваем как продукт дегидратации гексагидрита или тетрагидрата)*, а также находки белых участков залежи, сложенных смесью сильвина и кизерита. По наблюдениям В. В. Лобановой (1956 г.), в месторождении Домброво в скв. 83 на глубине 48,3 *м*, в скв. 84 на глубинах 29,4, 32,45 и 55,4 *м* порода сложена смесью галита, сильвина и кизерита. В скв. Кр. 20 того же месторождения на отдельных интервалах встречены одни слои, сложенные преимущественно сульфатом магния, а другие — сильвинитом, тогда как выше и ниже идет обычная полиминеральная порода.

Текстура каинитовых пород также двояка. Чисто каинитовые породы (Северное каинитовое поле, Стебник) дают нередко слоистые, полосчатые каиниты, представленные на рис. 93 *а*. Полиминеральные породы имеют большей частью неслоистую структуру, свидетельствующую о более или менее глубоко прошедших процессах перекристаллизации еще в озерную стадию (рис. 93 *б*).

Как показали наблюдения автора и Е. Ф. Соловьевой, пе-

---

* По Я. Г. Вант-Гоффу [78], кизерит является той устойчивой формой кристаллизации гидратов сульфата магния, в которой $MgSO_4$ должен выделяться на последних стадиях сгущения морской воды при + 25°. Однако многочисленные наблюдения за ходом процесса в современных водоемах (Сакском, Индерском, Эльтон, Кара-Богаз-Гол и др.) показывают, что до самых последних стадий сгущения продолжает кристаллизоваться гексагидрит. Кизерит нигде не обнаруживается, несмотря на то что температура рапы во время наблюдений достигала +40°. Межкристальная рапа оз. Эльтон близка к эвтонике, в донных же отложениях встречен эпсомит. В оз. № 5, куда сбрасываются маточные рассолы после получения мирабилита из карабогазской рапы и где наблюдается образование каинита, кизерит также не обнаружен. По данным А. Д. Пельша, при + 25° в эвтонике этой системы следует считать стабильной фазой тетрагидрат [283]. Для образования кизерита нужна более высокая температура, 30—35°, а может, и 40°. Но и при этой температуре образование кизерита происходит очень медленно. При 55° кизерит вполне устойчив и образуется относительно быстро (К. В. Кострюкова).



Рис. 93*а*. Слоистый каинит (Стебник, 3 горизонт). **Белая полоса** у № 566—борозда опробования; белые пятна—ячеистое выветривание каинита. Фото В. А. Мищенко и автора, 1950 г.



Рис. 93*б*. Полиминеральная (каинит-лангбейнитовая) порода с отсутствием слоистости (Стебник, 3 горизонт, 7 пласт). Фото В. А. Мищенко и автора, 1950 г.



Рис. 93*в*. Нарушение слоистости полиминеральной породы ниже горизонта образования лангбейнитовых стяжений (Стебник, 2 пласт, 2 горизонт). Фото В. А. Мищенко и автора, 1950 г.

реход метастабильных солнечных равновесий в стабильные легче всего осуществляется в тот момент, когда фигуративная точка состава рассола находится около точки $Q_1$ солнечной диаграммы, т. е. вблизи начала кристаллизации карналлита. Если принять, что это справедливо и для Предкарпатского бассейна, то тем самым определяется состав его рапы в момент кристаллизации в нем каинита. В полном согласии с этим находится обязательное сопровождение каинитовых и полиминеральных пород полигалитом, поле которого, как было показано в III главе, занимает довольно ограниченное место на диаграмме и как раз находится в области выделения сильвина с гексагидритом на солнечной диаграмме и каинита — на стабильной.

Последнее обстоятельство вместе с практически обычным присутствием в полиминеральных породах сильвина и кизерита является, по нашему мнению, достаточно убедительным доказательством того, что первичными минералами были в основном не карналлит с гексагидритом, как предполагал А. А. Иванов, а сильвин с гексагидритом.

Превращения ранее выделившейся смеси сильвина и гексагидрита (эпсомита) в каинит происходили не только в по-

верхностном слое отложений, а могли захватывать и всю толщу. Благоприятным для этого было уменьшение слоя поверхностной рапы и приближение бассейна к сухому. Небольшие размеры линз и их относительно небольшая мощность также содействовали такой переработке всего слоя отложений. В некоторых участках удается обнаружить границу между слоем старосадки с явно выраженной слоистостью и участками, сложенными корневыми отложениями, что хорошо видно, например, на втором пласте Стебникского месторождения (II горизонт).

На рис. 93*в* приведена фотография, на которой хорошо видна слоистость верхней части соли, а ниже эта слоистость только намечается. Все эти наблюдения указывают на то, что характер процессов отложения солей был очень близким к тому, что мы наблюдаем в современных самосадочных озерах. Периодическое превращение бассейнов, где шла кристаллизация солей, в сухое озеро приводило к тому, что внутри отложений развивались вторичные процессы и что эти процессы шли не сверху, а очень часто снизу, захватывая всю толщу отложений. Отсюда отсутствие закономерного распределения минералов по разрезу линзы. Здесь широко были развиты и проявились явления обратной стратификации, описанные выше для современных самосадочных озер «сухого» типа [45, 48].

Отложения солей прерывались вносом в понижение, в котором происходила садка калийных солей, разбавленных рассолов, часто вместе с кластическим материалом. Это приводило к перерыву в отложениях калийных солей на более или менее длительное время.

При внесении сразу достаточных масс более разбавленных рассолов (это явление, по-видимому, было обычным в Прикарпатском бассейне) создавалось два слоя рапы: внизу концентрированный, насыщенный калийными солями, а вверху — более слабый. Сопряженные с образованием двух слоев рапы явления удается наблюдать и на современных озерах. Особенно отчетливо это проявилось на оз. Кок-Чага в Хорезмском оазисе в 1938 г. Озеро Кок-Чага — небольшое озеро, несколько вытянутое с северо-запада на юго-восток, имело во время обследования слой рапы до 3,5 *м*. В это озеро за год или два перед нашим посещением прорвались арычные воды и затопили это рапное самосадочное озеро, образовав два слоя рапы: верхний, имевший 2 августа 1938 г. плотность 1,070 *г/мл* и $t$ — 27°С при мощности 1,60—1,70 *м*, и нижний, с плотностью 1,28 *г/мл* и $t$ — 54—57°С. Придонный насыщенный слой рапы оказался, по сравнению с поверхностным, заметно обогащен-

ным сульфатом и хлоридом натрия, по-видимому, за счет растворившихся донных отложений этих солей [15].

Интересной особенностью этого озера является более высокая температура нижнего, более плотного слоя рапы, по сравнению с верхним, менее плотным. Такое же явление наблюдалось после дождя или в местах впадения пресных источников на озере Индерском, в бассейнах Сакского промысла и др. А. И. Дзенс-Литовским описано оз. Курортное в Илецке, в нижнем слое которого температура достигает +61° [132]. По наблюдениям Калеснинского на озере Медве (Медвежье) в Венгрии, на глубине 1,32 *м*, под слоем слабого рассола, насыщенный рассол имел температуру +71° [436, 446].

Эти примеры с несомненностью доказывают возможность существования в течение какого-то периода времени бассейнов с двумя слоями рапы разной плотности, причем, если в нижнем слое рапа более плотная, то ее температура может быть значительно выше, чем в поверхностном слое. Объяснение этому явлению следует искать в особенностях конвекционного движения при таком распределении слоев. Очевидно, что за счет солнечных лучей будет прогреваться одновременно вся толща рапы и нижние слои меньше, чем верхние. Но при достаточно большой разности в плотности рапы в двух слоях небольшое понижение плотности нижнего слоя за счет нагревания оказывается недостаточным для того, чтобы преодолеть барьер из менее плотной рапы, лежащей над ним. Образуются два слоя замкнутой циркуляции — верхний и нижний. В результате в нижнем слое как бы создается замкнутая система с минимальными возможностями потери тепла. В верхнем слое потери тепла будут происходить и за счет суточных понижений температуры и главным образом при испарении. Поэтому в нижних слоях, даже при условии сравнительно малого количества тепла, получаемого за счет солнца, могут достигаться сравнительно высокие температуры.

Напомню, что Э. Фульда [418], опираясь на наблюдение на озере Медве, считал возможным такое повышение температуры в цехштейновом море в период образования калийных солей.

Возвращаясь к Предкарпатскому бассейну, мы должны констатировать, что имевший место в них неоднократный внос более слабых рассолов при сравнительно небольших размерах участков, где шло отложение калийных солей, должен был вызывать и нарушение температурного режима водоема, создавая в нижних слоях высокие температуры. С этими моментами мы связываем появление в отложениях солей второго из наи-

более распространенных минералов — лангбейнита. Лангбейнит в Предкарпатских месторождениях весьма широко распространен и является одним из главных породообразующих минералов. Он входит в состав так называемых полиминеральных пород, где он находится в ассоциации с каинитом, сильвином, кизеритом, полигалитом и галитом. По данным В. В. Лобановой [230], эти породы имеют следующий средний минералоги-

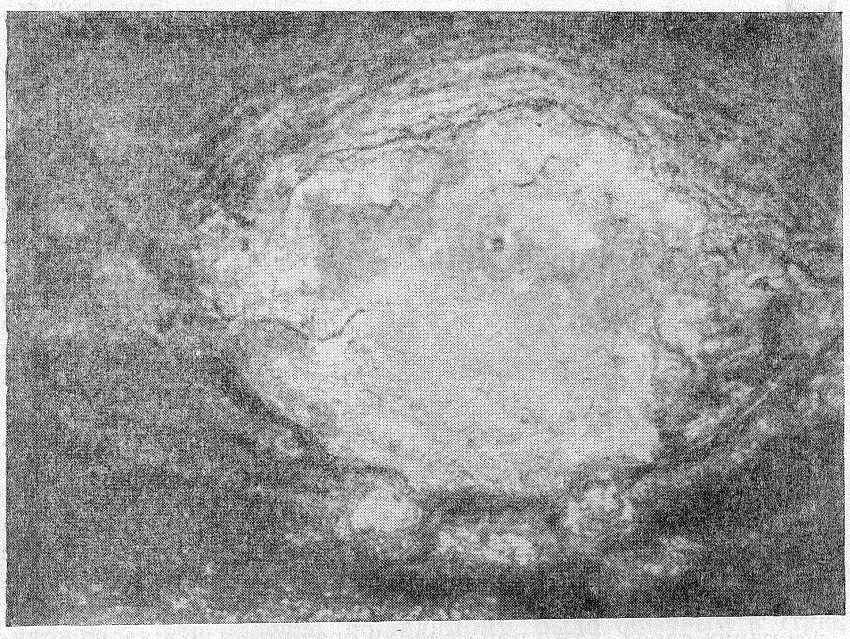


Рис. 94*а*. Крупное стяжение лангбейнита (1,7 *м* по длинной оси; 1,1 *м* по короткой оси). Стебник (фото А. А. Иванова)

ческий состав: лангбейнита — 10—20%, каинита — 20—30%, сильвина — 5—10%, кизерита — 5—10%, галита — 30—40%, глинистого материала — до 20%. Пределы колебания в составе этих пород значительны.

По данным того же автора, эти породы отличаются неоднородной неясно слоистой, местами пятнистой текстурой, реже — тонкослоистой. Среди зернисто-кристаллической смеси галита, каинита, лангбейнита и сильвина, тесно переплетающихся и прорастающих друг друга, наблюдается агрегатное расположение отдельных компонентов (лангбейнита, кизери-

та, сильвина и полигалита), причем только лангбейнит образует крупные, хорошо образованные кристаллы или их агрегаты (рис. 94 *в* и *г*).

В отдельных линзах лангбейнит образует большие стяжения, состоящие из розовато-фиолетовых зерен лангбейнита, часто совершенно правильной тетраэдрической формы, иногда же сплошные стекловатые массы. Эти стяжения перекры-



Рис. 94*б*. Обтекание слоями галита лангбейнитовых стяжений. Снята область между двумя такими крупными стяжениями. (Стебник, II пласт, 2 горизонт у спуска на 3 горизонт. (Фото В. А. Мищенко и автора, 1950 г.)

ваются, часто отчетливо слоистым галитом. Образовались эти стяжения, судя по структурным взаимоотношениям и тому, что слои галита обтекают эти гнезда лангбейнита, еще в озерную стадию существования бассейна (рис. 94 *а* и *б*).

Лангбейнит образует также и так называемую лангбейнитовую породу, в состав которой входит галит и лангбейнит. Для этой разновидности характерно очень небольшое содержание глинистого материала (1—2%).

Лангбейнитовые породы развиты в Стебникском месторождении в пластах *1*, *7*, *9* и др., а также в Домбровской линзе и



Рис. 94*в*. Зональная структура кристаллов лангбейнита. Из материалов В. В. Лобановой

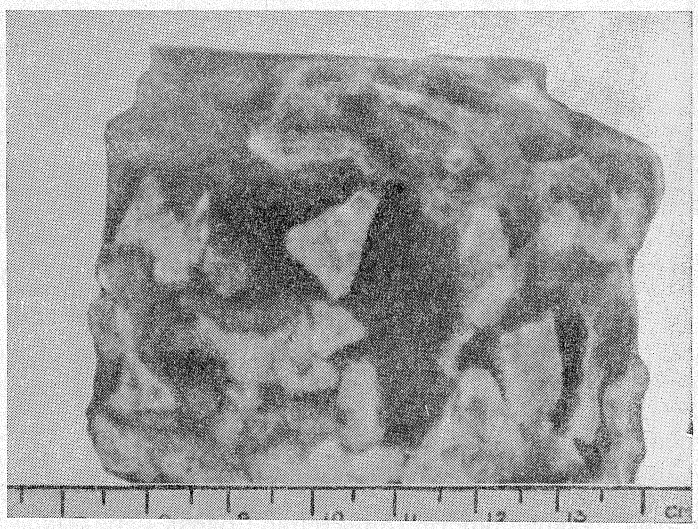


Рис. 94*г*. Тетраэдры лангбейнита в лангбейнит-каинитовой породе (скв. Кр. 115, обр. 3, глуб. 106,4 *м*). Из материалов В. В. Лобановой

в отложениях Восточного поля Голыни. Здесь также лангбейнит иногда образует характерные тетраэдрические крупные кристаллы, но чаще — плотную полиминеральную породу, состоящую из смеси зерен различных минералов. Текстура пород массивная [230].

В последнее время, при изучении кернов калиеносных отложений в районе Нинюва встречена и описана В. В. Лобановой лангбейнитовая порода, имеющая отчетливое слоистое строение, хорошо заметное простым глазом (мощность прослоев 10—15 *мм*). В темных прослоях преобладает лангбейнит, в светлых — лангбейнит с более значительной примесью галита. Кроме того, присутствует полигалит и глинистое вещество. Под микроскопом обнаруживаются местами хорошо образованные кристаллы лангбейнита размером 0,5—0,6 *мм* [230].

А. А. Иванов относит лангбейнит к первичным пегнитогенным минералам. Из вторичных процессов он считает характерным для этого минерала процесс перекристаллизации со значительным укрупнением его кристаллов, их очистки от пелитового материала и образования стяжений.

В. В. Лобанова на основании того, что в ряде хорошо образованных кристаллов лангбейнита обнаруживается зональная структура, проявляющаяся чередованием темноокрашенных параллельных граням тетраэдра зон, образованных микроскопическими включениями илистого материала, со светлыми зонами, не содержащими этих включений, также считает лангбейнит выделившимся в озерную стадию и подчеркивает первичность и пегнитогенный его характер в месторождениях Предкарпатья.

В § 8 при разборе структуры современных отложений галита можно было убедиться, что для корневых минералов наиболее характерна полногранная форма и зональное строение. Как показала В. В. Лобанова, такую структуру чаще всего имеет лангбейнит в Предкарпатском месторождении. Таким образом, структура лангбейнита указывает на его корневое происхождение. К этому же приводит анализ возможных путей и условий его образования.

Надо согласиться с А. А. Ивановым и В. В. Лобановой, что лангбейнит образуется в озерную стадию жизни бассейна, но только не в качестве пегнитогенного минерала, садящегося из рассола при его испарении, а в качестве диагенетического, образующегося из ранее отложенных минералов и на их месте.

Лангбейнит известен в ряде месторождений цехштейновых солей Восточной и Западной Германии, где он встречен

в ассоциации или со всеми теми же минералами, что и в Предкарпатье, или же с частью из них. В некоторых местах (например, Магдебург-Гальберштадтском районе) лангбейнит образует самостоятельные горизонты, большей частью в нижней зоне калийных отложений. Встречен также в хартзальце (Сольвей-Галле) в виде гнезд и плоских линз. Изве-

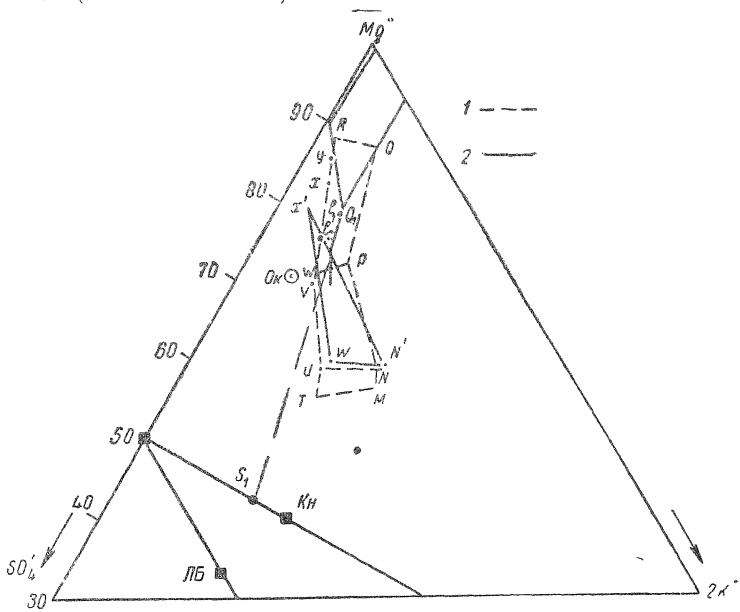



Рис. 95 Изменение состава жидких фаз при образовании лангбейнита. *W* — состав раствора, в котором начинается, по Я. Г. Вант-Гоффу, образование лангбейнита при +37°,4. *W'X'N'* — поле кристаллизации лангбейнита и галита при 55°, по К. В. Кострюковой; *1* — границы объема кристаллизации галита при 25°; стабильная диаграмма, *2* — то же; солнечная диаграмма

стен в соляных месторождениях Тирольских Альп (Ишль), где встречается со вторичным каинитом, различными гидратами сульфата натрия и астраханитом, являющимися продуктами выветривания этих солей [448]. В США в месторождении Нью-Мексико лангбейнит обнаружен вместе с каинитом, сильвином и полигалитом. Лангбейнит здесь развивается по сильвину [462]. Он описан также в виде линз в руднике Майо соляного кряжа в Пакистане [192]. Во всех этих месторождениях лангбейнит ассоциируется с кизеритом, сильвином, каи-

нитом, полигалитом и галитом, или только с частью из них. В ряде месторождений он образует массивные линзы или гнезда (Предкарпатье, Нью-Мексико, Восточная и Западная Германия)

В современных образованиях лангбейнит неизвестен.

Как хорошо известно из исследований Я. Г. Вант-Гоффа, нижней границей образования лангбейнита в системе морской воды является температура +37° [78]. По данным И. Д'Анса, при повышении температуры поле лангбейнита замещает поле каинита и частью леонита [395]. По исследованию, проведенному в нашей лаборатории аспирантом К. В. Кострюковой, поле лангбейнита развивается главным образом за счет поля леонита и отчасти области сульфатов магния (рис. 95).

Пользуясь этими последними данными и приведенными материалами по нахождению лангбейнита в отложениях, процесс его образования в Предкарпатье можно представить следующим образом. При образовании каинита из сильвина и гексагидрита при избытке последнего состав рассола перемещается с линии $pQ_1$ солнечной диаграммы на линию $WX$ стабильной диаграммы. Так как мы знаем, что наиболее благоприятной для образования каинита является область, примыкающая к $Q_1$, то и примем, что фигуративная точка состава рассола при образовании каинита располагалась в точке $l_1$, состав смеси солей — в точке $S_1$. При образовании каинита состав твердых фаз будет стремиться приблизиться к полюсу каинита ($Кн$), а состав рассола переместиться на границу $WX$ (точка $l_2$). Если при этом состав жидкой фазы (точка $l_2$) попадет в поле лангбейнита $W'$, $X'$, $N'$, то при повышении температуры раствора выше 37° может начаться превращение выпавших солей и образовавшихся уже на дне минералов в лангбейнит:

$$KCl_{тв} + 3MgSO_4 \cdot 6H_2O_{тв} + \text{раствор } l_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow K_2Mg_2(SO_4)_{3тв} + \text{раствор } l_3$$

или

$$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O_{тв} + MgSO_4 \cdot 6H_2O_{тв} + \text{раствор } l_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow K_2Mg_2(SO_4)_{3тв} + \text{раствор } l_3,$$

причем состав раствора $l_3$ будет находиться где-то на границе поля лангбейнита с полем каинита ($X'$, $N'$).

Последующее охлаждение раствора может повести к частичному превращению лангбейнита с поверхности в каинит,

что описано В. В. Лобановой, как «реакционная кайма» (рис. 96).

Не исключена возможность, что в тех случаях, когда раствор находится в поле лангбейнита, может происходить реакция:

$$MgSO_4 \cdot 6H_2O_{тв} + раствор_1 \rightarrow$$
$$\rightarrow K_2Mg_2(SO_4)_{3тв} + раствор_2$$

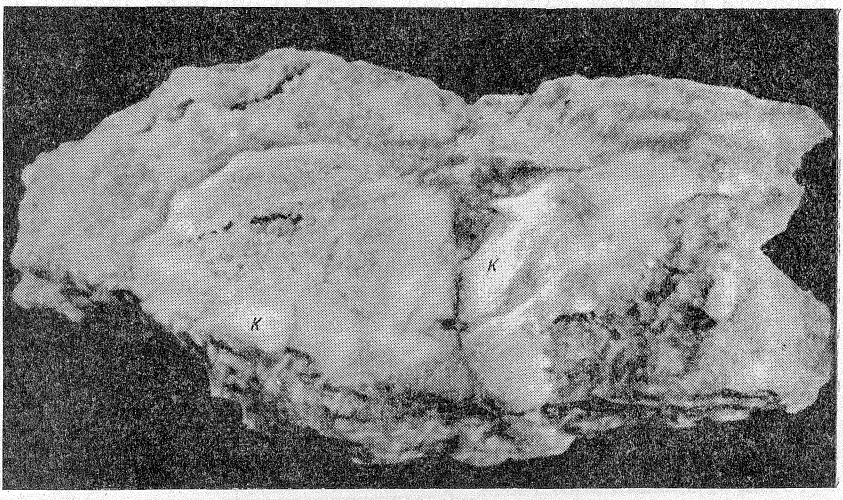



Рис. 96. Каемка каинита (*K*) вокруг лангбейнитовых стяжений; Восточное поле Голыни, 1 горизонт, у второй вентиляционной шахты (из материалов В. В. Лобановой)

при условии, что произошло нагревание до высокой температуры нижнего слоя рапы. Возможно, что именно этим путем произошел тот слоистый лангбейнит, который описан В. В. Лобановой из скважин в Нинюве.

Происхождение лангбейнита из сильвина и кизерита на основании данных петрографического изучения шлифов из пород Нью-Мексико предполагали Шеллер и Гендерсон, а для пород — из германских месторождений Ферлинг [415, 462].

В. В. Лобанова признаков такого превращения при петрографическом изучении Предкарпатских месторождений не обнаружила. Одной из возможных причин отсутствия таких признаков может быть достаточное физическое пространство,

появляющееся за счет резкого сокращения объема при образовании лангбейнита. Об этом же свидетельствует и появление крупных, хорошо ограненных кристаллов лангбейнита с признаками зональности. Появление аналогичных кристаллов в современных самосадочных озерах характерно для корневых минералов, образующихся в донных отложениях. Таким мы склонны считать и лангбейнит.

Таким образом, в процессе сгущения рапы Предкарпатского бассейна образовались отложения полиминеральных калийно-магнезиальных солей, представленных первоначально сильвином, гексагидритом (эпсомитом?), а затем, в результате вторичных процессов, усложнивших свой минералогический состав превращением в каинит и лангбейнит.

Распределение каинита и лангбейнита по разрезу и их относительные количества определялись степенью развития вторичных процессов, в свою очередь определявшихся условиями, в которых происходило формирование отложений, и поэтому создали ту сложную картину минералогической пестроты, которая наблюдается в предкарпатских отложениях солей.

## § 22. УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИНЗ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ В РАЙОНЕ КАЛУША И ГОЛЫНИ

Калийные месторождения Калуш-Голынского района характеризуются тем, что здесь встречаются наряду с линзами, сложенными полиминеральными породами, линзы, сложенные чисто сильвинитовыми породами (Центральное поле, Северное сильвинитовое поле, Хотинское поле), иногда с карналлитом, и чисто каинитовыми (Северное каинитовое поле, Центральное поле).

Не вдаваясь в детали геологического строения, разобранного подробно в работах С. М. Кореневского [177—183], и не касаясь детально всей характеристики химического состава этих месторождений, сделанных в наших с Р. Э. Шлеймович работах (в период с 1946 по 1954 г.), остановимся здесь лишь на разборе условий, при которых могли образоваться наряду с полиминеральными солями линзы, сложенные чистым сильвинитом или каинитом.

Образование сильвинитовых отложений, лишенных сульфатов магния, возможно, как это отчетливо показано А. Е. Рыковсковым [307] и Ю. В. Морачевским [244, 245], а также нами с Е. Ф. Соловьевой [61, 75], в тех случаях, когда морская вода была метаморфизована в прямом направлении, т. е. потеряла большую или меньшую часть сульфатов. На этот путь объяснения появления бессульфатных линз стал и С. М. Кореневс-

ский, подметивший связь между появлением в разрезе сильвинитовых линз с предшествующим разбавлением и образованием пачек солоноватых глин.

«В Калуш-Голынском солеродном бассейне, независимо от того, являлся ли он прибрежной частью Верхневоротыщенского бассейна или более молодым Стебникским или Нижнеугерским солеродным бассейном, рапа поступала уже несколько обедненной сульфатами. В прибрежных условиях более значительно сказывались процессы метаморфизации рапы. Здесь наряду с сернокислыми калийно-магниевыми солями (каинитом и лангбейнитом) садился сильвинит, а местами формировались линзы карналлитовой породы». В этих фразах С. М. Кореневский [180, стр. 248] резюмирует свою точку зрения на формирование бессульфатных линз наряду с сульфатными.

В самом начале настоящей работы было отмечено, что роль процессов метаморфизации в изменении состава рапы заметно сказывается только в подготовительную стадию [61]. В последующем, в стадию самосадочного бассейна скорость изменения состава, вызываемая кристаллизацией солей во много раз больше, чем скорость изменений состава бассейна под влиянием процессов метаморфизации. Метаморфизация может, конечно, ускориться вносом больших масс терригенного материала. Однако если учесть, что образование сколько-нибудь заметных по мощности отложений калийных солей возможно только при непрерывном притоке рапы в бассейн, то роль таких периодических вносов больших масс терригенного материала и вызванных ими изменений состава рапы бассейна, садящего калийные соли, должна очень сильно ослабляться и не может заметно отражаться на составе соляных отложений. Аналогичное поступление больших масс кластического материала имело место и в месторождениях Стебникского района, но там почему-то эти разбавления не повлияли на состав бассейна.

Во всяком водоеме и особенно самосадочном устанавливается свое подвижное равновесие, около которого и колеблются процессы, протекающие в данном водоеме. Сместить эти равновесия очень нелегко, так как каждый водоем обладает значительной физико-химической инерцией. Это очень хорошо видно на примере многих соляных отложений и лучше всего в месторождениях Предкарпатья, где удается проследить внос сразу больших масс воды и терригенного материала. Даже после таких катастрофических нарушений через некоторое время ход процесса восстанавливается. Сколько-нибудь зна-

чительные соляные бассейны являются результатом длительного и кропотливого отбора и подготовки рассолов в природе, и их физико-химическая инертность должна быть очень велика. Если в Предкарпатье состав рапы бассейна оставался тем же чуть ли не с нижневоротыщенского времени и во всяком случае он был одинаковым при формировании верхневоротыщенских и калушских калийных отложений, о чем мы могли судить по составу полиминеральных пород, то вряд ли можно полагать такую его чувствительность (даже в отдельных частях), чтобы он то оказывался заметно метаморфизованным, то опять становился прежним. Правильнее, нам кажется, искать объяснение этому явлению в периодических процессах, гораздо более подвижных. Если Калуш-Голынский солеродный бассейн питался готовой рапой, «уже несколько обедненной сульфатами», то как могли в прибрежных условиях, где сказывались сильнее процессы метаморфизации, садиться из такого обедненного сульфатами рассола каинит и лангбейнит?

Рассол является подвижной системой, но подчиненной совершенно определенным закономерностям, с которыми нельзя не считаться.

В разрезе соляных отложений Голыни наблюдается смена сильвинитовых пород полиминеральными и обратно. Нет никаких указаний на бóльшую метаморфизацию в прямом направлении рапы Калуш-Голынского бассейна, так как состав и характер полиминеральных пород здесь такой же, как в Стебнике и других районах Предкарпатья. Ниже мы попытаемся на примере северной сильвинитовой, северной каинитовой линз и отложений Голыни выяснить вероятные условия формирования калийных отложений в Калуш-Голынском бассейне.

Начнем рассмотрение с северной сильвинитовой линзы. Северное сильвинитовое поле расположено к северу от Центрального поля и представлено двумя линзами сильвинитовых пород. В центральной части эти линзы разделяются пачкой соляных глин с прослоями, как было нами установлено в 1951 г., полиминеральных пород. Сильвинит подстилается соляными глинами, верхняя пачка сильвинитов перекрывается также соляными глинами.

На рис. 97 представлен схематический разрез, составленный С. М. Кореневским. Сильвиниты представлены несколькими структурными разностями и содержат в качестве обязательной примеси полигалит.

Нанесение фигуративных точек состава сильвинитовых по-

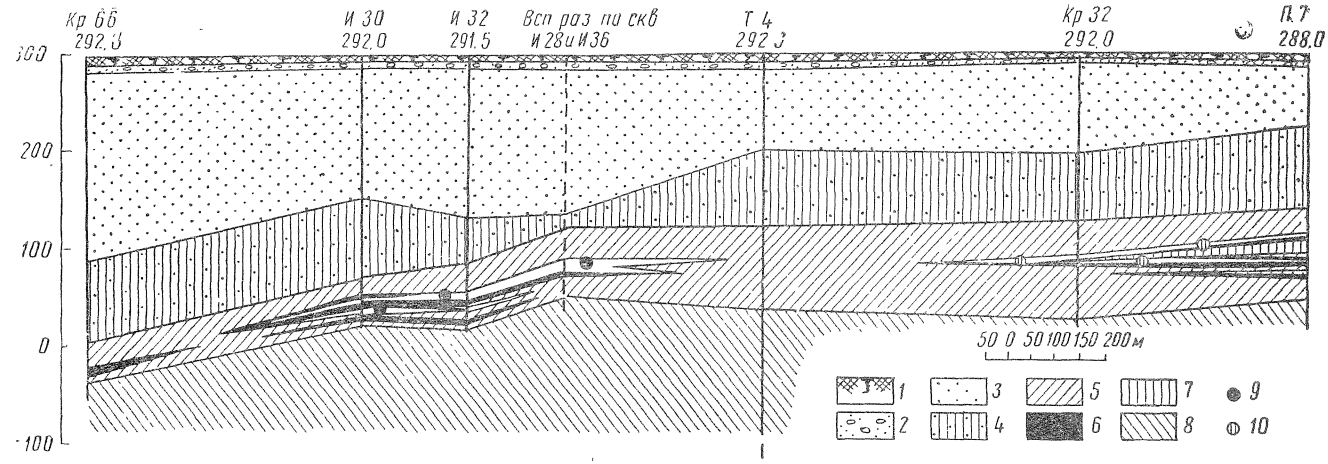



Рис. 97. Геологический разрез через калийные залежи в р-не Калуша (составил С. М. Кореневский). Разрез через Северное сильвинитовое поле (слева) и расположенное рядом Северное каинитовое поле (справа):

*1*—аллювиальные отложения; *2*—карпатский галечник; *3*—покутские слои; *4*—стебникские слои; *5*—соленосная глина; *6*—сильвинит; *7*—каинитовая порода; *8*—калушские слои. Вкрапленности: *9*—сильвина, *10*—каинита

род на химическую диаграмму показывает, что все они располагаются в треугольнике *ЭШ(Л)С* ближе к вершине *С*, причем, как и следовало ожидать по их минералогическому составу, точки вытягиваются вдоль линии *Ш(Л)С*. Увеличение количества глинистого вещества ведет, как правило, к увеличению содержания $Mg^{\cdot\cdot}$ и иногда перемещает фигуративную точку в треугольник *ЭКС* (таблицы 48, 49 и рис. 98, *а*, *б*, *в*).

Породы из разделяющей нижнюю и верхнюю сильвинитовые линзы пачки глин оказываются по химическому и минералогическому составу типичными полиминеральными породами, несколько затронутыми выветриванием (табл. 50). Фигуративные точки их состава располагаются на химической диаграмме там же, где и все полиминеральные породы (рис. 99).

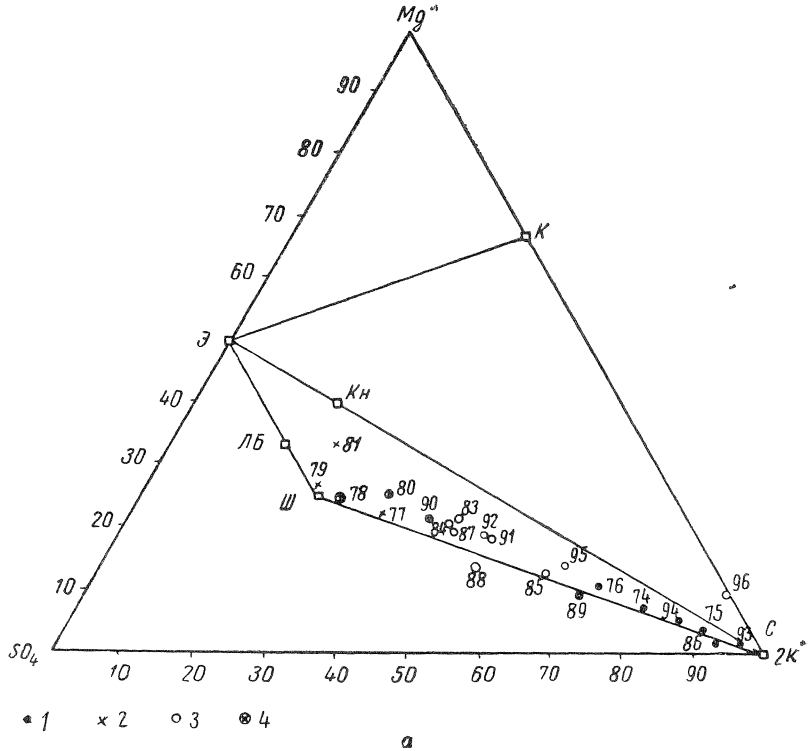
Интересно отметить, что как нижняя, так и верхняя пачки сильвинитовых пластов содержат относительно одинаковые количества брома, что свидетельствует о том, что выделялись они из рапы, мало различающейся по степени сгущения. А это в свою очередь говорит о больших запасах рапы, из которой осаждались эти соли.

Содержание брома и величина бром-хлорного коэффициента свидетельствуют, что отложения эти выделились из нормальных океанических рассолов. Слоистость этих сильвинитов наряду с другими признаками заставляет считать их первично отложенными.

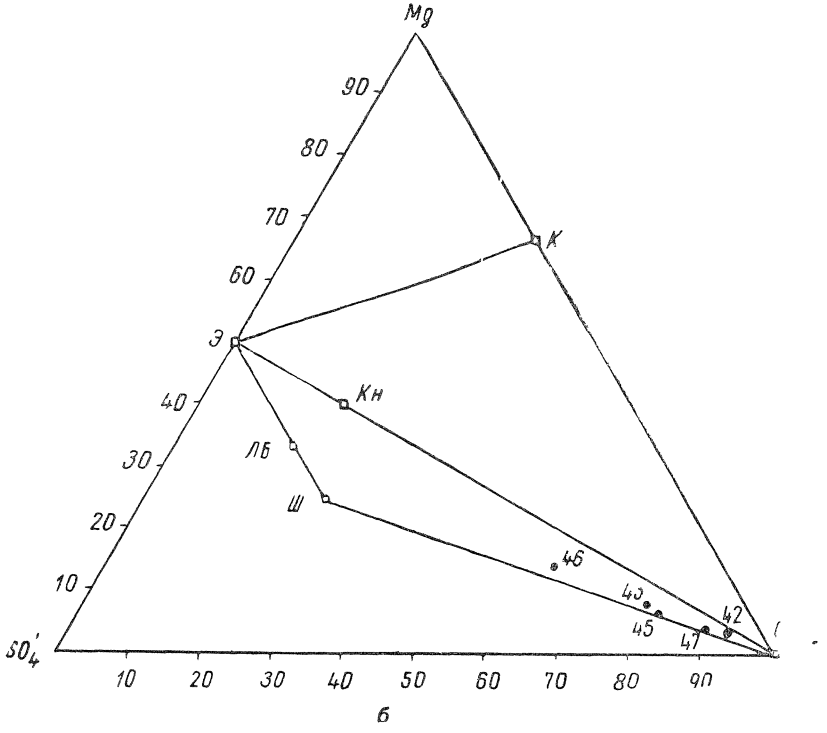
На химической диаграмме область, где полигалит является устойчивым, примыкает слева и справа к линии $pQ_1$ солнечной диаграммы и захватывает часть поля сульфатов магния и часть поля сильвина (см. рис. 52).

То обстоятельство, что сильвиниты Северного поля все сопровождаются полигалитом, указывает на то, что состав рассолов, из которых они выделились, лежит где-то в сильвинитовом поле в пределах области устойчивости полигалита, т. е. несколько правее линии $pQ_1$.

Рапа Предкарпатского бассейна была близка по составу современной океанической воде, но несколько обогащена сульфатами. Образование из такой рапы чистого сильвина может происходить только в том случае, если состав его переместится правее линии $pQ_1$ в область кристаллизации сильвина. При изотермическом испарении это невозможно. При политермическом ходе процесса выделение сульфатов магния легко может перевести фигуративную точку состава рассола в область кристаллизации KCl (рис. 101) до точки *n*. После летнего испарения из такой рапы может выделиться при осеннем ох-




а




б

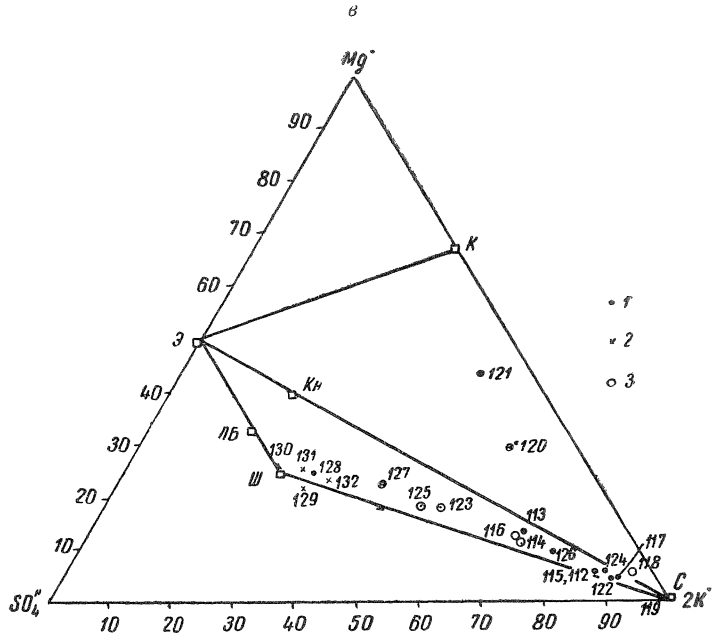



Рис 98 Положение фигуративных точек состава пород Северного Сильвинитового поля

*а*) из разреза по 4-й сбойке VII горизонта, *б*) из 15 камеры VI горизонта, *в*) из разреза по северному тупику и сбойке главного штрека VI горизонта

*1*—сильвинитовые породы, *2*—полиминеральные породы, *3* — соляные глины и глинистые сильвиниты (с содержанием нерастворимого остатка $> 30\%$), *4* — соляные глины из прослоя полиминеральных пород

лаждении сильвин. Если допустить, что весьма вероятно, метастабильные состояния, то фигуративная точка состава рассола при кристаллизации сульфатов магния может достичь и точки $n_1$ В этом случае рассол после выделения сульфатов магния пройдет больший путь по полю сильвина. Если при этом не произойдет разделения жидких и твердых фаз, то в результате образуется полиминеральная калийно-магнезиальная порода, имеющая, как известно, наибольшее распространение в Предкарпатье. Раздельная садка калийных солей и сульфатов, как уже указывалось, наблюдается очень часто (см. выше, месторождение Домброво).

Если же в этот момент, когда фигуративная точка состава рапы бассейна приблизится к линии $pQ_1$, в данном участке бассейна появится возможность весеннего стока в соседнюю

Таблица 48

**Химический и минералогический состав пород из разреза по северному тупику и сбойке штрека VI горизонта Северного Сильвинитового поля**

| № проб | Место взятия пробы | Длина опробов. участка | Наименование породы | Минералогический состав, % | | | | | | | | | | Индексы $Mg^{··}+2K^{·}+SO_4^{''}=100$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | галит | сильвин | карналлит | полигалит | ангидрит | шенит | каинит | $H_2O$ гигр. | нераст. остаток | сумма | $Mg^{··}$ | $2K^{·}$ | $SO_4^{''}$ |
| 122 | Нарезной штрек | 75 | Сильвинит слоистый с полигалитом | 28,3 | 54,7 | 0,5 | 9,8 | 0,4 | — | — | — | 6,4 | 100,1 | 4,1 | 88,4 | 7,5 |
| 123 | | 131 | Соляная глина с редкой вкрапленностью сильвина | 45,1 | 8,0 | 1,5 | 11,6 | 0,1 | — | — | 0,3 | 33,6 | 100,2 | 17,8 | 54,6 | 27,6 |
| 124 | | 49 | Сильвинит слоистый с прослойкой соляной глины в средней части | 36,5 | 39,7 | 0,9 | 8,1 | 0,5 | — | — | 0,5 | 14,0 | 100,2 | 5,2 | 86,6 | 8,2 |
| 125 | Северная сбойка между главным и нарезным штреками | 93 | Соляная глина с редкой вкрапленностью сильвина | 44,3 | 7,9 | 1,2 | 14,2 | — | — | — | 0,1 | 32,3 | 100,0 | 18,3 | 51,5 | 30,2 |
| 126 | | 26 | Полигалитовый сильвинит «очковый», внизу прослойка сильвинита | 32,3 | 29,6 | 1,4 | 12,5 | 0,5 | — | — | — | 23,8 | 100,1 | 8,9 | 76,7 | 14,4 |
| 127 | | 122 | Соляная глина с единичными вкраплениями сильвина | 43,3 | 4,4 | 1,5 | 15,3 | кизерит 0,3 | — | — | 0,9 | 34,0 | 99,7 | 22,8 | 40,1 | 37,1 |

| № проб | Место взятия пробы | Длина опробов. участка | Наименование породы | Минералогический состав, % | | | | | | | | | | Индексы $Mg^{··}+2K^{·}+SO_4^{''}=100$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | галит | сильвин | карналлит | полигалит | ангидрит | шенит | каинит | $H_2O$ гигр. | нераст. остаток | сумма | $Mg^{··}$ | $2K^{·}$ | $SO_4^{''}$ |
| 128 | | 59 | Прослойки сильвинита-полигалита-галита в соляной глине | 56,3 | 2,4 | — | 23,5 | — | — | 2,2 | 0,4 | 14,9 | 99,7 | 24,5 | 30,8 | 44,7 |
| 132 | | 21+14 | Прослой полигалито-шенитовой породы в соляной глине | 46,6 | 5,6 | — | 7,9 | — | 16,8 | 3,3 | 0,6 | 18,9 | 99,7 | 23,5 | 34,2 | 42,3 |
| 131 | | 41 | « « | 51,4 | 1,6 | — | 12,0 | — | 9,9 | 2,6 | 0,4 | 21,7 | 99,6 | 25,6 | 28,6 | 46,4 |
| 130 | Главный откаточный штрек | 60* | Глинистая шенитовая порода с полигалитом и каинитом | 40,0 | — | — | 5,3 | кизерит 0,3 | 40,5 | 4,3 | 0,2 | 9,3 | 100,1 | 26,6 | 24,3 | 49,1 |
| 129 | | 42* | Прослой шенитовой породы в соляной глине | 66,4 | 1,6 | — | 6,6 | — | 13,7 | — | 0,1 | 10,4 | 98,7* | 21,8 | 31,0 | 47,2 |
| 112 | Северо-восточный тупик главного штрека | 53 | Сильвинит слоистый с полигалитом | 31,1 | 40,9 | — | 8,4 | кизер. 0,5 | — | — | 0,3 | 18,6 | 99,8 | 5,3 | 85,3 | 9,4 |
| 113 | | 74 | Переслаивание сильвинита и соляной глины с вкрапленностью сильвина | 36,1 | 18,3 | 2,6 | 10,3 | ангидрит 1,3 | — | — | 0,9 | 30,6 | 100,1 | 13,0 | 70,3 | 16,7 |
| 114 | | 86 | Соляная глина с вкраплен. и незначительными прожилками сильвинита | 32,5 | 20,0 | 1,5 | 11,9 | 0,4 | — | — | — | 33,3 | 99,6 | 11,2 | 70,9 | 17,9 |

*Продолжение табл. 48*

| № проб | Место взятия пробы | Длина опробов. участка | Наименование породы | Минералогический состав, % | | | | | | | | | | Индексы Mg +2K·+$SO_4''$=100 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | галит | сильвин | карналлит | полигалит | ангидрит | шенит | каинит | $H_2O$ гигр. | нераст. остаток | сумма | $Mg''$ | 2K· | $SO_4''$ |
| 115 | Северо-восточный тупик главного штрека | 100 | В верхней части — слоист. сильвинит, в средней части — соляная глина с вкраплен. сильвина; внизу — „очковый" сильвинит | 26,9 | 43,7 | 0,9 | 10,0 | 0,3 | — | — | 0,4 | 18,0 | 100,2 | 5,4 | 85,5 | 9,1 |
| 116 | | 40 | Соляная глина с вкраплен. сильвина в верхн. части | 36,8 | 16,9 | 1,4 | 10,8 | 0,9 | — | — | — | 33,1 | 99,9 | 11,9 | 69,4 | 18,7 |
| 117 | | 31 | Сильвинит „очковый" с полигалитом | 32,9 | 41,0 | 0,8 | 6,1 | 5,1 | — | — | 0,1 | 13,7 | 99,7 | 4,1 | 89,6 | 6,3 |
| 118 | | 122 | Соляная глина с вкраплен. сильвина в верхней части; внизу вкрапленность незначительная | 32,6 | 14,6 | 0,9 | — | 8,7 | кизерит 0,4 | — | 1,8 | 41,2 | 100,2 | 5,3 | 92,5 | 2,2 |
| 119 | | 72 | Сильвинит с прослойками соляной глины | 37,7 | 41,5 | 1,0 | — | 6,6 | — | — | 1,1 | 11,9 | 99,8 | 0,1 | 99,9 | 0,0 |
| 120 | | 61 | Соляная глина с вкраплен. сильвина | 39,9 | 1,8 | 1,7 | 1,3 | 13,1 | — | — | 2,4 | 39,8 | 100,0 | 27,8 | 61,3 | 10,9 |
| 121 | | 325 | Соляная глина с вкраплен. красного галита | 43,7 | 0,7 | 1,7 | — | 9,7 | — | — | 1,4 | 42,9 | 100,1 | 43,0 | 52,8 | 4,2 |

* При расчете минералогического состава остается избыток $SO_4''$, который можно связать или с $Na^{\cdot}$ или с $K^{\cdot}$, минералогическая форма соединения не ясна.

котловину рассолов, выделивших зимой сульфат магния, то произойдет разделение жидких и твердых фаз, и в соседней котловине будет копиться раствор, из которого после летнего испарения может кристаллизоваться сильвин. Таким путем возможно пространственное разделение всей или части сильвина от сульфата магния.

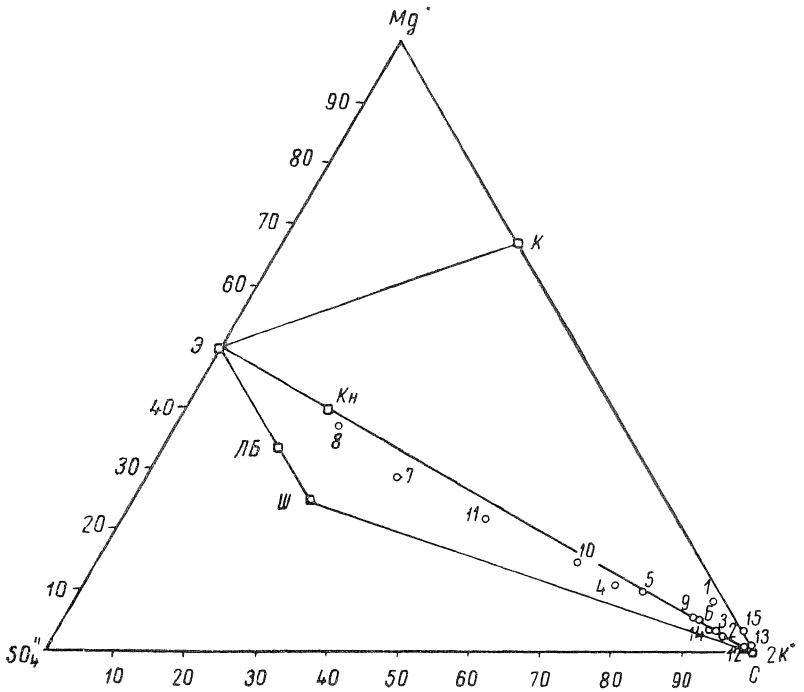



Рис 99 Положение фигуративных точек состава сильвинитовых пород из скв И 32

В периоды, когда установившийся режим нарушается, нарушается и дифференциация, и в данном месте начинают садиться нормальные полиминеральные породы.

Если наступает изоляция такого бассейна, садящего сильвинит, накопившего уже достаточное количество рапы, может начаться садка карналлита, что имело место, видимо, в районе Хотина.

Если же, как это было при формировании Северного Силь

винитового поля, маточные рассолы после выделения сильвинита имели какой-то отток, то могла произойти и дальнейшая дифференциация с последующим выделением каинита или карналлита.

Как можно видеть из диаграммы, в зависимости от места пересечения луча кристаллизации с линией $pQ_1$ и глубины про-

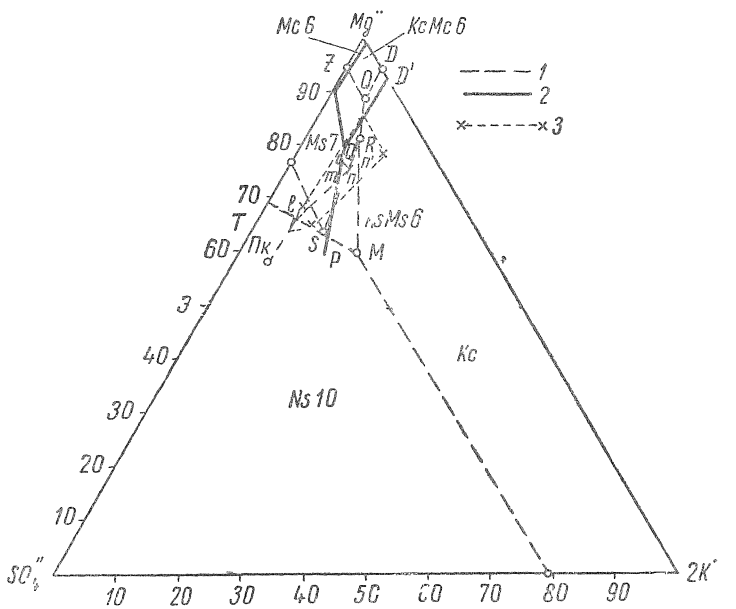



Рис. 100. Ход кристаллизации солей из воды Прикарпатского бассейна:

*1*—изотерма 0°; *2*—изотерма 25° (солнечная диаграмма); *3*—границы поля полигалита при $t$=25°

никновения в поле сильвина, при дальнейшем испарении этой рапы, следующей за сильвином твердой фазой будет или гексагидрит, если точка возвращается на линию $pQ_1$, или же карналлит, если точка попадает на линию $Q_1D$. Чем ближе точка выхода луча кристаллизации на линию $pQ_1$ к точке $Q_1$, тем вероятнее образование каинита.

В непосредственной близости к северной сильвинитовой линзе расположена северная каинитовая линза. По разведочным данным [181], калийные отложения северной каинитовой

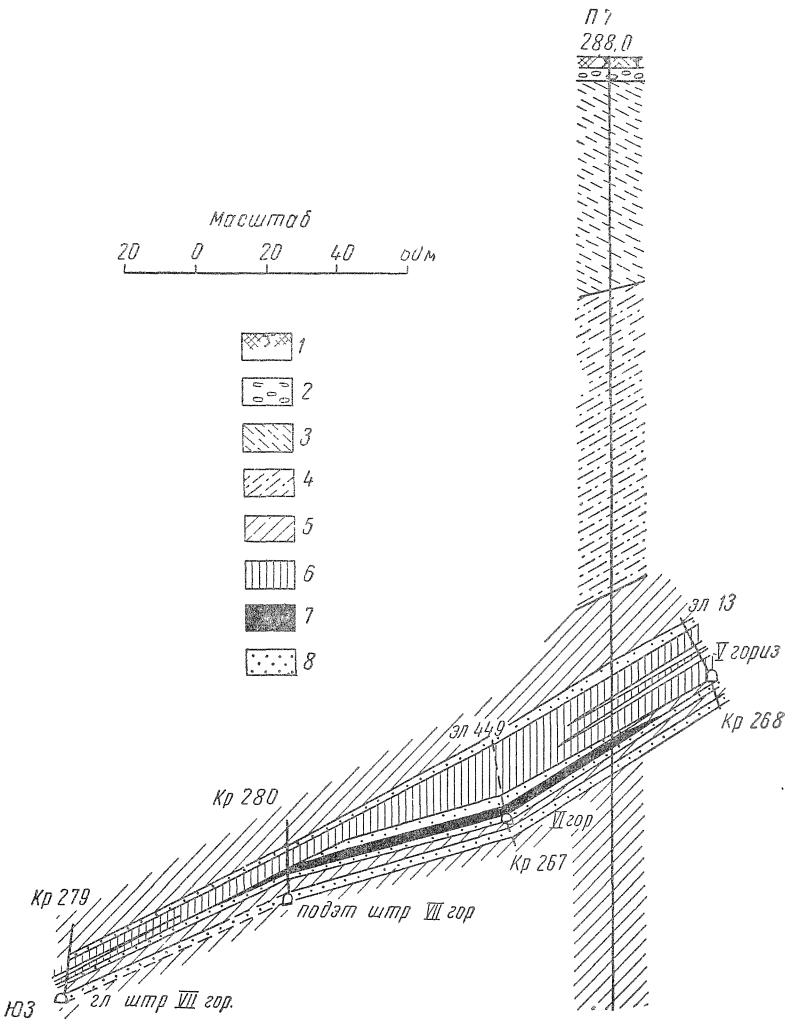



Рис. 101. Поперечный геологический разрез через Северное каинитовое поле (составил С. М. Кореневский):

*1*—суглинок; *2*—галечник; *3*—покутские слои; *4*—стебникские слои; *5*—соленосная глина; *6*—каинит; *7*—сильвинит; *8*—вкрапленность калийных солей

**Химический и минералогический состав пород из разреза по 4-й сбойке VII горизонта Северного сильвинитового поля**

| № п/п | Наименование породы | Минералогический состав, % | | | | | | | | | | Индексы $Mg^{\cdot\cdot}+2K^{\cdot}+SO''_4=100$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | галит | сильвин | карналлит | полигалит | ангидрит | шенит | каинит | $H_2O$ | нерастворимый остаток | сумма | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $2K^{\cdot}$ | $SO''_4$ |
| 96 | Соляная глина с сильвином | 42,5 | 7,8 | 1,7 | — | 6,2 | — | — | 0,3 | 40,7 | 99,2 | 10,1 | 89,9 | — |
| 95 | Глинистый сильвинит | 39,2 | 14,1 | 1,8 | 10,9 | 1,2 | — | — | — | 32,5 | 99,7 | 14,0 | 65,6 | 20,4 |
| 94 | Сильвинит слоистый с полигалитом | 23,5 | 41,7 | 1,5 | 8,9 | 0,7 | — | — | — | 24,1 | 100,4 | 5,8 | 85,7 | 8,5 |
| 93 | Сильвинит слоистый | 18,5 | 74,2 | 1,0 | 3,4 | 0,9 | — | — | — | 2,0 | 100,0 | 1,8 | 96,0 | 2,2 |
| 92 | Соляная глина с сильвинитом и полигалитом | 28,6 | 7,0 | 1,7 | 12,1 | — | — | — | 0,4 | 50,1 | 99,9 | 19,2 | 51,4 | 29,4 |
| 91 | « « | 20,4 | 9,0 | 1,8 | 14,4 | — | — | — | 0,4 | 54,1 | 100,1 | 18,4 | 52,8 | 28,8 |
| 90 | « « | 45,0 | 6,3 | 2,0 | 20,7 | 0,8 | — | — | 0,4 | 25,5 | 100,4 | 21,7 | 42,4 | 35,9 |
| 89 | Глинистый полигалитовый сильвинит | 37,3 | 21,0 | — | 13,3 | — | 0,5 | — | 0,2 | 27,1 | 99,4 | 9,8 | 69,6 | 20,6 |
| 88 | Соляная глина с сильвином и полигалитом | 49,1 | 6,7 | — | 11,1 | — | — | — | 0,4 | 32,2 | 99,5 | 14,6 | 53,6 | 31,8 |
| 87 | Глинистая сильвин-полигалитовая порода | 32,7 | 8,5 | 1,2 | 18,5 | кизерит 0,3 | — | — | 0,4 | 38,6 | 100,2 | 19,6 | 47,0 | 33,4 |
| 86 | Сильвинит слоистый „очковый“ | 11,8 | 76,8 | — | 6,2 | — | 1,0 | — | 0,3 | 2,7 | 98,8 | 2,2 | 92,4 | 5,4 |

*Продолжение табл. 49*

| № п/п | Наименование породы | Минералогический состав, % | | | | | | | | | | Индексы $Mg^{··}+2K^{·}+SO_4''=100$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | галит | сильвин | карналлит | полигалит | ангидрит | шенит | каинит | $H_2O$ | нерастворимый остаток | сумма | $Mg^{··}$ | $2K^{·}$ | $SO_4''$ |
| 85 | Соляная глина с прослоями сильвинита | 39,0 | 14,7 | 2,2 | 9,5 | ангидрит 0,5 | — | — | — | 34,0 | 99,9 | 12,7 | 63,3 | 24,0 |
| 84 | Соляная глина с сильвином и полигалитом | 49,1 | 5,0 | 1,8 | 11,7 | — | — | — | 0,4 | 32,3 | 100,3 | 21,2 | 46,0 | 32,8 |
| 83 | „ „ | 44,6 | 5,0 | 1,5 | 10,8 | кизерит 0,1 | — | — | 1,4 | 36,9 | 100,3 | 21,4 | 46,6 | 32,0 |
| 81 | Каинит-галитовая порода с полигалитом | 637,7 | 1,2 | — | 9,5 | — | 6,9 | 20,6 | — | 24,7 | 100,6 | 33,3 | 23,8 | 42,9 |
| 80 | Соляная глина | 37,9 | 3,9 | — | 6,7 | ангидрит 4,9 | 3,0 | 5,2 | 0,2 | 38,7 | 99,7 | 25,1 | 37,1 | 37,8 |
| 79 | Шенит-полигалитовая порода* | 59,5 | 0,3 | — | 13,2 | — | 14,2 | 3,7 | 0,2 | 9,1 | 100,2 | 26,9 | 24,7 | 48,4 |
| 78 | Соляная глина с полигалитом | 48,2 | 0,7 | 0,4 | 12,1 | — | 0,8 | — | 2,3 | 35,7 | 100,2 | 24,7 | 28,8 | 46,5 |
| 77 | Каинито-полигалито-шенитовая порода | 45,3 | 7,9 | — | 7,2 | — | 23,5 | 2,7 | 0,5 | 12,3 | 99,4 | 22,6 | 35,7 | 41,7 |
| 76 | Глинистый полигалитовый сильвинит | 41,5 | 19,9 | 0,6 | 10,7 | кизерит 0,3 | — | — | 0,9 | 26,5 | 100,4 | 10,6 | 71,8 | 17,6 |
| 75 | Сильвинит «очковый» с полигалитом | 32,1 | 53,7 | 1,0 | 8,0 | ангидрит 0,3 | — | — | 0,2 | 4,9 | 100,2 | 4,0 | 89,6 | 6,4 |
| 74 | Слоистый полигалитовый сильвинит | 38,2 | 34,4 | 0,8 | 12,4 | 2,6 | — | — | — | 11,7 | 100,1 | 7,4 | 79,6 | 13,0 |
| 73 | Соляная глина | 47,9 | 1,6 | 1,6 | 0,8 | 8,4 | — | — | 0,7 | 38,9 | 99,9 | 29,7 | 59,0 | 11,3 |

* При расчете минералогического состава породы остается избыток $SO_4''$, который можно связать или с $Na^{·}$ или с $K^{·}$, минералогическая форма соединения не ясна.

Таблица 50

Химический состав пород из подэтажного штрека VI горизонта

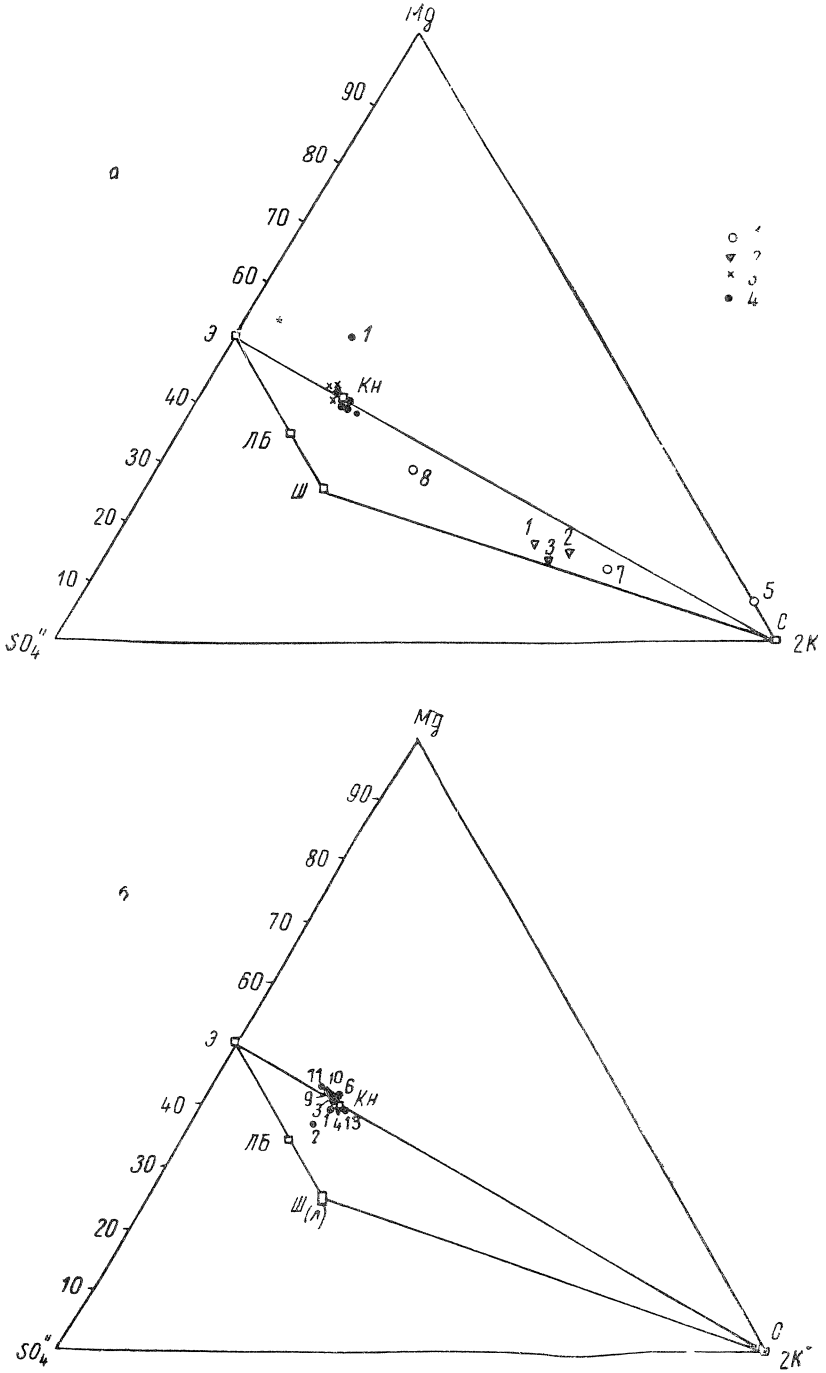
| № проб | Наименование пород | вес. % | | | | | | | | | Индексы | | | Минералогический состав по данным иммерсионного исследования |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $SO_4''$ | $Cl'$ | $Ca^{\cdot\cdot}$ | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $K^{\cdot}$ | $Na^{\cdot}$ (по расчету) | $H_2O$ | Нерастворимый остаток | Сумма | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $2K^{\cdot}$ | $SO_4''$ | |
| 49 | Лангбейнит-каинитовая | 48,46 | 12,26 | 0,89 | 8,83 | 13,0 | 6,70 | 9,95 | 0,45 | 100,55 | 35,8 | 16,5 | 47,7 | Каинит, лангбейнит, полигалит, галит, шенит, эпсомит, единичные зерна сильвина |
| 50 | Лангбейнит-каинитовая | 43,63 | 9,84 | 0,70 | 8,25 | 11,27 | 4,24 | 20,65 | 1,08 | 99,66 | 36,8 | 15,6 | 47,6 | Каинит, лангбейнит, полигалит, галит, шенит, эпсомит, галит |
| 57 | Сильвинит крупнозернистый с соляной глиной | 7,16 | 40,76 | 2,83 | 0,16 | 27,79 | 10,00 | 1,30 | 10,03 | 99,98 | 1,8 | 97,1 | 1,1 | Галит, ангидрит, полигалит, сильвин, глинистый материал |
| 60 | Каинитовая порода с соляной глиной | 21,17 | 29,45 | 1,92 | 4,00 | 6,04 | 15,92 | 9,43 | 12,10 | 100,03 | 39,8 | 18,6 | 41,6 | Каинит, галит, полигалит, лангбейнит, единичные зерна шенита |

линзы начинаются пропластками мясо-красного полигалита, особенно отчетливо проявляющегося в северной части линзы. В тех местах, где нет сплошного прослоя, отмечается вкрапленность полигалита. В нижней части калийных отложений повсеместно лежат бедные сильвиниты, кое-где с вкрапленностью карналлита. Местами среди этих сильвинитов встречены участки каинитовых пород (рис. 101). Выше расположены отложения каинита, представленные часто слоистым (полосчатым) каинитом. Перекрываются эти отложения соляной глиной с вкрапленностью каинита, а в северной части линзы — полигалита.

Для характеристики Северного каинитового поля нами с Р. Э. Шлеймович обработаны результаты анализов проб пород, отобранных экспедицией Главгеохимразведки и выполненных в химической лаборатории экспедиции, а также результаты анализа проб, собранных на месторождении и проанализированных в нашей лаборатории. Выборочный материал из этих данных приведен в таблицах 51 и 52 и нанесен на диаграмму (рис. 102, *а*, *б*, *в*).

Фигуративные точки состава пород северной каинитовой линзы частично располагаются на диаграмме вокруг полюса каинита, что указывает на то, что каинит является здесь главным породообразующим калийно-магнезиальным минералом. Таковы породы из скважины. Кр. 274, 280, Эл. 449, 458 и частично породы, вскрытые скважины Кр. 273, Эл. 456. Фигуративные точки пород скважины Кр. 30, расположенные в своем большинстве далеко от полюса каинита, обогащены полигалитом и главным образом сильвином. Подобные породы встречены и другими скважинами.

Кизерит присутствует в очень небольших количествах. Карналлит, судя по химическим анализам, присутствует в большинстве проб. Под микроскопом он определяется очень трудно или вовсе не определяется. В скважине П. 7 встречено два прослоя карналлитовой породы мощностью 2,2 и 1,5 *м*. У 4-й уклонки VI горизонта В. В. Лобановой описан прослой полиминеральной породы с лангбейнитом. Главными породообразующими минералами северной каинитовой линзы являются: каинит, галит, сильвин и полигалит. При этом сильвин образует местами самостоятельные сильвинитовые прослои. Полигалит очень часто сопровождается ангидритом. Карналлит присутствует, как указывалось, во многих породах в качестве примеси. Минералогический состав этих пород и положение их фигуративных точек на химической диаграмме позволяют достаточно обоснованно говорить о том, что состав



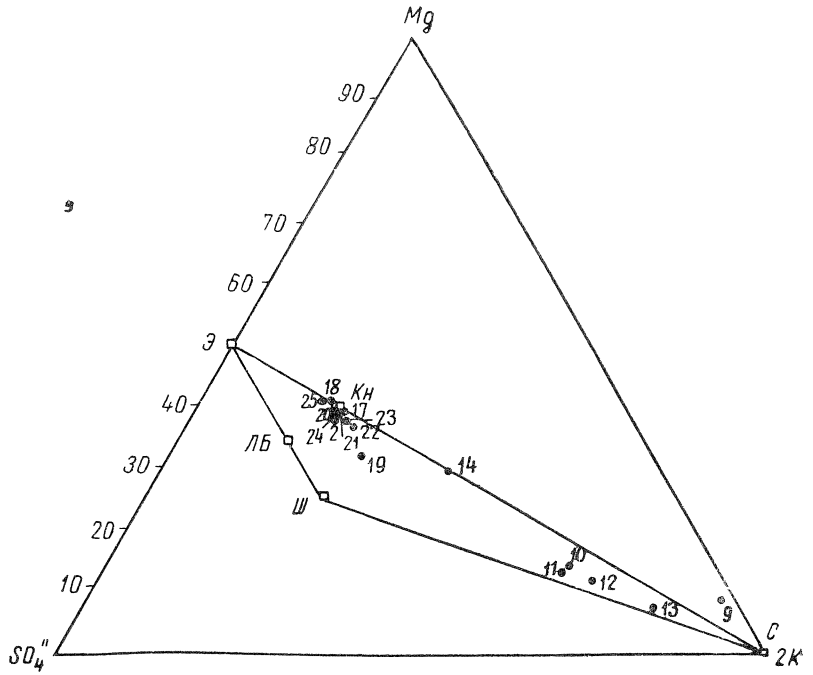




Рис 102 Расположение фигуративных точек состава пород Северной каинитовой линзы

*а*) Скв Эл 448, 450, 456 и 458, *1* — скв 448, *2* — скв 450, *3*—скв 456, *4*—скв 458,
*б*) скв Кр 274,
*в*) скв Кр 280

рассолов, из которых шло их образование, был близок по составу к точке $Q_1$. В этой области диаграммы метастабильные равновесия малоустойчивы и легко переходят в стабильные, чем и объясняется появление первичного каинита.

В полном согласии с этим находится содержание и распределение брома (табл. 53). Содержание брома в подстилающих каинит сильвинитах и величина бром-хлорного коэффициента для этих пород весьма близки к верхним значениям этих величин для пород Северного сильвинитового пласта (см. табл. 48, 49).

Содержание брома в каинитовых породах и величина бром-хлорного коэффициента соответственно выше, чем в

сильвинитовых при одинаковых содержаниях KCl (рис. 103). Это указывает на то, что каинит выделяется из более концентрированных рассолов. К сожалению, коэффициент распределения брома для каинита изучен не так подробно, как для сильвина и галита, поэтому суждения об условиях выделения каинита имеют несколько качественный характер.

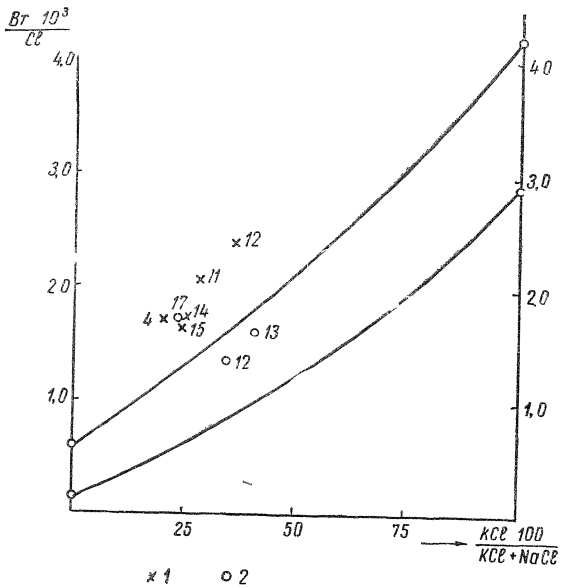



Рис 103 Значение бромхлорного коэффициента для пород северной каинитовой и сильвинитовой линз.

*1*—скв Кр. 274, *2*—скв Кр 280

Образование чисто каинитовых и чисто карналлитовых линз возможно только при условии дифференциации рассолов в определенный период их жизни. Современное состояние залива Кара-Богаз-Гол показывает, что дифференциация рассолов может происходить и в одном и том же водоеме. Если достаточно велика его площадь, то преимущественное направление ветров или медленное прогибание некоторой части его территории могут создать постоянные потоки, приводящие к пространственному разделению рассолов. Более эффективная дифференциация должна получиться, если в водоеме появляется возможность оттока рассолов, собирающихся в бли-

**Минералогический состав пород Северной каинитовой линзы** Таблица 51

| № скважины | № проб | Глубина, м | Минеральный состав, вес. % | | | | | | | | | | | Индексы для нанесения составов пород Северной каинитовой линзы на диаграмму | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | каинит | сильвин | карналлит | галит | полигалит | кизерит | эпсомит | шенит | ангидрит | глинистый материал | сумма | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $2K^{\cdot}$ | $SO_4''$ |
| Кр. 274 | 1 | 0,00—1,00 | 40,6 | — | — | 37,5 | 4,7 | 1,4 | 2,5 | 3,7 | — | 8,9 | 99,3 | 38,9 | 19,1 | 42,0 |
| | 2 | 1,00—2,00 | 40,5 | — | — | 33,8 | 7,2 | — | 5,3 | 1,1 | — | 11,4 | 99,3 | 36,5 | 17,7 | 45,8 |
| | 3 | 2,00—3,00 | 49,0 | — | — | 31,4 | 2,2 | — | 5,2 | — | 2,0 | 9,9 | 99,7 | 40,4 | 18,6 | 41,0 |
| | 4* | 3,00—4,00 | 35,1 | — | — | 35,5 | 1,9 | — | 1,4 | — | 3,1 | 18,9 | 95,9 | 39,2 | 19,3 | 41,5 |
| | 5 | 4,00—5,00 | 25,9 | — | 2,6 | 53,4 | 1,9 | 1,3 | 1,4 | — | 2,3 | 11,2 | 100,0 | 41,5 | 18,9 | 39,6 |
| | 6 | 5,00—6,00 | 37,0 | — | — | 47,1 | 1,4 | — | 2,8 | — | 2,0 | 8,6 | 98,9 | 40,4 | 18,9 | 40,7 |
| | 8 | 7,00—8,00 | 49,3 | — | 0,9 | 39,2 | 1,5 | 1,0 | 2,6 | — | 1,7 | 9,6 | 99,8 | 40,6 | 18,9 | 40,5 |
| | 9 | 8,00—9,00 | 39,6 | — | 1,2 | 33,6 | 1,4 | 2,0 | 4,5 | — | 1,4 | 15,0 | 98,6 | 41,5 | 17,5 | 41,0 |
| | 10 | 9,00—10,00 | 30,6 | — | 1,7 | 38,5 | 1,5 | 2,2 | 5,5 | — | 1,7 | 15,5 | 97,2 | 42,2 | 16,8 | 41,0 |
| | 11 | 10,00—11,00 | 35,8 | — | 3,2 | 28,5 | 1,4 | 3,2 | 6,9 | — | 1,7 | 17,5 | 97,7 | 43,1 | 15,9 | 41,0 |
| | 12 | 11,00—12,00 | 53,8 | — | — | 27,9 | 1,9 | 1,7 | 2,4 | — | 1,7 | 9,9 | 99,3 | 40,5 | 18,6 | 40,9 |
| | 13 | 12,00—13,00 | 45,4 | — | 1,5 | 34,5 | 4,8 | — | — | — | 0,7 | 11,8 | 98,7 | 39,7 | 20,5 | 39,8 |
| | 14 | 13,00—14,00 | 34,7 | — | 2,6 | 34,3 | 4,2 | — | 4,9 | — | 1,7 | 16,7 | 99,1 | 41,0 | 18,9 | 40,1 |
| | 15 | 14,00—15,00 | 41,3 | — | 1,5 | 39,1 | 3,9 | — | 2,3 | — | 0,6 | 10,9 | 99,6 | 40,0 | 19,7 | 40,8 |
| | 16 | 15,00—16,00 | 43,2 | — | 1,2 | 37,4 | 4,2 | — | 2,6 | — | 1,7 | 9,7 | 100,0 | 40,0 | 19,5 | 40,5 |
| | 17 | 16,00—17,00 | 29,8 | — | 3,4 | 42,2 | 4,1 | — | 1,0 | — | 3,2 | 16,7 | 99,4 | 40,3 | 20,2 | 39,5 |

*Продолжение табл. 51*

| № скважины | № проб | Глубина, м | Минералогический состав, вес. % | | | | | | | | | | | | Индексы для нанесения составов пород Северной каинитовой линзы на диаграмму | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | каинит | сильвин | карналлит | галит | полигалит | кизерит | эпсомит | шенит | ангидрит | глинистый материал | $H_2O$ гигроскопическая | сумма | $Mg^{++}$ | $2K^{+}$ | $SO_4''$ |
| Кр. 280 | 9 | 4,00—4,50 | — | 9,2 | 1,8 | 43,5 | 0,4 | — | — | — | 6,8 | 37,3 | 0,8 | 99,8 | 8,7 | 89,9 | 1,4 |
| | 10 | 4,50—5,00 | — | 12,6 | 1,2 | 45,9 | 9,8 | — | — | — | 1,4 | 28,1 | 0,8 | 99,8 | 13,7 | 65,6 | 20,7 |
| | 11 | 5,00—5,50 | — | 15,8 | 0,6 | 45,2 | 13,5 | — | — | — | 0,3 | 23,3 | 1,2 | 99,9 | 12,5 | 65,2 | 22,3 |
| | 12 | 5,00—6,00 | — | 21,5 | 1,5 | 40,9 | 13,1 | — | — | — | — | 22,9 | — | 99,9 | 11,6 | 70,1 | 18,3 |
| | 13 | 6,00—6,50 | — | 30,1 | 0,8 | 43,4 | 9,8 | — | — | — | — | 14,9 | 1,1 | 100,1 | 7,4 | 80,5 | 12,1 |
| | 14 | 6,50—7,00 | 20,2 | 13,5 | 2,3 | 42,2 | 8,3 | — | — | — | — | 12,5 | 1,3 | 100,3 | 28,6 | 41,3 | 30,1 |
| | 15 | 7,00—7,50 | 37,3 | 0,9 | 1,5 | 40,2 | 7,8 | — | — | — | — | 10,9 | 1,3 | 99,9 | 38,2 | 21,9 | 39,9 |
| | 16 | 7,50—8,00 | 39,8 | — | — | 36,3 | 3,6 | — | — | — | 2,8 | 16,1 | 1,7 | 100,3 | 39,4 | 20,2 | 40,4 |
| | 17 | 8,00—8,50 | 36,4 | — | 3,1 | 37,9 | 8,6 | — | — | — | — | 12,6 | 1,4 | 100,0 | 39,2 | 21,0 | 39,8 |
| | 18 | 8,50—9,00 | 47,4 | — | 1,1 | 32,8 | 6 | — | — | — | 2,0 | 11,8 | 1,6 | 100,3 | 39,7 | 20,4 | 39,9 |
| | 19 | 9,00—9,50 | 39,8 | — | 0,7 | 31,4 | 6,9 | — | — | — | 1,7 | 17,3 | 2,2 | 100,0 | 38,8 | 20,6 | 40,6 |
| | 20 | 9,50—10,00 | 32,2 | — | — | 51,4 | 4,6 | — | 0,9 | — | 0,9 | 9,9 | 0,3 | 100,2 | 39,1 | 19,8 | 41,1 |
| | 21 | 10,00—10,50 | 41,0 | — | 0,8 | 34,6 | 6,2 | — | — | — | 1,3 | 14,4 | 2,2 | 100,5 | 38,8 | 20,6 | 40,6 |
| | 22 | 10,50—11,00 | 22,1 | 1,4 | 2,0 | 42,2 | 10,0 | — | — | — | — | 19,6 | 2,5 | 99,8 | 36,5 | 23,9 | 39,6 |
| | 23 | 11,00—11,50 | 26,1 | 0,8 | 2,0 | 42,2 | 9,9 | — | — | — | — | 16,7 | 2,4 | 100,1 | 37,4 | 22,5 | 40,1 |
| | 24 | 11,50—12,00 | 40,6 | — | — | 36,0 | 4,8 | — | — | — | 1,1 | 14,3 | 3,0 | 99,8 | 38,7 | 20,5 | 40,8 |
| | 25 | 12,00—12,50 | 53,7 | — | — | 28,7 | 0,8 | — | 2,3 | — | 2,6 | 11,4 | 0,7 | 100,2 | 40,3 | 19,3 | 40,4 |

*Продолжение табл. 51*

| № скважины | № проб | Глубина, м | Минералогический состав, вес. % | | | | | | | | | | | | Индексы для нанесения составов пород Северной каинитовой линзы на диаграмму | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | каинит | сильвин | карналлит | галит | полигалит | кизерит | эпсомит | шенит | ангидрит | глинистый материал | $H_2O$ гигр. | сумма | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $2K^{\cdot}$ | $SO_4''$ |
| Эл. 448 | 5 | 2,00—2,50 | — | 11,5 | 1,5 | 51,1 | — | — | — | — | 7,9 | 27,5 | — | 99,5 | 6,5 | 93,5 | — |
| | 7 | 3,00—3,50 | — | 14,1 | 1,2 | 52,8 | 8,3 | — | — | — | 1,6 | 21,7 | — | 99,7 | 11,5 | 71,0 | 17,5 |
| | 8 | 3,50—4,00 | 17,8 | 9,6 | — | 43,6 | 13,5 | — | — | 3,1 | — | 12,3 | — | 99,9 | 28,1 | 35,7 | 36,2 |
| Эл. 450 | 1 | 0,00—0,50 | 4,6 | 16,3 | — | 47,8 | 12,6 | — | — | — | — | 18,3 | — | 99,6 | 16,2 | 58,5 | 25,3 |
| | 2 | 0,50—1,00 | — | 14,8 | 2,0 | 53,0 | 11,7 | — | — | — | — | 18,9 | — | 100,4 | 15,2 | 64,1 | 20,7 |
| | 3 | 1,00—1,50 | 1,6 | 21,1 | — | 43,3 | 10,4 | — | — | 5,9 | — | 17,9 | — | 100,2 | 13,5 | 62,0 | 24,5 |
| Эл. 456 | 6 | 2,50—3,00 | 46,8 | — | — | 35,1 | 2,9 | 7,2 | 6,2 | 2,5 | — | 8,9 | — | 99,6 | 41,3 | 15,6 | 43,1 |
| | 10 | 4,40—5,00 | 36,7 | — | 1,2 | 32,6 | 3,4 | 0,6 | 4,6 | — | 1,7 | 18,8 | — | 99,6 | 40,6 | 18,4 | 41,0 |
| | 11 | 5,00—5,50 | 42,8 | — | — | 35,1 | 2,3 | — | 3,6 | — | 1,7 | 14,3 | — | 99,8 | 40,3 | 18,9 | 40,8 |
| | 12 | 5,00—6,00 | 37,8 | — | 2,9 | 34.0 | 2,1 | 1,4 | 3,2 | — | 2,3 | 16,1 | — | 99,8 | 41,5 | 18,5 | 40,0 |
| | 13 | 6,00—6,50 | 49,0 | — | 1,2 | 30,7 | 2,0 | 3,6 | — | — | 1,4 | 11,6 | — | 99,5 | 41,0 | 18,4 | 40,6 |
| | 14 | 6,50—7,00 | 46,3 | — | — | 33,7 | 3,3 | 1,6 | 3,0 | — | 0,9 | 10,5 | — | 99,3 | 40,2 | 18,4 | 41,4 |
| | 15 | 7,00—7,50 | 48,8 | — | — | 33,6 | 4,2 | 1,2 | 2,0 | — | 0.3 | 9,3 | — | 99,4 | 39,8 | 19,0 | 41,2 |
| | 18 | 8,50—9,00 | 41,7 | — | 2,6 | 31,0 | 3,6 | — | 3,2 | — | 2,0 | 15,6 | — | 99,7 | 40,7 | 19,5 | 39,8 |
| | 21 | 10,00—10 50 | 46,5 | 1,3 | 2,0 | 31,1 | 2,7 | — | — | — | 1,7 | 12,4 | — | 97,7 | 39,4 | 21,8 | 38,8 |
| | 22 | 10,50—11.00 | 47,8 | — | — | 33,7 | 2,3 | 1,4 | — | — | 1,7 | 12,4 | — | 99,3 | 39,9 | 19,4 | 40,7 |
| | 23 | 11,00—11,50 | 42,7 | 2,1 | 2,3 | 33,3 | 1,6 | 5,7 | — | — | 2,0 | 10,5 | — | 100,2 | 40,9 | 19,4 | 39,7 |
| Эл. 458 | 1 | 0,00—0,50 | 61,2 | — | 3,2 | 23,4 | 2,7 | — | 4,8 | — | — | 4,8 | — | 100,1 | 50,1 | 16,3 | 33,6 |
| | 2 | 0,50—1,00 | 51,1 | — | — | 29.2 | 4,8 | — | 5,2 | — | — | 7,7 | — | 98,0 | 40,0 | 18,8 | 41,2 |
| | 3 | 1,00—1,50 | 54,8 | — | 2,0 | 27,4 | 2,5 | — | 1,8 | — | 1,4 | 6,7 | — | 96,6 | 40,2 | 20,0 | 39,8 |
| | 4 | 1,50—2,00 | 41,6 | 2,8 | — | 37,1 | 4,8 | — | — | — | 0,8 | 13,4 | — | 100,5 | 37,3 | 23,6 | 39,1 |
| | 6 | 2,50—3,00 | 33,7 | 1,8 | 3,5 | 38,1 | 6,5 | 2,5 | — | — | — | 14,2 | — | 100,3 | 39,5 | 21,4 | 39,1 |
| | 8 | 3,50—4,00 | 52,1 | — | 1,2 | 31,5 | 4,8 | — | — | — | — | 7,1 | — | 96,7 | 39,4 | 20,4 | 40,2 |
| | 9 | 4,00—4,50 | 41,3 | 2,8 | — | 38,1 | 2,4 | 5,1 | — | — | 0,8 | 9,8 | — | 100,3 | 39,4 | 20,2 | 40,4 |

Таблица 52

**Индексы для нанесения составов пород Северной каинитовой линзы на диаграмму**

| № точек | Индексы $Mg^{\cdot\cdot}+2K^{\cdot}+SO_4''=100$ | | | № точек | Индексы $Mg^{\cdot\cdot}+2K^{\cdot}+SO_4''=100$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $2K^{\cdot}$ | $SO_4''$ | | $Mg^{\cdot\cdot}$ | $2K^{\cdot}$ | $SO_4''$ |
| | Скважина Кр.30 | | | | Скважина Кр.32 | | |
| 1 | 30,1 | 25,6 | 44,3 | 1 | 38,5 | 22,1 | 39,4 |
| 2 | 35,6 | 22,7 | 41,7 | 2 | 39,4 | 20,4 | 40,2 |
| 3 | 4,6 | 92,5 | 2,9 | 3 | 38,8 | 22,1 | 39,1 |
| 4 | 3,5 | 96,5 | — | 4 | 9,4 | 76,0 | 14,6 |
| 5 | 9,6 | 90,4 | — | 5 | 39,5 | 18,8 | 41,7 |
| 6 | 7,1 | 92,9 | — | 6 | 13,7 | 62,7 | 23,6 |
| 7 | 8,1 | 91,9 | — | 7 | 4,2 | 87,1 | 8,7 |
| 8 | 6,9 | 93,1 | — | 8 | 14,4 | 63,6 | 22,0 |
| 9 | 10,9 | 79,2 | 9,9 | 9 | 28,4 | 29,5 | 42,1 |
| 10 | 4,3 | 47,2 | 48,5 | 10 | 38,4 | 20,3 | 41,3 |
| 11 | 7,6 | 81,0 | 11,4 | 11 | 41,4 | 19,2 | 39,4 |
| 12 | 17,8 | 60,5 | 21,7 | 12 | 34,7 | 23,0 | 42,3 |
| 13 | 16,4 | 61,0 | 22,6 | 13 | 34,8 | 27,0 | 38,2 |
| | | | | 14 | 18,2 | 50,7 | 31,1 |
| | | | | 15 | 14,3 | 65,1 | 20,6 |
| | | | | 16 | 20,7 | 47,1 | 32,2 |
| | | | | 17 | 13,4 | 74,6 | 12,0 |

Таблица 53

**Содержание брома в породах Северной каинитовой линзы**

| № скв. | № проб | Br, % | $\frac{Br'\cdot 10^3}{Cl'}$ | $\frac{KCl\cdot 100}{KCl+NaCl}$ | Порода |
|---|---|---|---|---|---|
| 274 | 4 | 0,0470 | 1,72 | 20,2 | Каинитовая |
| 274 | 5 | 0,0380 | 1,02 | 13,8 | „ |
| 274 | 11 | 0,0501 | 2,10 | 28,8 | „ |
| 274 | 12 | 0,0590 | 2,40 | 36,6 | „ |
| 274 | 14 | 0,0475 | 1,74 | 24,5 | „ |
| 274 | 15 | 0,0484 | 1,65 | 24,7 | „ |
| 280 | 12 | 0,0485 | 1,26 | 34,5 | Сильвинитовая |
| 280 | 13 | 0,0660 | 1,61 | 41,0 | „ |
| 280 | 17 | 0,0507 | 1,73 | 23,6 | Каинитовая |

жайших впадинах. Такая дифференциация хорошо известна в современных бассейнах, например, в расположенных цепочкой озерах Соляноозерной степи (Западная Сибирь), изученных И. П. Герасимовым и Е. Н. Ивановой [108], в озерах Барабинской степи, исследованных Н. И. Базилевич [10].

Образование каинитовых линз мы склонны объяснить появлением возможности оттока и сбора рассолов уже после садки сильвинита. В это время имело место неравномерное прогибание расположенных поблизости территорий, разделенных небольшими плоскими проливами. Развитие этих прогибов совпало с готовностью рассолов к садке сильвина, а затем каинита и карналлита. Интересно отметить, что, как правило, каинитовые линзы располагаются поблизости от сильвинитовых.

О том, что здесь дело в территориальном разделении отдельных фракций рассолов, имевших связь с единым Предкарпатским бассейном, говорит нахождение и в сильвинитовых и каинитовых породах участков, сложенных типичными полиминеральными солями, что, конечно, не может быть объяснено различной степенью метаморфизации исходной рапы.

Таким образом, проведенный разбор и анализ фактического материала убеждают в том, что сильвинитовые, каинитовые и карналлитовые линзы солей образовались из одной и той же рапы единого бассейна, из которого шло формирование и линз полиминеральных солей. Пространственное разделение последовательно кристаллизующихся солей проще всего объясняется перемещением мест наиболее интенсивного прогиба в определенные стадии развития бассейна.

Чрезвычайно интересным примером связи состава и мощности месторождений калийных солей с характером движения поверхности в период формирования является месторождение солей Голыни. При геологическом изучении Восточного поля Голыни С. М. Кореневским выделено 14 продуктивных горизонтов, перемежающихся более или менее мощными пачками соляных глин и глинистого галита [181].

Стратиграфически ниже всех расположен так называемый горизонт карналлитовых пород, распространенный на всей площади поля. Затем следует горизонт нижних каинитов и нижних сильвинитов. Эти два горизонта не получили достаточного развития на территории этого поля. Следующим за ним является горизонт нижних полиминеральных пород (*Пм*I), который местами сливается, местами разделяется со средним горизонтом полиминеральных пород (*Пм*II). Следующим стратиграфическим горизонтом, содержащим калийные

Таблица 54

## Глубины, на которых встречены отдельные продуктивные горизонты Восточного поля Голыни различными скважинами

| Номера буровых скважин | Продуктивные горизонты и их индексы | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | сильвинит верхний III С. вр. III | сильвинит верхний II С. вр. II | кайнит верхний III Ки. вр. III | кайнит верхний II Ки. вр. II | кайнит верхний I Ки. вр. I | сильвинит верхний I С. вр. I | карналлит верхний Кр. вр. | полимине-ральный верхний Пм. III | сильвинит средний С. ср. | полимине-ральный средний Пм. II | полимине-ральный нижний Пм. I | сильвинит нижний С. н. | кайнит нижний К. н. | карналлит нижний Кр. н. |
| Кр. 37 | | | | | | | | | | 50,5— | 91— | | 91,8— | |
| | | | | | | | | | | —54,7 | —91,3 | | —93,4 | |
| Кр. 38 | | | | | | | | 46,6— | 72,8— | 78,8— | 85,0— | 111,0— | | 156,0— |
| | | | | | | | | —56,0 | —77,6 | —86,6 | —97,1 | —115,5 | | —156,7 |
| Кр. 39 | | | | 82,2 | 131,5— | 149,4— | | 156,4— | | 190,8— | 195,5— | 218,0— | | |
| | | | | —83,6 | —139,35 | —152,2 | | —173,9 | | —194,8 | —216,8 | —219,5 | | |
| Кр. 8 | | | | | | | 172,3— | 178,3— | | 191,8— | 216,2— | | 228,0— | 234,5— |
| | | | | | | | —174,1 | —183,1 | | —207,8 | —217,1 | | —234,5 | —242,8 |
| Кр. 11 | | | | | | | | 127,1— | | | 149,6— | | | |
| | | | | | | | | —130,0 | | | —161,5 | | | |
| С. 42 | | | | | | | | 32,8— | 64,4— | | | | | |
| | | | | | | | | —59,7 | —70,9 | | | | | |
| И. 4 | | | | | | 237,0— | 251— | 256,7— | | 271,8— | 286,0— | 305,2— | | |
| | | | | | | —238 | —252,0 | —272,8 | | —280,5 | —293,1 | —311,2 | | |
| И. 41 | 91,0 | — | | | | | | 237,5— | | 245,9— | 266,9— | | | 296,0— |
| | —104,7 | | | | | | | —245,9 | — | —259,3 | —267,75 | | | —307,0 |
| Кр. 70 | | | | | | | | 59,4— | — | 72,45— | 105,8— | | | 140,15— |
| | | | | | | | | —68,55 | — | —105,2 | —129,95 | | | —146,9 |
| Кр. 72 | | | | | | | | 206,7— | — | 222,85— | 242,65— | | | 282,10— |
| 113 | | | | | | | | —211,9 | | —237,85 | —250,45 | | | —291,0 |
| Кр. 141 | | | | | 135,1— | | | 74,6— | | 82,2— | 95,8— | | | 120,7 |
| | | | | | 135,2 | | | —79,05 | | —95,8 | —114,7 | 119,7 | | |
| Кр. 140 | | | | | | | | — | | 229,1— | 230,4— | | | |
| | | | | | | | | | | —229,8 | —230,8 | | | |
| Кр. 115 | | | | | | | | 90,65— | | 98,7— | | | | |
| | | | | | | | | —96,8 | | —112,1 | | | | |

соли, является промежуточный сильвинитовый горизонт ($C_{ср}$), распространенный не на всей площади и местами переходящий в карналлит, а кое-где замещаемый полигалитом. На территории Восточного поля этот пласт развит слабо. Выше зале-

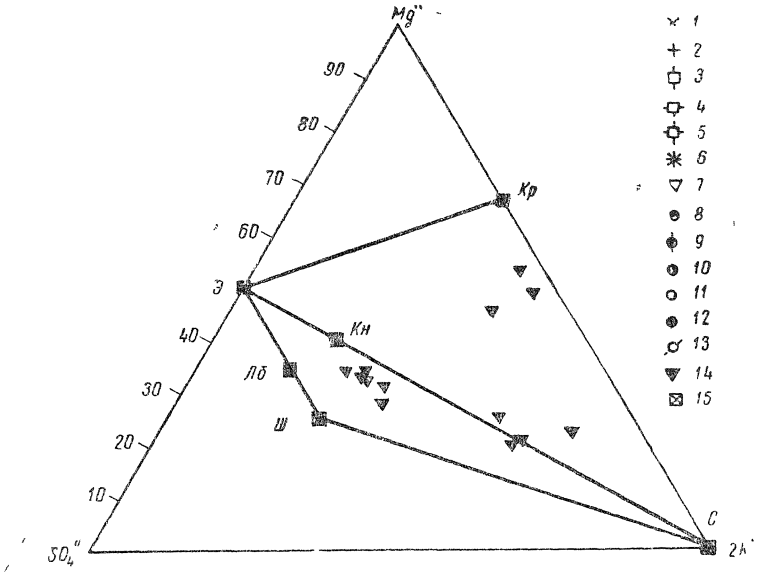



Рис. 105. Положение фигуративных точек состава пород пласта карналлит нижний Восточного поля Голыни.
Условные обозначения к рисункам 105—115:

*1*—сильвинит верхний третий (С. вр. III); *2*—сильвинит верхний второй (С. вр. II); *3*—каинит верхний третий (К. вр. III); *4*—каинит верхний второй (К. вр. II); *5*—каинит верхний первый (К. вр. I); *6* — сильвинит верхний первый (С. вр. I); *7* — карналлит верхний (Кр. вр.); *8* — полиминеральный верхний (Пм. III); *9* — сильвинит средний (С. ср.); *10* — полиминеральный средний (Пм. II); *11* — полиминеральный нижний (Пм. I); *12* — сильвинит нижний (С. н.); *13* — каинит нижний (К. н.); *14* — карналлит нижний (Кр. н.); *15* — нерасчлененные

гает имеющий широкое распространение верхний пласт полиминеральных солей (*Пм*III). Стратиграфически еще выше залегает верхняя пачка маломощных и мало интересных в промышленном отношении калийных солей, представленных: карналлитом верхним, сильвинитом верхним I, каинитом верхним I, II и III и сильвинитом верхним II и III.

Все эти продуктивные горизонты переслаиваются отложениями соляных глин (рис. 104).

Для характеристики указанных продуктивных горизонтов Восточного поля Голыни мы воспользовались данными анализов кернов из буровых скважин Калушской экспедиции Союзгеохимразведки. В табл. 54 приведены номера скважин и интервал глубин, на которых встречается данный продуктивный горизонт. Как следует из этой таблицы, в нашем распоряжении оказалось достаточно материалов для характеристики

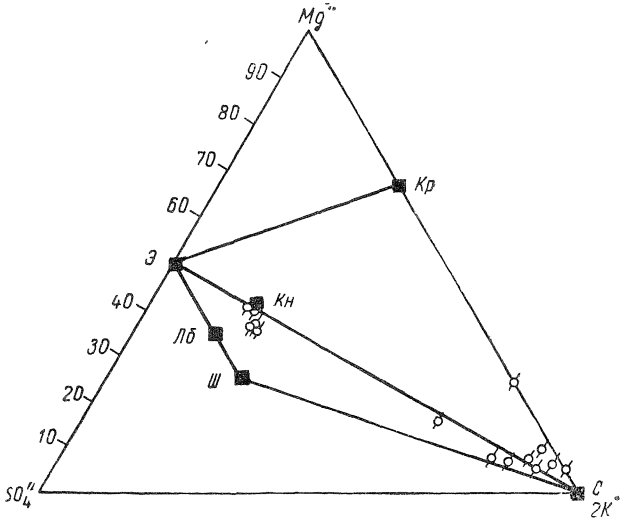



Рис. 106. Положение фигуративных точек состава пород пласта каинит нижний Восточного поля Голыни

нижних сильвинитовых, карналлитовых и каинитовых горизонтов, трех полиминеральных и очень мало материала для характеристики верхних горизонтов.

На рисунках 105—111 представлены химические диаграммы, на которые нанесены фигуративные точки составов пород по отдельным продуктивным линзам.

Как следует из диаграммы (рис. 105), породы нижнего карналлитового горизонта имеют довольно пестрый состав, причем главными породообразующими минералами являются: карналлит, сильвин, каинит. В ряде проб можно предполагать наличие полигалита. В других отмечается заметное обеднение сульфатом. Породы этого пласта можно рассматривать, по-

жалуй, как полиминеральные породы, обогащенные карналлитом.

Следующим за ним является каинит нижний (рис. 106). Часть пород этого пласта представлена действительно каинитом, но здесь же встречены в большом количестве и сильвинитовые и карналлитовые породы с небольшой примесью сульфатов магния, в форме полигалита.

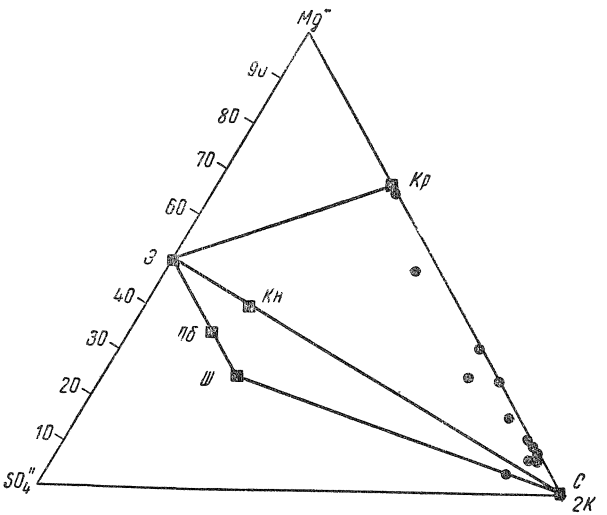



Рис 107 Положение фигуративных точек состава пород пласта сильвин нижний Восточного поля Голыни

Сильвин нижний (рис. 107) сложен смесью сильвинита с карналлитом, причем с очень ограниченным количеством сульфатов магния.

На рис. 108 видно расположение фигуративных точек для пород нижнего полиминерального пласта (*Пм*I). Как следует из их расположения на диаграмме, породы этого пласта отличаются от обычных полиминеральных пород Предкарпатья обогащением некоторых их участков карналлитом и сильвином и обеднением сульфатами. Средний полиминеральный пласт (*Пм*II) на рис. 109 более богат сульфатом магния и заметно беднее карналлитом, хотя в нем еще заметно высокое содержание сильвина.

Средний сильвинитовый (промежуточный) пласт вскрыт

только одной скважиной (С 42). Сложен он главным образом сильвинитом с примесью каинита, а кое-где и карналлита.

Верхний горизонт полиминеральных солей (*Пм*III) имеет довольно однородный состав. Фигуративные точки состава его пород концентрируются в обычном для предкарпатских пород месте в районе полюсов каинита, лангбейнита и полигалита (рис. 110). Только отдельные участки поля несколько обогащены сильвином и карналлитом, что известно и для ряда полиминеральных пород Стебника (пласт 13). Верхние

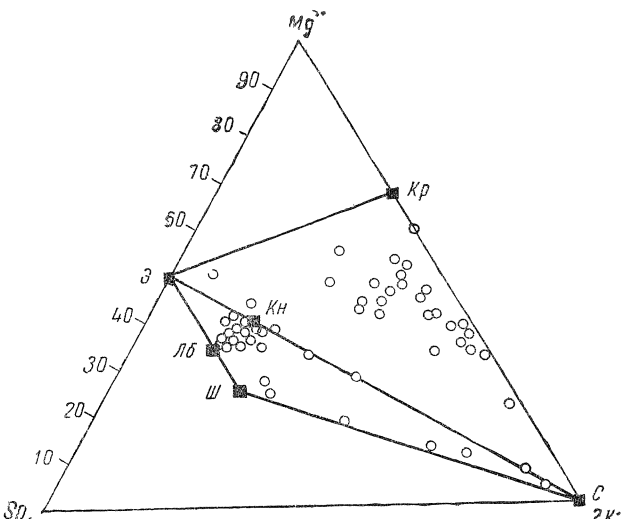



Рис 108 Положение фигуративных точек состава пород пласта полиминеральный нижний Восточного поля Голыни

сильвиниты представлены главным образом сильвинитом с примесью полигалита и кизерита (каинита) (рис. 111).

Как следует из приведенной краткой характеристики калийно-магнезиальных солей Восточного поля Голыни, отличительной их чертой является большое число пластов и их общая обогащенность карналлитом, которая проявляется с самых нижних частей залежи и почти до самого ее верха. В некоторых разрезах (скважины 8,38 и некоторые другие) карналлит превалирует во всех пластах полиминеральных пород. Эта обогащенность при движении кверху становится все меньше и меньше и к моменту образования верхнего полиминерального пласта делается обычной для всех пород Предкарпатья. Толь-

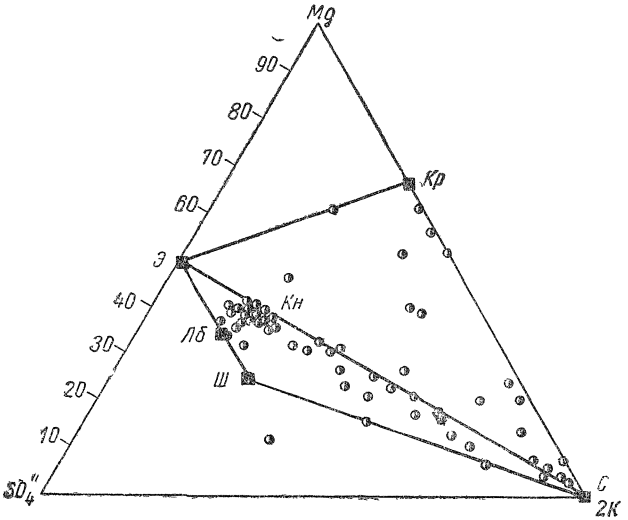



Рис 109 Положение фигуративных точек состава пород пласта полиминеральный средний Восточного поля Голыни

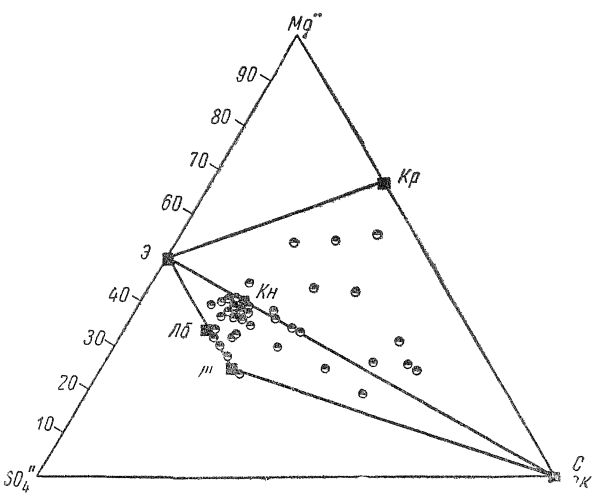



Рис 110 Положение фигуративных точек состава пород пласта полиминеральный верхний Восточного поля Голыни

ко в разрезах скв. 8 и 38 во всех трех полиминеральных пластах превалирует карналлит

Большая общая мощность соляных отложений на территории Восточного поля Голыни свидетельствует об интенсивном и устойчивом прогибании этой территории в течение длительного времени, причем интенсивность этого прогиба была, как будет видно из дальнейшего, не всегда одинаковой.

То обстоятельство, что соляные отложения Восточного поля Голыни начинаются с карналлита (если не считать двух

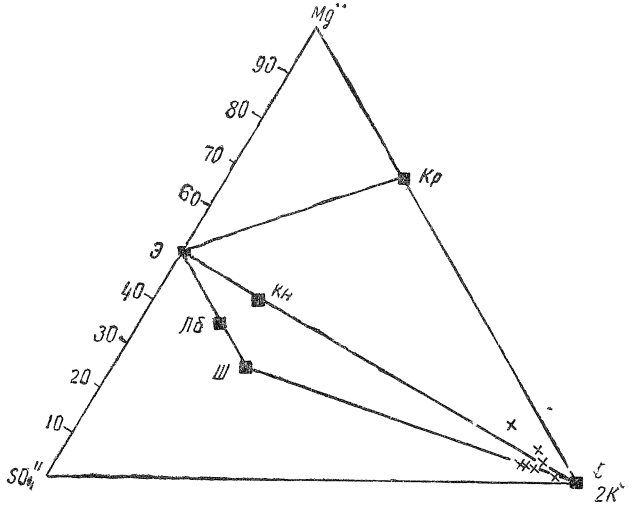



Рис 111 Положение фигуративных точек состава пород пластов сильвин верхний второй и третий Восточного поля Голыни

небольшой мощности прослоев каинита), указывает на то, что сюда были слиты маточные рассолы после осаждения большей части солей Позже сюда стали поступать рассолы, размывающие ранее образовавшиеся отложения, и уже только к периоду садки верхней полиминеральной линзы была полностью установлена связь с единым бассейном

Очень небольшая мощность подстилающего галита и высокое содержание в нем брома говорит нам о том, что прогиб в данном месте образовался уже поздно, где-то в краевой части бассейна, а галит здесь кристаллизовался из высококонцентрированной рапы.

Таблица 55

**Интервалы (в *м* от поверхности), на которых встречены скважинами отдельные продуктивные горизонты**

| № скважин | Продуктивный горизонт и его индекс | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | каинит верхний К. вр. | сильвинит верхний I С. вр. I | верхний горизонт полиминеральных солей Пм. III | средний сильвинит. горизонт С. ср. | средний горизонт полиминеральных солей Пм. II | нижний сильвинит. горизонт С. н. | каинит нижний К. н. |
| Кр.3 | | | | | | 220—241,1 | |
| Кр.4 | | | | | 177,5—179,8 | | |
| И.6 | | | | | 279,2—281,0 | | 316,1—321 |
| И.21 | | 162,4— | 170,0 | | | | 256,4—258 |
| И.22 | | 248,8—256,7 | 4,265—271,0 | | 312,3—313,5 | | |
| С.39 | | | | 71,0—87,8 | | | |
| П.22 | | | | 58,8—83,5 | | | |
| П.28 | | | | 101,5—126,6 | | | |
| П.30 | | | | 58,3—72,0 | | | |
| П.31 | | | | 110,9—118,5 | | | |
| П.33 | | | | 142—149,3 | | | |
| П.33 | | | | 155—166,6 | | | |
| П.35 | | | | 148—153,0 | 184,5—186,4 | | |
| П.37 | | | | 215,0—217,0 | | | |

Рядом с Восточным полем Голыни расположено Западное поле. При геологическом изучении Западного поля С. М. Кореневским выделены следующие продуктивные горизонты: каинит нижний, сильвинит нижний, полиминеральный второй (*Пм*II), сильвинит средний (С. ср ), полиминеральный верхний (*Пм*III), сильвинит верхний I и каинит верхний III. Стратиграфическая колонка отложений Западного поля приведена на рис. 104.

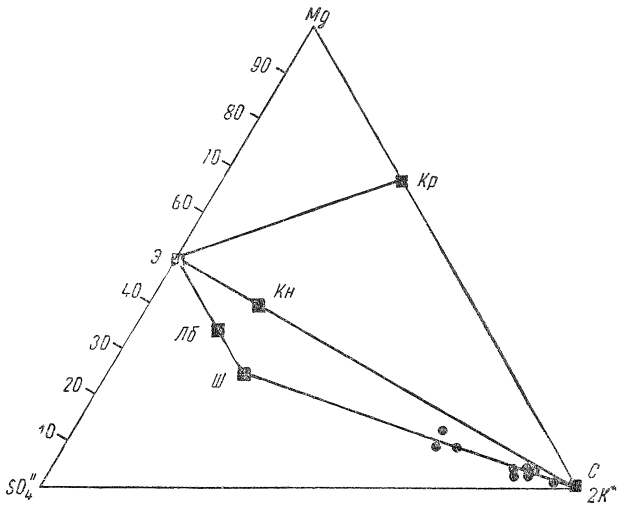



Рис 112 Положение фигуративных точек состава пород пласта сильвин нижний Западного поля Голыни

Из всех этих продуктивных горизонтов наибольшее распространение получили сильвинит нижний и особенно сильвинит средний.

Все продуктивные горизонты перемежаются отложениями соляных глин и глинистого галита. Местами встречены малозасоленные глины.

В табл. 55, составленной по данным С. М. Кореневского, представлены сведения о глубине залегания и мощности вскрываемых скважинами продуктивных горизонтов. Из этой таблицы следует, что не все продуктивные горизонты могут быть охарактеризованы с одинаковой детальностью. Больше всего данных имеется по сильвиниту среднему (С ср ); хуже представлен сильвинит нижний. Остальные горизонты охарак-

теризованы только по одной-двум скважинам несколькими анализами.

Нижний каинитовый горизонт представлен главным образом каинитовыми породами с примесью сильвина и полигалита (рисунки 112 и 113).

Нижние сильвиниты (в скв. 13 вскрыта мощность 20 *м*) представлены здесь сильвином с полигалитом. В некоторых пробах обнаруживается примесь глазерита, свидетельствующая о развитии процесса выветривания *.

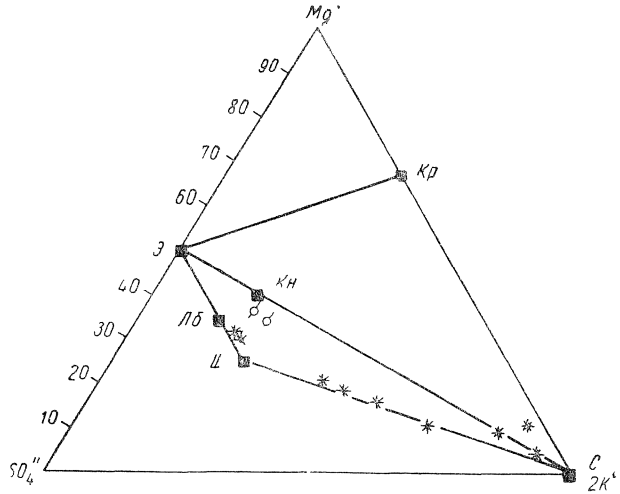



Рис 113 Положение фигуративных точек состава пород пластов каинит нижний и сильвин верхний первый Западного поля Голыни

Нижний полиминеральный пласт, как указывалось, отсутствует в разрезе. Породы среднего полиминерального пласта (рис. 114), встреченные на территории Западного поля Голыни, так же как и на территории Восточного поля, отличаются пестротой своего состава. Часть из них имеет нормальный состав типичных полиминеральных пород, часть же заметно обогащена сильвином, некоторые пробы — карналлитом, отдельные образцы обеднены сульфатом магния.

---

* Не зная истории проб, трудно сказать, есть ли это результат небрежного их хранения или же действительно выветривания в пласте

Наибольшее распространение на территории Западного поля получает горизонт средних сильвинитов. Представлен он сильвинитом (фигуративные точки состава тяготеют к полюсу сильвина). Содержит примеси полигалита, кизерита, карналлита и каинита (рис. 115).

Верхний полиминеральный горизонт *Пм*II, так же как и на территории Восточного поля Голыни, представлен нормальными полиминеральными породами, по сравнению с породами Восточного поля, несколько обогащенными лангбейнитом.

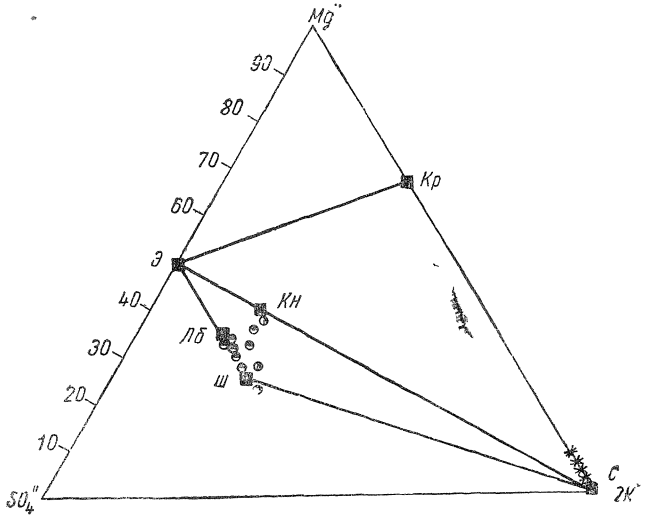



Рис. 114. Положение фигуративных точек состава пород пластов полиминеральный средний и верхний и сильвин верхний первый (И. 22) Западного поля Голыни

Из верхней пачки продуктивных слоев некоторое распространение получил только сильвинит верхний I. Сложен он сильвинитами с карналлитом и характеризуется наличием ангидрита при полном отсутствии сульфата магния и полигалита.

При сравнении разреза Западного и Восточного полей Голыни обращают внимание следующие отличия. Западное поле более бедно отложениями калийных солей, чем Восточное; на территории Западного поля получают развитие главным образом сильвинитовые горизонты; горизонты полиминеральных

солей резко сокращены в мощности или же полностью отсутствуют. Наконец, здесь получают значительное развитие и становятся промышленными те пласты, которые на территории Восточного поля почти не развиты (сильвин средний).

На первый взгляд создается впечатление о двух различно формировавшихся бассейнах. Сопоставление геологических материалов, проведенное весьма обстоятельно С. М. Кореневским, так же как и геохимические данные, показывает, что обе эти территории являлись в свое время одним бассейном, с единым составом рапы.

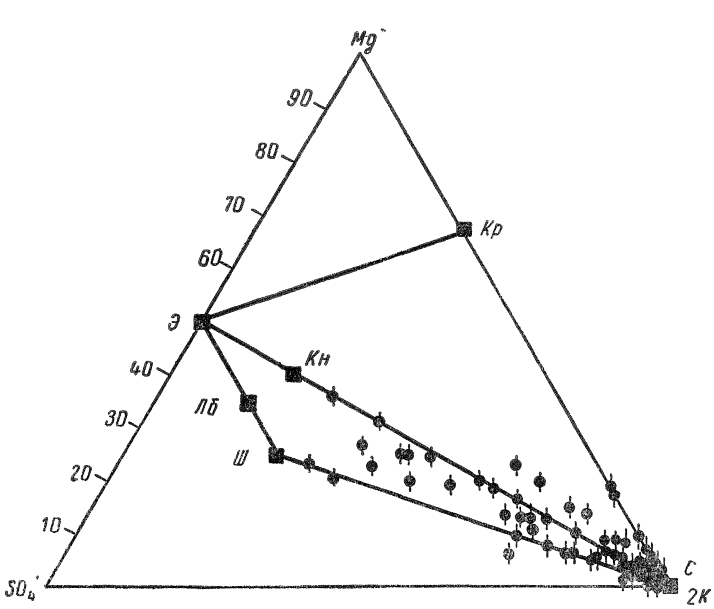



Рис. 115. Положение фигуративных точек состава пород пласта сильвин средний Западного поля Голыни

Причину различия в строении этих двух, несомненно, связанных между собой территорий мы склонны видеть в интенсивности их движения в период садки солей того или иного горизонта.

Если связывать мощность пачек солей с интенсивностью прогиба в моменты, когда рассол оказывается подготовленным к садке данных солей, то, сопоставляя мощность отдельных продуктивных слоев, можно наметить схему вертикальных движений Западного и Восточного полей Голыни. Западное

поле прогибалось значительно медленнее при формировании отложений горизонтов *Пм*I, *Пм*II и *Пм*III, тогда как в период отложения среднего сильвинитового горизонта, наоборот, эта территория прогибалась более интенсивно, чем Восточное поле.

Определенную роль здесь, возможно, играли и течения и пути поступления питающих вод, как считает С. М. Кореневский, но главная роль, с нашей точки зрения, принадлежала вертикальным движениям.

Различная обогащенность карналлитом этих двух территорий, как нам кажется, также связана с более интенсивным в общем прогибом территории Восточного поля.

Разобранный пример формирования отложений Восточного и Западного полей Голыни, начинающихся, как мы видели, с солей последних фаз сгущения океанической воды — карналлита и каинита, указывает на то, что сюда поступали маточные рассолы после выделения главной массы калийных солей, доведенные до садки карналлита. Это могло происходить только при условии, что территория Голыни оказалась в этот период на наиболее низких высотных отметках. Изменение состава продуктивных горизонтов свидетельствует о том, что сюда постепенно были перенесены и здесь отложены соли какого-то другого месторождения, причем в период формирования верхнего полиминерального пласта в составе рапы Восточного и Западного полей Голыни влияние внесенных сюда вначале больших масс маточных рассолов свелось практически к нулю, и состав их пришел к нормальному составу рапы Предкарпатского бассейна.

Надо думать, что некоторую роль в отличиях в составе отдельных продуктивных пластов на обеих частях рассматриваемой территории играла также и дифференциация рассолов, возникавшая при направленном движении рассола в период садки солей. Но первопричиной всех отличий все же была неодинаковая интенсивность прогибания этих территорий в отдельные периоды жизни бассейна.

## § 23. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ознакомление с составом, строением и условиями образования месторождений калийных солей Предкарпатья показывает нам, что в этих месторождениях весьма отчетливы следы тех процессов, которые мы описывали, анализируя ход развития современных самосадочных бассейнов. В отложениях Предкарпатья, так же как и в современных соляных озерах, обнаруживается как слоистое (полосчатое) строение соляных

отложений, так и участки, в которых такое строение не улавливается. Первые отвечают слоям старосадки в современных соляных озерах, а вторые — участкам корневых солей. Здесь, так же, как и в современных соляных озерах, широко распространены явления обратной стратификации отложений, свидетельствующие о том, что эти отложения в период своего формирования достигали не раз стадии сухого озера.

Целый ряд особенностей этих месторождений находит себе удовлетворительное объяснение, если опираться на закономерности развития современных самосадочных водоемов. Больше того, можно сказать, что разобраться в особенностях строения и условиях образования ряда линз вряд ли удалось бы, если бы мы не знали процессов развития современных солевых водоемов.

Второй вывод, к которому приводит нас ознакомление с месторождением калийных солей Предкарпатья, это тот, что чрезвычайно существенную роль в образовании месторождений калийных солей играет интенсивность вертикальных движений отдельных участков территории, на которой происходит отложение солей. Как мы видели, эти движения определяют прежде всего возможность накопления отложений калийных солей, а также их мощность. В случае перемещения мест прогиба или цепочкообразного расположения этих прогибающихся участков может произойти дифференциация и пространственное разделение отдельных минералов.

Как можно было убедиться, стадия сухого озера при формировании калийных солей Предкарпатья сказалась не только на размере этих линз, но и на строении их разреза. Можно совершенно определенно утверждать, что при формировании других месторождений стадия сухого озера, наступавшая к моменту насыщения рапы бассейна калийными солями, резко замедляла развитие соляного бассейна и препятствовала дальнейшему испарению и образованию отложений калийных солей. В этом главная роль стадии сухого бассейна в истории формирования месторождений калийных солей.

Роль стадии сухого озера при формировании разрезов отдельных пачек калийных солей может выявиться только при детальном изучении распределения отдельных минералов по разрезам. Надо полагать, что многие явления, трактовавшиеся ранее как результаты вторичных процессов, найдут естественное объяснение, если учесть законы формирования соляных отложений в стадию сухого бассейна.

ГЛАВА VI

# УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ

## § 24. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ

Особенности миграции калия в водах поверхности Земли (§ 2) дают основание утверждать, что источником отложений калийных солей могла явиться или морская вода, или же воды, выщелачивающие кристаллические породы, или собирающие продукты вулканической деятельности. То, что калийные соли всегда сопровождаются мощными отложениями галита и ангидрита, можно объяснить только, если принять за их источник океаническую воду. Об этом же говорят и общие массы солей, заключенные в месторождениях. Никакой другой источник, кроме океана, не мог дать такого количества солей [156, 344, 402, 446]. Таким образом, нет никаких сомнений в том, что отложения калийных солей обязаны своим происхождением испарению огромных масс океанической воды.

Как уже указывалось выше (§ 3), современный состав воды океана определился к началу палеозоя и с тех пор если менялся, то очень незначительно. В результате многочисленных и разнообразных процессов, среди которых не последнюю роль играл отбор ионов, устойчивых в растворенном состоянии, в океане оказались сосредоточенными огромные массы $Na^{\cdot}$ и $Cl'$, $Mg^{\cdot}$ и $SO_4''$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$ и $HCO_3'$ и многих других элементов [89, 91].

Химический состав океанической воды определяет последовательность выделения отдельных ее составляющих в твердую фазу в процессе испарения в природных условиях и их мине

ралогическую форму и помогает уяснить те условия, которые необходимы для выделения калийных солей.

На рис. 116 приведен график, дающий наглядное представление о ходе процесса сгущения океанической воды. Здесь по оси абсцисс отложена плотность, поскольку именно эта величина лучше всего характеризует степень сгущения морской воды. По оси ординат отложено относительное (из расчета 1000 единиц первоначального объема) изменение объемов

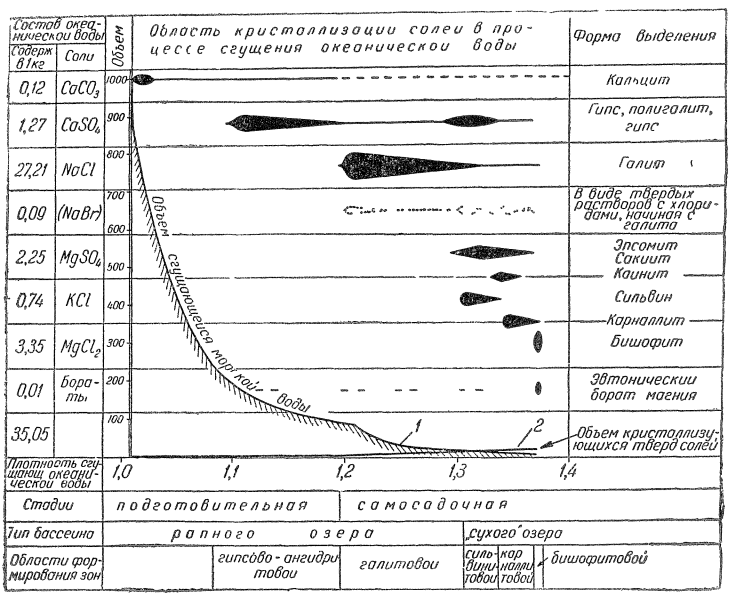



Рис. 116. Изменение объемов сгущающейся океанической воды (*1*), выделяющихся из нее солей (*2*) и области кристаллизации отдельных минералов

сгущающейся морской воды (кривая *1*) и выделившихся из нее твердых солей (кривая *2*). Слева, в виде вертикального столбика представлен состав океанической воды в солевой форме (в *г/кг*), а справа от графика, также в виде колонки, минералогическая форма, в виде которой эти соли выделяются в осадок в процессе испарения в природных условиях. Область концентраций, где происходит выделение данной соли, показана черной линией, толщина которой дает качественное представление об интенсивности выделения на разных интервалах концентраций.

Выделение одной и той же соли в нескольких минералогических формах указано в правой колонке. На графике момент появления новой фазы отмечен разрывом черной линии.

Рассмотрение этого графика показывает, что раньше чем будет достигнуто состояние насыщения калийными солями, океаническая вода должна пройти длительный путь концентрирования. При этом объем жидкой фазы сокращается почти в сто раз и большая масса растворенных в ней солей выделяется в твердый осадок, объем которого превышает объем остающегося маточного рассола.

Как можно было убедиться выше (гл. гл. II и IV), закономерности развития самосадочного бассейна таковы, что именно к моменту начала кристаллизации калийных солей бассейн морского происхождения должен перейти в стадию «сухого», а это значит, что развитие его резко замедлится, и калийные и магнезиальные соли могут выделиться только в ограниченном количестве и то между отложениями ранее выпавших солей (главным образом галита). В таком бассейне могут образоваться только бедные вкрапленные месторождения калийных солей (см. рис. 121—*I*), не представляющие практического интереса.

Отсюда следует, что для образования отложений калийных солей недостаточно только тех общих условий, которые необходимы для формирования соляных месторождений вообще. Эти условия необходимы и достаточны только для подготовки рассолов.

Но садка калийных солей с образованием сколько-нибудь мощных отложений будет происходить лишь в том случае, если под влиянием каких-либо причин появится возможность дальнейшего интенсивного испарения рассолов, насыщенных калийными солями.

Таким образом, для образования месторождений калийных солей необходимо выполнение следующих двух главных условий:

1. Прогрессирующее испарение больших, непрерывно пополняющихся масс океанической воды и изоляции главной части образующихся при этом маточных рассолов от общей массы океанической воды.

2. Образование достаточного слоя насыщенных калийными солями рассолов с открытой поверхностью и его пополнение в течение всего периода дальнейшего испарения и образования отложений калийных солей.

Первое условие является общим, обеспечивающим образование соляных отложений вообще и подготовку рассолов, на-

сыщенных калийными солями, тогда как без выполнения второго невозможно образование отложений калийных солей.

Испарение больших масс океанической воды обеспечивается сухим климатом и наличием в прибрежных частях океанов или морей таких областей, куда океаническая вода может свободно поступать, а продукты ее сгущения и маточные рассолы в подавляющей своей массе остаются и могут накапливаться. Современным примером такого накопления сгущающихся рассолов и отложения из них солей является залив Каспийского моря Кара-Богаз-Гол.

Из анализа распространения отдельных зон в соленосных отложениях различных геологических формаций вырисовываются другие условия образования соляных бассейнов.

Как показали последние работы М. П. Фивега [344, 347, 350], и Г. Рихтера-Бернбурга [455], концентрирование океанической воды может происходить также и на больших площадях прибрежных частей морских бассейнов с направленным током морской воды, вызванным усиленным ее испарением в мелководных, плоских и удаленных от моря частях этих заливов. При благоприятном рельефе дна, препятствующем обратному стоку маточных рассолов, создаются условия для накопления концентрированных рассолов и образования отложений солей. По мнению указанных авторов, при формировании крупных соляных отложений сгущение морской воды осуществляется на огромных, большей частью мелководных, пространствах, на которых происходит как бы подготовка рассолов. Садка же солей происходит на ограниченных площадях. Это приводит к тому, что карбонатные отложения занимают наибольшие площади, ангидрит — заметно меньшие, на еще меньших площадях обнаруживаются отложения галита и уже совсем ограниченные площади занимают калийные соли. Осуществляется как бы фракционированная кристаллизация солей. Еще раньше близкую точку зрения высказывал Е. Брансон [408].

Распределение отдельных зон при формировании соляных серий хорошо видно на приведенных здесь схемах. Рис. 117 представляет реконструированную М. П. Фивегом обстановку формирования соляных отложений на востоке Русской платформы в Кунгуре [351], а рис. 118 — обстановку формирования соляных отложений в нижнем цехштейне Восточной и Западной Германии, по Г. Рихтеру-Бернбургу [455].

Отсюда следует, что образование соляных бассейнов возможно не только в условиях, охарактеризованных К. Оксениусом и осуществленных в Кара-Богазе, но и при направленном

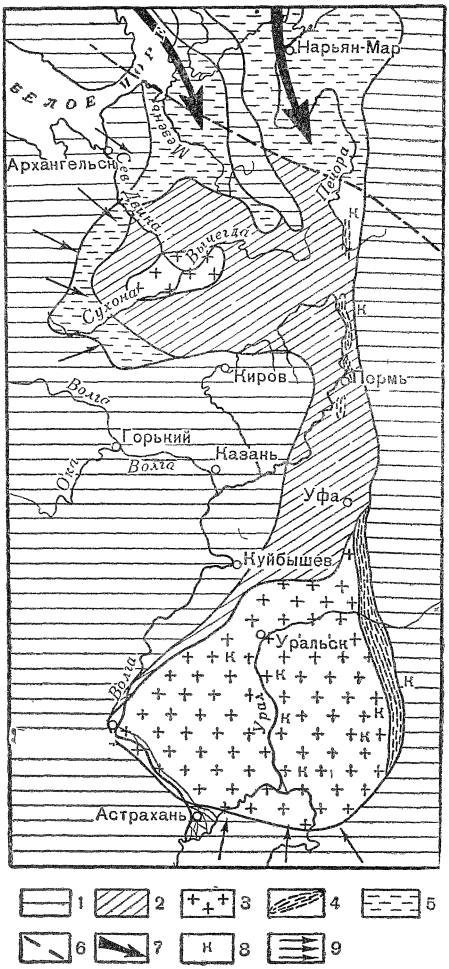



Рис. 117. Обстановка формирования соляных отложений на востоке Русской платформы в кунгуре, по М. П. Фивегу [351]:

*1*—суша; *2*—площади с подготовительными бассейнами; *3*—площади садочных (солеродных) бассейнов; *4*—самосадочные бассейны в предгорном прогибе; *5*—площади распределения опресненных бассейнов; *6*—граница распространения аридной зоны; *7*—калийные месторождения; *8*—пути поступления океанической воды; *9*—места отчетливого проявления опресняющего влияния

потоке морской воды на сушу при соответствующем рельефе дна.

Геологическая обстановка соленакопления в таких бассейнах рассмотрена в самое последнее время в цитированных работах М. П. Фивега и Г. Рихтера-Бернбурга и в этой части мо-

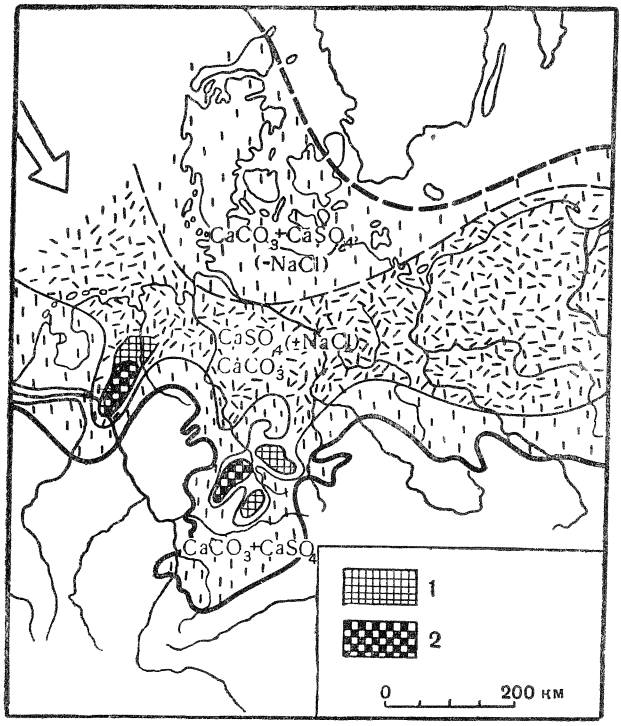



Рис. 118. Обстановка формирования соляных отложений в нижнем цехштейне Восточной и Западной Германии, по Г. Рихтеру-Бернбургу [455]: *1* — галит; *2* — калийномагнезиальные соли

жет считаться, на современном уровне наших знаний, достаточно ясной. Однако до настоящего времени условия образования отложений калийных солей не могут считаться выясненными.

Основываясь в своих построениях, главным образом на разрезе отложений нижнего цехштейна Г. Рихтер-Бернбург [454, 455], считает, что наиболее концентрированные маточные рассолы накапливаются в самых глубоких частях солеродно

го бассейна, дальше всего удаленных от области питания. При такой трактовке отложения калийных солей должны приурочиваться к наибольшим мощностям отложений галита. Однако рассмотрение разрезов других месторождений показывает, что совершенно необязательно отложения калийных солей приурочены к максимальным мощностям подстилающего галита. Это хорошо видно из рис. 119, где представлено положение калийных горизонтов в разрезе соляных серий ряда месторождений.

Если представить себе, что отложение калийных солей приурочено к самым глубоким частям бассейна, то к тому времени, когда в эту глубокую чашу соберутся маточные рассолы, насыщенные калийными солями, периферические части отложений галита окажутся обнаженными и будут растворяться, как это сейчас имеет место в периферических частях соляных отложений Кара-Богаз-Гола. Образовавшиеся растворы будут сноситься в ту же наиболее глубокую часть котловины, где должна идти кристаллизация калийных солей, перекрывать более тяжелые рассолы и, испаряясь, осаждать главным образом галит. В итоге все отложенные по периферии соли будут снесены в ту же котловину, похоронят в себе калийные рассолы и образуют сухой бассейн. Для того чтобы в глубокой котловине могли образоваться отложения калийных солей, необходимо, чтобы главная масса галита выделилась раньше по пути следования рассолов к этой котловине, причем, выпав, галит, даже если он и будет переведен в раствор, не мог бы быть полностью в нее снесен.

Легче всего это представить себе в виде динамической схемы, подобно той, которая осуществляется на соляных промыслах. В этом случае происходит постепенное осаждение солей по пути следования рассолов, причем маточные рассолы все время уходят от выделившихся из них солей. В конечном итоге из цепи таких сообщающихся бассейнов с ограниченной связью могут скопиться насыщенные рассолы, из которых и образуются отложения калийных солей. При кристаллизации в этих условиях калийные соли должны выделяться наиболее чистыми, содержащими галит и гипс в количествах, отвечающих составу рассолов, чего, как хорошо известно, ни в одном месторождении не наблюдается. Галита и сульфата кальция всегда во много раз больше.

Обогащенность калийных солей галитом и ангидритом привлекала внимание многих немецких исследователей, пытавшихся найти объяснение этому явлению. О. Крулль [437] и Г. Рихтер-Бернбург [455] связывали общее обогащение отло-

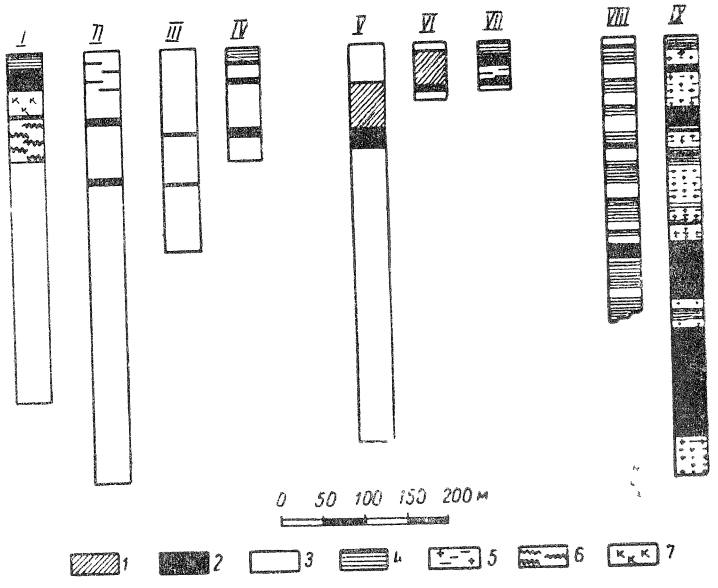



Рис. 119. Положение горизонтов калийных пород в разрезе соляных серий (по М. П. Фивегу [347]):

*1*—чередование карналлитовых пород с каменной солью; *2*—чередование сильвинитов с каменной солью (для разреза Стебника калийные породы разного состава: лангбейнитовые, лангбейнитово-каинитовые и некоторые другие); *3*—каменная соль; *4*—соляные глины; *5*—чередование глинистой камечной соли с соляными брекчиями; *6*—полигалитовая каменная соль (содержание полигалита до 6%); *7*—кизеритовая каменная соль (кизерита до 4%);

*I* — стассфуртская свита (для района Стассфурта); *II* — гаурдакская соляная свита; *III*— серия Верры в бассейне р. Верры; *IV* — нижнесаксонская серия (Ганноверский район); *V* — верхнекамская соляная свита; *VI* — соляная свита впадины Эбро; *VII* — верхняя часть соляной свиты Эльзаса; *VIII* — соляная свита северной части Полесской впадины; *IX* — калиеносная свита верхневоротыщенской серии района Стебника

жений калийных солей галитом и ангидритом с обратным частичным оттоком маточных рассолов, Росза (Рожа) объяснял последующим растворением части калийных солей [461]. Г. Вальтер [475] объяснял избыток этих солей притоком новых порций более слабых рассолов из общего бассейна. Последняя точка зрения ближе всего к истине, но при данной динамической схеме она должна быть исключена, так как будет свидетельствовать о расстройстве этой схемы. Отсутствие отложений калийно-магнезиальных солей с содержанием галита и сульфата кальция, отвечающим составу рассолов, показывает, что в природе такие динамические схемы, если и могут осуществляться, то только на очень короткое время.

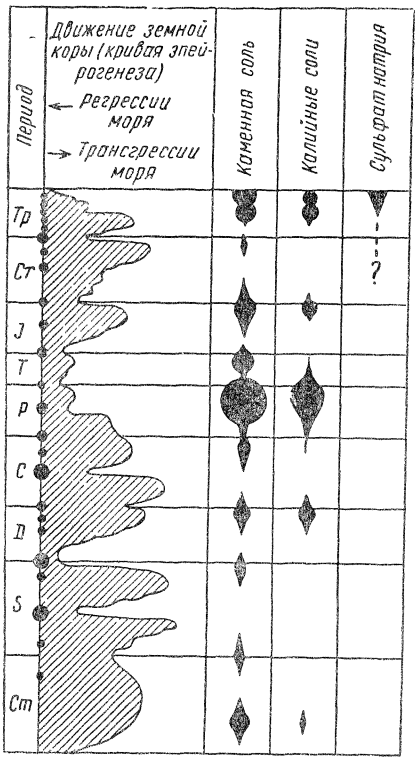



Рис. 120. Схема галогенного осадконакопления в связи с историко-геологическим развитием Земли (левая половина рисунка по Н. М. Страхову). Черные кружки — фазы складкообразования (по А. А. Иванову [156])

В то же время хорошо известна приуроченность накопления мощных соляных толщ к периодам интенсивных движений земной коры [156, 323, 347, 446]. Это можно видеть из рис. 120, где приведена схема, показывающая соответствие между накоплением соленосных отложений и интенсивностью движений земной коры.

Хорошо также известно, что солеродные бассейны, в которых создавались сколько-нибудь мощные отложения соляных и соленосных пород, располагались в свое время в лабильных участках литосферы, приурочиваясь к наиболее подвижным участкам предгорных прогибов, межгорных впадин и впадин-платформ, конечно, если последние имели связь с морем и были расположены в аридной зоне. При этом

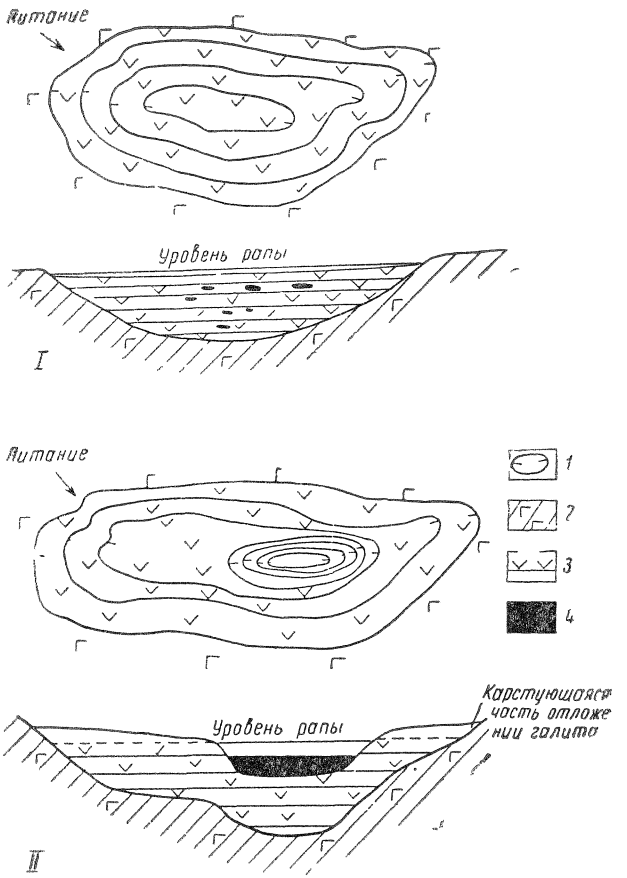



Рис. 121. Схема образования отложений калийных солей в связи с движениями поверхности (схематично и несколько утрировано):

*1* — горизонтали; *2* — гипсово-карбонатные породы *3* — галитовая порода; *4* — калийные соли.

*I* — Вся площадь, на которой происходит отложение галита, прогибается равномерно. При этом могут образоваться только вкрапленные отложения калийных солей *II* — Некоторый ограниченный участок площади, где происходит отложение галита, начинает более интенсивно прогибаться в момент, когда рапа бассейна подготовлена к садке калийных солей. В этот прогиб устремляются рассолы, пропитывающие отложения галита. Здесь происходит их дальнейшее испарение и формирование отложений калийных солей

характерным для периодов соленакопления было интенсивное опускание этих территорий [347].

Несколько слов об интенсивности прогибания. Интенсивность накопления соляных осадков, как можно было видеть, очень большая (см. гл. II, § 9). В год откладывается слой солей до 8—10 *см*. Возможна ли такая интенсивность прогибания? Для этого интересно посмотреть, какие интенсивности вертикальных движений наблюдаются в настоящий спокойный период жизни нашей планеты. По любезной справке профессора В. В. Белоусова, на Русской платформе отмечаются движения 10—18 *мм*/год (ст. Мга—10 *мм*; ст. Орша—10 *мм*; ст. в р-не Минска — 17,8 *мм*), Скандинавия поднимается со скоростью 10 *мм*/год. Если таковы интенсивности движения поверхности на платформе в наше время, то в более активные эпохи вертикальные движения в несколько сантиметров (до 10) надо считать вполне вероятными.

Если допустить, что опускание территории солеотложения происходило неравномерно, что некоторые участки прогибались более интенсивно с образованием локальных впадин, то тем самым в период подготовленности рапы бассейна к садке калийных солей создавались условия для стока рассолов в образовавшиеся впадины и появления объемов, насыщенных калийными солями рассолов с открытой поверхностью, как это схематически изображено на рис. 121—*II*.

Действительно, в образующееся понижение, своего рода озеро с галитовыми берегами, дренировались и могли в нем скапливаться рассолы, насыщенные калийными солями. Затем шло интенсивное испарение и их дальнейшее сгущение с образованием отложений калийных солей.

По мере испарения сюда поступают новые порции насыщенных калийными солями рассолов. Чем больше площадь окружающих соляных отложений и чем больше их мощность, тем значительнее в них запасы межкристальных рассолов и, следовательно, тем мощнее отложения калийно-магнезиальных солей при этом могут образоваться.

Таким образом, неравномерное прогибание некоторой части территории, где происходит отложение солей в период подготовленности бассейна к садке калийных солей, дает возможность освободиться части насыщенных калийными солями рассолов из вмещающих их отложений галита и тем самым создает благоприятные условия для образования отложений калийных солей. Это предположение является дальнейшим развитием хорошо геологически обоснованных представлений о лабильности территорий солеотложения.

Как можно было убедиться при рассмотрении калийных месторождений Предкарпатья (гл. V), многие явления, наблюдающиеся там, равно как и само появление отдельных линз калийно-магнезиальных солей, удовлетворительно объясняются неравномерным прогибом некоторых участков территории солеотложения. С неравномерным прогибом территории в период отложения ангидрита следует, видимо, связывать образование ангидритовых валов, известных в германских отложениях. С ним же связана, надо думать, и неравномерная мощность галитовых отложений, отмечаемых для многих месторождений (конечно, там, где исключена соляная тектоника).

Многие явления и факты, не находившие до настоящего времени удовлетворительного объяснения, делаются совершенно понятными и естественными при введении представлений о неравномерном прогибе части территории солеотложения. Рассмотрим некоторые из них.

Начнем с отмеченного выше несоответствия содержания галита и гипса в отложениях калийных солей составу рассолов, из которых образуются эти отложения. По изложенному выше, кристаллизация калийных солей происходит в озерах с галитовыми берегами. Весной некоторая часть галита растворяется и вносится в это озеро, образуя на его поверхности слой насыщенного галитом рассола, из которого с началом испарительного периода кристаллизуется галит, начиная годичный цикл отложений солей. Ближе к осени, а главным образом при первых похолоданиях, кристаллизуется сильвин (карналлит), который может снова перекрываться галитом, образующимся при высаливании. Такое строение годичных отложений соли прекрасно прослежено и описано М. П. Фивегом [343], В. А. Вахрамеевой [84], В. Н. Дубининой [144] для Верхнекамского месторождения. Наличие в этих отложениях галита, сохранившего первичные скелетные формы, позволяет совершенно однозначно толковать условия образования годичных слоев.

Аналогичное строение наблюдается с той или иной степенью отчетливости и в других месторождениях (Эльзас, Северное сильвинитовое поле Калуша и др.).

При таком толковании повышенное содержание галита становится из непонятного естественным и необходимым. Почему же, спрашивается, в этом случае не происходит закупорки насыщенных калийными солями рассолов, сносимых в образовавшееся углубление галитом? Дело здесь в том, что прогиб происходит на достаточно плоских пространствах, относительно которых образующееся понижение весьма незначитель-

но. К тому же оно заполнено маточным рассолом, стоящим практически на том же уровне, что и в окружающих галитовых отложениях. При этом обнажается только очень небольшая часть галита, большая же часть пропитана донным рассолом, предохраняющим его от растворения. Рассолы, образующиеся при растворении обнаженных частей галитовых отложений при наличии обычных в этих случаях карстовых промоин и относительно плоского рельефа, скорее всего опускаются вниз, повышая уровень донных рассолов в ванне, где идет кристаллизация калийных солей, поскольку последняя связана с ними гидравлически. Повышение уровня осуществляется за счет вытеснения в понижение новых порций рассолов, насыщенных калийными солями. Таким образом, идет постепенное перемещение в место наиболее интенсивного прогиба все больших масс насыщенных калийными солями рассолов и их замена в периферических частях отложений рассолами, насыщенными галитом. При ослаблении поступления калийных рассолов усиливается приток рассолов, насыщенных галитом, и происходит временное или окончательное перекрытие отложившихся калийных солей солями галита.

Рассол, насыщенный галитом, попадая в бассейн, заполненный более тяжелым рассолом, насыщенным калийными солями, как правило, не смешивается с последним, а растекается по его поверхности более или менее тонким слоем, из которого при испарении и происходит кристаллизация галитовых прослоев. Совершенно понятно, что по всей поверхности озера слой рассола галита будет равномерным, следовательно, и образовавшийся из него слой галита должен быть одинаковой толщины.

Отсюда становятся понятными условия образования постоянных по мощности галитовых прослоев на больших пространствах, например, в Верхнекамском месторождении, германских месторождениях и др.

Характерным для отложений калийных солей является так называемый обращенный разрез, который схематически может быть изображен так:

| ангидрит | галит | калийно-магнезиальные соли | галит | ангидрит |
|---|---|---|---|---|
| низ | | → | | верх |

Именно таким и должен быть разрез, если отложение калийных солей происходит в понижении — озере с галитовыми берегами. При увлажнении климата или замедлении прогиба калийные отложения перекрываются галитом, а последний —

гипсом (ангидритом), сносимым из периферических частей бассейна. Каждая из пачек солей таких отложений пропитана своим насыщенным рассолом, что обеспечивает хорошую сохранность всех слоев отложений.

Не находит сейчас удовлетворительного объяснения неопределенное вертикальное положение пластов калийных солей в разрезе, а также неопределенное соотношение мощностей подстилающей соли и калийных солей. Этот вопрос также неоднократно затрагивался и дебатировался, главным образом в немецкой литературе (Иенеке, Беке, Рихтер-Бернбург и др.).

Таблица 56

**Соотношение мощностей подстилающего галита ($H$) и калийной зоны ($h$) для различных месторождений**

| Месторождение | Верхнекамское | Стассфурт | Верра | Глюкауф (Ю. Гарц) | Стебник, юго-восточная часть | Нормальная морская вода (расчет) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H$ | 380 | 300 | 90 | 50 | 505 | 37 |
| $h$ | 110 | 45 | 4 | 8 | 130 | 4,8 |
| $\frac{H}{h}$ | 3,46 | 6,7 | 22,5 | 6,25 | 4,57 | 7,7 |

В табл. 56 приведены величины отношений $H/h$ для некоторых месторождений, где $H$ — мощность отложений подстилающего галита, а $h$ — мощность отложений калийных солей. При подсчете этих мощностей исходя из состава нормальной океанической воды учтен и галит, входящий в калийные отложения.

Как следует из этой таблицы, почти ни для одного месторождения нет нормальных вытекающих из соответствующих составу морской воды отношений мощностей. Это не может быть объяснено какой-либо случайной причиной, например, последующим растворением соли, как предполагает Росза, или осаждением галита по пути следования рассола, или сноса части маточного рассола обратно в океан, как это предполагает Г. Рихтер-Бернбург [455]. Отношение мощностей $H/h$ определяется, по нашему мнению, главным образом тем, в какой ча-

сти территории образуется максимальный прогиб и куда устремляются рассолы, пропитывающие донные отложения солей. Важно также и положение мест прогиба на протяжении всего времени солеотложения. Если и в период садки галита и в период садки калийных солей прогиб осуществляется в од-

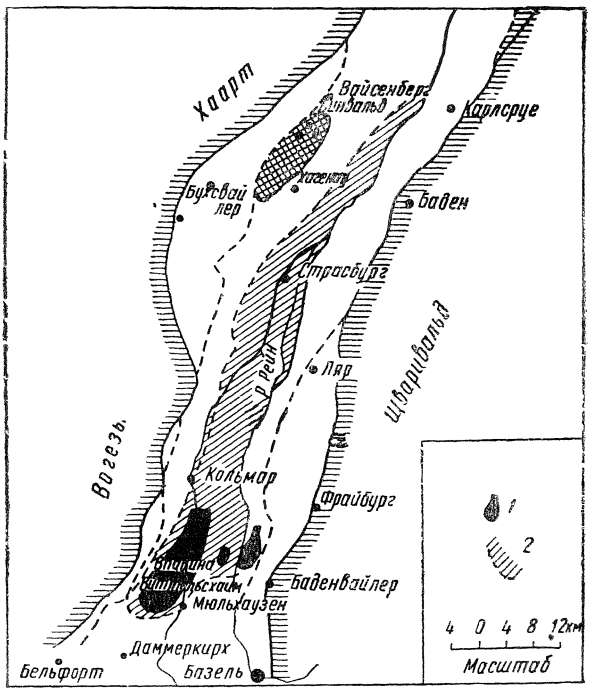



Рис. 122. Соотношение площадей распространения галитовых калийных отложений Эльзасского месторождения из Ф. Лотце, по Вагнеру [446]:

*1* — область распространения калиевых солей; *2* — область распространения отложений галита

ном и том же месте, то с отложениями калийных солей будут совпадать и максимальные мощности галита (область Верра, см. рис. 118). Но если в стадии садки калийных солей прогиб образуется где-либо на периферии бассейна, как это имело место при формировании калийных отложений Эльзаса (рис. 122) и Верхневоротыщенской свиты (см. гл. V), то подстилающий галит будет иметь ограниченную мощность.

С характером движения поверхности связана в основном и многоярусность калийных отложений. Правда, она часто объясняется изменениями климата и режима питания.

Калийные месторождения Калуш-Галынского района показывают, что если лабильность не локализуется в одном месте, а постепенно, по мере развития процесса солеотложения меняет свое место, то это может пространственно разделить последовательно кристаллизующиеся соли. Подобные примеры отмечаются М. П. Фивегом и в месторождении Верхней Камы [346].

Вертикальные движения на территории солеотложения могли привести к тому, что участки, находившиеся на наиболее низких уровнях и являвшиеся местом аккумуляции маточных рассолов и накопления следующих по порядку выделения солей, в результате более интенсивного опускания соседних участков оказывались относительно приподнятыми. В этом случае сперва начинался дренаж рассолов во вновь образовавшиеся депрессии, за ним снос более легко растворимых, а затем и труднее растворимых солей из первоначальных отложений в новую котловину. При благоприятных условиях могло произойти полное переотложение солей.

Объективным признаком широкого распространения в истории формирования отложений солей подобного рода переотложений является содержание и распределение брома и величина его отношения к хлору, так называемого бромхлорного коэффициента. Как указывалось (§ 12), бром не образует при испарении морской воды самостоятельных минералов, а кристаллизуется в виде изоморфной смеси со всеми хлоридами, начиная с галита.

Еще в 1908 г. Бёке изучил характер распределения брома между раствором и кристаллами хлоридов и обратил внимание на целесообразность использования содержания брома для анализа условий формирования месторождений калийных солей.

Дальнейшее развитие эти идеи получили у нас, в СССР, в работах В. И. Николаева [256, 263, 265], Н. А. Шлезингера с рядом сотрудников [361—364] и особенно С. К. Чиркова, детально изучившего закономерности распределения брома между раствором и кристаллами хлоридов и впервые определившего значения коэффициентов распределения брома между кристаллами главнейших хлоридов и растворами:

$$J = \frac{C_{тв}}{C_{с.о}},$$

где $C_{тв}$ — содержание брома в весовых процентах в кристаллах хлорида.

$C_{с\,о}$ — содержание брома в весовых процентах в сухом остатке жидкой фазы.

Эти коэффициенты остаются постоянными для данного минерала — хлорида в пределах колебания условий, вероятных при кристаллизации солей в природной обстановке [355—359].

Дальнейшее исследование значений этих коэффициентов для галита и сильвина было проведено автором и Е. М. Петровой в 1946—1947 гг.

В настоящее время можно принять следующие значения величины $J$ для отдельных хлоридов.

| Минерал | $J = \frac{C_{тв}}{C_{с\cdot о}}$ | автор |
|---|---|---|
| Галит | 0,037 | М. Г. Валяшко и Е. М. Петрова |
| Сильвин | 0,20 | Они же |
| Карналлит | 0,32 | С. К. Чирков |
| Бишофит | 0,42 | Он же |

За границей применением брома к анализу условий формирования и истории месторождений калийных солей занимались И. Д'Анс [396, 397] и Р. Кюн [440, 441] и др. [399, 479].

Зная величину коэффициентов распределения для отдельных хлоридов и ход накопления брома в продуктах сгущения морской воды, можно было рассчитать содержания брома и величины бромхлорных коэффициентов для главнейших минералов хлоридов, кристаллизующихся из морской воды [66]. Мы назвали их шкалой нормальных содержаний брома и величин бромхлорных коэффициентов в солях морского происхождения (см. §12, рис. 54 и 55 и табл. 27).

На рис. 123 представлена графически область нормальных значений бромхлорного коэффициента уже не для отдельных минералов, а для пород, образованных смесью сильвина и галита,— сильвинитов. Эта область ограничена снизу кривой $\Gamma_1 C_0$ — значений бромхлорного коэффициента для сильвинитов, выделяющихся в начале садки сильвина, и сверху кривой $\Gamma_2 C_1$, отвечающей конечной стадии кристаллизации сильвина. Нормальные значения лежат между ними.

На рис. 124 представлен такой график для пород, содержащих карналлит и галит. Здесь $\Gamma_2 K_0$ — значение бромхлорного коэффициента для начальных стадий кристаллизации карналлита, а $\Gamma_3 K_1$ — для конечных. Область нормальных содержаний лежит между ними.

Эти графики, как мы видим, учитывают и состав породы.

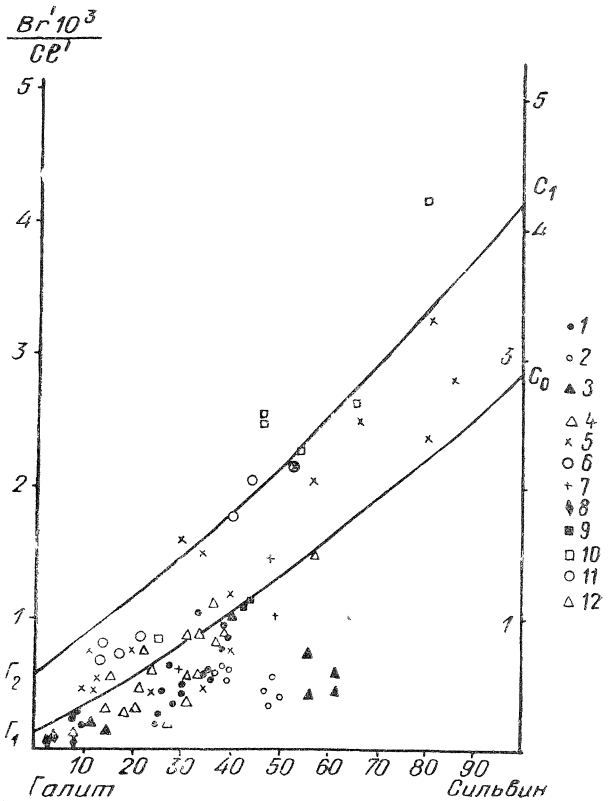



Рис. 123. Бром-хлорный коэффициент для сильвинитовых пород в зависимости от их состава [66]:

*1*— Соликамск, красные сильвиниты; *2*— Соликамск, пестрые сильвиниты; *3*—Индер, пестрые сильвиниты; *4*—Индер, сильвиниты; *5*—Калуш; *6*—Стебник; *7*—Гаурдак; *8* — Озинки; *9* — Стассфурт; *10* — Верра *11*—Юта; *12*—Нью-Мексико

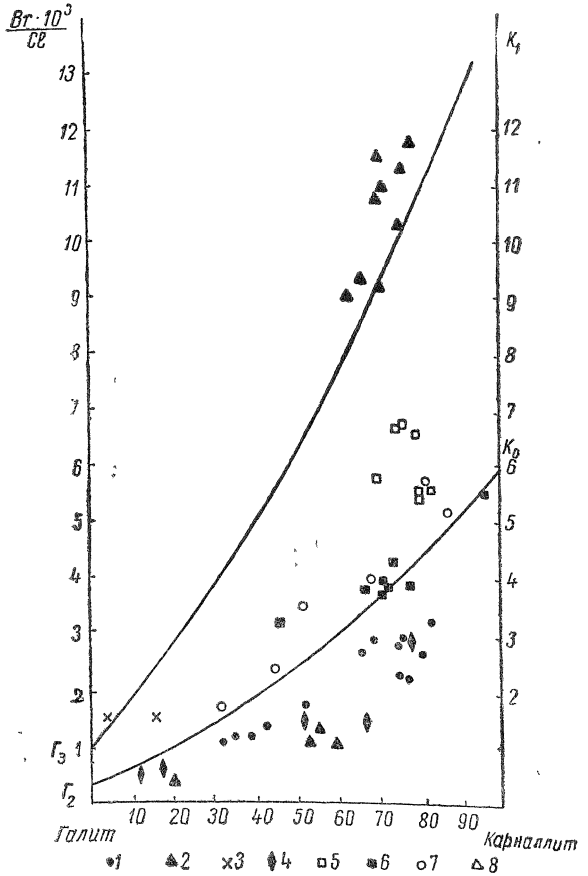



Рис. 124. Бром-хлорный коэффициент для карналлитовых пород в зависимости от их состава [66]:

*1* — Соликамск; *2* — Индер; *3* — Калуш; *4* — Озинки; *5* — Стассфурт; *6* — Верра; *7* — Юта; *8* — Нью-Мексико

Нанесение на них значений бромхлорного коэффициента соответственно для сильвинитовых и карналлитовых пород из известных месторождений показывает, что встречаются породы, содержащие или нормальные количества брома, или пониженные. Чрезвычайно интересно отметить, что только единичные анализы показывают значения бромхлорного коэффициента выше нормального. Это указывает на то, что во все геологические эпохи, начиная с кембрия, отношение брома и хлора в океанической воде оставалось очень близким к современному (см. § 1).

То обстоятельство, что значительное число точек оказывается ниже нижней кривой, указывает на распространенность процессов, ведущих к снижению бромхлорного коэффициента соляных пород. Из процессов, снижающих содержание брома в породах, наибольшее значение имеют процессы переотложения солей в момент их образования.

Здесь можно наметить два крайних случая.

1. Расположение новой депрессии сохраняется неизменным, и в ней собираются как маточные рассолы, так, в дальнейшем, и продукты растворения ранее образованных отложений. В месторождениях, формировавшихся при таких условиях, соли, соответствующие последним стадиям кристаллизации, могут оказаться в нижних слоях. Характерным для солей такого переотложенного месторождения является практически нормальное содержание брома. По-видимому, при таких условиях формировались калийные месторождения Голыни (гл. V, § 22).

2. Место нового прогиба не остается постоянным, а постепенно перемещается. За ним следуют маточные рассолы. Новые порции рассолов, растворяющих первое отложение, уже не смешиваются со всей массой рассолов. В этом случае будет наблюдаться образование нового месторождения калийных солей без появления обратно стратифицированных отложений, но уже с пониженным содержанием брома.

Определение брома в солях Верхнекамского месторождения Ю. В. Морачевским, Т. В. Мандрыкиной и др. показывает, что подстилающие галиты содержат нормальные количества брома, как это следует из табл. 57, тогда как калийные соли — заметно пониженные (см. рисунки 123 и 124). Это позволило нам в 1949 г. высказать предположение о том, что калийная зона этого месторождения является переотложенной, причем здесь имел место второй случай, из двух разобранных выше, с частичной потерей маточных рассолов первого цикла.

Интересно отметить, что И. Д'Анс [396] исходя из опреде-

Таблица 57

**Значения бромхлорного коэффициента $\left(\frac{Br' \cdot 10^3}{Cl'}\right)$ галитовых пород из различных месторождений**

| $\frac{Br' \cdot 10^3}{Cl'}$ | Нормальное значение | Месторождения | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Соликамское | Уральское | Давыдовка | Верра |
| Минимальное . . . | 0,09 | 0,13 | 0,10 | — | 0,008 |
| Максимальное . . . | 0,45 | 0,22 | 0,36 | — | 0,54 |
| Среднее . . | — | 0,17 | 0,21 | 0,23 | 0,25 |

лений содержания брома в соляных отложениях Германии пришел к выводу, что в процессе их формирования на ряде участков имело место переотложение солей, как это предполагал Эвердинг.

Значения бромхлорного коэффициента ниже нормальных, как следует из рисунков 123 и 124, наблюдаются для многих отложений калийных солей и свидетельствуют о широком распространении переотложения в период их формирования, являясь показателем неодинаковой вертикальной подвижности территории солеотложения.

Все сказанное позволяет нам с достаточным основанием утверждать, что только неодинаковая лабильность некоторой части площади самосадочных бассейнов на стадии садки калийных солей может привести к образованию отложений последних в количествах, представляющих промышленный интерес.

Выше мы говорили о возможностях миграции рассолов, содержащих калийные соли. Каковы же масштабы этой миграции и каковы глубины бассейнов, в которых происходит садка калийных солей.

Объемные соотношения жидких и твердых фаз к моменту начала кристаллизации калийных солей и разобранная обстановка формирования отложений последних ставят под сомнение возможность миграции на далекие расстояния маточных рассолов и образования глубоких «морей» из насыщенных калийными солями рассолов, как это предполагается некоторыми авторами [222, 255, 258]. Миграция маточных рассолов происходит, но на относительно очень небольшие расстояния.

На большие расстояния они, естественно, мигрировать не могут и размажутся между отложениями других солей на первых же километрах.

И уже совершенно невероятны утверждения об огромных глубинах солеродных бассейнов, на дне которых формируются соляные купола?!* Хотя в отношении оценки глубины солеродных бассейнов имеются довольно разноречивые мнения, но в общем большинство исследователей склоняется к тому, что они были небольшими (Иванов [156], стр. 76—78).

В последние годы Р. Кюном [440] сделана попытка объективного решения этого вопроса исходя из анализа данных об изменении с глубиной содержания брома в галите (в расчете на 100% NaCl). Автор предполагает, что прирост содержания брома будет обратно пропорционален слою рассола, т. е. глубине бассейна. Расчет последней ведется по формуле:

$$T = \frac{b_2 m}{b_2 - b_1} \cdot fm,$$

где $T$ — глубина слоя рассола, равная глубине бассейна в метрах,

$m$ — мощность соляного прослоя в метрах, в начале которого содержание брома — $b_1$%, а в конце — $b_2$%.

$f$ — фактор, показывающий слой рассола, приходящийся на 1 $м$ выделившегося из него галита или, иначе, $f = V_{\text{рассола}} : V_{\text{соли}}$, т. е. отношению объемов рассола и соли. Фактор $f$ рассчитывается из уравнения:

$$f = V_p : V_c = \frac{100}{dp} : \frac{c}{dc} = \frac{100 \cdot 2{,}17}{dp \cdot c}.$$

Здесь $dp$ — удельный вес рассола данной концентрации,

$c$ — содержание $г$ соли в 100 $г$ этого рассола,

$dc$ — удельный вес соли = 2,17.

Фактор $f$ различен на разных стадиях кристаллизации галита, как это видно из следующих данных, заимствованных у Р. Кюна:

---

* П. И. Лунин. К вопросу о направлении развития учения о морских осадках, изд. АН СССР, 1954. В той части этой книги, где автор касается соляных отложений, так же как и в ряде других мест, автор строит свои выводы на весьма вольном, чтобы не сказать большего, обращении с фактическим материалом. Достаточно привести следующий пример. Автор утверждает, приводя таблицу (см. стр. 72), что при охлаждении воды оз. Балхаш ее минерализация растет с 4,2 $г/л$ до 119,43 $г/л$ (до 0°) и до 240 $г/л$ (до —5°), что явно противоречит элементарному опыту. Обосновывает свои утверждения цифрами изменения состава рапы залива Кара-Богаз-Гол, где происходит садка мирабилита ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Здесь не представляется возможным разбирать прочие утверждения автора. Этим примечанием мы хотим обратить внимание на способ доказательств собственных представлений, принятый автором.

| | Ангидритовая зона | Полигалитовая зона | Кизеритовая зона |
|---|---|---|---|
| $c\%$ | 22 | 14 | 4,9 |
| $dp$ | 1,235 | 1,265 | 1,315 |
| $f$ | 0,8 | 12,3 | 33,7 |

Для рассчета глубины выбираются два недалеко отстоящих слоя галита, например, два соседних годовых прослоя или низ и верх одного годового прослоя; в них определяется содержание брома, подставляется в приведенную формулу и рассчитывается глубина водоема в период садки галита. Из нескольких определений можно составить представление о ходе накопления брома и о глубине бассейна. Рассчитанные Р. Кюном из этих данных глубины для цехштейновых бассейнов Восточной и Западной Германии приведены в табл. 58.

Таблица 58

**Глубина бассейна (*м*) в период начала садки галита по расчетам Р. Кюна [440] для различных участков отложений цехштейновых солей Восточной и Западной Германии**

| Район | Верра | Ганновер | | | Стассфурт |
|---|---|---|---|---|---|
| Рудник | Винтерсхалль | Зигмундсхалль | Зальцфур | Гонза | |
| Глубина, *м* | 10—132 | 5—31 | 2—10 | 15—95 | 860 |

Как следует из рассмотрения этой таблицы, получены резко колеблющиеся величины. Если исключить Стассфурт, для которого суммарно получена глубина 860 *м*, то глубина самосадочного бассейна не превышает 100 *м*. Сам автор рассматривает эти величины как самые относительные, указывая на ряд факторов, влияющих на точность определения.

Нам кажется, что интенсивность прироста содержания брома в отложениях галита указывает не столько на глубину бассейна, сколько на запасы подготовленных рассолов и химическую инертность бассейна. Это определяет скорость прохождения фигуративной точкой состава рассола бассейна отдельных фазовых полей диаграммы, мощность пачек отдельных солей и скорость накопления брома в галите. Хотя Р. Кюн и пытается учесть приток (считая его в среднем в 7 раз больше начального количества рассола), но считает, что отложение солей происходит как бы в чаше, большая начальная глубина которой обусловливает и большую мощность отложившейся соли. Тогда как, по современным воззрениям, мощность отло-

жений свидетельствует скорее об интенсивности прогибания в момент их образования, чем о глубине бассейна [11, 156, 347].

Для отложений калийных солей мерилом их глубины может служить мощность годовых прослоев сильвина. Главная масса сильвина выделяется при охлаждении. В основу расчета положены цифры, экспериментально полученные автором и Р. С. Роскиной при изучении кристаллизации сильвина из индерской рапы [73]. По этим данным при охлаждении:

до +10° выделяется в осадок 22,
до 0° » 37,
до —10° » 50

процентов сильвина, содержавшегося в исходной рапе.

В 1 $м^3$ рассола в начале садки KCl, по нашим с Е. Ф. Соловьевой определениям, содержится 61,5 *кг* KCl. Из них при охлаждении:

до +10° выделится $0{,}2 \cdot 61{,}5 = 11{,}8$ *кг*,
до 0° » $0{,}4 \cdot 61{,}5 = 24{,}5$ *кг*,
до —10° » $0{,}5 \cdot 61{,}5 = 30{,}8$ *кг*.

Это составляет на 1 $см^2$ площади при охлаждении:

до +10° — 1,18 *г* или 0,6 *см*,
до 0° — 2,50 *г* или 1,25 *см*,
до —10° — 3,08 *г* или 1,5 *см* слой сильвинита.

Если принять, что в среднем охлаждение достигало 0° или несколько выше, то из каждого метра слоя рапы должен образовываться слой сильвина в 1 *см*.

Если обратиться к Верхнекамскому месторождению, то получим следующие глубины рапы в период отложения сильвинита:

| Пласт | Мощность прослоев сильвина (по В. Н. Дубининой [144]), *см* | Слой рапы, *м* |
|---|---|---|
| А | 2—3 | 2—3 |
| КрI | 2—8 | 2—3 |
| $КрII_1$ | 3—5 | 3—5 |
| $КрII_2$ | 2—3 до 5 | 2—3 до 5 |
| $КрII_3$ | 3—4 | 3—4 |
| $КрII_4$ | 2,5—3 | 2,5—3 |
| $КрII_5$ | 2—4—5 (15?) | 2—5 |
| $КрII_6$ | 1—3 | 1—3 |
| $КрII_7$ | 2—3 до 8 | 2—3 до 8 |
| КрIIIа | 3 | 3 |
| КрIIIб | 3 | |
| КрIIIв | 3 | |
| КрIIIг | 3 | 3 |

Такие же глубины дает определение мощности сильвиновых прослоев для Эльзасского месторождения, где также очень отчетливо выделяются сильвиновые прослои, окрашенные в красный цвет.

Как следует из приведенного материала, получаются достаточно устойчивые данные, показывающие практически очень небольшую глубину рапы бассейнов, отлагающих калийные слои, что очень хорошо согласуется с развитыми выше представлениями об условиях отложения калийных солей.

Могут возникнуть сомнения в том, что эти цифры характеризуют глубину не всего бассейна, а его продуктивного слоя. К выяснению этого можно подойти из рассмотрения плотности насыщенных растворов. Как следует из рис. 31, более холодные насыщенные KCl рассолы оказываются менее плотными, чем более теплые. В природных условиях это приведет к тому, что водоем, заполненный таким рассолом, будет вести себя в отношении охлаждения противоположно бассейнам, заполненным рапой, насыщенной галитом (см. § 7), и в какой-то степени аналогично пресным водоемам. Для водоема, заполненного рассолами, насыщенными калийными солями, охлажденный поверхностный слой рапы после выделения из него сильвина останется на поверхности, и дальнейшее охлаждение нижних слоев будет происходить только за счет теплопроводности, без учета конвекции.

Весьма показательны в этом отношении данные наблюдений за температурой поверхностного и донного слоев рапы, проведенные В. Д. Горбуновым в бассейнах на оз. Кучук в Кулундинской степи. Изменение плотности для растворов сульфатного типа, кристаллизующих мирабилит, такое же, как и у растворов, насыщенных сильвином. На рис. 125 воспроизведен график изменения температур за время с IX — 1935 по II — 1936 г. в бассейне, где слой рапы был всего 1,8 *м*.

Как следует из этого графика, в теплое время (в начале сентября) и до начала кристаллизации мирабилита температура поверхностного и донного слоя была одинаковой. С момента выделения мирабилита поверхностный рассол оказывается более холодным, чем нижний, и эта разность температур в ноябре и декабре достигает 15—16°С. К концу декабря рапа покрылась льдом, и температура ее поверхностного слоя стабилизировалась, так же как и нижнего, который продолжал быть теплее на 7—8°.

Аналогичным должно быть распределение температур и в бассейне с рапой, насыщенной калийными солями. Менее

плотный поверхностный слой рапы будет предохранять от охлаждения нижележащие слои. Трудно указать толщину слоя этой охлажденной рапы, но, судя по ряду данных, он не должен быть большим одного-двух метров.

Полученные расчеты глубины в 3—5 *м* свидетельствуют о том, что в этих бассейнах значительную роль играло перемешивание, захватывавшее почти всю толщу рапы, что возможно лишь при общей небольшой глубине водоема. Глубина в 5—6 *м*, видимо, была обычной для бассейнов, садивших калийные соли.

То, что при такой ничтожной глубине образовались отложения мощностью 100 *м*, свидетельствует лишь об интенсивности прогибания данного участка бассейна. Если бы этого не было, отложения калийных солей не могли бы сохраниться.

Хорошо известным фактом является почти полное отсутствие примеров образования отложений калийных солей в современных бассейнах. В то же время можно привести множество примеров образования отложений галита и магнезиальных солей. Остановимся кратко на причинах этого и рассмотрим известные примеры выделения калийных солей в современных соляных бассейнах.

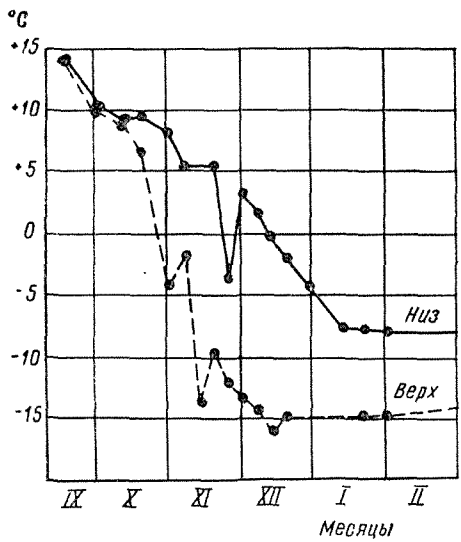



Рис. 125. Изменение температуры поверхностного и донного слоя рапы в бассейне на берегу оз. Кучук с IX — 1935 г. по II — 1936 г. (по В. Д. Горбунову)

В СССР кристаллизация калийных солей (карналлита) отмечена на сухой обнаженной поверхности новосадки галита озера Индерского в форме выцветов, так называемых «соляных шишек» (рис. 126), содержание карналлита в которых достигает 16—17%, но эти выделения растворяются первыми дождями [53, 72].

В последние годы Г. С. Седельниковым обнаружена кристаллизация карналлита в небольших понижениях, заполнен-

ных рапой, на обсохшей части Кара-Богазского залива.

Исследованиями лаборатории природных солей ИОНХ АН СССР под руководством И. Н. Лепешкова калийные соли (калушит и каинит) обнаружены в соляных отложениях озер Джаксы-Клыч и Чумышты-Куль в виде примесей и включений.

В США выделение калийных солей (сильвин, каинит, поташ) известно в озерах Небраски, где в соляных корках содержится 20—30% $K_2O$ [428]. В Абиссинии известно образование отложений сильвина и карналлита из воды восходящего



Рис. 126. Соляные «шишки» на сухой поверхности новосадки галита на оз. Индерском, 1939 г. (фото автора)

источника, по мнению Э. Фульда, размывающего до выхода на поверхность отложения калийных солей [422, 446]. В четвертичных отложениях в пустыне Таропака (Чили) известны сильвин и азотнокислый калий [422, 446].

Помимо перечисленных выделений в естественных бассейнах, калийные соли получаются с использованием природных условий на соляных промыслах.

Хорошо известна кристаллизация карналлита и каинита в

бассейнах Сакского соляного промысла [162, 259, 310]. Обильное выделение каинита и карналлита отмечено в оз. № 5, расположенном на Кара-Богазской косе. В это озеро сливаются маточные рассолы после выделения мирабилита [279].

В Палестине из воды Мертвого моря в бассейнах получают сильвин и карналлит. Из воды Средиземного моря получают соль Николи (см. выше, § 12). Сильвин и карналлит кристаллизуются в бассейнах соляных промыслов при сгущении морской воды на западном берегу Индийского полуострова.

Все перечисленные факты говорят, что современные испарительные способности совершенно достаточны для кристаллизации калийных солей, и дело не в недостаточно сухом климате. Даже в таких относительно северных участках аридной зоны, каким является наше Заволжье на широте Волгограда (озера Эльтон и Индерское), испарительные способности достаточны даже для кристаллизации бишофита, не говоря уже о калийных солях.

Причина отсутствия современных примеров формирования отложений калийных солей в другом. А именно, в отсутствии в переживаемый нами период истории Земли лабильных интенсивно и неравномерно прогибающихся областей, расположенных в прибрежной части морей и океанов в аридной зоне. Современное соленакопление в СССР и других странах носит преимущественно континентальный характер и приводит к образованию большого числа относительно мелких месторождений озерного типа с характерным составом солей. Очень широкое распространение получили сухие соляные озера.

В рассолах континентальных озер, как известно (§ 2), калия относительно мало. Но даже в тех самосадочных озерах, в рапе которых калия относительно много (оз. Индерское, озера Приаралья, оз. Сирлс, Мертвое море и др.), сколько-нибудь заметных отложений калийных солей не происходит, так как нет благоприятных условий движения поверхности, обеспечивающих накопление объемов рассола, насыщенных калийными солями, с открытой поверхностью.

Как только человек создает искуственно такие условия (оз. № 5 на Кара-Богазском промысле, соляные промыслы в Саках, на Мертвом море, Средиземном море, Индийском океане), так сейчас же происходит образование отложений калийных солей. Это лишний раз подтверждает правильность развитых представлений об условиях, необходимых для формирования отложений калийных солей, и показывает решающее значение для этого возможности освобождения маточных рассолов из включающих их отложений солей.

## § 25. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ В ПРОШЛОМ ЗЕМЛИ

Наиболее древними из известных месторождений солей являются нижнекембрийские отложения в Восточной Сибири [156, 291, 305, 347], Соляной Кряж в Пакистане [192] и соляные купола в Южном Иране [420].

В более ранних отложениях — докембрийских — до настоящего времени соли не обнаружены. Это можно объяснить либо тем, что в ранний период жизни Земли не было благоприятных тектонических и других условий для их формирования [156, 323, 347], либо, что нам кажется более вероятным, тем, что отложения солей оказались разрушенными в результате последующих метаморфических процессов.

В более поздних отложениях соляные месторождения встречаются во всех геологических формациях.

Отложения калийных солей известны также начиная с кембрия. В восточносибирских отложениях сильвин и карналлит до сих пор обнаружены только в виде минералогических находок [102, 154]. В Соляном Кряже известны значительные скопления калийных солей в виде сильвина с кизеритом и лангбейнитом. В более поздних формациях калийные соли не обнаружены пока только в меловых и нет сколько-нибудь крупных скоплений калийных солей в четвертичных отложениях.

Интересно проследить, как на протяжении 500 млн. лет истории Земли менялись формы выделения калийных солей, поскольку именно минералогическая форма может служить указателем на физико-химические условия, при которых происходило отложение солей. В табл. 59, на основании имеющихся в литературе данных, сделана сводка известных калийных месторождений и приведены те минералы, в виде которых в них обнаружены калийные соли. Рассмотрение этой таблицы показывает, что наиболее распространенными минералогическими формами в месторождениях всех геологических формаций начиная с кембрия являются сильвин и карналлит.

В отложениях пермского возраста и более молодых появляется полигалит, который может считаться третьим по распространенности калийным минералом. То, что он не обнаружен в более древних отложениях, надо думать, объясняется не изменением физико-химической обстановки, а только недостаточной изученностью этих месторождений. Судя по минералогическим ассоциациям, нахождение полигалита весьма вероятно в отложениях Соляного Кряжа.

Лангбейнит известен в отложениях кембрия, перми, триаса

и третичных; следовательно, условия, благоприятные для его образования, возникали на поверхности Земли неоднократно.

В главе III была разработана нормальная стратиграфическая колонка отложений морских солей и было показано, что процессы формирования отложений калийных солей вероятнее всего идут по метастабильному — солнечному пути, причем для цехштейновых солей Восточной Германии, кунгурских отложений Индера и миоценовых отложений нашего Предкарпатья это было доказано (§ 13).

При кристаллизации по этому пути главной минералогической формой выделения калийных солей являются сильвин и карналлит. Каинит, в виде которого должны кристаллизоваться калийные соли, если процесс протекал по стабильному пути как первичный минерал, обнаружен только в отложениях Предкарпатья, где такое его образование имело локальный характер, а основная масса солей кристаллизовалась по солнечному пути.

Преобладающее распространение сильвина и карналлита в месторождениях калийных солей всех геологических формаций указывает на то, что «солнечный» характер равновесий являлся определяющим при формировании отложений калийных солей во все геологические эпохи.

В нормальных отложениях морских солей сильвин и карналлит должны сопровождаться сульфатом магния. Такие нормальные отложения морских солей известны в кембрийских отложениях Пенджаба, кунгурских отложениях Прикаспийской низменности, цехштейновых солях Восточной и Западной Германии, верхнепермских отложениях в Нью-Мексико, триасовых месторождениях Тироля и миоценовых отложениях Восточного Прикарпатья. Однако очень большое число месторождений во всех геологических формациях содержит сильвин и карналлит, но или совсем не имеет сульфатов магния, или же содержит их только в виде полигалита (силурийские месторождения Северного Саскачевана, девонские — Белоруссии, карбоновые — Канады и США, пермские — Верхней Камы, триасовые — Франции и Испании, юрские — Таджикистана, третичные — Эльзаса и Каталонии и др.).

Как следует из этого перечня, появление бессульфатных месторождений нельзя соединять с какими-либо определенными геологическими эпохами. В одно и то же время, например в третичное, в Рейнском предгорном прогибе формировались бессульфатные калийные отложения, а в Прикарпатском — сульфатные. В кунгуре в районе Соликамска — бесульфатные, а южнее — в Прикаспии — сульфатные.

Нет никаких оснований искать для сульфатных месторождений каких-либо особых источников питания. Как хорошо можно видеть из рис. 117, Верхнекамские и Прикаспийские месторождения питались из одного основного потока океанической воды.

Вероятнее всего связывать появление бессульфатных месторождений с изменением состава морской воды по пути к месту отложения солей. Еще в 1930 г. А. Е. Рыковсков, обсуж-

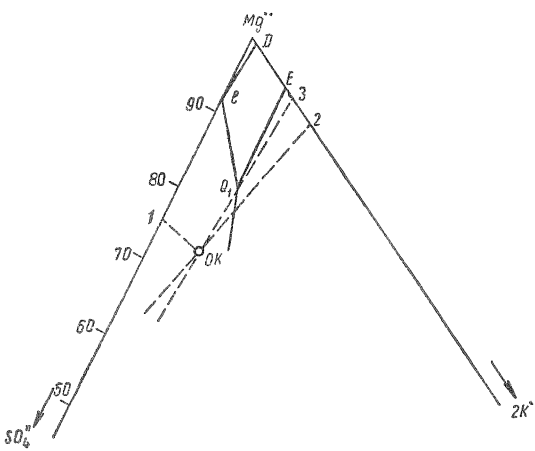



Рис. 127. Направления перемещения фигуративной точки океанической воды при потере ею иона калия (*OK*-1), при метаморфизации бикарбонатом кальция (*OK*-2) и при метаморфизации глинистым веществом (*OK*-3)

дая возможные пути образования бессульфатных месторождений, пришел к выводу, что формирование их происходит из метаморфизованной морской воды [307]. Ю. В. Морачевский путем исследования состава подстилающих пород и нерастворимых остатков из соляной толщи доказал справедливость этой точки зрения для Верхнекамского месторождения [243, 244, 245], а Г. Г. Уразов исходя из этих же позиций определил вероятный состав рапы Верхнекамского бассейна и детально проанализировал условия отложений калийных солей в нем [335].

Разбирая закономерности формирования химического состава вод соляных бассейнов и направление процессов мета-

морфизации, было отмечено, что для развивающегося в сухом климате соляного бассейна морского происхождения наиболее вероятно развитие метаморфизации по прямому пути, т. е. потеря иона $SO_4''$. Это хорошо подтверждается широким распространением бессульфатных калийных месторождений, если только они действительно образовались из метаморфизованной морской воды, и делает наиболее вероятным предложенное А. Е. Рыковсковым объяснение их происхождения. Чтобы окончательно решить вопрос об источнике солей бессульфатных калийных отложений и доказать их происхождение из метаморфизованной морской воды, рассмотрим, как должна меняться колонка отложений морских солей по мере метаморфизации морской воды в прямом направлении. Для этого воспользуемся солнечной диаграммой и разберем перемещение фигуративной точки состава морской воды под влиянием процессов метаморфизации (рис. 127).

Для бассейнов океанического происхождения, в которых может происходить осаждение солей в таких размерах, чтобы могли накопиться значительные их толщи, необходимо предполагать весьма интенсивное питание морской водой. В этих условиях, как показывает опыт изучения современных соляных бассейнов и распределения в них калия, потери калия не происходит и фигуративная точка состава океанической воды по направлению луча $Ok - 1$ (рис. 127) влево заметно не смещается. В то же время потеря сульфат-иона весьма заметна. Это хорошо можно видеть, сравнивая величины калийного коэффициента и коэффициента метаморфизации для воды Каспийского моря и залива Кара-Богаз-Гол (до начала кристаллизации в нем галита):

| | Каспийское море | Кара-Богаз-Гол |
|---|---|---|
| $K_К = \frac{K \cdot 10^3}{\Sigma_{сол}}$ | 6,1 | 5,6 — 9,5 |
| $K_{мК} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$ | 4,55 | 1,53 |

Как было показано (§ 3), процесс метаморфизации рассолов сульфатного типа в прямом направлении, если он осуществляется взаимодействием рапы со вносимым в нее водами карбонатом кальция, протекает по реакции:

$$Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightarrow \underset{\downarrow}{CaSO_4} + \underset{\downarrow}{Mg(HCO_3)_2}$$

$$\underset{\downarrow}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \qquad \underset{\downarrow}{xMg(OH)_2 \cdot yMgCO_3 \cdot zH_2O}$$

При полном развитии этого процесса морской водой будет теряться вся молекула $MgSO_4$ и фигуративная точка ее состава *Ок* будет перемещаться вдоль линии *Ок*-2 и тем заметнее, чем глубже метаморфизация.

Процесс метаморфизации, осуществляющийся за счет катионного обмена, может быть изображен реакцией:

$$Ca\,(П.К)_{тв} + 2Na^{\cdot} + SO_4'' \rightharpoonup Na_2\,(П.К)_{тв} + CaSO_4 \downarrow$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$$

В этом случае происходит как бы потеря молекулы $Na_2SO_4$, а весь магний практически остается в растворе. Фигуративная точка состава океанической воды (*Ок*) при метаморфизации катионным обменом будет перемещаться вдоль линии *Ок-3*.

Как следует из рассмотрения диаграммы, обе реакции ведут к перемещению фигуративной точки состава океанической воды направо вверх из поля $MgSO_4$ в поле сильвина.

Выше можно было видеть, что в изменении состава рапы соляных бассейнов океанического происхождения главную роль играют растворенные карбонаты (бикарбонаты) кальция. Это дает основание рассматривать изменение состава нормальной океанической воды в процессе метаморфизации, как преимущественную потерю $MgSO_4$ и, следовательно, перемещение фигуративной точки ее состава вправо вдоль линии *Ок-2*.

Как следует из диаграммы, увеличение роли катионного обмена будет приближать направление перемещения фигуративной точки состава океанической воды в процессе метаморфизации к линии *Ок-3*. Из дальнейшего станет ясно, что даже полное исключение процесса метаморфизации растворенными карбонатами кальция не изменит сущности наших рассуждений. На основании изложенного мы принимаем, что линия *Ок-2* дает нам наиболее близкое к действительности представление о характере изменения состава океанической воды в процессе метаморфизации в прямом направлении.

Опираясь на порядок кристаллизации солей из океанической воды, вытекающий из солнечной диаграммы, была построена нормальная стратиграфическая колонка отложений морских солей. Сделаем аналогичные построения для океанической воды, метаморфизованной в прямом направлении в различной степени. Теперь, зная, как меняется состав в процессе метаморфизации, это легко осуществить. Выберем на

линии *Ок-2* несколько точек, характеризующих различные степени метаморфизации океанической воды. Пусть это будут точки *1, 2, 3, 4* и *5* (рис. 128, верхняя часть), причем точка *5* соответствует моменту полной потери морской водой сульфатов магния и натрия. Для каждой из этих точек определим по диаграмме путь кристаллизации и порядок выделения солей (напомню, что этой диаграммой галит и гипс не учитываются). Пути кристаллизации указаны на диаграмме стрелками для каждой точки своими.

Как следует из рассмотрения диаграммы, конечной точкой кристаллизации составов *Ок, 1, 2, 3* и *4* будет точка *е* — солнечная эвтоника, а для состава *5* — точка *D*, лежащая на стороне $Mg^{\cdot\cdot} - 2K^{\cdot}$ треугольника.

Теперь по аналогии с тем, как это было сделано для нормальной океанической воды, построим стратиграфические колонки для всех поименованных точек (рис. 128, нижняя половина) и расположим их по соседству друг с другом в порядке возрастающей метаморфизации. Из рассмотрения этих колонок можно сделать следующие заключения.

Процесс метаморфизации не сказывается на мощности галитовой зоны.

Зона сульфатов магния первой начинает сокращаться и уже к составу *1* совершенно исчезает из разреза. Сильвинитовая, карналлитовая и бишофитовая зоны являются характерными для всех стадий метаморфизации океанической воды. Метаморфизация сказывается и здесь, естественно, на количестве сульфата магния, который сперва исчезает из сильвинитовой зоны (к составу *2*) сохраняясь в ней некоторое время в форме полигалита (до состава *3*), а затем исчезает полностью, и сильвиниты сопровождаются ангидритом. При дальнейшей метаморфизации начинается постепенное исчезновение сульфатов магния из карналлитовой зоны, заканчивающееся к составу *4*, а затем уже сульфат магния постепенно исчезает и из бишофитовой зоны (состав *5*). Полная метаморфизация ведет к образованию сильвинитовой, карналлитовой и бишофитовой зон без сульфатов магния. Единственным сульфатом, сохраняющимся в этих отложениях, является ангидрит (гипс).

Итак, наиболее распространенными калийными минералами в отложениях солей, образующихся из океанической воды и продуктов ее метаморфизации, должны быть сильвин и карналлит. Сильвин может сопровождаться сульфатами магния и полигалитом, только полигалитом и, наконец, ангидритом. Карналлит — в сопровождении сульфатов магния и ангидрита, (очень редко полигалита) или только ангидрита.

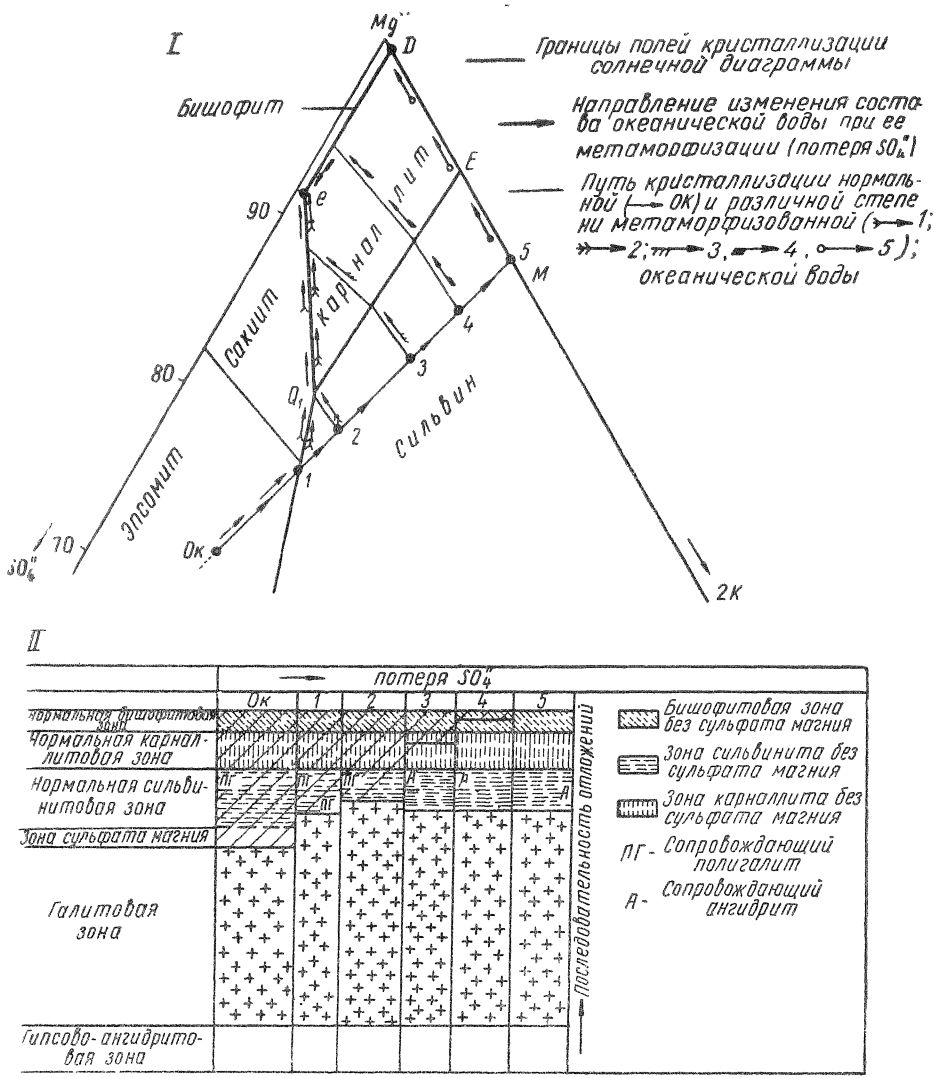



Рис. 128. «Солнечная» диаграмма и пути кристаллизации нормальной и в различной степени метаморфизованной океанической воды (*I*) и соответствующие им колонки полного цикла отложений (*II*)

Сопоставление выведенных теоретических колонок с разрезами реальных месторождений (см. табл. 59) показывает, что в последних наиболее распространенными калийными минералами являются сильвин и карналлит, причем в сопровождении именно тех минералов, которые предсказываются солнечной диаграммой в сочетании с теорией метаморфизации.

При формировании отложений Восточного Прикарпатья*, цехштейновых отложений Восточной и Западной Германий и, возможно, Соляного Кряжа Пакистана соли отлагались из нормальной или только слегка метаморфизованной океанической воды, фигуративная точка состава рапы этих бассейнов находилась где-то между *Ок* и точкой *1* и не дальше точки *2*.

Прикаспийские отложения (в частности, индерские) образовались из более метаморфизованной воды. Фигуративная точка состава этой воды была где-то между точками *2* и *3*.

До этой же степени была метаморфизована океаническая вода при образовании месторождений в районе Ишимбаева (Башкирия), триасовых отложений Лотарингии и третичных — Иранского Азербайджана.

Силурийские месторождения Северного Саскачевана, девонские — Белоруссии, карбоновые — США, пермские — Верхней Камы, юрские — Таджикистана, третичные — Испании и Франции (Эльзас) кристаллизовались из глубоко метаморфизованной океанической воды; фигуративная точка состава рапы этих бассейнов находилась где-то правее точки *3* и вплоть до точки *5*.

Полное соответствие стратиграфических колонок теоретическим, выведенным из представлений о развитии процессов метаморфизации соляных бассейнов морского происхождения и солнечной диаграммы, фактически наблюдаемым, делает понятными физико-химическую обстановку образования месторождений калийных солей в прошлом Земли и позволяет их рассматривать как продукт естественного развития соляного бассейна с морским питанием в сухом климате.

Г. Борхерт [480] подвергает сомнению определяющую роль процессов метаморфизации сгущающейся океанической воды в формировании минерального состава и облика ископаемых месторождений солей, придавая главное значение процессам изменения, вызываемым в месторождении притоками вод того или иного происхождения уже в стадии залежи. Весь приведенный здесь материал и то удивительное совпадение теоретических выводов о главных породообразующих калийномаг-

* Для этого месторождения, как известно, вероятна некоторая метаморфизация в обратном направлении.

Таблица 59

**Минералогическая форма нахождения калия в соляных месторождениях различных геологических формаций (составлена по литературным, фондовым данным и личным исследованиям)**

| Группа | Система | Длительность в млн. лет | Месторождение, его географическое положение и калийные минералы | | | | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Четвертичная | 2 | Приаральские озера СССР (Кн), (Кр) | Кара-Богаз-Гол СССР (Кр) | Индерское озеро СССР (Кр) | Абиссиния С, Кр | Соляные озера Небраски (США) С | Условные обозначения: Полигалит—ПГ Сильвинит—С Карналлит—Кр Каинит-Кн Лангбейнит—Лб Кизеритовый хартзальц— К Бишофит-Б Бораты-В |
| Кайнозой | Третичная | 58 | Узун-Су Туркмения (СССР) (Кн) | Иранский Азербайджан (ПГ), (Кр), (С) | Восточное Прикарпатье (СССР) **С, Лб, Кн**, ПГ, Кр | Каласцибетта (Сицилия) С, **СК** Кр? (Кн) | Эльзас (Франция) **С**, Кр | Эбро (Испания) **С**, Кр |
| Мезозой | Меловая | 60 | | | | | | |
| | Юрская | 40 | Таджикская депрессия СССР **С**, Кр | | | | | |
| | Триасовая | 30 | Зальцбург (Австрия) ПГ, (Лб), (С) | (Рот) (Зап. Германия) ПГ | Лотарингия (Франция) ПГ | Аквитанский бассейн (ю.-з Франция) **С**, Кр | Сев. Испания С-? Кр | Сев.-Зап. Африка ? |
| Палеозой | Пермская | 40 | Верхнекамское (СССР) **С, Кр** | Башкирское (СССР) **ПГ,С** | Прикаспийская низменность (СССР) **С, Кр**, ПГ, **СК**, (Кн), Б, **В** | Клодава (Польша) **С**, С, Кр | Цехштейновые соли Вост. и Зап. Германии **С, Кр, С**, ПГ, (Кн), Лб, Б,**В** | Иоркшир (Англия) С, **Кр** | Делаварский бассейн (США) **С**, Кр, **ПГ**, Лб |
| | Каменноугольная | 75 | Новая Шотландия и Нов. Брауншвейг (Канада) (С) | Юта (США) **С**, Кр | | | | |
| | Девонская | 50 | Нордвик (СССР) ? | Белорусское (СССР) **С, Кр** | Туз-Даг Тува (СССР) (С) | | | |
| | Силурийская | 85 | Северный Саскачеван (Канада) **С, Кр** | | | | | |
| | Кембрийская | 70 | Восточно-Сибирское (СССР) (С), (Кр) | Соляной Кряж (Пакистан) С, Лб СК | | | | |
| | Докембрий | | | | Соляные купола (Южный Иран) ? | | | |

В скобках—минералогические скопления; без скобок—породообразующие минералы: полужирным шрифтом выделены минералы, имеющие промышленное значение

незиальных минералах месторождений океанических солей и сопровождающих их кальциевых минералах говорит сам за себя и не требует дальнейшей аргументации.

Выше мы рассматривали процесс изменения состава океанической воды только в одном направлении, совершенно не учитывая возможности метаморфизации в обратном направлении. В то же время на примере Предкарпатских месторождений мы могли убедиться в том, что обратная метаморфизация может иметь место и при формировании бассейнов калийных солей. Обратная метаморфизация будет вести к постепенному перемещению фигуративной точки состава рассола от точки *Ок* по продолжению линий *Ок-2* и *Ок-3* влево вниз (рис. 127). На колонке этот процесс будет сказываться увеличением содержания сульфатов магния в месторождении и, возможно, увеличением зоны сульфата магния.

Условия для такой метаморфизации появлялись там, где бассейн питался водами коротких циклов миграции, всегда богатых сульфатами. Это осуществлялось в узких предгорных прогибах, каким является Предкарпатский. Интересно, что даже большое количество внесенного терригенного мелкодисперсного материала, являющегося, как известно, активным метаморфизующим в прямом направлении агентом не могло помешать обратной метаморфизации. Весьма вероятно, что метаморфизация в прямом направлении глинистым материалом компенсировалась водным и эоловым вносом сульфатов натрия из окружающих пустынных пространств, где могли получить широкое развитие сульфатные солончаки.

Аналогичный случай высокой сульфатности бассейна имел место и при формировании месторождений солей Тянь-Шанской свиты в неогене. Эти отложения также формировались в узком бассейне и также богаты терригенным материалом, как и предкарпатские. В Рейнском прогибе сформировалось, как известно, бессульфатное месторождение. Видимо, здесь не было условий для пополнения бассейна сульфатами натрия и магния, что и привело к глубокой метаморфизации в прямом направлении.

Несколько слов о сомнениях Г. Борхерта об обратной метаморфизации. Прекрасным примером бассейнов океанического происхождения, метаморфизованного в обратном направлении, является Каспийское море и соответственно те соляные месторождения, какие связаны с ним своим происхождением. Хотя при формировании этих последних процесс метаморфизации развивался в прямом направлении, но состав исходного раствора (воды Каспийского моря), метаморфизованной

в обратном направлении, отчетливо сказался на увеличении сульфатности и характере твердых соляных отложений.

Так, мыслится нам, сформированы неогеновые соляные месторождения Средней Азии, в какой-то степени этот же процесс сказался и на месторождениях Прикарпатья.

## § 26. РОЛЬ И МЕСТО ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ

Невозможность согласовать строение и минералогический состав калийных отложений с последовательностью кристаллизации солей, вытекающей из химической диаграммы Я. Г. Вант-Гоффа, как известно, вызвала к жизни большое число гипотез, отводящих главную роль в создании современного облика месторождений калийных солей вторичным процессам [396, 398, 404, 433, 480].

В то же время теория метаморфизации соляных вод, уточнение солнечной диаграммы и их последовательное применение к анализу процессов формирования отложений калийных солей привело в полное согласие геологический материал с физико-химическими требованиями. Как можно было видеть (§ 25), минералогический облик калийных месторождений позволяет считать их непосредственно образовавшимися из морской воды, в различной степени метаморфизованной. В полном соответствии с этими выводами находятся результаты исследований ряда советских ученых об удивительной сохранности первичных форм выделения отдельных соляных минералов.

После того как автором были установлены особенности строения первично выделившегося галита [43, 50, 51], появился объективный структурный критерий для суждения о сохранности первичных пегнитогенных форм кристаллов последнего (см. § 8). Эти признаки нашли широкое применение в работах геологов и петрографов при исследовании отечественных месторождений солей. С их помощью удалось в Верхнекамском месторождении выделить внутри годичных слоев сезонную кристаллизацию солей (М. П. Фивег [343], В. А. Вахрамеева [84], В. Н. Дубинина [144]). Исследованиями советской школы петрографов-солевиков (Я. Я. Яржемский, В. А. Вахрамеева, В. Н. Дубинина, В. В. Лобанова, М. Л. Воронова) на ряде примеров доказана хорошая сохранность первичных форм кристаллизации для ряда минералов (галита, сильвина, каинита и др.) во многих месторождениях Союза. Так, В. А. Вахрамеева [83] и М. П. Фивег [346] доказывают первичность не только красных, но и пестрых сильвинитов Верхне-

камского месторождения; Я. Я. Яржемский — сильвинитов и галита Белорусского и полигалита в Предкарпатских и Уральском месторождениях [389]; А. А. Иванов — полигалита и лангбейнита в предкарпатских соляных отложениях. В. В. Лобанова доказывает седиментационный характер выделения каинита [227] и настаивает на таком же генезисе лангбейнита [228]. М. Л. Воронова констатирует первичные седиментационные формы зерен галита на глубинах, больших 1000 *м* в кембрийских отложениях Восточной Сибири [102].

Весьма интересно, что и в немецкой литературе появляются высказывания, пока осторожные, о хорошей сохранности первичных форм отложений [455]. Те же первичные седиментационные формы обнаруживаются в американских отложениях и др. [462].

Хорошая сохранность первичных форм на протяжении 500 млн. лет истории некоторых отложений указывает как будто на то, что вторичные процессы в жизни и истории месторождения играют подчиненную роль, что находится в соответствии с изложенным в предыдущем параграфе.

Все это заставляет пересмотреть вопрос о месте вторичных процессов в развитии месторождений, и одновременно уточнить понятие о том, что считать первичным минералом. В этом, как можно было убедиться на примере лангбейнита, не всегда имеется единое мнение (см. § 21). Это, конечно, очень большая задача, которая может быть решена усилиями многих ученых. На этих нескольких страницах автор попытался сформулировать, опираясь на опыт изучения современных самосадочных соляных водоемов и процессов формирования в них соляных отложений, сложившуюся у него точку зрения на роль вторичных процессов, их характер и фазу жизни формирующегося месторождения, когда они получают максимальное развитие. Автор не претендует на сколько-нибудь окончательное решение этого вопроса.

Соляной бассейн в своем развитии проходит следующие стадии:

1) подготовительную,
2) самосадочную — рапного бассейна,
3) самосадочную — сухого бассейна.

В подготовительную стадию происходит накопление солей в растворе и формирование его состава, в самосадочную — начинается формирование соляных отложений. С этого момента и начинаются диагенетические (вторичные) процессы, преобразующие выпавший (первичный) соляной осадок и постепенно превращающие его в соляную породу.

Условимся, что первичными минералами будем называть те минералы, которые непосредственно выделяются из рапы бассейна в процессе ее испарения, охлаждения или высаливания. Те же минералы, которые образуются из этих, первичных седиментационных форм даже с участием рапы, — вторичными. Таким образом, в отложениях солей первичными являются только новосадка и старосадка. Корневые минералы будут уже в большинстве своем относиться ко вторичным.

С точки зрения возможности развития диагенетических процессов, их характера и условий протекания, рационально выделить в истории формирования месторождений три фазы:

а) фазу открытого бассейна (или озерную),

б) фазу погребенного бассейна и

в) фазу залежи.

Охарактеризуем специфику и условия развития диагенетических процессов в каждой из них.

Первая фаза—открытого бассейна—характеризуется тем, что в эту фазу могут выделяться первичные осадки солей. Отложения первичных солей пропитаны маточным рассолом, который не потерял связи с поверхностным и может с ним более или менее интенсивно обмениваться. Благодаря этому, состав его продолжает меняться, стремясь приблизиться к составу поверхностной рапы.

На межкристальной рапе и соляных отложениях сказываются сезонные и отчасти суточные колебания температуры. Пористость соляных отложений высокая, обычно не ниже 15—20%.

Опыт изучения современных соляных бассейнов (гл. II и IV) показывает, что основными направлениями диагенетических процессов в них являются:

1. Переход скелетных форм минералов в полногранные подобно тому, как это показано нами для современных отложений галита (§ 8, [43, 50, 51]).

2. Превращение промежуточных минералов в конечные — эвтонические или новые промежуточные, равновесные с изменившимся составом межкристального рассола. Этот вид процессов разобран нами на примере отложений оз. Туз-Куль (§ 7 [68]).

3. Превращение метастабильных минералов в стабильные. Современным примером может служит переход метастабильного эпсомита и галита в стабильный астраханит, детально изученный В. И. Николаевым с сотрудниками на примере многих соляных озер [260, 261, 262, 264, 266].

Образующиеся в результате этих процессов новые минера-

лы (корневые), как правило, хорошо окристаллизованы, обычно содержат в себе большее или меньшее количество иловых частиц, располагающихся в кристаллах зонально. Нередко встречаются и совершенно прозрачные кристаллы (эпсомит, галит), но зональность в них все же удается подметить.

Интенсивность диагенетических процессов в эту фазу жизни формирующихся отложений настолько велика, что слоистое строение, свойственное первично отложенным осадкам, может быть почти полностью нарушено, как это было показано выше в главе II (§ 8). Процессы диагенеза, протекающие в этот период, могут быть названы процессами раннего или озерного диагенеза.

Вторая фаза — погребенного бассейна — наступает в тот момент, когда объем рассола становится заметно меньше объема озерных отложений и когда донная рапа уже не появляется на поверхности и не может концентрироваться. В эту фазу жизни бассейна выделение первичных минералов, как правило, исключается. Пористость остается практически той же. Температурные колебания затухают. Циркуляция рассолов в отложениях резко замедляется. С поверхности соли перекрываются эоловыми осадками или иловыми и соляными отложениями. При замедленном погружении верхняя часть солевых отложений может подвергнуться частичному растворению и карстованию. При интенсивном опускании, не отстающем от интенсивности накопления осадков, соляные отложения перекрываются сперва иловыми, а затем и соляными осадками нового цикла.

Примером карстующегося погребенного бассейна могут служить: оз. Туз-Кыр в Хорезме, исследованное нами в 1938 г. [15], озера Таласской группы [68] и многочисленные так называемые подпесочные соляные озера, описанные В. М. Гаркема, В. И. Николаевым, Д. И. Кузнецовым и др. [103, 105, 261].

Классическим примером погребенного бассейна, перекрывающегося соляными отложениями нового цикла, могут явиться соляные отложения II и III горизонтов Кара-Богаз-Гола, исследованные в последние годы А. И. Дзенс-Литовским, М. Ю. Гаркави и Л. В. Еловской и В. А. Вахрамеевой [85, 136, 138].

Как показывает изучение современных нам бассейнов, характерным для этой фазы является постепенная стабилизация состава пропитывающей рапы и температуры. Циркуляция рассолов сводится до минимума. В соответствии с этим, диагенетические процессы направляются в сторону приведения в равновесие минералогического состава со стабилизировав-

шимся составом рассола при данной температуре. Продолжаются и процессы превращения скелетных форм в полногранные.

Весьма возможно, что к концу этой фазы относится начало процессов обезвоживания метастабильных гипса и эпсомита (гексагидрита). Но реальных примеров этих процессов пока у нас нет. В целом интенсивность диагенетических процессов заметно снижается. Процессы диагенеза, протекающие в этот период, могут быть названы просто процессами диагенеза, в отличие от раннего и позднего (см. ниже).

Третья фаза — залежи — наступает с того момента, когда по мере опускания вышележащие кроющие породы начинают постепенно уплотнять соляные осадки и отжимать жидкую фазу. Объем пустот между кристаллами сокращается. Пористость становится все меньше и меньше, а вместе с ней сокращается и количество пропитывающих рассолов. Рассолы движутся медленно и направленно, выдавливаясь в области, где они могут быть восприняты. Температура постоянная в обычном смысле, но в геологическом времени медленно и направленно меняющаяся, в связи с направлением вертикальных движений.

В зависимости от амплитуды вертикальных движений, отложения могут испытывать большее или меньшее погружение, а следовательно, подвергнуться большему или меньшему давлению и изменению его температуры.

Диагенетические процессы пространственно все более ограничиваются и приближаются к превращению в твердом состоянии, когда транспортировка вещества к месту реакции затруднена. Если эти превращения не вызваны температурой или давлением и не затрагивают всей массы, то начало их приурочено к контактам между кристаллами.

С фазой залежи германские ученые связывали все те вторичные процессы, которые, по их мнению, привели отложения солей германского цехштейна к современному их виду.

Если диагенетические процессы в первые две фазы жизни соляных отложений удается проследить на примере современных месторождений, то, к сожалению, этого нельзя сказать про фазу залежи. Ни в одном из вскрытых месторождений никаких процессов диагенеза в настоящее время обнаружить не удается, имеются лишь их результаты. Поэтому мы вынуждены восстанавливать их ход, определять условия и время их протекания с той или иной вероятностью.

Одним из видов диагенетических процессов, результат которых мы наблюдаем во всех ископаемых месторождениях, яв-

Таблица 60

**Количество растворов, освобождаемых при превращении гипса в ангидрит и растворяющая способность этих растворов по отношению к галиту и карналлиту, по Г. Борхерту и Э. Байеру**

| Мощность гипсовых отложений, *м* | Мощность образующегося пласта ангидрита, *м* | Количество освобождающейся на 1 *кв. м* кристаллизационной воды, $м^3$ | Количество галита, которое может быть переведено в раствор при 30° С, $м^3$ | Количество карналлита, которое может быть полностью растворено при 30° С, $м^3$ | Количество карналлита, которое может быть разложено с образованием осадка сильвина, $м^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,62 | 0,486 | 0,08075 | 0,81 | 0,54 |
| 5 | 3,1 | 2,43 | 0,4 | 4,0 | 2,7 |
| 10 | 6,2 | 4,86 | 0,81 | 8,1 | 5,4 |
| 20 | 12,4 | 9,7 | 1,6 | 16,0 | 10,8 |
| 30 | 18,6 | 14,6 | 2,4 | 24,1 | 16,2 |
| 40 | 24,8 | 19,4 | 3,2 | 32,0 | 21,5 |
| 50 | 31,0 | 24,3 | 4,0 | 40,2 | 27,0 |
| 60 | 37,2 | 29,2 | 4,8 | 48,2 | 32,4 |
| 70 | 43,4 | 34,0 | 5,6 | 56,1 | 37,7 |
| 80 | 49,6 | 38,9 | 6,5 | 64,2 | 43,2 |
| 90 | 55,8 | 43,7 | 7,3 | 72,0 | 48,5 |
| 100 | 62,0 | 48,6 | 8,1 | 81,0 | 53,9 |
| 150 | 93,0 | 72,9 | 12,1 | 120,2 | 80,9 |
| 200 | 124,0 | 97,2 | 16,2 | 160,2 | 107,9 |
| 300 | 186,0 | 146,0 | 24,0 | 240,6 | 162,0 |
| 400 | 248,0 | 194,0 | 32,0 | 320,0 | 215,4 |
| 500 | 310,0 | 243,0 | 40,4 | 402,0 | 269,8 |

ляются процессы обезвоживания гипса в ангидрит и более водных сульфатов магния в кизерит. Эти минералы встречены во всех месторождениях и имеют, как правило, мелкозернистую структуру обезвоживания. Освобождающаяся при этих процессах кристаллизационная вода может уходить или в жид-

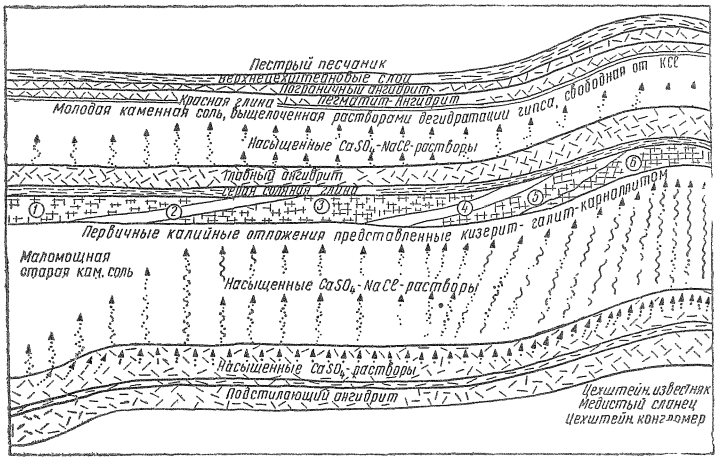



Рис. 129. Схема фациальных изменений и замещений цехштейновых отложений калийных солей, вызванных растворами, образующимися из кристаллизационной воды гипса при его переходе в ангидрит (составлена для участка калийных отложений восточной части Южного Гарца Г. Борхертом и Э. Байером [407]):

*1* — кизеритовый галит-карналлит; *2* — богатый сильвинитом хартзальц; *3* — нормальный хартзальц; *4* — лангбейнитовый хартзальц; *5* — галитово-лангбейнитовый хартзальц; *6* — галит с ангидритом. Область полного растворения калийно-магнезиальных солей

ком состоянии, производя на своем пути те или иные превращения соляных минералов, или же в виде пара.

Немецкие ученые придают выделяющейся при дегидратации воде очень большое значение в превращении первично осажденных минералов. В табл. 60 приведены данные Г. Борхерта и Э. Байера [407], характеризующие «потенциальную возможность» выделяющейся воды произвести химическую работу, а на рис. 129 воспроизведена схема, иллюстрирующая те изменения и превращения, которые, с их точки зре-

ния, вызваны освободившейся кристаллизационной водой на одном из участков германских месторождений.

Если бы были справедливы утверждения германских исследователей, то в подавляющем большинстве соляных отложений должны были бы наблюдаться следы воздействия вод дегидратации и ни первичные формы выделения соляных минералов, ни закономерное содержание брома в отложениях галита и калийно-магнезиальных солей не могли бы наблюдаться.

Хорошая сохранность первичных форм выделения галита и других солей, закономерное изменение содержания брома в отложениях галита и других минералов, возможность образования хартзальца — ассоциации сильвин-кизерит-галит из первичноосажденных сильвина, гексагидрита и галита — все это говорит о значительной переоценке роли вод дегидратации упомянутыми авторами. Если их воздействие возможно, то оно должно носить сугубо локальный характер.

Г. Борхерт и Э. Байер недоучитывают роли маточных рассолов, пропитывающих залежь, в обезвоживании кристаллогидратов, недоучитывают они также и значения удельного веса образующихся растворов. Они принимают, что воды дегидратации и образующиеся из них растворы движутся обязательно кверху в выше отложенные слои солей и там производят ту работу растворения и преобразования минералов, которая иллюстрируется схемой рис. 129.

О движении пропитывающих соляные отложения маточных рассолов кверху говорит и А. Е. Ходьков [353].

В то же время тщательное изучение связи рассолов с наличием в разрезе соленосных или соляных отложений (М. Г. Валяшко и А. И. Поливанова) показало, что маточные рассолы древних солеродных бассейнов обнаруживаются (в той или иной степени метаморфизованными в прямом направлении) в отложениях, подстилающих соленосные, но никак не над ними. Этот вывод обоснован громадным фактическим геологическим и гидрохимическим материалом в областях распространения нижнекембрийских соленосных отложений Восточной Сибири, девонских и пермских отложений на Русской платформе. Такое положение этих растворов вполне естественно, если вспомнить, что именно эти растворы оказываются самыми плотными и, следовательно, будут стремится занять наиболее низкое положение, вытесняя оттуда менее плотные. Возможность и конвекционный характер такого обмена показан нами также и экспериментально.

Если учесть сказанное, то становится ясным, что маточные

растворы, пропитывающие соляные отложения, постепенно из них отжимаются не вверх, как это принимается многими исследователями, а вниз. Просачиваясь через отложения гипса, эти растворы облегчают его дегидратацию. Такое направленное движение рассолов приводит к тому, что процесс дегидратации проходит до конца и образующаяся при этом вода, несколько разбавляя маточные рассолы, выносится с ними вниз. При этом вода дегидратации гипса произведет минимальное воздействие на окружающие соляные породы и не будет вызывать тех грандиозных в них изменений, какие она могла бы сделать, судя по табл. 60, и какие ей приписываются Г. Борхертом и Э. Байером.

Дегидратация кристаллогидратов сульфатов магния, судя по всему, происходит постепенно и с обязательным участием маточных рассолов. Начинается она еще в самую первую стадию, когда может дойти до тетрагидрата, и продолжается до третьей.

Следует обратить внимание на возможность воздействия на нижние части соляной залежи вытесняемых из подстилающих отложений слабоминерализованных вод. Воздействие этих вод будет носить естественно локальный характер и затрагивать в этих местах самые нижние слои отложений галита.

Эти весьма интересные и существенные вопросы взаимодействия вод и соляных отложений должны быть исследованы с применением всех современных средств, дающих возможность объективно разобраться в их существе.

О процессах изменения соляных минералов под влиянием повышения температуры и давления можно судить, сравнивая минералогический состав неглубоко и спокойно залегающих отложений с погружавшимися на большую глубину и подвергшимися действию высоких давлений и температур. К последним относятся соляпокупольные отложения. То обстоятельство, что в этих месторождениях мы не находим никаких новых минералов, указывает, что эти факторы не оказывают заметного влияния на минералогический состав соляных отложений. О значительной стойкости соляных отложений к температурным воздействиям говорит и то, что минералогический состав калийно-магнезиальных солей в участках месторождения, прилегающих к базальтовым интрузиям, имевшим место в ряде районов распространения солей германского цехштейна, остается тем же. Эти данные указывают на незначительное развитие процессов диагенеза под влиянием температуры и давления.

Судя по последней работе Р. Кюна [439] специально рас-

сматривавшего возможности развития реакций взаимодействия и превращения солей в твердом состоянии, этот вид процессов изменения первоначальных отложений играет очень небольшую роль, причем, по мнению автора, многое требует выяснения и может остаться только предположением.

Все здесь сказанное заставляет считать, что диагенетические процессы в фазу залежи сводятся главным образом к процессам обезвоживания гипса и кристаллогидратов сульфатов магния. Эти процессы отчетливо проявляются во всех месторождениях. Остальные мыслимые и вероятные процессы, судя по всему, не получают заметного развития.

Основываясь на опыте изучения современных соляных озер и процессов превращения в них соляных осадков, на многочисленных работах по изучению ископаемых месторождений и солнечной диаграмме, как физико-химической основе для анализа процессов кристаллизации солей в природных условиях, в таблице 61 сделана попытка выделить первично осажденные минералы и проследить их диагенетические превращения в различные фазы жизни бассейна. Из таблицы видно, что большинство соляных пород и парагенезисов соляных минералов *, встреченных в месторождениях солей, может быть объяснено закономерным развитием первично образованного осадка сперва как составляющей части донных отложений соляного самосадочного бассейна, а затем как постепенно формирующейся залежи. При этом главная доля превращений, захватывающая большее число минеральных разновидностей, падает на фазу открытого бассейна.

Мы здесь не останавливались на рассмотрении роли движения соляных масс под воздействием высоких давлений, в результате чего образуются так называемые соляные купола. В этих случаях резко меняется структура отдельных зерен солей, и первичные структурные элементы иногда сохраняются только как реликты внутри отдельных зерен соли, не подвергавшихся особенно сильно деформации. Однако на минералогической форме движение соли, судя по ряду данных, сказывается мало.

Не останавливались мы и на рассмотрении влияния внешних агентов на соляные месторождения, среди которых главная роль принадлежит воде. Если ни давление, ни температура не вызывают резких изменений в толще солей, то вмеша

---

* Мы здесь рассматриваем только наиболее распространенные, свойственные большинству известных месторождений минералы и при этом минералы, характерные для развивающегося бассейна и месторождения, а не для деградирующего (о последних см ниже)

тельство воды приводит к процессам разрушения месторождения, затрагивающим иногда, как показывает изучение Стебникского и Эмбенских месторождений, толщи в несколько сот метров. На этих процессах мы здесь останавливаться не будем, хотя они и представляют большой практический интерес.

А. А. Иванов в своей монографии, посвященной геологии соляных месторождений, различает следующие виды метаморфизма природных солей [156].

**1. Сингенетический метаморфизм.** «Явления, совершающиеся в соляных бассейнах в стадию кристаллизации солей или непосредственно вслед за ней, когда выпавшие соли представляют собой неуплотненный, рыхлый осадок, покрытый слоем рапы» [стр. 108].

**2. Диагенетический метаморфизм.** «Охватывает ряд метаморфических явлений, которые совершаются в течение длительного периода превращения начальных соляных осадков в горные породы, а также и в самих соляных горных породах» [стр. 109].

**3. Эпигенетический метаморфизм.** «Явления в соляных залежах, вызванные воздействиями внешних агентов и сил, не имеющих внутренней генетической связи с соляной залежью и действующих после завершения ее формирования, а в отдельных случаях вплоть до настоящего момента. Можно выделить три основных вида эпигенетического метаморфизма: гидрометаморфизм, тектонический метаморфизм и термометаморфизм» [стр. 111].

Собственно к формированию месторождений можно отнести первые два вида метаморфизма и только отчасти третий. Как следует из изложенного, процессы сингенеза мы подразделяем на процесс осаждения соли и ее раннего или озерного диагенеза, протекающего в озерную фазу жизни отложений (фаза открытого бассейна). Процессы превращения солевых минералов, протекающие в фазы погребенного бассейна и залежи, мы называем соответственно процессами диагенеза и позднего диагенеза.

Этими процессами вполне можно объяснить все известные парагенезисы соляных минералов.

Термометаморфизм и динамометаморфизм солей, видимо, играют много меньшую роль в изменении природы минералов, слагающих соляные месторождения, чем отводилось этим процессам в работах немецких исследователей. Наконец, гидрометаморфизм правильнее рассматривать как стадию разрушения месторождения, а не его формирования.

## Диагенетические превращения соляных минералов в различные фазы развития отложения

Таблица 61

| № п/п | Первично осажденные минералы и их ассоциации | Процессы раннего диагенеза: фаза открытого бассейна—озерная | Процессы диагенеза: фаза погребенного бассейна | Процессы позднего диагенеза: фаза залежи | Соляная порода |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Арагонит-кальцит $CaCO_3$ | Арагонит-кальцит | арагонит, кальцит → гипс | | Карбонатная |
| 2 | Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | Биохимически восстанавливается и превращается по схеме: $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaS + CaCO_3$. При взаимодействии с растворами благоприятного состава превращается в глауберит $CaSO_4 \cdot 2H_2O + P_1 \rightarrow CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$. При взаимодействии с концентрированными рассолами, богатыми калием $CaSO_4 \cdot 2H_2O + P_2 \rightarrow MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2CaS_4 \cdot 2H_2O$ | Отчасти те же процессы. Обезвоживание гипса до ангидрита $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4$ | | Ангидритовая (ангидрит глауберитовая? ангидрит-полигалитовая) |
| 3 | Мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | Промежуточный минерал, превращающийся в зависимости от стадии развития бассейна и его состава в тенардит, астраханит, эпсомит | В бассейнах морского происхождения не сохраняется. В бассейнах континентального теплого климата — в тенардит, в холодном климате—сохраняется | Сохраняется только в отложениях континентальных бассейнов при неглубоком погружении. Превращение в тенардит и др. минералы | Мирабилитовая (редко), тенардитовая |
| 4 | Метастабильная форма глауберита $x\,CaSO_4 \cdot y\,Na_2SO_4 \cdot z\,H_2O$ | Превращение в стабильный глауберит $x\,CaSO_4 \cdot y\,Na_2SO_4 \cdot z\,H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$ в отдельных случаях при соответствующем составе растворов — в гипс | Те же процессы | Те же процессы | Глауберитовая порода (гипсово-глауберитовая порода) |
| 5 | Галит NaCl | Конечный—эвтонический минерал. Перекристаллизация первичных скелетных форм в полногранные | Дальнейшая перекристаллизация и укрупнение кристаллов | Изменение формы зерен под влиянием давления, перекристаллизация | Галитовая порода |
| 6 | Галит + астраханит | Возможно превращение промежуточного астраханита в эпсомит | Также и постепенное обезвоживание эпсомита | | Галит-астраханитовая (галит-эпсомитовая, галит-кизеритовая) |
| 7 | Эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | Обезвоживание до гексагидрита | Обезвоживание до гексагидрита и кизерита $MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot H_2O$ | | Кизеритовая порода |

| № п/п | Первично осажденные минералы и их ассоциации | Процессы раннего диагенеза | Процессы диагенеза | Процессы позднего диагенеза | Соляная порода |
|---|---|---|---|---|---|
| | | фаза открытого бассейна — озерная | фаза погребенного бассейна | фаза залежи | |
| 8 | Полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | Большей частью не затрагивается, возможно при взаимодействии с рассолом превращение в гипс | Обезвоживание гипса | | Полигалитовая порода (полигалит-ангидритовая порода) |
| 9 | Сильвин KCl | Перекристаллизация скелетных форм в полногранные. При взаимодействии с концентрированными рассолами превращение в карналлит | Перекристаллизация | | Сильвиновая (сильвин-карналлитовая) |
| 10 | Галит + эпсомит + сильвин | а) Дегидратация эпсомита, прочие компоненты не затрагиваются.<br>б) Взаимодействие с образованием каинита.<br>в) Взаимодействие с образованием лангбейнита.<br>г) Взаимодействие с образованием карналлита. | а) Продолжающаяся дегидратация до кизерита.<br>б) Продолжающиеся превращения и дегидратация избыточного сульфата магния до кизерита.<br>в) При наличии избытка сульфатов магния, их дегидратация до кизерита.<br>г) Дегидратация гексагидрита до кизерита | | а) Сильвинит - кизеритовая порода (хартзальц).<br>б) Галит - каинитовая и полиминеральная порода.<br>в) Галит - лангбейнитовая и полиминеральная порода.<br>г) Галит-карналлитовая с кизеритом или сильвинит - карналлитовая с кизеритом. |
| 11 | Каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ (редко) | Возможно превращение в карналлит | Обычно не затрагивается | | Каинитовая, каинит-карналлитовая |
| 12 | Карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | Конечный эвтонический минерал. Перекристаллизация | Перекристаллизация с образованием крупных кристаллов. Плавление с разложением под высоким давлением(?) | | Карналлитовая (сильвиновая?) |
| 13 | Галит + гексагидрит + карналлитовая | Дегидратация гексагидрита | Продолжающаяся дегидратация до кизерита | | Галит-кизерит-карналлитовая порода |
| 14 | Бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | Конечный эвтонический минерал. Перекристаллизация | Перекристаллизация | | Бишофитовая |
| 15 | Эвтонический борат магния $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot zH_2O$ | Выделение эвтонического бората в почти коллоидном состоянии главным образом из донных рассолов | Превращение в борацит | | Борацитовая |

Воздействие вод на сформированную залежь солей также может быть проанализировано достаточно точно с помощью химической диаграммы. Для этого следует вспомнить, что проникающая капля будет растворять встречаемые соли, но при этом те из них, какие позволят образовать раствор, отвечающий по своему составу слагающим залежь соляным минералам. Если это будет карналлит и галит, то образующийся раствор будет стремиться к образованию насыщенного этими двумя солями раствора. Если, как это имеет место в отложениях Прикарпатья, это будут: галит, кизерит, каинит (сильвин), то раствор будет стремиться к составу равновесному именно с этими солями. Как можно было видеть (см. гл. III, рис. 58, 59) составы этих растворов много богаче хлористым магнием, чем отложения. Поэтому, если в отложениях будет недостаточно хлористого магния для образования насыщенных рассолов и рассолы образуются более бедными хлористым магнием, то они будут неравновесными с находящимися в контакте минералами и вызовут в них превращения, стремящиеся превратить их в равновесные этому рассолу минералы. Это вызовет образование таких минералов, как астраханит, шенит, глазерит (для ассоциации минералов Прикарпатья), для образования которых нужно меньшее количество хлористого магния в растворе. При дальнейшем увеличении содержания воды при низкой температуре будет образовываться мирабилит. Фигуративная точка состава раствора будет стремиться к фигуративной точке состава исходной породы, а минералы будут превращаться в равновесные этому раствору при данной температуре, если конечно, количество воды не превысит то, какое необходимо для образования насыщенного раствора. Если это количество воды будет больше то, произойдет полное растворение солей.

Все эти переходы очень хорошо можно наблюдать в верхних частях калийно-магнезиальных отложений солей в Прикарпатье (например, на линзе Домброво), где происходит образование шляпы.

Многие минералы в германских соляных отложениях (левеит и др.) обязаны своим происхождением проникновению в залежь горячих вод, вероятно связанных с третичными базальтами.

Вызываемый этими водами процесс изменения минералогического состава будет управляться только что указанными закономерностями с той только разницей, что набор вновь возникающих минералов будет определяться температурой

среды. Если для температур областей, близких к поверхности, образовались астраханит, шенит, глазерит, эпсомит, мирабилит, то при более высоких температурах возможно ждать образования левеита, вантгоффита, глазерита и тенардита.

Все эти изменения всегда носят локальный характер и будут приводить к образованию минералов, устойчивых в растворах с более низкой концентрацией $MgCl_2$. В этом основная тенденция развития процесса при метаморфизации соляной залежи проникающими водами, т. е. его деградации и характер образующихся в этом процессе минералов.

## § 27. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отложения калийных солей, условия формирования которых мы разобрали, являются одной из разновидностей осадочных пород и, следовательно, их образование должно подчиняться в какой-то степени общим для этих пород закономерностям.

По Н. М. Страхову, рассматривающему формирование осадочных пород как единый закономерный процесс для всей Земли и выделяющему несколько типов процесса осадкообразования, отложения калийных солей являются одной из конечных фаций морской формации аридного типа осадочного процесса [327, 328].

Далеко не во всех морских формациях, образующихся в аридных условиях и включающих соляные отложения, обнаруживаются поля калийных солей. Отсутствие последних объяснялось и объясняется тем, что процесс солеотложения не доходил до конца, так как менялись условия. Весьма показательно то, что в современных соляных отложениях, среди которых удается наблюдать самые крайние стадии испарения (садку бишофита), отложений калийных солей не образуется. Таким образом, выдвигаемое обычно объяснение не могло считаться приемлемым и требовало более глубокого анализа в поисках действительных причин.

Не имея примеров современных образований отложений калийных солей, автор тем не менее обратился к изучению доступных непосредственному наблюдению современных соляных бассейнов с тем, чтобы постичь общие закономерности развития солеродных бассейнов и формирования соляных отложений в них. Благо отечественная природа изобилует самыми разнообразными соляными бассейнами.

В то же время калийные отложения являются одним из химических осадков, образующихся из природных вод и, в част-

ности, из морской воды, в результате длительного ее развития в сухом климате. Это потребовало от нас проследить закономерности развития состава среды и характера процессов кристаллизации.

В этой части работы мы пошли по пути, показанному еще работами Я. Г. Вант-Гоффа, который, по выражению академика В. И. Вернадского, связал «в одно целое (в одно равновесие) водные растворы-рассолы и твердые минералы, при их концентрации происходящие. Математически точно Вант-Гофф и его сотрудники выразили эти явления в виде поверхностей, изучение геометрии которых позволяет числом и мерою выразить парагенез образующихся минералов и познать условия, для этого потребные...» [89, стр. 231].

Однако нам пришлось внести некоторые коррективы, вытекающие из исследований русской школы. Оказалось необходимым, во-первых, учесть явления метаморфизации, открытые и изучавшиеся А. А. Вериго, Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным, М. И. Равичем, С. А. Щукаревым и др., исследовать их и определить их роль в формировании состава рапы соляного бассейна; во-вторых, учесть открытые Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым особые категории метастабильных равновесий, свойственных природным процессам кристаллизации солей, доизучить равновесия и уточнить химическую диаграмму, их отображающую, так называемую «солнечную» диаграмму.

Это открытие определило современную методику исследований, введя как обязательное непосредственное изучение природных равновесий, опираясь на точное физико-химическое знание стабильных равновесий в соответствующих системах.

В своих исследованиях автор стремился синтезировать эти два направления, рассматривая соляные бассейны как одну из форм существования природных вод на поверхности Земли в аридном климате, а природные воды — как подвижные физико-химические системы. Это позволило применить к изучению соляных бассейнов методы физико-химического анализа без отрыва от реальных природных условий.

При таком подходе необходимо было прежде всего разобраться в составе поверхностных вод Земли и выделить основные их типы, которые можно было бы характеризовать минимальным числом наиболее простых равновесных систем, поддающихся изучению в лаборатории и в природе.

Рассматривая воды как растворы природных соединений, удалось связать их состав с составом литосферы и растворимостью соединений, образованных наиболее распространен-

ными катионогенными и анионогенными элементами земной коры, и показать, что повышение минерализации вод не есть процесс случайный, а вполне закономерный, связанный с отбором компонентов, наиболее устойчивых в растворенном состоянии.

В зависимости от обстановки в условиях поверхности Земли в результате такого отбора могут сформироваться три главных химических типа соляных вод:

1. Карбонатный, характеризуемый равновесной системой: $Na^{\cdot}(K^{\cdot})$, $CO_3''$, $HCO_3'$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$. (Содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ в пределах растворимости их карбонатов.)

2. Сульфатный, характеризуемый равновесной системой: $Na^{\cdot}(K^{\cdot})$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO_4''$, $Cl'$, $H_2O$. (Содержание $Ca^{\cdot\cdot}$, в пределах растворимости гипса, $CO_3''$ — в пределах растворимости карбонатов кальция и магния.)

3. Хлоридный, характеризуемый равновесной системой: $Na^{\cdot}(K^{\cdot})$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cl'$, $H_2O$. (Содержание $CO_3''$ и $HCO_3'$, $SO_4''$ в пределах растворимости кальциевых солей.)

Наиболее благоприятными на протяжении длительного отрезка геологической истории Земли были условия для образования сульфатного типа вод, к которому принадлежат воды океана и с которым связано образование большинства месторождений солей.

Специально рассмотрен вопрос о характере изменения состава соляных вод, уже собранных в соляной бассейн. Показано, что три основных химических типа вод могут переходить один в другой под влиянием процессов метаморфизации, причем направление этих процессов теснейшим образом связано с направлением изменения климата. В общем виде этот процесс может быть изображен так:

$$\text{карбонатный тип} \underset{\text{увлажнение}}{\overset{\text{усыхание}}{\rightleftarrows}} \text{сульфатный тип} \underset{\text{увлажнение}}{\overset{\text{усыхание}}{\rightleftarrows}} \text{хлоридный тип}$$

Для формирования месторождений калийных солей наибольшее значение имеет метаморфизация вод сульфатного типа в сухом климате.

В результате специально проведенных исследований этих процессов впервые была получена химическая диаграмма, позволяющая определить парагенезисы постоянных (малорастворимых) минералов, образующихся при метаморфизации, в зависимости от состава рассолов. Установлены главнейшие

реакции метаморфизации и определены условия их протекания.

Выяснено, что в формировании химического состава воды соляного бассейна главную роль играют процессы метаморфизации до момента кристаллизации в нем легкорастворимых солей, т. е. в подготовительную стадию. С началом кристаллизации легкорастворимых солей главная роль в изменении состава рапы соляного бассейна принадлежит уже процессам циклическим и периодическим, процессы же метаморфизации отходят на второй план.

Отдельно рассмотрена гидрохимия калия и особенности накопления калия в водах Земли. Показано, что калий особенно интенсивно извлекается из природных вод в начальные стадии их минерализации.

Повышенное содержание калия в водах соляных бассейнов отмечается только в тех случаях, когда эти бассейны питаются морской водой, водами, выщелачивающими первичные кристаллические породы, водами, растворяющими продукты вулканической деятельности, или же водами, размывающими ранее сформированные отложения калийных солей. Однако для соляных бассейнов, в которых формируются отложения калийных солей, источником калия, как и всех прочих солей, является, как правило, морская вода.

В ходе развития вод соляного бассейна в сухом климате, в результате интенсивного испарения, наступает момент, когда достигается насыщение одной из легкорастворимых солей и начинается ее выпадение в осадок. С этого момента соляной бассейн вступает в стадию самосадочного, характеризующегося рядом особенностей. В эту стадию происходит формирование соляных отложений вообще и калийных солей в том числе. В связи с этим особое внимание уделено детальному выяснению закономерностей развития самосадочного бассейна на примерах современных соляных озер.

Из анализа годичного цикла изменения состава рапы самосадочных бассейнов и хода процесса кристаллизации и растворения солей как элементарного процесса образования соляных отложений было выяснено, что циклы могут быть как обратимыми, так и необратимыми. Накопление на дне бассейна отложений одной или нескольких солей возможно только в случае необратимого цикла.

Рациональный выбор равновесной системы и анализ с помощью ее химической диаграммы годичных циклов значительно уточнил и продвинул вперед наши знания процесса образования соляных отложений.

Приведенная выше классификация соляных вод и характеризующие основные химические типы вод равновесные системы являются теми рационально выбранными системами, с помощью химических диаграмм которых точнее всего можно представить процессы кристаллизации солей в самосадочных бассейнах.

Путем изучения развития современных самосадочных водоемов установлено, что развитие самосадочного бассейна может быть достаточно надежно охарактеризовано с помощью изотермической диаграммы ($T = +25°$) соответствующей системы с обязательным учетом вероятных метастабильных состояний. Состав рапы самосадочного бассейна в процессе его развития в сухом климате стремится приблизиться к эвтоническому, а фигуративная его точка — к эвтонической точке соответствующей системы. Установленные закономерности позволяют рационально использовать химическую диаграмму для анализа хода развития самосадочных бассейнов в настоящем и прошлом Земли.

Ввиду того что процессы, происходящие в соляных водоемах, чрезвычайно чувствительны к изменению во внешних климатических условиях, были детально рассмотрены на примере современных соляных водоемов параметры, необходимые для сохранения выпавших в осадок солей. При этом выяснена определяющая роль концентрации и состава рапы, пропитывающей донные иловые и солевые отложения.

Анализ хода формирования соляных отложений с помощью химической диаграммы позволил ввести понятие о промежуточных и конечных-эвтонических соляных минералах и установить общее направление раннедиагенетических процессов. Эти процессы следующие:

а) переход метастабильных фаз в стабильные;

б) превращение промежуточных минералов в конечные эвтонические или промежуточные, но устойчивые по отношению к новому составу рассола;

в) переход скелетных форм минералов в полногранные.

Нами установлено, что на определенной стадии концентрирования вод соляного бассейна объем маточных рассолов становится равным объему выделившихся из них солей, а в дальнейшем объем твердых солей становится больше объема остающейся жидкой фазы.

При испарении морской воды равенство объемов жидкой и твердой фаз наступает вблизи начала кристаллизации калийных солей. В природе это приводит к тому, что оставшийся маточный раствор оказывается распределенным между кри-

сталлами соли, вследствие чего и образуется так называемое «сухое» озеро, которое является неизбежной фазой развития всякого самосадочного водоема в аридном климате. Сухие соляные озера — широко распространенные образования как у нас в Союзе, так и в других странах.

Стадия сухого озера отличается рядом особенностей, которые детально изучены и показаны на примере озер Индерского, Эльтон и др. Главнейшими из этих особенностей являются:

а) резкое замедление (почти в 200 раз) развития бассейна;

б) невозможность накопления осадков следующих по порядку выделения солей над ранее отложенными;

в) отложение следующих по порядку выделения солей внизу, среди ранее выпавших, ведущее к аномальной стратиграфии соляных отложений.

Дальнейшее концентрирование ведущее к образованию отложений более растворимых солей, возможно лишь при условии освобождения маточных рассолов из включающих их солей.

Эти объективно установленные закономерности развития соляного бассейна были свойственны и соляным бассейнам прошлого Земли и, следовательно, являются основой для познания условий формирования соляных отложений прошлых геологических эпох. Они помогли разобраться и в причинах отсутствия в ряде соляных месторождений отложений калийных солей и тем самым выяснить условия, необходимые для их формирования.

Особый характер природных равновесий, не достигающих стабильных, привел к созданию их открывателями солнечной диаграммы, отображающей эти равновесия. Нами экспериментально обоснована важная для анализа хода процессов кристаллизации калийно-магнезиальных солей из морской воды область совместной кристаллизации сильвина, гексагидрита и галита, уточнено положение поля кристаллизации полигалита в солнечной диаграмме.

Установлен путь кристаллизации морской воды и последовательность кристаллизации солей. Выяснено изменение пути кристаллизации морской воды, меняющей свой состав под влиянием процессов метаморфизации. Разработана шкала нормальных значений бром-хлорных коэффициентов для галитовых и других главнейших пород, состоящих из минералов-хлоридов. Тем самым создана обновленная и уточненная физико-химическая методика для анализа процессов формирования соляных отложений из морской воды.

На основании этих данных, построена стратиграфическая колонка нормальных отложений солей из морской воды и выделено семь естественных зон. Существенным дополнением этой колонки является шкала нормальных содержаний брома в галите всех зон, а также калийных и магнезиальных минералов, выделяющихся из морской воды. Построены также колонки для в различной степени метаморфизованной морской воды.

Разработан объективный метод, дающий возможность судить по положению фигуративной точки состава породы на химической диаграмме о характере равновесий, имевших место при кристаллизации солей. Этим методом с несомненностью доказано, что при отложении калийных солей в кунгуре в Зауралье, в цехштейне в Восточной и Западной Германиях и в третичное время в Предкарпатье господствовали метастабильные солнечные равновесия. Это служит основанием для применения к анализу процессов формирования отложений калийных солей в прошлом Земли именно солнечной диаграммы. Опираясь на солнечную диаграмму и установленные закономерности развития самосадочных бассейнов, определены условия формирования месторождений калийных солей в прошлом Земли.

Анализ показал, что условий, обычно достаточных для образования соляных отложений вообще, т. е. наличие сухого климата и относительная изолированность участков, тем или иным путем связанных с морем и питающихся морской водой, где может происходить испарение больших масс океанической воды, еще недостаточно для того, чтобы сформировались отложения калийных солей. Причина заключается в переходе бассейна морского происхождения в стадию сухого со всеми вытекающими отсюда последствиями. Разбор условий формирования калийных линз Предкарпатья показал, что стадия сухого бассейна играла весьма существенную роль в появлении линз калийных солей в их строении.

Развивая хорошо обоснованные геологически представления о приуроченности соляных отложений к лабильным участкам земной поверхности, автор вводит представление о неравномерном прогибе территории солеотложения как необходимом условии для освобождения подготовленных к садке калийных солей рассолов от включающих их солей. В образующиеся понижения дренируются пропитывающие окружающие соляные отложения рассолы; там происходит дальнейшее их испарение и формируются отложения калийных солей. Эти представления не только хорошо согласуются с фактическим

материалом, но и позволяют объяснить целый ряд фактов, до того оставшихся неясными.

Таким образом, для формирования месторождений калийных солей необходимо еще дополнительное условие — неравномерный прогиб территории солеотложения. Детально геологические условия формирования отложений калийных солей развиваются в настоящее время в полном согласии с данной точкой зрения академиком Н. М. Страховым.

Физико-химическая обстановка формирования отложений калийных солей выясняется из анализа разрезов известных месторождений калийных солей всех геологических формаций и тех минералогических форм, в которых находятся калийные соли. Как показывает рассмотрение, сильвин и карналлит являются наиболее распространенными калийными минералами, встреченными в месторождениях всех геологических эпох. В форме этих двух минералов калийные соли выделяются при испарении морской воды по солнечному пути. Таким образом, солнечный характер равновесий оказывается господствующим при кристаллизации калийных солей на протяжении всей геологической истории. Эти два минерала сопровождаются именно теми минералами, которые предсказываются солнечной диаграммой, если учесть вероятное изменение состава океанической воды под влиянием процессов метаморфизации.

Полное совпадение наблюдаемых парагенезисов с теоретическими, выведенными из солнечной диаграммы, позволяет рассматривать отложения калийных солей как продукты естественного развития в сухом климате соляного бассейна с морским питанием. В жизни ряда таких бассейнов видную роль играли процессы метаморфизации. Кристаллизация же солей шла по метастабильному солнечному пути.

Выделяя в жизни соляного отложения три основные фазы

1) фазу открытого бассейна,
2) фазу погребенного бассейна и
3) фазу залежи

и рассматривая развитие диагенетических процессов в каждую из этих фаз, автор приходит к выводу о том, что наибольшей интенсивности диагенетические процессы достигают в первую фазу и постепенно затухают к третьей. С третьей фазой связаны, видимо, только (и то частично) процессы дегидратации гипса и сульфатов магния.

Термометаморфизм и динамометаморфизм, судя по ряду данных, сказывается на минералогическом составе месторождений мало.

Собственные межкристальные рассолы и воды дегидрата-

ции в процессе их отжатия могут производить изменения в минералогическом составе соседних зон, но лишь локального характера.

Автор в настоящей работе не затрагивал процессов изменения месторождений под влиянием экзогенных факторов, из которых главную роль играет проникновение вод в соляное месторождение. Эти процессы сейчас привлекают внимание ряда отечественных и зарубежных исследователей, и физико-химическому и геохимическому анализу их роли автор предполагает посвятить отдельную работу.

Проведенный анализ показывает, что месторождения калийных солей являются естественными закономерными продуктами развития в сухом климате соляных бассейнов морского происхождения и питания. Образуются они при благоприятном сочетании ряда условий, одним из которых является неравномерный прогиб территории солеотложения в период подготовленности рапы бассейна к садке калийных солей.

Современный облик месторождений создан в процессе нормальной седиментации и диагенетического изменения первично осажденных солей. Эпигенетические процессы, судя по всему, если и играют роль в его создании, то главным образом локальную.

Длительно существовавшее несоответствие между требованиями физико-химической диаграммы и данными геологических наблюдений настоящим исследованием приведено в полное согласие. Дело здесь оказалось в недоучете роли метастабильных состояний, свойственных природным процессам.

В настоящей работе автор стремился найти те ведущие параметры, которые определяют развитие солеродного бассейна и формирование в нем отложений калийно-магнезиальных солей, и разработать метод их, по возможности точного и объективного, анализа. Такой подход позволил, как нам кажется, определить главное направление развития, главные породообразующие минералы и общие условия формирования. На фоне этих общих закономерностей развития солеродного бассейна уже легко понять те частности, какие отличают то или иное конкретное месторождение или участок месторождения.

На примере Прикарпатских месторождений мы постарались показать это.

Стремление некоторых исследователей придавать основное значение тем или иным особенностям и возводить их в ранг общих — только запутывает и затрудняет отыскание главных линий развития. Нам казалось более важным отыскать именно эти главные линии.

Несколько слов о практическом значении результатов настоящей работы. Автор их видит прежде всего в том, что в экспериментальных исследованиях:

1) получены (впервые) физико-химические диаграммы для постоянных минералов, образующихся в процессе прямой метаморфизации соляных вод;

2) уточнены некоторые участки солнечной диаграммы и область существования полигалита в ней;

3) построена шкала нормальных содержаний брома и значений бром-хлорного коэффициента для главнейших соляных минералов и пород.

Этим самым усовершенствована та физико-химическая основа, на которой базируются многие наши построения при исследовании соляных бассейнов.

Разработанные классификации природных вод, процессов метаморфизации, годичных циклов, минералов, выделяющихся в соляных озерах, стадий развития соляных бассейнов и фаз формирования соляной залежи являются результатом систематического анализа под определенным углом зрения природных наблюдений и данных и рационализируют методику изучения соляных бассейнов и соляных месторождений, связывая их в одну непрерывную цепь.

Вскрытие соотношений между обьемами испаряющегося рассола и объемами выделяющихся из него солей и прослеживание проявления этих соотношений на современных самосадочных водоемах объяснило появление и широкое распространение так называемых «сухих» соляных озер, являющихся, как теперь выяснено, обязательной стадией развития в сухом климате всякого самосадочного бассейна. А это в свою очередь позволило уточнить обстановку и определить дополнительные условия, необходимые для формирования отложений калийных солей.

Полученные выводы об условиях и закономерностях формирования отложений калийных солей позволяют рассматривать месторождения калийных солей всех геологических эпох как результат единого процесса развития усыхающей морской воды в аридном климате и делают понятным физико-химическую обстановку их образования. А это в свою очередь позволяет обосновать методы поисков соляных месторождений и отложений калийных солей среди галитовых толщ, не говоря уже о том, что значительно облегчает понимание строения месторождений. Мы уже имеем ряд результатов практического применения обоснованных нами методов поисков.

Автор надеется, что развитые им представления о геохими-

ческих условиях формирования отложений калийных солей облегчат поиски новых месторождений и разработку известных и тем самым будут содействовать созданию прочной сырьевой базы отечественной промышленности удобрительных солей.

В заключение автору хотелось выразить надежду, что сделанные в этой работе выводы о ходе развития природных гетерогенных систем, какими являются солеродные бассейны, и окажутся полезными при анализе более сложных и труднее поддающихся экспериментальным исследованиям процессов кристаллизации магматических расплавов.

Ленинград
1956 г.

Москва
1957 г.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Алекин О. А. Общая гидрохимия. Гидрометеоиздат, Л., 1948.
2. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеоиздат, Л., 1953.
3. Александров Г. П., Левченко Т. Ф. К вопросу о содержании брома и йода в каменной соли Закарпатского месторождения. Гигиена и санигария, № 1, 1953.
4. Аленицин В. А. Очерк Троицко-Челябинских озер Оренбургской губ Тр. СПб. О-ва естествоиспыт., V, 1874; VI, 1875.
5. Андреосси А. Ф. Мемуар о долине озер и безводной реки, составл по рекогносцировкам 4—7 плювиоза VII. Изв. Ин-та физ.-хим анализа, VI, 1933.
6. Аникин В. П. О колебаниях в составе солей в соляных озерах Каспийского бассейна. Ежегодн. по геологии и минералог. России, III, вып. 4, 1898.
7. Атрашкевич А. А., Соколов М. В., Фивег М. П. Разработка калийных месторождений Германии, США, Франции. Госхимиздат, Л., 1952.
8. Бадер Ф. Ф. К методике исследования сухих озер. Исследование озер СССР, вып. 6, 1934.
9. Бадер Ф. Ф. Соляные озера Джаксы-Клыч и Чумыш-Куль. Исследование озер СССР, вып. 6, 1934.
10. Базилевич Н. И. О соленакоплении в почвах и водах Барабинской низменности. Тр. юбил. сессии, посв. столетию со дня рождения В. В. Докучаева. Изд-во АН СССР, М., 1949.
11. Белоусов В. В. Общая геотектоника. Госгеолиздат, М., 1948.
12. Бельков Г. И., Моторин Г. С. Образование гранулированной соли на озере Баскунчак. Природа, № 5, 1956.
13. Берг Л. С., Янатьева О. К. и Савицкий Е. М. О влиянии давления на реакции между солями в твердых соединениях. ДАН СССР, 75, № 3, 1950.
14. Бергман А. Г. Соляные озера и месторождения Средней Азии. Мин богатства Ср. Азии, ОНТИ, 1935.
15. Бергман А. Г., Валяшко М. Г., Фейгельсон И. О. Соляные озера северо-западного Приаралья, плато Устюрт и низовьев р. Аму-Дарьи. Тр. Лабор. озероведения АН СССР, II, 1953.
16. Бергман А. Г., Лужная Н. П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлоридно-сульфатного типа. Изд-во АН СССР, М., 1951.
17. Бертолле К. Л. Наблюдения над натроном (перев. с франц Л. М. Гаусман). Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, VI, 1933.

18. Блинов Л. К. К вопросу о происхождении солевого состава морской воды. Метеорология и гидрология, № 4, 1946; № 4, 1947.
19. Блинов Л. К. О поступлении морских солей в атмосферу и о значении ветра в солевом балансе Каспийского моря. Тр. Гос. океаногр. ин-та, вып. 15, 1950.
20. Блюмберг Я. Б. К вопросу осолонения Карабогазского залива. Бюл. Ин-та галургии, № 2, 1939.
21. Бобятинский А. А Описание горьких озер Алтайского округа. Горн. журнал, **II**, № 6, 1898.
22. Бруевич С. В. Скорость образования донных отложений в мировом океане. Тр. Ин-та океанол. АН СССР, **3**, 1949.
23. Бруевич С. В. Скорость образования донных отложений на Каспийском море. Изв. АН СССР, серия геогр. и геофизич., № 1, 1949.
24. Бруевич С. В. и Белов А. И. Карбонаты кальция и магния в донных отложениях Южн. Каспия. Тр. Комиссии по компл. изуч. Касп. моря, вып. 14, 1941.
25. Бруевич С. В. и Виноградова С. Г. Осадкообразование в Каспийском море. Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 3, 1949.
26. Бруевич С. В. и Гудков М. Н. Атмосферная пыль над Каспийским морем. Изв. АН СССР, серия геогр., № 4, 1954.
27. Букштейн В. М. Изменение химического состава рапы оз. Кучук в многолетнем цикле. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXI, 1949.
28. Букштейн В. М., Гаркави М. Ю. и Гаркави П. С. О метаморфизации рапы Карабогазского залива. Журн. прикл. химии, **XXV**, вып. 8, 1952.
29. Бунеев А. Н. К вопросу происхождения основных типов минерализованных вод в осадочных породах. ДАН СССР, **XLV**, № 6, 1944.
30. Бунеев А. Н. К истории вод седиментации. Советская геология, № 19, 1947.
31. Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Медгиз, М., 1956.
32. Бурковская Е. Г. К геологии Жилянского месторождения калийных солей в Актюбинском Приуралье Вопросы геологии агрономических руд. Изд-во АН СССР, М., 1956.
33. Бурксер Е. С. Солоні озера та лимани України. Киев, 1928.
34. Бурксер Е. С. Причина метаморфизации некоторых соляных водоемов УССР. Докл. АН УССР, отд. физ.-хим. и мат. наук, № 3—4, 1945.
35. Бурксер Е. С. Метаморфизация морских солей в процессах гипергенеза. Геол. журнал АН УССР, **IX**, вып. 4, 1948.
36. Бурксер Е. С. и Бурксер В. В. Агрохимические исследования на Украине. Тр. Ин-та геол. наук АН УССР, серия геохим., вып. I. 1951.
37. Буялов Н. И. и Валяшко М. Г. Соляные купола Урало-Эмбенского района. Изв. сект. физ.-хим. анализа, **X**. 1936.
38. Валяшко М. Г. Урало-Эмбенская физико-химическая экспедиция. Сб. экспедиции АН СССР в 1932 г. Л., 1933.
39. Валяшко М. Г. Методика физико-химического исследования соляных озер. Доклады VI Менделеевскому съезду в Харькове в 1932 г., **III**, вып. 1, 1935.
40. Валяшко М. Г. Методика физико-химического исследования соляных озер. В кн. «Методика комплексного исследования соляных озер». Госгеолхимиздат, Л.—М., 1935.
41 Валяшко М. Г. Естественная классификация соляных озер по химическому составу их рассолов. Журн. прикл. химии, 22, вып. 7, 1939; ДАН СССР, **XXIII**, № 7, 1939.

42. Валяшко М. Г. Разделение озер по признаку концентрации их рассолов. ДАН СССР, **XXIII**, № 7, 1939.
43. Валяшко М. Г. Галит, основные его разности, встречаемые в соляных озерах, и физико-химические условия их образования. Зап. Всес. минер. о-ва, **LX**, вып. 3, 1941.
45. Валяшко М. Г. Некоторые аномалии в распределении соляных осадков в озерных отложениях и их причины. ДАН СССР, 58, № 8, 1947.
46. Валяшко М. Г. Рассолы оз. Индер и пути их промышленного использования. Тр. III Всес. совещ. по минер. солям, АН СССР, М., 1947.
47. Валяшко М. Г. Астраханит в новосадке соляных озер. Природа, № 1, 1949.
48. Валяшко М. Г. Аномальная стратиграфия современных соляных отложений и ее причины. Природа, № 3, 1950.
49. Валяшко М. Г. Объемные соотношения жидких и твердых фаз в процессе испарения океанической воды как фактор, определяющий образование месторождений калийных солей. ДАН СССР, **LXXVII**, № 6, 1951.
50. Валяшко М. Г. Структурные особенности отложений современного галита. Минералог. сб. Львовского геол. о-ва, № 5, 1951.
51. Валяшко М. Г. Галит, основные его разности, встречаемые в соляных озерах, и их структура. Тр. ВНИИ галургии, вып. **XXIII**, 1952.
52. Валяшко М. Г. Классификационные признаки соляных озер. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIII, 1952.
53. Валяшко М. Г. Физико-химическое исследование режима оз. Индер. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIII, 1952.
54. Валяшко М. Г. Экспериментальное исследование процессов метаморфизации. Определение основных понятий и выбор методики исследования. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIII, 1952.
56. Валяшко М. Г. Общие закономерности формирования химического состава природных вод. Гидрохимические материалы, вып. XXI, 1954.
57. Валяшко М. Г. Роль растворимости в формировании химического состава природных вод. ДАН СССР, **XCIX**, № 4, 1954.
58. Валяшко М. Г. Основные химические типы природных вод и условия их образования. ДАН СССР, **102**, № 2, 1955.
59. Валяшко М. Г. Основы галографического анализа. Тезисы докл III совещ. по физ.-хим. анализу. М., 1955.
60. Валяшко М. Г. Геохимия брома в процессах галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического и поискового критерия. Геохимия, **1**, вып. 6, 1956.
61. Валяшко М. Г. Геохимия месторождений калийных солей. Вопросы геол. агрономич. руд., АН СССР, М., 1956.
62. Валяшко М. Г. Метод установления генезиса соляных пород по их химическому составу и его применение к месторождениям Предкарпатья. Вопросы минер. осад. образований, кн. 3 и 4. Львов, 1956.
63. Валяшко М. Г., Буланов К. П., Коробочкина Т. В., Куксова М. А. Физико-химическое изучение растворимости полигалита в воде и растворах поваренной соли. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIV, 1952.
64. Валяшко М. Г. и Корененко О. М. Гидрохимические поисковые

признаки калийных месторождений. Гидрохимич. материалы. XVIII, 1950.

65. Валяшко М. Г. и Лепешков И. Н. Урало-Эмбенская физико-химическая соляная экспедиция. Сб. экспедиции АН СССР в 1933 г., Л., 1934.

66. Валяшко М. Г. и Мандрыкина Т. В. Бром в соляных отложениях как генетический поисковый признак. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIII, 1952.

67. Валяшко М. Г. и Нечаева А. А. Экспериментальное исследование условий образования полигалита. Минералогич. сб. Львовск. геол. о-ва, № 6, 1952.

68. Валяшко М. Г., Нечаева А. А. и Поленова Т. Б. Соляные озера Джамбульской области. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIV, 1952.

69. Валяшко М. Г., Нечаева А. А. и Пельш Г. К. Экспериментальное исследование процесса метаморфизации ионом кальция разбавленных растворов сульфатного типа. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVII, 1953.

70. Валяшко М. Г. и Пельш Г. К. Метаморфизация насыщенных сульфатных растворов бикарбонатом кальция. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIII, 1952.

71. Валяшко М. Г. и Петрова Е. М. Метаморфизация ионом кальция соляных вод карбонатного типа. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIII, 1952.

72. Валяшко М. Г. и Розенкевич Т. В. Своеобразная форма кристаллизации галита на поверхности новосадки оз. Индер. Бюл. Ин-та галургии, № 1—2, 1940.

73. Валяшко М. Г. и Роскина Р. С. Исследование условий получения хлористого калия вымораживанием. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVII, 1953.

74. Валяшко М. Г. и Соловьева Е. Ф. Исследование метастабильных равновесий в системе $2Na^{\cdot}$, $2K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $SO''_4$, $2Cl'$, $H_2O'$. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXI, 1950.

75. Валяшко М. Г. и Соловьева Е. Ф. О кристаллизации сильвина при испарении морской воды. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVII, 1953.

77. Вальтер Иоганн. Законы образования пустынь. Библ. естествозн. Изд. Брокгауз и Эфрон, СПб., 1911 (нем. оригинал — 1903 г.).

78. Вант-Гофф Я. Г. Океанические соляные отложения. Русск. перев. под ред. А. В. Николаева. Химтеоретиздат, М.—Л., 1936.

79. Васильев Г. А. Воды речек как источник накопления солей в озере Эльтон. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVIII, 1953.

80. Васильев Г. А. Термический режим донной рапы верхнего пласта соли оз. Эльтон. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVIII, 1953.

81. Васильев Г. А. Четвертичные отложения оз. Эльтон и история их образования. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXX, 1955.

82. Васильев Г. А. Гидрохимическая характеристика поверхностных рассолов оз. Эльтон. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.

83. Вахрамеева В. А. О генезисе пестрых сильвинитов Верхне-Камского месторождения. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIX, 1954.

84. Вахрамеева В. А. К стратиграфии и тектонике Верхне-Камского месторождения. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.

85. Вахрамеева В. А. К минералогии и петрографии соляных отложений залива Кара-Богаз-Гол. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.

87. Вериго А. О характере соляной массы в рапе Куяльницкого и Хаджибейского лиманов. Горн журнал, **III**, 1880.
88. Вернадский В. И. Очерки геохимии. ОНТИ, Л., 1934.
89. Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II; История природных вод, ч. I, вып. 1, 2, 3. Химтеоретиздат, М.—Л., 1933—1935.
90. Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Изд-во АН СССР. М. — Л., 1932.
91. Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. Успехи химии, **13**, № 1, 1944.
92. Виноградов А. П. О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. ДАН СССР, **44**, № 2, 1944.
93. Виноградов А. П. Геохимическая история кислорода и фотосинтез. Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 1947.
94. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд-во АН СССР, М., 1950 (изд. 2, 1957).
95. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. Геохимия, № 1, 1956.
96. Виноградов А. П., Ронов А. Б. и Ратынский В. М. Изменение химического состава карбонатных пород русской платформы. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1952.
97. Виноградов А. П. и Ронов А. Б. Эволюция химического состава глин русской платформы. Геохимия, № 2, 1956.
98. Висягин Н. И. К вопросу интенсификации процесса тенардитизации мирабилита. ДАН СССР, 78, № 4, 1951.
99. Виталь Д. А. Современные известняково-магнезиальные конкреции и оолиты озер Кулундинской степи. Бюл. Моск. о-ва испыт. природы, отд. геол., № 2, 1948.
100. Вологдин А. Г. Геология восточных Карпат и Предкарпатья. Советская геология, № 4, 1940.
101. Воронков П. П. Формирование химического состава поверхностных вод. Гидрометеоиздат, Л., 1955.
102. Воронова М. Л. Некоторые данные по петрографии соленосной толщи нижнего кембрия Восточной Сибири. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIX, 1954.
103. Гаркема В. М. Описание соляных озер восточного побережья Каспийского моря. Горн. журнал, **II**, № 6, 1884.
104. Гаркема В. М. Очерк месторождения соли и добыча ее в Астраханской губернии. Астрахань, 1890.
105. Гаркема В. М. Соляные озера Уральской области. Горн журн., **I**, кн. 3, 1894.
106. Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв, изд. 2. Л., 1929.
107. Герасимов А. П. Каменная соль и соляные озера. Естеств. произв. силы России, **IV**. Полезные ископаемые, вып. 35. Изд-во АН СССР. Л., 1924.
108. Герасимов И. П. и Иванова Е. Н. К вопросу о континентальном соленакоплении. Тр. Почв. ин-та АН СССР, **IX**, 1934.
110. Герасимова В. В. Геологическое строение, литология и условия формирования соленосной толщи Яр-Бишкадака. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.
111. Гладцин И. Н. Изв. Всес. геол.-развед. объединения, вып. 79, 1932.
112. Глазовская М. А. Эоловые мелкозернистые накопления на ледниках хребта Терской Ала-Тау. Тр. Ин-та геогр., вып. XLIX. 1952.
113. Глушко В. В. Очерк геологической истории Предкарпатского краевого прогиба. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.

114. Гмелин С. Г. Путешествие по России для исследования трех царств природы, ч. II. СПб., 1783.
115. Годлевский М. Н. и Иванов А. А. Люнебургит из Стебниковского месторождения калийных солей. ДАН СССР, **32**, № 5, 1941.
116 Гольдшмидт В. М., Берман Г., Гауптман Г. и Петерс К. К геохимии щелочных металлов. 1933. Русск. перев. в кн В. М Гольдшмидта «Сборник статей по геохимии редких элементов». ОНТИ, М.—Л., 1938.
117. Горбов А. Ф. Образование тенардита в озерах Кулундинской степи. ДАН СССР, **74**, № 5, 1950.
118. Горбов А. Ф. О зонал ности химического состава вод в Кулундинской степи. ДАН СССР, **81**, № 5, 1951.
119 Горбунов В. Д. Испарение летней рапы оз. Кучук. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIV, 1952.
120. Горкун О. П. К стратиграфии верхневоротыщенской свиты северо-запада Украинской части Предкарпатского прогиба. ДАН СССР, **91**, № 1, 1953.
121. Грабовская О. А. Солевые равновесия в сероземных почвах Вахшской долины. Тр. Таджикск. фил. АН СССР, **XX**, 1949.
122. Грабовский Р. И. О природе происхождения атмосферных ядер конденсации. Автореф. диссерт., ЛГУ, 1951.
123. Данильченко П. Т. Озеро Донузлав. Тр. Крымского н.-иссл ин-та, **III**, вып. 2, 1932.
124 Данильченко П. Т., Равич М. И. О щелочности природных рассолов морского происхождения. Тр. Крымск. н.-иссл. ин-та, **I**, вып. 2, 1927.
125 Данильченко П. Т. и Спиро Н. С. О законе изменения коэффициента карбонизации в Мировом океане. Изв. АН СССР, отд. мат и ест. наук, № 10, 1933.
126. Дзенс-Литовский А. И. Полигональные отдельности на соляных озерах. Вестн. Всес. геол.-развед. объед., № 3—4, 1932.
127. Дзенс-Литовский А. И. Геология района Сакского озера. Сб «Саки — курорт». Изд-во Крымской АССР. Симферополь, 1935.
128. Дзенс-Литовский А. И. Геологический возраст донных соленых отложений минеральных озер. Природа, № 12, 1936.
129. Дзенс-Литовский А. И. Минеральные озера СССР, их типы и географическое распределение. Природа, № 11—12, 1938.
130. Дзенс-Литовский А. И. Первая садка поваренной соли на Кара-Богаз-Голе. Природа, № 11, 1940.
131. Дзенс-Литовский А. И. Минеральные озера СССР. Пробл. физич. географ., вып. XVII, 1951.
132. Дзенс-Литовский А. И. Минеральные озера Илецкого соляного купола и их термический режим. Тр. Лабор. озероведения АН СССР, **II**, 1953.
133. Дзенс-Литовский А. И. О формировании и классификации подземных вод соляных месторождений и соляных озер. Советская геология, № 44, 1953.
134. Дзенс-Литовский А. И. Ветровой вынос солей и соляные бури Тр. Лабор. озероведения АН СССР, **III**, 1954.
135 Дзенс-Литовский А. И. Динамика слоя новосадки на самосадочных соляных озерах. Тр. Лабор. озероведения АН СССР, **III**, 1954.
136 Дзенс-Литовский А.И. Геологическое прошлое и настоящее Кара-Богаз-Гола. Докл. на ежегодн. чтениях памяти Л. С. Берга. I—III, 1952—54. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1956.

137. Дзенс-Литовский А. И. и Бергман А. Г. Оз. Денгиз-Куль и его геологическое прошлое. Минер. ресурсы Ср. Азии. ОНТИ, 1935
138. Дзенс-Литовский А. И., Еловская Л. В. и Гаркави М. Ю. Геология донных отложений и гидрохимический режим Кургузульской бухты и Сартасского залива Кара-Богаз-Гола. Тр. Ин-та геологии АН Туркменской ССР, **I**, 1956.
139. Дзенс-Литовский А. И., Дзенс-Литовская Н. Н. Калий в минеральных озерах. Бюл. Ин-та галургии, № 8, 1939.
140. Дзенс-Литовский А. И., Толстихин Н. И. Карта минеральных вод СССР. Госгеолиздат, М. — Л., 1946.
141. Дзенс-Литовская Н. Н. Калий и его миграция в коре выветривания. Природа, № 12, 1939.
142. Дзенс-Литовская Н. Н. О роли литофильной растительности в процессах выветривания и минерального осадкообразования. Вестн. ЛГУ, № 6, 1948.
143. Дорохов В. Я. Озинское месторождение калийно-магнезиальных солей. За недра Волго-Прикаспия, вып. I, 1940.
144. Дубинина В. Н. К минералогии и петрографии Верхне-Камского месторождения. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIX, 1954.
145. Дубинина В. Н. и Яржемский Я. Я. К вопросу о фациальных переходах в соляной толще Верхне-Камского месторождения. ДАН СССР, **90**, № 6, 1953.
146. Ефремов Н. Н. Исследование грязи, рапы и соли оз. Эльтон. Изв. Петроградск. Полит. ин-та отд. техн. естеств. и матем. наук, XXVII, 1918.
147. Здановский А. Б. и Рябчиков Д. И. Изменение состава рапы оз. Аиж-Булат при охлаждении и изотермическом испарении при +25°. Журн. прикл. химии, 8, вып. 6, 1935.
148. Здановский А. Б., Ляховская Е. И. и Шлеймович Р. Э Справочник по растворимости солевых систем, т. I, 1953; т. II, 1954. Госхимиздат, Л.—М.
149. Здановский А. Б. и Рябчиков Д. И. Мирабилитовое озеро Аиж-Булат. Изв. сект. физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, **XIII**, 1940.
150. Иванов А. А. К вопросу о генезисе сильвинита Верхне-Камского месторождения калийных солей. Зап. Рос. Минер. о-ва, **61**, № 2, 1932.
151. Иванов А. А. Итоги работ по разведке Верхне-Камского месторождения калийных солей. Тр. Всес. геол.-разв. объед. НКТП СССР, вып. 345, 1933.
152. Иванов А. А. Калийные соли Прикарпатских месторождений. Журн хим. промышл., № 12, 1945.
153. Иванов А. А. Перспективы расширения сырьевой базы Восточно-Прикарпатских месторождений калийных солей. Журн. хим. промышл., № 1—2, 1946.
154. Иванов А. А. Калийные соли в Ангаро-Ленском бассейне. Зап. Всес минер. о-ва, **79**, № 4, 1950.
155. Иванов А. А. Некоторые данные к петрографической характеристике терригенных пород соляных залежей Вост. Прикарпатья и Закарпатья. Зап. Всес. мин. о-ва, **80**, № 2, 1951.
156. Иванов А. А. Основы геологии и методика поисков, разведки и оценки месторождений минеральных солей. Тр. ВСЕГЕИ. Госгеолиздат, 1953.
157. Иванов П. Т. Опыт химического и петрографического исследования сакской лечебной грязи по слоям. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **IV**, вып. 2, 1930.

158. Игнатович Н. К. О закономерностях распределения и формирования подземных вод. ДАН СССР, **XLV**, № 3, 1944.
159. Игнатович Н. К. О гидрогеологической классификации геоструктурных элементов. ДАН СССР, **49**, № 4, 1945.
160. Ильинский В. П. Щелочность соляных рассолов Сакского озера Журн. хим. промышл., № 7—8, 1928.
161. Ильинский В. П. Получение хлористого натрия в процессе испарения морской воды. Сб. работ Гос. ин-та прикл. химии, вып. 40, 1948.
162. Ильинский В. П. Получение хлористых и сернокислых солей магния и калия и рассолов для производства брома. Сб. работ Гос ин-та прикл. химии, вып. 40, 1948.
163. Ильинский В. П., Клебанов Г. С. и Бадер Ф. Ф. Соляное озеро Куули. Тр. Солян. лабор. АН СССР, вып. III, 1932.
164. Ильинский В. П. и Сагайдачный А. Ф. Политермическая область кристаллизации $NaCl \cdot 2H_2O$ в системе $2NaCl + MgSO_4$. Журн. общ. химии, **I**, вып. 5, 1932.
165. Исаченко Б. Л. Биогенные процессы в озерах Кулундинской степи. Тр. Кулунд. экспед. АН СССР 1931—33 гг., ч. I, 1934.
166. Кашкаров О. Д. Условия садки из рапы Михайловских содовых озер. Бюл. Ин-та галургии, № 4, 1938.
167. Кашкаров О. Д. К вопросу о скорости растворения донных отложений в соляных озерах. Бюл. Ин-та галургии, № 5, 1938.
168. Кашкаров О. Д. Законы солнечного испарения соляных растворов по наблюдениям в Кулундинской степи. Бюл. Ин-та галургии, № 6, 1938.
169. Кашкаров О. Д. Садка солей в соляных озерах Сибири. Бюл. Ин-та галургии, № 1—2, 1940.
170. Кашкаров О. Д. Поверхностная рапа соляных озер и ее изменения во времени. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.
171. Кашкаров О. Д. Садка солей в соляных озерах. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.
172. Клочко М. А. Соляные водоемы района Большой Эмбы и некоторые вопросы миграции солей. Природа, № 5, 1937.
173. Клочко В. А К вопросу о запасах солей оз. Эльтон. Журн. прикл химии, **X**, № 5, 1937.
174. Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв, т. I. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1946.
175. Ковда В. А. Геохимия пустынь СССР. Докл. на V Междунар. Конгрессе почвоведов. Изд-во АН СССР, 1954.
176 Ковда В. А., Егоров В. В., Морозов А. Г., Лебедев Ю. П. Закономерности процессов соленакопления в пустынях Арало-Каспийской низменности. Тр. Почв. ин-та АН СССР им. Докучаева, 44, 1954.
177 Кореневский С. М. Геологические условия формирования неогеновых соляных залежей предгорьев Карпат. ДАН СССР, 88, № 6, 1953.
178. Кореневский С. М. О структурных особенностях сингенетических и диагенетических изменениях отложений галита и сильвина. Зап Всес. минер. о-ва, 83, № 1, 1954
179. Кореневский С. М. К стратиграфии калиеносной свиты Калуш-Голынского района. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.
170. Кореневский С. М. Условия формирования соленосных отложений и калийных залежей в междуречье Стрыя и Быстрицы Надворнянской. Вопр. минер. осад. образ., кн. 3 и 4. Львов, 1956.

181. Кореневский С. М. Геологические структуры полей калийных залежей Калуш-Голынского месторождения. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.
182. Кореневский С. М. Новые данные по калиеносности Прикарпатья. Вопр. геол. агрономич. руд. Изд-во АН СССР, М., 1956.
183. Кореневский С. М., Лобанова В. В. Нинюв-Моршинский калиеносный район. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXX, 1955.
184. Коробцова М. С. О каменной соли из Калушского месторождения Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, № 2, 1948.
185. Коробцова М. С. Люнебургит из Стебника. Минералогич. сб Львовск. геол. о-ва, № 3, 1949.
186. Коробцова М. С. Каннит из соленосных залежей Прикарпатья Минер. сб. Львовск. геол. о-ва, № 5, 1951.
187. Коробцова М. С. Полигалит из Прикарпатских соляных месторождений. Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, № 7, 1953.
188. Коробцова М. С. О карналлите из Прикарпатья. Минер. сборн. Львовск. геол. о-ва, № 8, 1954.
189. Коробцова М. С. Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья. Вопр. минерал. осад. образ., кн. 2. Львов, 1955.
190. Королев В. Ф. Тр. Солян. лабор. АН СССР (ВНИИ галургии), вып. 15, 1937.
191. Косыгин Ю. А. Соляная тектоника платформенных областей. Гостоптехиздат, Л., 1950.
192. Кришнан М. С. Геология Индии и Бирмы. ИЛ, М., 1954.
193. Кротов Б. П. О необходимости физико-химического изучения реакции. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **III**, № 2, 1927.
194. Курнаков Н. С. Метаморфизация рассолов Крымских соляных озер Зап. Всеросс. Минер. о-ва, 2 сер., **34**, 1896.
195. Курнаков Н. С. Об условиях выделения глауберовой соли в Карабогазе. Зап Всеросс. Минер. о-ва, 2 сер., **38**, 1900.
196. Курнаков Н. С. Годичный цикл Перекопских соляных озер. Журн. Русск. физ. хим. о-ва, **XXII**, Протокол засед. отдел. хим., от 4/II—1926 г.
197. Курнаков Н. С. Солевые ресурсы и принцип их использования. Химия и соц. стр-во, вып. 5, 1932.
198. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ, изд. 4-е. Изд-во АН СССР, Л.—М., 1940.
199. Курнаков Н. С., Бокий Г. Б. и Лепешков И. Н. Каннит и полигалит в соляных месторождениях Советского Союза. ДАН СССР, **XV**, № 6—7, 1937.
200. Курнаков Н. С, Валяшко М. Г. Физико-химический годичный цикл соляных озер. Тезисы докл. I Всес. конф. по физ.-хим. анализу. Л., 1933.
201. Курнаков Н. С., Дзенс-Литовский А. И., Кузнецов В. Г. и Равич М. И. Соляные озера Крыма. СОПС. М.—Л., 1936.
202. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Об условиях превращения мирабилита в тенардит в соляных озерах. Зап. Всеросс. Минер. о-ва, 2 сер., **37**, 1899.
203. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Магниевые озера Перекопской группы. Изв. Росс. акад. наук, 1917.
204. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Равновесие взаимной системы хлористый натрий — серномагниевая соль в применении к природным рассолам. Журн. Русск. физ., хим. о-ва, 50, 1918.
205. Курнаков Н. С. и Кузнецов В. Г. Метастабильные гидраты

серномагниевой соли в системе хлористый магний — серномагниевая соль — вода. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **7**, 1935.
206. Курнаков Н. С. и Лепешков И. Н. Индерское озеро как представитель нового типа хлоркалиевых озер. Сборник трудов комсомольцев, АН СССР, 1935.
207. Курнаков Н. С., Лепешков И. Н., Рябчиков Д. И. и Буялов Н. И. Калийные месторождения Южного бассейна пермского моря. Изв. АН СССР, отдел. матем. и естеств. наук, сер. хим., № 1, 1938.
208. Курнаков Н. С. и Макаров С. З. К познанию равновесий в рассолах содовых озер. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **4**, вып. 2, 1930.
209. Курнаков Н. С. и Николаев А. В. Изотерма +25° четверной системы $CaCl_2$—$MgCl_2$—NaCl—$H_2O$ и Перекопские хлоркальциевые озера. Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 1938.
210. Курнаков Н. С. и Николаев В. И. Солнечное испарение морской воды. Тр. Всеукр. соляной конференции в Одессе. Одесса, 1932.
211. Курнаков Н. С. и Николаев В. И. Солнечное испарение морской воды и озерных рассолов. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **X**, 1938.
212. Курнаков Н. С., Николаев В. И., Блюмберг Я. Б., Егоров В. С., Селиванова Н. И. и Валяшко М. Г. Годичные циклы Карабогазского залива. Тр. по комплексн. изуч. Каспийского моря. Изд-во АН СССР, вып. XI, 1940.
213. Курнаков Н. С. и Опыхтина М. А. О явлениях растворимости в системе хлористый натрий — серномагниевая соль. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **4**, вып. 2, 1930.
214. Курнаков Н. С. и Ронкин Б. Л. Соляные озера Волго-Каспийского района. Природа, № 7, 1931,
215. Курнаков Н. С., Фейгельсон И. Б. и Бергман Л. Г. Физико-химический анализ годичных циклов соляных озер. Оз. Эльтон в 1932—37 гг. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **XII**, 1940.
216. Лебединцев А. А. Физико-химическое исследование одесских лиманов. Зап. Новоросс. о-ва естествоиспыт., **XX**, вып. 2, 1896.
217. Лебединцев А. А., Шпиндлер И. Б. Труды Карабогазских экспедиций 1897 г. Отчеты Мин-ва земледелия и гос. имуществ., СПб., 1902.
218. Лемпицкий М. О. О соляных озерах и соляных промыслах Западной Сибири. Горн. журн., **I**, № 3, 1899.
219. Лепехин И. И. Дневные записки путешествия доктора и Академии наук адъюнкта Ивана Лепехина по разным провинциям Российского государства в 1768 и 1769 гг., ч. I. СПб., 1771.
220. Лепешков И. Н. Физико-химическое исследование природных калийных рассолов. Сб. научных работ комсомольцев АН СССР М., 1936.
221. Лепешков И. Н. Калийные соли западных областей Украины (Прикарпатья). Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 3, 1940.
222. Лепешков И. Н. К теории образования соляных бассейнов и кристаллизации солей в южной зоне пермского моря. Изв. АН СССР, отдел хим. наук, № 6, 1946.
223. Лепешков И. Н. Калийные соли Волго-Эмбы и Прикарпатья Изд-во АН СССР, 1948.
224. Лепешков И. Н., Бодалева Н. В. О порядке кристаллизации

солей при испарении воды Аральского моря. ДАН СССР, **83**, № 4, 1952.
226. Литвиненко В. А К петрографической характеристике Яр-Бишкадакского соляного месторождения. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIX, 1954.
227. Лобанова В. В. К петрографии калийных месторождений Восточного Прикарпатья. ДАН СССР, **66**, № 6, 1949.
228. Лобанова В. В. О генезисе лангбейнита в Прикарпатских калийных месторождениях. ДАН СССР, **88**, № 1, 1953.
229. Лобанова В. В. К петрографической характеристике пород участка Глорета у поселка Трускавец. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIX, 1954.
230. Лобанова В. В. Вопросы петрографии калийных залежей Восточного Предкарпатья. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.
231. Лобанова В. В. К петрографии калийных пород Предкарпатского передового прогиба. Вопросы минер. осад. образ., кн. 3 и 4. Львов, 1956.
232. Ловиц Т. Е. Опыт изъяснения различных явлений, которые бывают во время кристаллообразования солей. Технологич. журнал, **II**, ч. I, 1805.
233. Ломоносов М. В. Слово о рождении металлов от трясения земли. Печатано при Императ. акад. наук. в С.-Петербурге 1757. Полное собр. соч., т. V. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1954.
234. Макаров С. З. Материалы к физико-химическому изучению соляных озер Кулундинской степи. Тр. СОПС АН СССР, сер. сибирская, вып. 9. Л., 1935.
235. Макаров С. З. и Дружинин И. Г. Изотермическое испарение и вымораживание рапы оз. Эбейты. Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **9**, 1936.
236. Маноев Д. И. Калий. Сб. «Нерудные ископаемые», т. I. Изд-во АН СССР, 1926.
237. Марков К. К. Палеогеография. Географгиз, М., 1951.
238. Марковников В. В. Поездка в Астраханскую губернию и на Кавказ для исследования горько-соляных озер. Горный журнал, **II**, № 5, 1885.
239. Марковников В. В. О соляных озерах юго-восточных степей России. Изв. Моск. о-ва любит, естествозн. антропол. и этнографии, **LXV**, вып. 1; Тр. Отд. физ. наук, **III**, вып. 1, 1890.
240. Мещеряков Ю. А. Новейшая тектоника Сев. Прикаспия, Стратигр. четв. отл. и нов. тектоника Прикасп. низм. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1953.
241. Морачевский Ю. В. О химическом составе Соликамских соляных отложений. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **IV**, вып. 2, 1930.
242. Морачевский Ю. В. Геохимическое изучение Верхне-Камского месторождений калийных солей. Калий, № 7, 1933.
243. Морачевский Ю. В. Акцессорные элементы и нерастворимые остатки соликамского карналлита. Сб. «Соликамские карналлиты». ОНТИ, М. — Л., 1935.
244. Морачевский Ю. В. Очерки геохимии верхнекамских соляных отложений. Тр. ВНИИ галургии, вып. XVII, 1939.
245. Морачевский Ю. В. Условия отложения осадков в Соликамском бассейне. Бюл. Ин-та галургии, № 6—7, 1940.
246. Морачевский Ю. В. и Поленова Т. Б. Рассеянные элементы в ископаемых солях. Бюл. Ин-та галургии, № 3, 1938.

247. Морачевский Ю. В. и Поленова Т. Б. Бессульфатность верхнекамских соляных отложений. Тр. ВНИИ галургии, вып. XVII, 1939.
248. Морачевский Ю. В. и Федорова А. Н. Результаты опробования на бром ср. проб солей Соликамского месторождения. Изв. Всес. геол.-развед. объед., вып. **52**, 1932.
249. Николаев А. В. Кулундинские соляные озера и пути их освоения. Новосибирск, 1935.
250. Николаев А. В. К вопросу о речном сульфатном накоплении. Тр. Казахстанской базы АН СССР, вып. 3, 1936.
251. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1947.
252. Николаев А. В. Калий в природных водах и механизм диффузионного рассеяния элементов. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, АН СССР, **XVII**, 1949.
253. Николаев А. В. Приложение физико-химического анализа к исследованиям и использованию соляных месторождений СССР. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, АН СССР, **XVIII**, 1949.
254. Николаев А. В. и Челищева А. Г. К вопросу о первичном выделении боратов из морской воды. ДАН СССР, 28, № 6, 1940.
255. Николаев В. И. Несколько соображений и данных по вопросу о происхождении Соликамских бессульфатных калиевых месторождений. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **VII**, 1935.
256. Николаев В. И. О равновесиях бром- и калийсодержащих водных систем в связи с вопросами промышленного использования соликамских сильвинитов на бром. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **VII**, 1935.
257. Николаев В. И. и Блюмберг Я. Б. Пути кристаллизации солей из карабогазских рассолов в связи с вопросами прогноза гидрохимического режима. Тр. по компл. изуч. Касп. моря. Изд-во АН СССР, 1940.
258. Николаев В. И., Буялов Н. И., Лепешков И. Н. К вопросам генезиса соляных отложений. Изв. АН СССР, отдел. мат. и естеств. наук, сер. химич., № 2, 1937.
259. Николаев В. И. и Валяшко М. Г. Сакское озеро. Природа, № 1, 1929.
260. Николаев В. И. и Винтовкина Н. П. Поле изотерм совместной кристаллизации хлористого натрия и эпсомита. Журн. прикл. химии, **VII**, вып. 1—2, 1934.
261. Николаев В. И. и Кузнецов Д. И. Соляные озера дельты Волги. Тр. СОПС АН СССР, сер. Волго-Касп., вып. I, 1935.
262. Николаев В. И., Кузнецов Д. И. и Бокий Г. Б. К познанию условий образования и природы астраханита. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **VII**, 1935.
263. Николаев В. И. и Лепешков И. Н. Бромные равновесия Индерского озера в связи с вопросом о переделе накопления брома в сильвинитовых щелоках. Калий, № 9, 1937.
264. Николаев В. И., Грицевич Е. В., Стяжкина Е. Г. и Руденко Е. И. К вопросу о происхождении и составе астраханита. Лабильные поля кристаллизации хлористого натрия и эпсомита. Журн. прикл. хим., **V**, вып. 6—7, 1932.
265. Николаев В. И. и Петрова Е. М. К вопросу о получении брома из сильвинитовых щелоков. Калий, № 8, 1935.
266. Николаев В. И. и Степанов Б. И. Изотермическое испарение рапы озер Дошшешак и Бекеш-Сор. Журн. прикл. хим., **VI**, вып. 3, 1933.

267. Николаев В. И. и Фрадкина Х. Б. Изотермическое испарение вод Аральского моря. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **XVII**, 1949.
268. Никольский Б. П. и Парамонова В. И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором. Успехи химии, **VIII**, вып. 10, 1939.
269. Паллас П. С. Путешествие по разным провинциям Российской империи, ч. I, 1773; ч. II, кн. 1—2, 1786; ч. III, кн. 1 и 2, 1788. СПб.
270. Паллас П. С. Начертание о приготовлении в великом количестве в степях около Каспийского моря так называемой соды. Собр. соч., ч. X, 1793.
271. Палей П. Н. Сульфидно-карбонатные равновесия в минеральных водах. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **IX**, 1936.
272. Палей П. Н. О принципах оценки газовых вод. Сб. физико-химия минер. вод и лечебн. грязей. Изд. Гос. центр. ин-та курортологии. М., 1937.
273. Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР им. Саваренского, **III**, 1948.
274. Пельш А. Д. О восстановлении сульфатов в воде Каспийского моря. Тр Солян. лабор. АН СССР (ВИГ), вып. V, 1936.
275. Пельш А. Д. Динамика десул. фатизационного процесса. Тр. Солян. лабор. АН СССР (ВИГ), вып. XIV, 1937.
276. Пельш А. Д. О «биологической зоне» сакской грязи. Микробиология, **VI**, вып. 8, 1937.
277. Пельш А. Д. О фотосинтезирующих серобактериях восточного бассейна Сакского озера. Микробиология, **VI**, вып. 9, 1937.
278. Пельш А. Д О неоднородности жидкой фазы ила. Уч. записки ЛГУ, № 30, 1939.
279. Пельш А. Д. Концентрированные магнийхлоридные рассолы бассейного хозяйства в Кара-Богаз-Голе. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIV, 1952.
280. Пельш А. Д. Состав рапы и кристаллизации астраханита в заливе Кара-Богаз-Гол в 1943—1945 гг. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIII, 1952.
281. Пельш А. Д. Квадратная диаграмма для изображения пятерной взаимной водной системы. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVII, 1953.
282. Пельш А. Д. Политерма растворимости сульфата натрия и магния в интервале от —5 до +35°. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVII, 1953.
283. Пельш А. Д. Диаграмма водной взаимной системы $Na_2SO_4 + MgCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + MgSO_4$ при 25° и при 0°, 2,5 и 5°. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVII, 1953.
284. Пельш Г. К. и Валяшко М. Г. Экспериментальное изучение процесса метаморфизации насыщенных растворов хлоридного типа. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXVII, 1953.
285. Первольф Ю. В. Илы и условия их образования в соляных озерах Крыма. Тр. Лабор. озероведения АН СССР, **II**, 1953.
286. Першке Л. Соляные озера северного побережья Черного моря и основания для рациональной их разработки. Горн. журн., **I** и **III**, 1880; **X**, 1888.
287. Петров Н. П. Литология верхнеюрской соленосной формации юго-западного Гиссара. Тр. Ин-та геол. АН Узб ССР вып. IX, 1953.
288. Петров Н. П. Геологические условия проявлений калийных солей в Средней Азии. Вопр. геол агрономич. руд. Изд-во АН СССР, М., 1956.

289 Петров Н. П. О карналлитах соляной толщи в юго-западных отрогах Гиссарского хребта. Зап. Узб. Отд. Всес. мин о-ва вып II, 1951.
290. Петрова Е. М. Взаимодействие рассолов карбонатного типа с растворами солей кальция и магния. Автореф. канд. дисс. М., 1953.
291. Писарчик Я. К. Новые данные о составе глинистого вещества карбонатно-глинистых отложений нижнего кембрия Иркутского амфитеатра. Материалы ВСЕГЕИ, ЛИТОЛОГИЯ, вып. I, 1956.
292. Подкопаев Н. И. и Ронкин Б. Л. Труды Карабогазских экспедиций 1909, 1921—26 гг. и 1927 г. Сб. «Карабогаз и его промышленное значение». 3-е дополн. изд., Л., 1931.
293. Полынов Б. Б. Кора выветривания, ч. I. Изд-во АН СССР, Л., 1934.
294. Посохов Е. В. Об опреснении соляных озер Северного Казахстана. Вестн. АН Каз ССР, № 3, 1947.
295. Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. Изд. АН СССР, М., 1955.
296. Преображенский П. И. и Поленова Т. Б. Соляные месторождения Ишимбаевского нефтеносного района. Бюл. Ин-та галургии. № 4—5, 1939.
297. Преображенский П. И. Геологоразведочные работы на калий в Соликамском и Березниковском районах за период с 1/X—25 г. по 1/X—27 г. Мат. по общ. и пр. геол., вып. 126, 1929.
298. Равич М. И. Некоторые данные о влиянии грунта на состав рапы соляных озер. Тр. Крымск. научно-исслед. ин-та, вып. 2, 1927.
299. Равич М. И., Левина Е. Ю. Изотермическое испарение рапы Романинской Канавы. Журн. прикл. химии, 4, вып. 7—8, 1931.
300 Радищев В. П. К гидрохимии озера Эльтон. Работы Волжск. биол станции, **XI**, № 1, 1930.
301. Радищев В. П. К изучению Индерского озера. Работы Волжск биол. станции, **XI**, № 1, 1930.
302. Радищев В. П. О методах изображения пятерных взаимных систем. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **IX**, 1938.
303. Радищев В. П. Изображение диаграммы пятерной водной системы из 6 солей. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **XI**, 1938.
304. Радищев В. П. О применении геометрии четырех измерений к построению равновесных физико-химических диаграмм. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **XV**, 1947.
305. Разумовская Е. Э., Бриммер Н. К. Геологическая характеристика соляных месторождений Иркутской области (районы Тайшетский, Казачинско-Ленинский и Усть-Кутовский). ВСЕГЕИ, Л., 1946.
306. Ронкин Б. Л. Натронные озера Египта. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **VI**, 1933.
307. Рыковсков А. Е. Проблема бессульфатности Соликамского калийного месторождения. Тр. Главн. геол.-развед. управления, вып. 43, 1932.
308. Рыковсков А. Е., Нещадимова-Неклявз И. М. Исследование реакции Гайдингера. Тр. I Совещ. химиков ГГГРУ, 1931.
309. Рухин Л. Б. Основы литологии. Гостоптехиздат, Л. — М., 1953.
310. Сагайдачный А. Ф. Калийные и магнезиальные соли Сакского озера. Тр. ГИПХа, 1926.
311. Сагайдачный А. Ф. Введение в изучение иловых отложений. Госхимтехиздат, Л., 1933.
312. Сагайдачный А. Ф. К вопросу образования карбонатов в соляных озерах. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **VI**, 1933.

313. Самойлов Я. В. Химический состав цехштейнового моря. Изв. Росс. АН, 15, вып. 6, 1921.
314. Сауков А. А. Геохимия, изд. 2. М., 1951.
315. Селиванов Л. С. О составе мути Карабугазского залива. ДАН СССР, **XVI**, № 9, 1937.
316. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
317. Соляные ресурсы СССР. I. Соляные месторождения Европейской части СССР. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1945.
318. Степанов Б. И. и Николаев В. И. Годичные циклы корневых соляных озер. Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, 1938.
319. Страхов Н. М. Геология кунгура Ишимбаевского нефтеносного горизонта. Матер. к позн. геол. строения СССР, изд. Моск о-вом испыт. природы нов. сер., 5(9). М., 1947.
320. Страхов Н. М. К теории соляной тектоники. ДАН СССР, **47**, № 6, 1947.
321. Страхов Н. М. Распределение железа в морских и озерных водоемах и факторы его контролирующие. Изв. АН СССР, сер. геол. № 3, 1948.
322. Страхов Н. М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. Тр. Ин-та геологич. наук АН СССР, вып. 124, сер. геол., № 45, 1951.
323. Страхов Н. М. Закономерности возникновения и распределения осадочных полезных ископаемых. Природа, № 4, 1954.
324. Страхов Н. М. Общая схема осадкообразования в современных морях и озерах малой минерализации. В кн. «Образование осадков в современных водоемах». Изд-во АН СССР, М., 1954.
325. Страхов Н. М. Осадки крупных внутриконтинентальных водоемов СССР и процессы их образования. В кн. «Образование осадков в современных водоемах». Изд-во АН СССР, М., 1954.
326. Страхов Н. М. К познанию диагенеза. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4, Львов, 1956.
327. Страхов Н. М. Типы осадочного процесса и формации осадочных пород I. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1956.
328. Страхов Н. М. Типы осадочного процесса и формации осадочных пород II. Изв. АН СССР, сер. геол. № 8, 1956.
329. Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева Л. М. и др. Образование осадков в современных водоемах. Изд-во АН СССР, М., 1954.
330. Страхов Н. М. и Старынкевич-Борнеман И. Д. К геохимии стронция, брома и бора в осадочных породах. Сб. памяти А. Е. Ферсмана. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1947.
331. Сулин В. А. Условия образования и основы классификации природных вод, ч. I. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1948.
332. Тагеева Н. В. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов Сб. «Вопросы изучения подземных вод». Изд-во АН СССР, М., 1955.
333. Толстихин Н. И. Климатическая зональность артезианских вод Зап. Лен. горн. ин-та Геологоразвед. дело, **XXIX**, вып. 2, 1953.
334. Тычино Я. И. и Валяшко М. Г. Испарение с поверхности новосадки галита на оз. Индер. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIV, 1952.
335. Уразов Г. Г. Порядок отложения солей калиевого Соликамского месторождения с точки зрения путей кристаллизации четверной

системы. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, **IV**, вып. 2, 1930.
336. Федченко Г. П. О самосадочной соли и соляных озерах Каспийского и Азовского бассейнов. Изв. о-ва любит. естествозн., антропол. и этнографии, V, вып. 1. М., 1870.
337. Фейгельсон И. Б. Годичный цикл оз. Эльтон. Тр. ВНИИ галургии, вып. **XVI**, 1939.
338. Фейгельсон И. Б., Бергман А. Г. Физико-химический анализ равновесной системы $2NaCl + MgSO_4$. Тр. ВНИИ галургии, вып. XVI, 1939.
339. Фейгельсон И. Б. и Кожевникова А. А. Годичный цикл оз. Индер. Бюл. Ин-та галургии, № 10—11, 1939.
340. Ферсман А. Е. К геолого-минералогическому исследованию Сакского озера. Материалы комиссии по изуч. естеств. произв. сил (КЕПС) АН СССР, 28. Петроград, 1919.
341. Ферсман А. Е. Геохимия, т. I, II, 1933; т. III, 1935. Ленгосхимиздат.
342. Ферсман А. Е. Геохимия, т. IV. Л., 1939.
343. Фивег М. П. О годовом цикле седиментации калийных солей Верхнекамского месторождения. ДАН СССР, **61**, № 6, 1948.
344. Фивег М. П О геологических особенностях формирования соляных толщ. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIII, 1952.
345. Фивег М. П. О длительности накопления соляных толщ. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIX, 1954.
346. Фивег М. П. Об условиях формирования верхнекамской соленосной серии. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXX, 1955.
347. Фивег М. П. Условия образования месторождений калийных солей. Бюл. Моск. о-ва испыт. природы, **XXX**, вып. 3, 1955.
348. Фивег М. П. Геологическая обстановка седиментационного этапа образования соленосных формаций. Вопросы минерал. осадочн. образований, кн. 3 и 4. Львов, 1956.
349. Фивег М. П. О некоторых задачах геологического изучения калийных месторождений. Вопросы геол. агрономич. руд. Изд-во АН СССР. М., 1956.
350. Фивег М. П. Типы солеродных бассейнов. Тр. ВНИИ галургии вып. XXXII, 1956.
351. Фивег М. П. Геологические условия седиментации соленосных формаций и их калийных горизонтов. Докл. XX геол. Конгр. в Мексике, 1956.
352. Фишер В. М. Исследование над пересыщенными растворами солей. М., 1913.
353. Ходьков А. Е. О происхождении замещенных зон на Верхнекамском месторождении. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXXII, 1956.
354. Чирвинский П. Н. Петрохимические отношения карналлитовых и сильвинитовых фаций в Верхнекамском месторождении. Зап. Всес. минер. о-ва, ч. 72, № 2, 1943.
355. Чирков С. К. Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов. Тр. Уральского филиала АН СССР, вып. V. Свердловск, 1935.
356. Чирков С. К. Распределение брома в водно-сильвинитовой системе. Калий, № 10, 1935.
357. Чирков С. К. Распределение брома между кристаллами и растворами KCl и KBr. Журн. прикл. химии, **12**, вып. 2, 1939.
358. Чирков С. К. Твердые растворы галогенидов калия, натрия и магния. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **XVI**, вып. 3. 1948.

359. Чирков С. К., Шнее М. С. К вопросу о влиянии примесей на распределение веществ при их кристаллизации. Калий, № 9, 1936.
360. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1955.
361. Шлезингер Н. А. и Зоркин Ф. П. О выделении смешанных кристаллов хлористого и бромистого натра из водных растворов Проблемы оз. Эльтон, вып. I. 1935.
362. Шлезингер Н. А. и Зоркин Ф. П. О выделении смешанных кристаллов хлористого и бромистого натрия из водных растворов Уч. зап. Саратовского гос. ун-та, 1935,
363. Шлезингер Н. А., Зоркин Ф. П., и Ларина А. П. Химический состав озинских солей. Уч. зап. Саратовского гос. ун-та, XV. вып. 1, 1940.
364. Шлезингер Н. А., Зоркин Ф. П. и Новоженова Л. В О распределении брома между кристаллами и раствором хлористого и бромистого калия. Журн. прикл. химии, **II**, вып. 9, 1938.
365. Шнитников А. В. Общие черты циклических колебаний уровня озер и увлажнения территории Евразии в связи с солнечной активностью. Бюл. Комиссии по исследованию солнца, № 3—4(17—18), 1949.
366. Шнитников А. В. Внутривековые колебания уровня степных озер Западной Сибири и Северного Казахстана и их зависимость от колебания солнечной активности. Тр. Лабор. озероведения АН СССР, **I**, 1950.
367. Шнитников А. В. О внутривековых колебаниях уровня степных озер на юго-востоке центральной Европейской части СССР. Тр Лабор. озероведения АН СССР, **II**, 1953.
368. Шостакович В. Б. Иловые отложения Сакского озера как летописи климата. Сб. «Саки — курорт», вып. I. Изд-во Крымской АССР, Симферополь, 1935.
369. Щербина В. В. Химия процессов минералообразования в осадочных породах. Вопросы минер. осад. образов., кн. 3 и 4. Львов, 1956.
370. Щербина В. Н. Глауберит в третичных соленосных отложениях северного Тянь-Шаня. ДАН СССР, **63**, № 4, 1948.
371. Щербина В. Н. Глауберит, глауберитовая порода и их кора выветривания. Изд-во Кирг. фил. АН СССР, Фрунзе, 1952.
372. Щукарев С. А. и Толмачева Т. А. Коллоидо-химическая теория соляных озер. Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, **62**, 1930.
373. Щукарев С. А. Попытка общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения. Тр. Гос. ин-та курортологии, **V**, 1934.
374. Щукарев С. А. Сульфидные воды СССР. Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей». Изд-во Центральн. Ин-та курортологии, М., 1937.
375. Щукарев С. А. Химическая характеристика сакской рапы и лечебной грязи. Сб. «Саки — курорт», вып. I. Изд-во Крымской АССР, Симферополь, 1935.
376. Щукарев С. А., Пастак С. А., Исследование рапы Сакского озера (годичный цикл). Сб. «Саки — курорт», вып. I. Изд-во Крымской АССР, Симферополь, 1935.
377. Эпштейн В. В. О метаморфизации материковых минеральных озер Гидрохимические материалы, **XI**, 1940.
378. Якимов М. Н. Изотермическое испарение рапы озер Кулундинской степи при 25°. Тр. Первой конференции физиков Зап. Сибири, секц. физ.-хим. и угля, вып. 5, 1935.

379. Якимов М. Н., Григорьева А. А. и Куликова Е. И. Изотермическое испарение рапы озер Б. Ярового, Эбейты и Кулундинского. Изв. Сибирск. химико-технологич. ин-та, 3, вып. 1, 1934.

380. Якимов М. Н. и Куликова Е. И. Изотермическое испарение рапы озера Кучук при 25° с определением упругости паров в зависимости от концентрации. Журн. прикл. химии, 8, вып. 2, 1935.

381. Янатьева О. К. Растворимость в системе $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $CO_3''$, $SO_4''$, $H_2O$. ДАН СССР, **67**, № 3, 1949.

382. Янатьева О. К. Растворимость доломита в водных растворах солей. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **XX**, 1950.

383. Янатьева О. К. О растворимости доломита в воде в присутствии углекислоты. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 6, 1934.

384. Янатьева О. К. О физико-химической характеристике некоторых карбонатных пород. ДАН СССР, **96**, № 4, 1954.

385. Яржемская Е. А. Вещественный состав галопелитов. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIX, 1954.

386. Яржемский Я. Я. К вопросу о полигалите в месторождениях калийных солей. ДАН СССР, **66**, № 6, 1949.

387. Яржемский Я. Я. К петрографической характеристике современных галогенных осадков. ДАН СССР, **68**, № 6, 1949.

388. Яржемский Я. Я. О шенитизации лангбейнита в парах воды. ДАН СССР, **74**, № 5, 1950.

389. Яржемский Я. Я. К вопросу генезиса полигалита в калийных месторождениях. Тр. ВНИИ галургии, вып. XXIX, 1954.

390. Яржемский Я. Я. О роли доломита и магнезита в соляных толщах. ДАН СССР, **104**, № 4, 1955.

391. Яржемский Я. Я. Минералогия и петрография калийных месторождений Советского Союза. Вопросы геол. агрономич. руд. Изд-во АН СССР, М., 1956.

392. Яснопольский Б. В. Сульфатные месторождения СССР. Сб. «Сульфат натрия в СССР». Изд-во АН СССР, 1946.

393. Amoros I. M. The bromine content of the potass. salts. Notas y Comun. ist. geol. y minero Espana, No. 16, 1946 (C. A. 42, 1948, 6714e).

394. D' Ans J. Untersuchungen über die Salzsysteme ozeanicher Salzablagerungen. Kali, Nr. 17, 1915.

395. D' Ans J. Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerung. Berlin, 1933.

396. D' Ans J. Über die Bildung und Umbildung der Kalisalzlagerstatten. Naturwissenschaften, **34**, 1947.

397. D' Ans J., Kühn R. Über die Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalislzlagerstätten. Kali, 4, 5, 6, 1940.

398. Arrhenius S. und Lachman R. Phys.-Chem. Bedingungen bei der Bildungen der Salzlagerstatten. Geol. Rundschau, Bd. 3, 1912.

399. Baar A. Bromprofil des älteren Steinsalzes aus dem Südharz. Bergbau-Technik, H. 5, 1954.

400. Basch E. E. Kunstlishe Darstellung des Polyhalits. Sitzungsberichte d. Preuss. Akad. Wissensch. zu Berlin, 1900.

401. Bessert F. Geologisch-petrographische Untersuchungen der Kalilager des Werragebietes... Kali, **29**, 1935.

402. Bischof G. Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Zaufl. Bonn 1863—1871. Syppl.—Bd. 1871.

403. Boeke H. E. Über der Kristallisationschema der Chloride, Bromide und Jodide von Na, K, Mg usw Z. für Kristallogr., XLI. H. 4, 1908.
404. Boeke H. E., Eitel W. Grundlagen der physik.— chemischen Petrography. zw. aufl. Berlin, 1923.
405. Borchert H. Die Salzlagerstatte des deutschen Zechstein. Arch. Lagerstätterforsch. H. 67, Berlin, 1940.
406. Borchert H. Die Vertaubungserscheinungen der Salzlagerstätten und ihre Ursachen. Kali 27, 1933; 28, 1934; 29, 1935; 35, 1941.
407. Borchert H. Y. Baier E. Zur Metamorphose Ozeanischen Gipsablagerurgen. Neues. Ib. Mireral, Abh, 86, Stuttgart, 1953.
408. Branson E. Origin of thick Salt gipsum depcsits. Bull. Geol. Soc. Am., 26, 1915.
409. Buschman I. O. Das Salz, t. I, t. II. Leipzig, 1906 и 1909.
410. Clarke F. W. The Data of geochcmistry. Bull. of. Geol. Surv. USA 770, Washirgton, 1924.
411. Collet L. W. Les lacs, leur mode de fermation, leurs eause, leur destin. Paris, 1925.
412. Cornec E., Krombach H. Ann. Chim., (10) 18, 1932, Compt. rend., 194, 1932.
413. Doelter C. und Leitmeier H. Handbuch der Mineralchemie B. IV—2. Dresden und Leipzig, 1929 (обзор литературы по генезису месторождений калийных солей).
414. Everding H. Zur Geologie der Deutschen Zechsteinsalze Festschrift «Deutschlands Kalibergbau». Berlin, 1907.
415. Ferling W. Über einige neue Untersuchungmethoden an Salzgesteinen Kali, Nr. 14, 1930; Nr. 24, 1930.
416. Friedrich H. Usiglios Arbeiten über die Zusammensetzung des Meerwassers. Kali, 18, № 5, 1924.
417. Fulda E. Zur Entstehung der deutschen Zechschteinsalze. Z. deutsch geol. Ges., 75, 1923.
418. Fulda E. Die Temperatur bei der Bildung der deutschen Zechsteinsalze. Kali, 19, 1925.
419. Fulda E. Die Barrentheorie von K. Ochsenius und ihre Bedeutung... Kali, 24, 1930.
420. Fulda E. Die Salzstocke am perischen Golf. Kali, 25, 1931.
421. Fulda E. Die Entstehurg der Zechsteinsalze der Großflutenhypothese von Martin Wilfarth. Kali, 31, 1937.
422. Fulda E. Steinsalz und Kalisalze. Die Lagerstätten der nutzbaren Mireral. B. III, Stuttgart, 1938.
423. Georgi I. G. Bemerkungen einer Reise im Russischem Reiche in den Jahren 1773 u. 1774. II B., St. Pb., 1775.
424. Gilbert G. K. Great Salt Lake — Lake Boneville. Mon. USGS, v. 1, 1890.
425. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Syst. Nr. 22, Kalium, Arhargband — Die Salze der ozeanischen Ablagerungen und ihre Lösurgen. Berlin, 1942.
426. Goebel F. Reise in Steppen des Südlichen Russlands. I. Dorpat; 1873; II, 1838.
427. Görgey R. Salzvorkommen aus Hall in Tirol. Tcherm. Mineralog. Petr. Mitt, XXVIII, H. 4, 1909.
428. Grabau A. W. Geology ef the Nonmetallic Mineral Deposits. New York, 1920.

429. Harvey H. W. The Chemistry of Sea Waters. Cambridge, 1955.
430. Himmelbauer A. Alpine Salzlagerstatten. Handbuch der Mineralchemie (см. [413], S. 1340).
431. Himelbauer A. Kalisalzlager im Elsaβ. Handbuch der Mineralchemie (см. [413], S. 1361)
432. Haslam I., Allberry E. C., Moses G. Bromine Content of the Cheshire Salt Deposit and of Some Borehole and other Brines. Analyst, **75**, 1950.
433. Janacke E. Die Entstehung der Deutschen Kalisalzlager. Braunschweig, 1923.
434. Ide K. H. Über eine neue Synthese von Langbeinit, Vanthoffit und Polyhalit. Kali, **29**, 1935.
435. Ide K. H. Zur Hydratation und Dehydration des Magnesiumsulfat.Z Anorg. Allgem. Chemie, Bd. 235, 1938.
436. Kaleczinsky A. Über die Ungarischen warmen und heißen Kochsalzseen. Budapest Fodtani Kozlony, **31**, 1901; Z. Prakt. Geol., **10**, 1902.
437. Krull O. Beitrage zur Geologie der deutschen Kalilager Kali, **14**, 1917.
438. Krull O. Die Entstehung der deuschen Kalisalzlager. Wissenschaftliche Annalen, **2**, Nr. 9, 1953.
439. Kühn R. Reaktionen zwischen festen, insbesondere ozean Salzen. Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. e. t. c., **3**, 1952.
440. Kühn R. Tiefenberechung des Zechsteinmeeres nach dem Bromgehalt der Salze. Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellsch., 105, 1955.
441. Kühn R. Mineralogische Fragen der in der Kalisalzlagerstätten vorkommenden Salze. «Kalium — Symposium 1955». Internationales Kali—Institut, Bern, 1955.
442. Kuzniar C. Monografia Polskiego przemyslu potasowego, 1933. Реф. Бюл.' Всес. ин-та галургии, № 10—11, 1939.
443. Leonardt I. Gefüge und Umformung von Salzmassen mit Bezug auf vorgänge die an den festen Zustand gebunden sind. Kali, **31**, 1937.
444. Leonardt I. Bredesinski W. Zur laugenfreien Synthese von Salzmineralien. Fortschr. Mineral, 28, 1949, Erschienen, 1950.
445. Leonardt I., Ide K. H. Laugenfreien Synth evon Minaralie der Salzlagerstatten. Naturwissenschaften, **22**, 1934
446. Lotze F. Steinsalz und Kalisalze. Geologie die Wichtigste Lagerstatten der «Nicht-Erze». **III**, t. 1, Berlin, 1938 (1 Teil, 2 Aufl. Berlin, 1957).
447. Marin A. Die Spanischen Kalilagerstätten. Handbuch der Mineralchemie (см. [413], S. 1397).
448. Mayarhofer H. Beitrage zur Kenntnis des Alpinen Salzgebirges. Z. f. deutschen geol. Geselschaft, **105**. 1955.
449. Nicoli E. La Chimica e l' industr., 1936.
450. Ochsenius C. Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze usw. Halle, 1877.
451. Posepny F. Zum Genesis der Salzablagerungen, besonders jener im nord-amerikanischen Wüsten. Sitzber. d. math-naturw. Classe der K. Ak. d. Wissensch., LXXVI, 1 Abt., Jahrg. 1877, Wien 1878.
452. Precht H. Langbeinit. Z. f. angew. chem. H. 2, 1897.
453. Richter-Bernburg G. Zum Frage der absoluten Geschwindigkeit geologischer Vorgänge. Naturwissenschaften, **37**, 1950.

454. Richter-Bernburg G. Stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins. Zeitsch. der deut. geol. Gesel, **105**, 1955.
455. Richter-Bernburg G. Über Salinare Sedimentation. Zeitschrift der deutschen geologischen Geselschaft., **105**, 1955.
456. Rose G. Mineralogisch-Geognostische Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere. Bd. I, Berlin, 1837; Bd. II, Berlin, 1842.
457. Rozsa M. Neuere Daten zur Kenntnis der warmen Salzseen. Berlin 1911.; Ann. d. Hudrogr. u. marit. Met., 1913.
458. Rozsa M. Posthume Umwandlungen in den Straßfurter Salzablagerungen. Z. anorg. Ch., **86**, 1914; **88**, 1914.
459. Rozsa M. Die Zusammensetzung und die Entstehung der zwischen dem Polyhalitlager und dem Kieseritischer Carnallit — Halit Liegenden Teile Kalisalzlager. Cbl. Mineral. usw., Stuttgart, 1918; Kali, Nr. 24. 1918.
460. Rozsa M. Petrogenesis und petroklimatologische Beziehungen der Salzablagerungen im Tertiar des Oberelsass. Kali, Nr. 4, 1920.
461. Rozsa M. Entstehungs und Umwandlungsvorgänge in den deutschen Kalisalzlagern. Kali, Nr. 9—10, 1931.
462. Schaeller W. T. and Henderson E. P. Mineralogy of Drill-cores from the potasch Field of New Mexico and Texas. U. S. Geolog. Survey Bull. 833, 1932.
463. Schnabel A. Chemische Untersuchungen der wichtigste Roh — Halb —, und Endprodukte des Österrechischen Salinenbetriebes. «Mitteilungen des K. Finanz Ministerium» X Jahr., H., 1, Wien, 1904.
464. Schobert E. Über die Kristallisation von NaCl, NaBr und NaJ aus schmelzen und wasserigen Lösungen. Diss., Leipzig, 1912.
465. Schöndorf Fr. Die geologische Verhaltnisse der deutschen Kalisalzlagerstatten. Handbuch der Mineral Chemie (см. [413], S. 1297).
466. Sikora S. Uwagi na temot. Zagadnienia Soli potosowych w Polco Przemysl Chemiczny, Rok 28 (V), N 3, 1949.
467. Stewart T. H. Replacements involving early carnallite in the potassium-bearing evaportis of Yorkshire. The Mineral. Magazine, 31, No. 2. London, 1956.
468. Sturmfell E. Das Kalisalzlager von Buggingen (Südbaden) N. Jb Miner. usw., A. 78, 1943.
469. Tollert H. Über die Verteilung der Temperatur, der Konzentration und der Strömungs-geschwindigkeit in dynamisch-polythermen Systemen Z. Physik. Chem., **195**, 1950.
470. Tollert H. Die dynamisch-polytherme Untersuchung des Systems des reziproken Salzpaares $2NaCl + MgSO_4$. Z. für. Phys. Ch., 200, H 1, 2, 1952.
471. Usiglio I. L.'Analyse de l'eau de la Mediterannée sur les cotes de France. Etutes sur la composition de l'eau dela Mediterannée et sur l'exploitation des sels quelle contient. Ann. de Chim. et de Phys., (3), **XXVII**, 1849.
472. Vant-Hoff J. H. Zur Bildung der Ozeanische Salzablager. I— Braunschweig 1905, II — Braunschweig 1909; рус. перев. под ред. А. В. Николаева, ОНТИ, 1935.
473. Wagner G. Das Deutsche Salz. Aus d. Heimat, 39 Stuttgart, 1926.
474 Wagner W. Die tertiaren Salzlagerstatten im Oberrheintal-Graben. Zeits. der deutschen Geolog. Gesellschaft, **105**, 1955.
475. Walter G. Geologie Deutschlands. цит. по Э. Иенеке.

476. Williams A. J. Potash Discoveries in Western Canada. Transactions. Vol. LI, 1948.
477. Williams A. J. Further Potash Discoveries in Saskatchewan. The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, May, 1952.
478. Ziegler V. The Potash Deposits of the Sand Hill Region of North-West Nebraska. Colorado School of Mines Quarterly, v. 10, No. 3, 1915.
479. Mineralogie, Geologie. Chemie und Technologie der Mineralsalze ozeanischen Ursprungs. Symposium 16—22 juni 1958. Berlin. Freiberger Forschungshefte A. 123, 1959.
480. Borchert H. Ozeane Salzlagerstätten. Berlin, 1959.

# ОГЛАВЛЕНИЕ


От редактора . . . . . 5
Предисловие . . . . . 7

Введение . . . . . 9

Глава I. Закономерности формирования и изменения химического состава вод соляных бассейнов . . . . . 21

§ 1. Общие закономерности формирования химического состава соляных вод и их основные химические типы . 21
§ 2. Особенности накопления калия в водах Земли . 34
§ 3. Метаморфизация вод соляных бассейнов . . 42
§ 4. Заключение . . . . . 69

Глава II. Самосадочный соляной бассейн и физико-химические условия образования соляных отложений в нем . . 72

§ 5. Самосадочный соляной бассейн и протекающие в нем физико-химические процессы . . . . . 72
§ 6. Закономерности развития состава рапы самосадочного бассейна . . . . . 85
§ 7. Физико-химические условия образования отложений солей в самосадочных соляных бассейнах . . . . . 98
§ 8 Разности галита в современных соляных отложениях и особенности их структуры . . . . . 112
§ 9. Заключение . . . . . 120

Глава III. Порядок кристаллизации солей при испарении морской воды в природных условиях . . . . . 124

§ 10. Стабильный и метастабильный пути кристаллизации солей из морской воды . . . . . 124
§ 11. Экспериментальное исследование положения линии совместной кристаллизации сильвина и сульфата магния в присутствии галита в солнечной диаграмме . . . 137
§ 12. Нормальная стратиграфическая колонка соляных отложений морского происхождения . . . . . 161
§ 13. Метод анализа условий образования калийных соляных пород по положению фигуративной точки их состава на диаграмме . . . . . 178
§ 14. Заключение . . . . . 192

Глава IV. Объемные соотношения жидких и твердых фаз при испарении морской воды и их роль в образовании соляных отложений . . . . . 194

§ 15. Объемные соотношения маточных рассолов и кристаллизующихся из них солей при испарении морской воды 194

§ 16. Сухое соляное озеро . . . . . 202
§ 17. Аномальная стратиграфия донных отложений солей и ее причины . . . . . 218
§ 18. Заключение . . . . . 224

Глава V. Геохимический анализ условий формирования месторождений калийных солей Восточного Прикарпатья . . 228

§ 19. Введение . . . . . 228
§ 20. Общие условия формирования месторождений калийных солей Восточного Прикарпатья . . . . . 230
§ 21. Химический состав отложений калийных солей Восточного Прикарпатья и условия формирования полиминеральных линз . . . . . 237
§ 22. Условия формирования линз калийных солей в районе Калуша и Голыни . . . . . 269
§ 23. Заключение . . . . . 306

Глава VI. Условия формирования месторождений калийных солей 308

§ 24. Общие условия, необходимые для формирования месторождений калийных солей . . . . . 308
§ 25. Физико-химическая обстановка формирования месторождений калийных солей в прошлом Земли . . . 336
§ 26. Роль и место вторичных процессов в формировании месторождений калийных солей . . . . . 347
§ 27. Заключение . . . . . 363

Литература 374

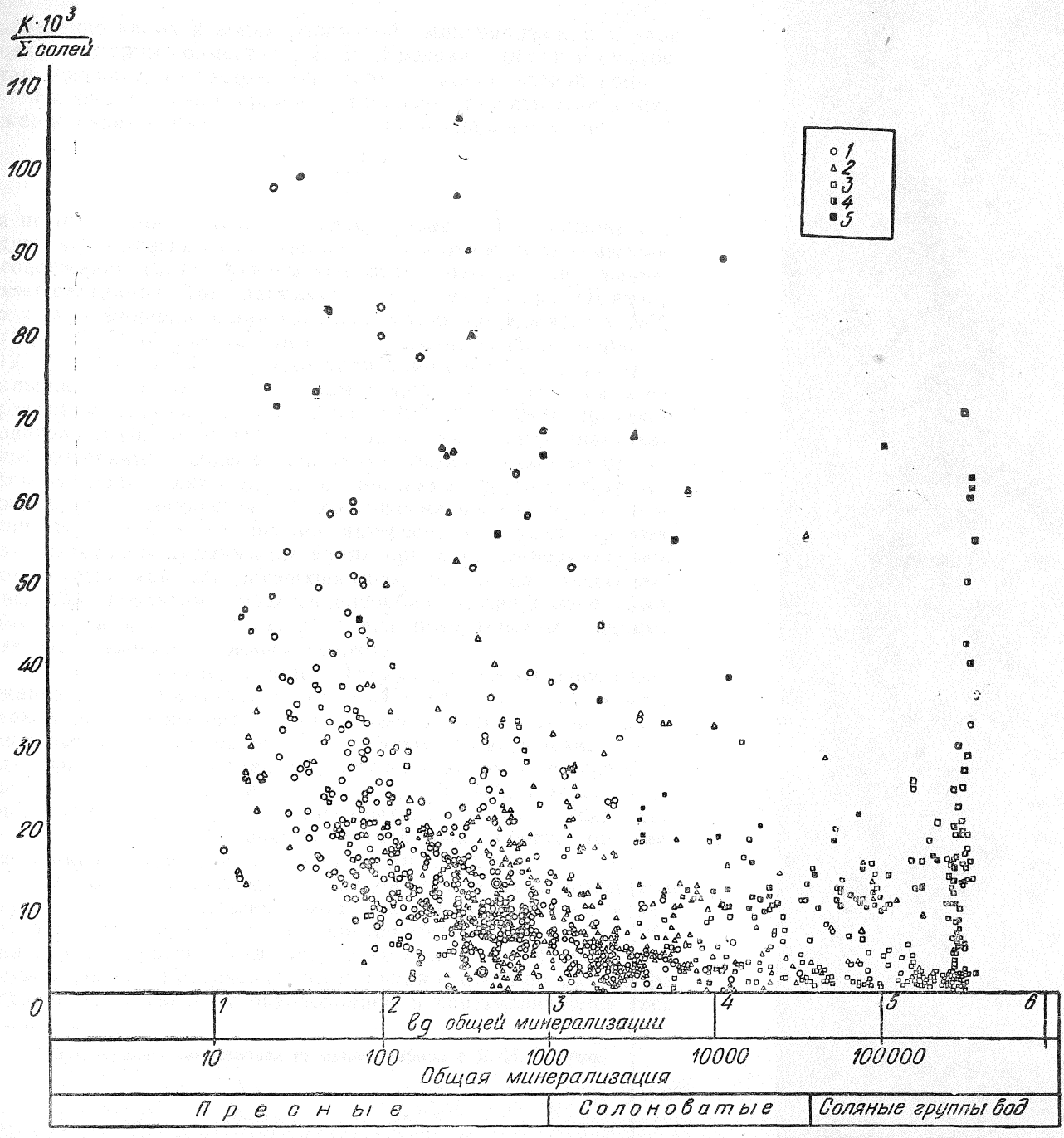



Рис. 4. Относительная роль ионов K′ в формировании солевого состава природных вод: *1*—воды рек; *2*—подземные воды, воды источников и грунтовые воды; *3, 4, 5*—воды озер

Зак. 1266

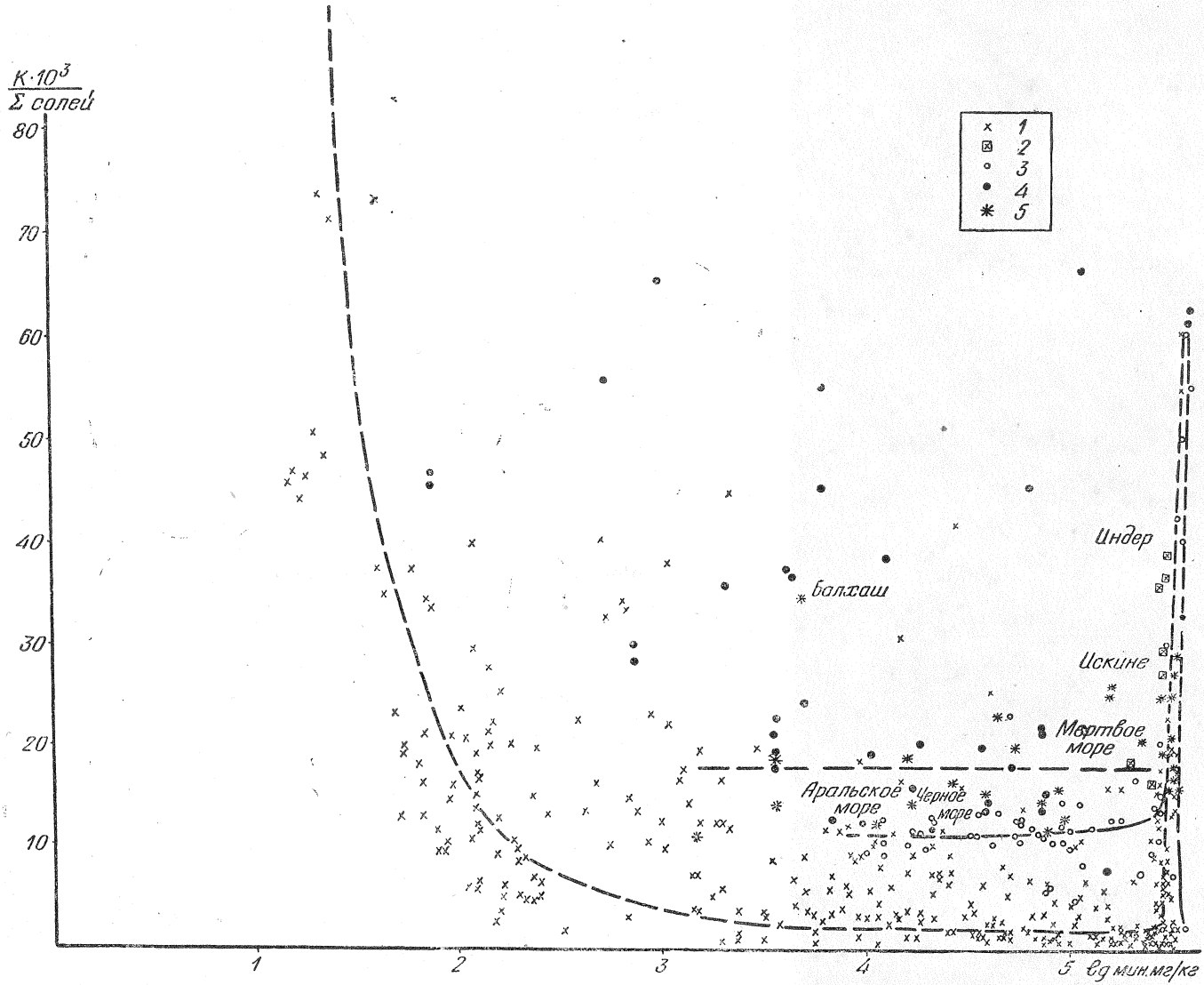



Рис. 6. Относительная роль ионов K′ в формировании солевого остатка озерных вод:

*1*—континентальные озера; *2*—озера, питающиеся водами, размывающими отложения калийных солей; *3*—озера морского питания; *4*—озера, связанные с вулканическим питанием и выщелачиванием кристаллических пород; *5*—озера, питающиеся водами с коротким циклом миграции

*а*

| Литологическое описание | Максимальная мощн. | Индексы калийных пластов | Геологический разрез |
|---|---|---|---|
| Соляная глина с прослоями рассланцованных глин | 12.5 | | |
| Соляная глина | 12.5 | | |
| Каинит-галитовая порода с лангбейнитом, шенитом и полигалитом | 2.0 | Кн.Сви III | |
| Соляная глина с вкрапленностью сильвина | 5.0 | | |
| Соляная глина с вкрапленностью ангидрита | 5.5 | | |
| Красные рассланцованные глины с песчаником | 7.0 | | |
| Соляная глина с гипсом | 6.0 | | |
| Рассланцованные глины с песчаником и прожилками ангидрита и галита | 9.0 | | |
| Соляная глина | 10.0 | | |
| Сильвинит | 3.5 | С.Свр I | |
| Соляная глина с сильвином, полигалитом и каинитом | 12.0 | | |
| Лангбейнитовая порода. В почве и кровле каинит и полигалит | 4.0 | Пм. III | |
| Соляная глина | 7.0 | | |
| Рассланцованная глина с прожилками гипса, ангидрита и галита | 18.0 | | |
| Соляная глина | 10.0 | | |
| Сильвинит | 28.0 | С.Свр | |
| Соляная глина | 16.0 | | |
| Сильвинит с каинитом и просл. лангбейнита | 2.4 | Пм.III | |
| Соляная глина | 7.5 | | |
| Соляная глина с пачками рассланцованных глин, вкрапленностью ангидрита, пластом полигалита и линзами сильвинита | 55.0 | | |
| Рассланцованные глины с песчаником, ангидритом и галитом | 12.0 | | |
| Соляная глина | 25.0 | | |
| Соляная глина с прослоями сильвина | 5.0 | | |
| Сильвинит с прослоями соляной глины и полигалита | 18.0 | С.н | |
| Соляная глина с вкрапленностью каинита, сильвина и полигалита | 5.0 | | |
| Каинит-галитовая порода | 1.0 | К.н | |
| Соляная глина с прослоями галита. В почве включ. ангид. | 7.0 | | |
| Основной ангидрид | 2.2 | | |
| Рассланцованные глины с прослоями мергелей, прожилками ангидрита и гипса | 16.0 | | |

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

*б*

| Геологический разрез | Индексы калийных пластов | Максимальная мощн. | Литологическое описание |
|---|---|---|---|
| | | 20.0 | Соляная глина, иногда песчанистая |
| | | 13.0 | Соляная глина с галитом и сильвином |
| | Свр III | 10.0 | Две пачки полигалитового сильвина разделены пачкой соляной глины |
| | | | Соляная глина с прослоями галита |
| | | | Галит с полигалитом |
| | | 42.0 | Соляная глина с прослоями галита |
| | | | Галит |
| | | | Соляная глина с прослоями галита |
| | Свр II | 8.0 | Сильвинит с полигалитом |
| | | 26.0 | Соляная глина брекчированная с песчаником |
| | К.Свр III | 6.0 | Переслаивание каинитовой породы с сильвином |
| | | 5.0 | Соляная глина |
| | | 38.0 | Рассланцованные глины с песчаником и ангидритом |
| | | 18.0 | Соляная глина с обломками песчаника |
| | | 0.3 | Ангидрит |
| | | 14.0 | Соляная глина с обломками песчаника |
| | | 1.2 | Вкрапленность каинита |
| | | 0.3 | Ангидрит |
| | | 24.0 | Соляная глина с галитом и песчаником |
| | | 7.0 | Галит |
| | | 14.0 | Соляная глина |
| | | 7.5 | Галит |
| | К.Свр II | 3.5 | Каинит-галитовая порода |
| | | 14.0 | Соляная глина с галитом |
| | К.Свр I | 8.0 | Каинит-галитовая порода |
| | | 8.0 | Соляная глина с галитом и сильвином |
| | С.Свр I | 2.0 | Сильвинит с полигалитом |
| | | 12.0 | Соляная глина с прослоями галита и вкрапл. сильвина и карналлита |
| | К.Свр | 1.2 | Карналлитовая порода с сильвином |
| | | 5.0 | Соляная глина |
| | Пм. III | 25.0 | Каинитовая и лангбейнит-каинитовая порода с линзами лангбейнита и вкрапл. карналлита |
| | | 10.0 | Соляная глина с прослоями галита |
| | СергиКсвр | | Сильвинит, полигалит и карналлит |
| | | 48.5 | Соляная глина с обломками песчаника и рассланцованных глин |
| | Пм. II | 35.0 | Каинитовая порода с лангбейнитом и карналлитом, с линзами сильвинита |
| | | 9.0 | Соляная глина с прослоями галита и вкрапл. каинита, сильвина и полигалита |
| | Пм. I | 30.0 | Каинитовая порода с карналлитом и лангбейнитом. В кровле и почве пласты сильвинитовой и карналлит-сильвинитовой породы |
| | | 7.0 | Соляная глина с вкрапл. полигалита и сильвина |
| | | 0.5 | Каинит-галитовая порода |
| | | 12.0 | Соляная глина с прослоями галита и полигалита |
| | С.н. | 50-6.0 | Сильвинит с карналлитом и просл. солян. глины |
| | | 7.0 | Соляная глина |
| | | 0.5 | Каинитовая порода |
| | | 5.0 | Соляная глина с галитом |
| | К.н. | 5.0 | Галит-каинитовая порода |
| | | 18.0 | Соляная глина с галитом |
| | Кр.н | 17.7 | Карналлитовая порода с каинитом и сильвином |
| | | 18.0 | Соляная глина с прослоями каинитовой и карналлит-сильвинитовой |
| | | 7.0 | Галит |
| | | 30.0 - 33.0 | Соляная глина с прослоями галита |
| | | 2.7 | Основной ангидрит |
| | | 10.3 | Переслаивание ангидрита с рассланцованными глинами (Калушская свита) |

Рис. 104. Сводный стратиграфический разрез калиеносной свиты: *а*) на Западном поле Голыни, *б*) на восточном поле Голыни (по С. М. Кореневскому [181]

*1*—соляная глина; *2*—галит; *3*—песчаник; *4*—рассланцованные глины; *5*—сильвинит; *6*—каинит; *7*—лангбейнит; *8*—карналлит, *9*—полигалит; *10*—ангидрит.

Вкрапленности: *11* — галита; *12* — сильвинита; *13* — карналлита; *14* — каинита; *15* — лангбейнита; *16* — полигалита; *17* — ангидрита

**Михаил Георгиевич Валяшко**

Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей

Редактор *В. С. Мсдведев* Технич. редактор *М. С. Ермаков*

Сдано в набор 17/IX 1961 г. Подписано к печати 9/I 1962 г.
Л29515 Формат 60 × 90¹/₁₆. Печ. л. 25,0+3 вкл.=0,3 л. Уч.-изд. л. 23,47.
Изд. № 1000. Заказ 1266. Тираж 2250. Цена 1 р. 84 к.

Издательство Московского университета
Москва. Ленинские горы, Административный корпус

Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы.

# КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА им. М. В. ЛОМОНОСОВА

## ПО ГЕОЛОГИИ

Имеются в наличии и высылаются наложенным платежом:

ПОПОВ И. В. **Инженерная геология СССР**, ч. I (Основы региональной инженерной геологии), 178 стр., 1961, ц. 62 коп.

БЕЛОУСОВ В. В. **Структурная геология**, 208 стр., 1961, ц. 50 коп.

ДРУЩИЦ В. В., ЯКУБОВСКАЯ Г. А. **Палеоботанический атлас**, 180 стр., 1961, ц. 1 р. 70 к.

СЕРГЕЕВ Е. М. **Грунтоведение**, 334 стр., 1959, ц. 1 р. 04 к.

КРЫЛОВ М. К. **Руководство для лабораторных работ по электротехнике и радиотехнике**, 242 стр., 1959, ц. 70 коп.

ЛАНГЕ О. К. **Подземные воды СССР**, ч. I, 270 стр., 1959, ц. 90 коп.

БУБНОВ С. Н. **Основные проблемы геологии**, 234 стр., 1960, ц. 80 коп.

ЗОЛОТАРЕВ Г. С. и др. **Опыт и методика изучения гидрогеологических и инженерно-геологических условий крупных водохранилищ**, 179 стр., 1959, ц. 1 р. 41 к.

СЕРГЕЕВ Е. М. **М. М. Филатов** (из серии «Замечательные ученые МГУ»), 51 стр., 1956, ц. 10 коп.

ОГИЛЬВИ А. А. **Геофизические методы исследования**, 412 стр., 1962, ц. 95 коп.

ВАЛЯШКО М. Г. **Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей**, 400 стр., 1961, ц. 1 р. 50 к.

**«Сборник статей по вопросам гидрологии и инженерной геологии, посвященный О. К. Ланге»**, 432 стр., 1962, ц. 2 р. 60 к.

**«Сборник трудов геологического факультета** (К XXI сессии Международного геологического конгресса), 224 стр., 1961, ц. 1 р. 25 к.

ТРОИЦКАЯ М. Н. **Пособие к лабораторным работам по механике грунтов**, 304 стр., 1961, ц. 90 коп.

ГОРШКОВ П. П. и ЯКУШЕВА А. Ф. **Общая геология**, 784 стр., 1962, ц. 1 р. 50 к.

МЕЛЬНИКОВА К. П. **Развитие советского грунтоведения в связи с дорожным и гидротехническим строительством**, 220 стр., 1961, ц. 1 р. 05 к.

ЧЕБОТАРЕВ Н. П. **Учение о стоке**, 456 стр., 1962, ц. 2 р. 02 к.

**Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых**, 184 стр., 1961, ц. 1 р. 15 к.

**Заказы следует направлять по адресу: Москва, В-234, Издательство МГУ. Отдел распространения.**

**В адрес «до востребования» книги не высылаются.**

# ОПЕЧАТКИ

| Страница | Строка | Напечатано | Следует читать |
|---|---|---|---|
| 35 | 11 снизу | осадочных | остаточных |
| 40 | 3 сверху | ведя | водя |
| 44 | 5 снизу | водой | водой, |
| 45 | 3 снизу | выполнено | изучено |
| 50 | Рис. 9 | 11 ○ | 11 ● |
| 60 | 11 снизу | карбонатного | карбонатного, сульфатного |
| 104 | Табл. 10 1 столбец, 6 колонка | $t$ | Be′ |
| 111 | 21 сверху | первом | последнем |
| 155 | Рис. 50 | F (внутри треугольника) | T |
| 184 | 2 сверху | $MgSO_4 \cdot H_2O$ | $MgSO_4 \cdot nH_2O$ |
| 210 | 2 сверху | выровнять | выравнять |
| 213 | 7 снизу в табл. 38, 5 столбец | 0,04 | 4,04 |
| 224 | 6 снизу | лов, | лов |
| 234 | 20 снизу | солей | силей |
| 251 | 3 снизу | 20 | 220 |
| 273 | 7 сверху | рис. 98, а, б, в). | рис 98 а, б, в, 99) |
| 273 | 14 сверху | (рис. 99). | (рис. 98а). |
| 273 | 2 снизу | (рис. 101) | (рис 100) |
| 280 | 6 снизу | $Q_1D$ | $Q_1D'$ |
| 393 | 18 снизу | Synth e | Synthese |

Таблица 1

22 Табл. 1

Напечатано

| Декады | Анионогенные | | Катионогенные |
|---|---|---|---|
| I | >10 | Si — 1,85 | Mg — 0,19; Ca — 0,16 |
| II | 1,0—10 | | Fe — 0,15, Na — 0,104 |
| III | 0,1—1,0 | | K — 0,06 |
| IV | $10^{-2}$ —$10^{-1}$ | C — 0,06 | Mn — 0,036 |
| | | P — 0,012 | |

Следует читать

| | | | |
|---|---|---|---|
| I | >10 | Si — 1,85 | |
| II | 1,0—10 | | Mg — 0,19; Ca — 0,16 |
| III | 0,1—1,0 | | Fe — 0,15; Na — 0,104 |
| IV | $10^{-2}$ —$10^{-1}$ | C — 0,06 | K — 0,06; Mn — 0,036 |
| | | P — 0,012 | |

Зак. 1266